## известия вузов <u>2 - 2015</u> СПИ ФП известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Журнал основан в 2007 г. Выходит 4 раза в год

#### Учредители

ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ЗАО «Калвис» (издатель)

Журнал включен в систему РИНЦ и Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации диссертаций на соискание ученой степени,а также переводится американским издательством «Аллертон Пресс»

#### Адрес редакции

119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4 МИСиС, редакция журнала ПМиФП (корп. 4г, оф. 203)

Тел./факс: (495) 638-45-35 E-mail: izv.vuz@misis.ru

E-IIIall. 12v.vu2@IIIISIS.ru

Интернет http://www.pm.misis.ru http://www.calvis.ru http://powder.elpub.ru/index.php/jour

**Ведущий редактор** А.А. Кудинова

**Дизайн** Д.Б. Гавриленко

**Верстка** Е.А. Легкая

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Подписано в печать 11.06.2015 Формат  $60 \times 88^{1}/_{8}$ . Печ. л. 9,0

© ПМ и ФП, МИСиС, ЗАО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», МИСиС, ЗАО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2015 г.

#### Главный редактор

Анциферов В.Н. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ПНИПУ (г. Пермь)

#### Зам. главного редактора

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

#### Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН (г. Черноголовка) Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ (г. Самара) Андриевский Р.А. – докт. техн. наук, проф., ИПХФ РАН (г. Черноголовка) Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси (г. Минск) Danninger H. – Prof., Dr., Techn. Univ. Wien (Austria) Дорофеев Ю.Г. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ) (г. Новочеркасск) Estrin Yu. - Prof., Dr., Monash Univ., Clayton (Australia) Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., БелГУ (г. Белгород) Konyashin I.Yu. - Prof., Dr., Technical Development Centre, Burghaun (Germany) Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия» (г. Москва) Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН (г. Москва) Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва) Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН (г. Москва) Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва) Лысак В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф. ВолгГТУ (г. Волгоград) Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН (г. Томск) Mukasyan A.S. - Prof., Dr., Univ. of Notre Dame (USA) Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ) (г. Санкт-Петербург) Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Перельман В.Е. – докт. техн. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва) Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ (г. Барнаул) Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ (г. Санкт-Петербург) Скороход В.В. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАНУ (г. Киев) Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ (г. Магнитогорск) Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва)

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ) (г. Москва)

## Содержание

#### Процессы получения и свойства порошков

#### 

## Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

#### Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

## Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Жиляев В.А., Патраков Е.И.	
Кинетика и механизм контактного взаимодействия	
карбонитрида титана с Ni-Мо-расплавом	30

#### Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И., Гринберг Б.А.

### Панов В.С., Зайцев А.А.

Твердые сплавы WC-Co, легированные карбидом тантала. Обзор...... 44

#### Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы

## Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Кушхов Х.Б., Кучмезова Ф.Ю., Адамокова М.Н., Асанов А.М. Электроосаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов .....56

#### 

## Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

#### Гилев В.Г.

Перспективы применения алмазоподобных покрытий для деталей	
узлов трения, работающих в коррозионно-абразивной среде6	6

## Contents

#### **Production Processes and Properties of Powders** Ryabina A.V., Shevchenko V.G. Investigation into Absorption Properties of Ultradispersed Powder of the Alloy with the Composition Al-1,5%Ca-1,5%La D'yachkova L.N., Dechko M.M. Influence of Dispersed Microadditives on the Structure and Properties of Powder Carbon and High-Chromium Steel......8 **Theory and Processes of Formation** and Sintering of Powder Materials Garshin A.P., Bogdanov S.P., Ponomarenko V.A. Investigation into Compacting the Nanopowders and Micropowders of Tungsten Carbide in a High-Pressure Apparatus ...... 15 Self-Propagating **High-Temperature Synthesis (SHS)** Kamynina O.K., Bozhko S.A., Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Sychev A.E., Umarov L.M., Sachkova N.V., Golosov E.V., Goryainov A.A. Formation of the Structure and Phase Composition of Ti-Al-Ta-Based Materials ......21 **Refractory**, Ceramic and Composite Materials Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Kinetics and Mechanism of the Contact Interaction Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I., Grinberg B.A. Fine Structure of Interphase Boundaries in Hard Alloys Panov V.S., Zaitsev A.A. **Modification of Surface Including Beams** of Charged Particles and Photon and Plasma Fluxes Il'inykh S.A., Gel'chinskii B.R., Krashaninin V.A., Il'inykh N.I. Calcuation of the Equilibrium State and Thermodynamic Characteristics **Nanostructured Materials** and Functional Coatings Kushkhov Kh.B., Kuchmezova F.Yu., Adamokova M.N. Asanov A.M. Electrodeposition of Coatings of Double Tungsten and Molybdenum Carbides from Tungstate-Molybdate-Carbonate Melts......56 Ageeva E.V., Latypov R.A., Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Karpenko V.Yu. Characteristics of Electric-Discharge Coatings Fabricated by the Electrodes Made of Electroerosive Powders **Application of Powder Materials** and Functional Coatings Gilev V.G.



**УДК** 533.583.2:544.478.32 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-3-7

# Исследование адсорбционных свойств ультрадисперсного порошка сплава состава AI-1,5%Ca-1,5%La до и после обработки водой

#### © 2015 г. А.В. Рябина, В.Г. Шевченко

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 03.09.14 г., доработана 24.02.15 г., подписана в печать 12.03.15 г.

**Рябина А.В.** – канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН (620219 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: anna-ryabina@yandex.ru. Шевченко В.Г. – докт. хим. наук, зав. той же лабораторией. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

С помощью комплекса методов, включающих низкотемпературную адсорбцию азота, растровую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ и др., исследованы дисперсный состав и морфология частиц порошков металлов состава Al–1,5%Ca–1,5%La до и после взаимодействия с водой. Показано, что обработка данного металлического порошка водой приводит к образованию щелевидных и цилиндрических пор в продуктах взаимодействия. Удельная поверхность при этом возрастает с 9 до 182 м<sup>2</sup>/г. Рентгенофазовым анализом подтверждено, что термическая обработка порошков алюминия до 200 °С приводит к образованию на поверхности частиц гелеобразного бемита AlOOH. Результаты исследования показали, что гидрообработка позволяет изменять текстурные характеристики ультрадисперсного порошка.

Ключевые слова: адсорбция, дисперсность, морфология, структура, пористость, ультрадисперсный порошок, рентгенофазовый анализ.

The dispersed composition and morphology of the particles of metal powders of the composition Al–1,5%Ca–1,5%La before and after interaction with water are investigated using a complex of methods including low-temperature nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, etc. It is shown that the treatment of this metallic powder with water leads to the formation of slit-like and cylindrical pores in interaction products. The specific surface increases from 9 to 182 m<sup>2</sup>/g in this case. It is confirmed by the X-ray phase analysis that thermal treatment of aluminum powders right up to 200 °C leads to the formation of the particles of gel-like boehmite AlOOH on the surface. The results of investigations showed that hydrotreating allows one to vary the texture characteristics of ultradispersed powder.

Keywords: adsorption, dispersity, morphology, structure, porosity, ultradispersed powder, X-ray phase analysis.

#### Введение

Адсорбция воды на различных поверхностях, в частности металлов, представляет фундаментальный интерес для специалистов широкого круга научных областей. Алюминий — активный металл, но из-за прочной оксидной пленки на его поверхности он не окисляется и при обычных условиях не реагирует с водой. В работе [1] экспериментально установлено положительное влияние легирования алюминия лантаном в процессе взаимодействия порошка сплава с водой при комнатной температуре. Известно также [2], что легирование алюминия совместно лантаном и кальцием способствует активизации окисления порошков в условиях программированного нагрева на воздухе. И в том, и другом случаях введение химически активных добавок снижает защитные характеристики барьерного слоя оксида алюминия на поверхности частиц.

Несмотря на такую растворимость РЗМ и ЩЗМ в алюминии, даже малые добавки могут существенно изменить свойства Al-сплавов [3]. Это связано с наличием в их структуре интерметаллических соединений, которые появляются при превышении предела растворимости и обладают уникальным комплексом физико-химических и других свойств.

Так, их взаимодействие с кислородом воздуха начинается с образования индивидуальных оксидов алюминия и РЗМ, которые при повышении температуры формируют совместные оксиды [2]. Такой характер окисления способствует нарушению сплошности защитной пленки на поверхности алюминия. В этой связи становится понятен выбор лантана и кальция для активизации взаимодействия алюминия с водой.

Кроме того, наличие в продуктах окисления



металлов и их оксидов из ряда РЗМ и ЩЗМ позволяет существенно изменить физико-химические и эксплуатационные свойства материалов на их основе, получаемых гидротермальным синтезом [1, 2] или спеканием после окисления водой. Высокодисперсные материалы на основе алюминия, легированного РЗМ и ЩЗМ, широко применяются в качестве катализаторов в химической и автомобильной отраслях промышленности (дожиг монооксида углерода производственных и транспортных отходящих газов) [4].

Изучение пористой структуры адсорбентов требует применения комплекса различных методов: адсорбционного, электронно-микроскопического, рентгенофазового и т.д. Только такой подход позволяет на основе взаимодополняющей информации получить четкое представление о текстуре в целом.

В настоящей работе приведены результаты исследования адсорбционных свойств порошка сплава алюминия с лантаном и кальцием (по 1,5 %<sup>1</sup> каждого) до и после взаимодействия с водой и проанализированы морфология и фазовый состав продуктов окисления.

#### Экспериментальная часть

Наиболее важные величины, с помощью которых можно описать текстуру (пористую структуру) любого вещества, — удельная поверхность, объем, форма и размеры пор. Адсорбционные измерения выполняли на объемной вакуумной статической автоматизированной установке «Sorptomatic» (Италия) при температуре жидкого азота в области значений относительного давления  $P/P_s = 0,001 \div 0,999$ . Всю серию опытов проводили в одной и той же измерительной бюретке. Диапазон оценки этим методом удельной поверхности составлял от 0,2 до 300 м<sup>2</sup>/г с погрешностью не более 15 %. Расчет удельной поверхности подробно описан в работе [5].

До и после эксперимента все образцы взвешивались на электронных весах высокой точности марки AUW 120D «Shimadzu» (Япония).

Процедура синтеза сплава аналогична описанной ранее [6]. Объекты исследования настоящей работы были получены распылением расплавов азотом с последующей газоплазменной переконденсацией их в условиях низкотемпературной плазмы на установках ГНИИХТЭОС [7].

#### Результаты исследований и их обсуждение

Частицы исходного порошка алюминия, легированного лантаном и кальцием, представляют собой практически идеальные гладкие сферы. Порошок сферической формы окислялся водой при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем образец проходил стандартную тренировку в вакууме при 200 °С до остаточного давления ниже 1 Па в течение 2 ч перед измерением адсорбции.

Реакция взаимодействия Al с водой является экзотермической, при этом удельный тепловой эффект составляет 459,1 кДж/моль. Когда порошок Al-1,5%Ca-1,5%La попадает в коррозионную среду, начальной стадией их взаимодействия является адсорбция окислителя H<sub>2</sub>O на поверхности металла. Между атомами металла и окислителем сразу возникает сильная ионная связь, за счет сил Ван-дер-Ваальса осуществляется физическая адсорбция молекул окислителя. При окислении образца Al-1,5%Ca-1,5%La водой наблюдается полимолекулярная физическая адсорбция с поглощением большого количества воды. Во время сушки, по мере повышения температуры, молекулы воды реагируют с порошком алюминия с образованием поверхностных гидроксильных групп. При более высоких температурах ионы ОНпостепенно удаляются в виде Н<sub>2</sub>О. В результате целостность поверхностного слоя нарушается, и поверхность перестает быть атомно-гладкой [8].

Изотермы адсорбции для порошка Al—1,5%Са— 1,5%La до и после гидрообработки (ГО) существенно отличаются друг от друга (рис. 1). Исследуемый образец без ГО можно отнести к непористым материалам. Этот порошок имеет низкую удельную поверхность — 9 м<sup>2</sup> /г. Изотерма адсорбции принадлежит ко 2-му типу по классификации БДДТ, что соответствует непористому или макропористому телу. Такой тип изотерм представляет свободную моно/полислойную адсорбцию.

Образец Al—1,5%Са—1,5%La, обработанный водой, согласно рекомендациям Международно-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее состав компонентов исследуемого порошка приведен в ат.%.

го союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [9], относится к мезопористому телу и соответствует 4-му типу по классификации БДДТ. Поскольку порошок является мезопористым, это позволяет диффундировать молекулам азота (их диаметр — 0,32 нм) во внутренние поры. Изотерма образца после ГО характерна для высокопористого агрегата с развитой сетью взаимно пересекающихся пор. Окисление частиц порошка A1—1,5%Ca— 1,5%La водой приводит к резкому увеличению удельной площади поверхности до 182 м<sup>2</sup>/г.

Сила адсорбционного взаимодействия поверхности адсорбента с парами адсорбата оценивалась по характеру начального участка экспериментальной изотемы адсорбции при низких относительных давлениях пара азота ( $P_a/P_0 \le 0,2$ ) и незначительной степени заполнения адсорбционных центров.

Изотерма порошка Al—1,5%Ca—1,5%La после ГО имеет выпуклый характер в начальной области (см. кр. 2 на рис. 1), что говорит о сильном взаимодействии адсорбат—адсорбент, далее ( $P_a/P_0 \rightarrow \rightarrow 1$ ) она имеет характерный изгиб, обусловленный переходом полимолекулярной адсорбции в капиллярную конденсацию. Кроме того, для появления последней поверхность пор обычно необходимо покрыть не монослоем, а полимолекулярной пленкой адсорбата, необходимой для возникновения жидкоподобных свойств и соот-



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции/десорбции азота для порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до (*I*) и после (*2*) гидрообработки

*P<sub>a</sub>* — равновесное давление; *P<sub>0</sub>* — давление насыщения адсорбируемого газа (над образцом) при температуре охлаждающей бани; *V<sub>a</sub>* — объем, адсорбированный при давлении *P<sub>a</sub>* 

ветствующего проявления капиллярных эффектов [10].

Для изотермы адсорбции мезопористой системы характерен гистерезис (см. рис. 1), который говорит о наличии незамкнутых цилиндрических мезопор, пор бутылочного типа или щелей между параллельными пластинками. Как известно [9], каждый тип петли гистерезиса связан с определенным видом пористой структуры.

Форма петли образца, окисленного водой, относится к смешанному типу пор с преобладанием щелевидных и цилиндрических (тип H2—H3, соответствующий щелевидным порам, конусообразным капиллярам). Петля гистерезиса на изотерме 2 в процессе десорбции смыкается ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, что говорит об отсутствии микропор.

Для определения объема мезопор и распределения их по размеру применялся метод Баррета— Джойнера—Халенды (БДХ) [9]. По результатам эксперимента была построена дифференциальная кривая распределения объема пор по их эффективным диаметрам (рис. 2).

Общий объем сорбирующих пор — объем всех пор, заполняемых в ходе адсорбции и капиллярной конденсации при упругости насыщенного пара, был вычислен исходя из данных по мольному объему ( $V_m$ , л/моль) и количеству вещества, адсорбированного при насыщении адсорбента парами жидкости (a, моль/г):

$$V_s = aV_m$$
.

По нашим расчетам он составил  $0,229350 \text{ см}^3/\text{г}.$ 

Для получения распределения мезопор по размеру изотерма десорбции адсорбента предпочтительнее изотермы адсорбции, поскольку она ближе к истинному термодинамическому равновесию [8]. Ступенька на изотерме выше диапазона БЭТ является довольно крутой (см. рис. 1), из чего также следует, что поры имеют узкое распределение по размеру. Средний диаметр пор составил 37 Å.

Электронно-микроскопическое исследование порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до окисления водой показало, что он состоит из сферических частиц правильной формы (рис. 3, *a*).

На частицах образца Al—1,5%Ca—1,5%La после ГО сформирован пористый слой оксидно-гидроксидных фаз (рис. 3, *б*). Основная часть порошка





**Рис. 2.** Кривая распределения пор по их диаметрам для состава Al—1,5%Ca—1,5%La после гидрообработки

представлена агломератами, отличающимися по размеру и состоящими из чешуйчатых агрегатов, образующих бемит в виде пластин. Вероятно, мелкая фракция соответствует аморфной части порошков (гидроксид алюминия AlOOH). Осадок псевдобемита, полученный при температуре не выше 30 °С, состоит из мелких кристаллов диаметром 2—3 нм, объединенных во вторичные частички (хлопья), содержащие большое количество коллоидно-связанной воды. В бемите атомы алюминия окружены деформированной октаэдрической группировкой атомов кислорода, которые соединяются друг с другом, образуя сложную слоистую структуру.

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование показало, что в процессе окисления водой с образованием оксидно-гидроксидных фаз алюминия произошло частичное агломерирование частиц, а их форма изменилась от сферической к чешуйчато-угловатой. Порошок состоит из нанокристаллитов бемита игольчато-пластинчатой формы, соединенных контактами. Нанокристаллиты формируют пористую структуру щелевидных пор со средним размером 3—4 нм. То есть уже при t = 20 °C при гидрообработке в порошках начинает формироваться нанопористая структура.

Фазовый состав исследуемых образцов до и после испытаний определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000, «Shimadzu», Япония (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda =$ = 1,5418 Å) с использованием банка картотеки стандартов JCPDS. Диапазон углов сканирования составлял от 1 до 100°, скорость — 1 град/мин.

Ввиду малой добавки РЗМ фазовый состав исходного порошка Al—1,5%Ca—1,5%La представлен только фазой металлического Al (рис. 4, *a*), а после обработки водой — фазой гидроксида алюминия



**Рис. 3.** Микрофотографии исходного порошка Al-1,5%Ca-1,5%La до (*a*) и после (*б*) окисления водой

АlOOH, образующегося на поверхности частиц в процессе их пассивации (рис. 4,  $\delta$ ).

При t = 20 °C фазообразование наиболее вероятно протекает по схеме: аморфная фаза — псевдобемит (AlOOH) — бемит (у-AlOOH) — байерит — Al(OH)<sub>3</sub> — гиббсит Al(OH)<sub>3</sub>. Высушенный при 120 °С на воздухе образец Al-1,5%Са-1,5%La теряет всю физически-адсорбированную воду, в первую очередь удаляются соседние гидроксилы, связанные водородной связью. Нагревание до более высоких температур приводит к частичному отщеплению ОН- -групп от поверхности [11]. При прокаливании исходного гидратированного образца до 200 °С дифрактограмма порошка показывает наличие одной фазы, соответствующей гелеобразному бемиту AlOOH. Аморфная форма при нагревании быстро переходит в более устойчивую кристаллическую — бемит:

$$Al + 2H_2O = AlOOH + \frac{3}{2}H_2\uparrow$$

и формируется мезопористая структура. Зарождение бемита начинается в тонких пластинах гидраргиллита, образующихся в результате ГО. При достижении 400 °С превращение в бемит завершено [8, 11].



**Рис. 4.** Рентгенодифракционные спектры порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до ГО (*a*) и после обработки водой и нагрева до 200 °С (*б*)

Рентгенограмма образца после ГО характеризуется значительным уширением пиков, свойственных аморфной фазе, высоким уровнем фона и содержит рентгеноаморфную фазу AlOOH. И хотя кальций и алюминий рентгеновским анализом ни в каком виде не фиксируются, присутствие лантана и кальция повлияло на более активное взаимодействие воды с Al-порошком и структурные характеристики полученного продукта. После окисления образца жидкой водой происходят разрыхление поверхности и вместе с этим увеличение содержания на поверхности порошинок мостиковых OH<sup>–</sup>-групп, появление мезопор внутри объема частиц и частичная аморфизация структуры.

Гелеобразный бемит (или псевдобемит) обладает весьма развитой удельной поверхностью и содержит 1,3—1,8 моль  $H_2O$  на 1 моль  $Al_2O_3$ , и это количество воды значительно больше, чем требуется для стехиометрии формулы AlOOH. Однако эта вода присутствует не в виде свободных молекул  $H_2O$ , а связана прочными водородными связями (водородные мостики в межслоевом пространстве решетки бемита). Расширение решетки в результате внедрения избыточной межслоевой воды оказывается нерегулярным, так как отдельные слои в решетке бемита накладываются друг на друга несовершенным способом. Это объясняет смещение отражений на рентгенограмме и их уширение [8].

#### Заключение

Исследование структурных особенностей порошков состава Al—1,5%Ca—1,5%La до и после окисления водой показало, что в результате гидрообработки происходит изменение структуры: увеличение удельной поверхности, появление пористости, образование новых фаз, в частности бемита, что согласуется с изменениями морфологии и структуры частиц изучаемого порошка. Выявлено, что даже небольшая добавка РЗМ и ЩЗМ в алюминий активирует процесс окисления порошка водой, поскольку позволяет освободить частицы Al от плотной оксидно-гидроксидной пленки, представляющей двойной электрический слой.

#### Литература

- Ryabina A.V., Shevchenko V.G., Eselevich D.A. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. Vol. 5 (4). P. 597–602.
- 2. Шевченко В.Г., Латош И.Н., Чупова И.А. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 1—8.
- 3. *Каблов Е.Н., Сидоров В.В.* // Перспективные материалы. 2001. № 1. С. 23—34.
- Данчевская М.Н., Торбин С.Н. и др. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43, № 5. С. 288—290.
- Рябина А.В., Кононенко В.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 2. С. 3–7.
- 6. *Рябина А.В., Кононенко В.И., Торокин В.В.* // Металлы. 2013. № 5. С. 9—12.
- 7. Шевченко В.Г., Малашин С.И., Латош И.А. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 68-75.
- Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973.
- 9. Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
- 10. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод: Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995.
- 11. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов: Закономерности образования, состав, структура и свойства. Киев: Наук. думка, 1972.

УДК 621.762.8 DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-8-14

# Влияние дисперсных микродобавок на структуру и свойства порошковых углеродистой и высокохромистой сталей

#### © 2015 г. Л.Н. Дьячкова, М.М. Дечко

Институт порошковой металлургии (ИПМ) НАН Беларуси, г. Минск

Белорусский государственный аграрный технический университет (БГАТУ), г. Минск, Республика Беларусь

Статья поступила в редакцию 15.05.14 г., доработана 17.06.14 г., подписана в печать 30.06.14 г.

**Дьячкова Л.Н.** – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. лаборатории композиционных материалов ИПМ НАНБ (220005, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: dyachkova@tut.by.

**Дечко М.М.** – канд. техн. наук, доцент кафедры основ научных исследований и проектирования БГАТУ (220023, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 99). E-mail mdechko@rambler.ru.

Исследовано влияние дисперсных микродобавок различной природы на объемные изменения при спекании и прочность порошковых углеродистой и высокохромистой сталей. Описаны механизмы воздействия добавок на формирование их структуры. Показано, что наибольшее упрочнение углеродистой стали обеспечивает введение бикарбоната натрия, а высокохромистой стали – добавки нитрида бора. При этом уровень повышения прочности зависит от температуры спекания и количества добавки.

Ключевые слова: порошковые стали, микродобавки, структура, свойства, упрочнение, спекание.

The influence of dispersed microadditives of different nature on bulk changes during sintering and strength of powder carbon and highchromium steel is investigated. Mechanisms of the influence of additives on their structure formation are described. It is shown that the largest hardening of carbon steel is provided by the introduction of sodium bicarbonate, while of high-chromium steel – of boron nitride additives. The level of hardness increase depends on the sintering temperature and additive amount.

Keywords: powder steels, microadditives, structure, properties, hardening, sintering.

#### Введение

Наиболее эффективным способом повышения механических свойств материалов на металлической основе являются легирование и модифицирование структуры [1]. Легирующие элементы (ЛЭ), применяемые для получения компактных сплавов, используются и в порошковой металлургии. Однако легирование порошковых материалов имеет ряд особенностей, так как степень растворения ЛЭ в основе при спекании определяется не только диффузионными процессами, протекающими при спекании многокомпонентных систем, но и объемными изменениями, связанными с удалением влаги и газов и восстановлением оксидов [2].

В качестве ЛЭ в порошковых сталях применяют медь, никель, хром, молибден, фосфор, реже — ванадий, кремний и марганец [3]. Такие легирующие элементы, как Cu, Ni, Mo, иногда в сочетании с углеродом и фосфором, имеют преимущества в порошковой металлургии, так как их оксиды лег-

ко восстанавливаются в обычных конвейерных печах в атмосфере эндогаза при температуре ниже 1150 °С, наиболее часто применяемой в производстве порошковых изделий и обеспечивающей в то же время достаточную степень легирования.

В ряде случаев, когда необходима умеренная прочность материала, можно избежать затрат на дорогостоящие легирующие элементы и применять микролегирование либо введение добавок, обеспечивающих модифицирование структуры, количество которых, как правило, составляет 0,1—5,0 % [4].

Большими возможностями при микролегировании обладают дисперсные добавки, так как материалы, получаемые из ультра- и нанодисперсных порошков, имеют уникальные физические и механические свойства [5].

Упрочнение может происходить и при дисперсионном твердении при выделении когерентных соединений. Так, введение нанопорошков меди или лигатуры Fe—Cu в порошковый материал на основе железа привело к повышению прочности, твердости, плотности, а также снижению температуры спекания [6]. Для улучшения свойств материалов на железной основе применяются также добавки порошков керамики, в частности оксидов, боридов, карбидов [7—11].

Согласно [12] основное различие между системами с когерентными выделениями и инертными дисперсными упрочняющими частицами, помимо различий их коэффициентов упрочнения, состоит в разной температурной зависимости этих коэффициентов. Вследствие относительно слабой реакционной способности некогерентных систем упрочнение ими сохраняется до высоких температур спекания. Упрочнение же когерентными выделениями ограничено по температуре развитием термически активируемых процессов. Существенное различие между этими системами связано с распределением частиц и их объемным содержанием. Для повышения эффективности упрочнения частицами необходима однородность их распределения.

Цель данной работы — исследование влияния микродобавок дисперсных частиц различной природы на объемные изменения при спекании, формирование структуры и прочность порошковых углеродистой и высокохромистой сталей.

#### Методика исследования

В качестве объектов исследования выбраны порошковые углеродистая (ПК80) и высокохромистая (ПКХ13) стали, получаемые смешиванием в шаровом смесителе при соотношении шары : шихта = 2:1 в течение 1,5 ч исходных порошков железа марки ПЖР2.200.28 (ГОСТ 9849-86), графита карандашного ГК-1 (ГОСТ 4404-78) и высокохромистого сплава ПХ30-56-26 (ГОСТ 13084-88), полученного гидридно-кальциевым методом. В качестве микродобавок использованы следующие порошки:

- натрий двууглекислый (бикарбонат натрия NaHCO<sub>3</sub> (ГОСТ 2156-76)) со средним размером частиц *d* = 10÷13 мкм;
- молибдат кальция CaMoO<sub>4</sub> (ГОСТ 2677-78) с
   *d* = 3÷5 мкм;

 нитрид бора BN гексагональной модификации (ТУ 2112-003-49534204-2002) с d = 2÷ ÷8 мкм.

Средний размер частиц определяли на приборе для гранулометрического анализа «Master Seizer» (Великобритания).

Полученную смесь порошков прессовали до плотности 83—85 %. Спекание прессовок из порошковой углеродистой стали проводили в течение 2 ч при температурах  $t = 900 \div 1150$  °C в атмосфере эндогаза, а из высокохромистой стали — при  $t = 1000 \div 1300$  °C в вакууме.

Объемные изменения при спекании определяли на образцах диаметром 20 мм, высотой 20 мм по изменению линейных размеров. Испытания на трехточечный изгиб осуществляли на испытательной машине «Instron» со скоростью деформации 1 мм/мин на стандартных образцах. Структуру изучали на оптическом микроскопе MEF-3. Шлифы изготавливали по стандартной методике. Шлифы из порошковой углеродистой стали травили 4 %-ным раствором пикриновой кислоты в этиловом спирте, а из высокохромистой — 3 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте. После травления их промывали в ультразвуковой ванне для разрушения поверхностной оксидной пленки.

#### Результаты и их обсуждение

Исследование прессуемости шихты порошковой углеродистой стали показало, что введение вышеуказанных соединений в количестве 0,2 и 0,5 % практически не влияет на плотность прессовок, а добавки 1 % молибдата кальция или нитрида бора снижают этот показатель на 1-2 %. Незначительное ухудшение прессуемости шихты при введении CaMoO<sub>4</sub> или BN обусловлено высокой дисперсностью порошков и неполной однородностью их распределения.

Влияние добавок на объемные изменения и прочность порошковой стали изучали с помощью метода математического планирования. Для данного экспериментального исследования за основу был взят полный факторный план  $3^3//27$ . Дискретный фактор  $X_1$  в модели регрессии представлен комбинацией 2 факторов  $X_1^{(0)}$  и  $X_1^{(1)}$ , уровни которых соответствуют: 0, 1 — NaHCO<sub>3</sub>; 1, 0 —



СаМоО<sub>4</sub>; -1, -1 — ВN. Факторы  $X_2$  и  $X_3$  соответствуют температуре спекания и количеству добавки, нормированным на [-1, +1]. Экспериментальные данные объемных изменений образцов из порошковой углеродистой стали в зависимости от исследованных факторов, полученные по реализованному плану эксперимента, представлены в табл. 1.

Регрессионный анализ данных табл. 1 с учетом статистической значимости коэффициентов показал, что эта зависимость может быть описана уравнением

$$Y = -1,07 + 0,61X_1^{(0)} - 0,49X_1^{(1)} - 0,96X_2 - 0,32X_3 + 0,63X_1^{(0)}X_2 - 0,34X_1^{(1)}X_2.$$

Анализ коэффициентов этого уравнения показывает, что наибольшее влияние на объемные изменения оказывает температура спекания, причем эта зависимость различна для использованных добавок. Максимальные объемные изменения в образцах из углеродистой стали наблюдаются при введении NaHCO<sub>3</sub> и BN. Это объясняется реакциями окисления—восстановления при разложении бикарбоната натрия и образованием карбоборидов при введении нитрида бора.

Известно [14], что при  $t = 160 \div 180$  °С происходит реакция превращения бикарбоната в карбонат с выделением паров воды и диоксида углерода, при t > 700 °С — диссоциация карбоната с формированием оксида натрия и диоксида углерода, а при t >> 850÷860 °С карбонат натрия плавится и образует-

Таблица 1. Влияние добавок на объемные изменения при спекании образцов из порошковой углеродистой стали ПК80

Добавка	Количество,	Объемные изменения, % при температуре спекани			
	Mac.%	900 °C	1000 °C	1100 °C	
-		-0,1	-0,8	-1,5	
NaHCO <sub>3</sub>	0,5	-0,1	-0,8	-2,5	
NaHCO <sub>3</sub>	1,0	-0,3	-2,6	-3,1	
CaMoO <sub>4</sub>	0,5	-0,1	-0,2	-0,4	
CaMoO <sub>4</sub>	1,0	-0,2	-0,7	-1,2	
BN	0,5	0	-0,3	-2,4	
BN	1,0	-0,2	-1,4	-2,8	
Примечание. Минус означает рост образцов при спе- кании.					

Таблица 2. Влияние добавок на объемные изменения				
при спекании образцов из высокохромистой				
стали ПКХ13				

Добавка	Количество,	Объемные изм при температур	е спекания	
	Mac. 70	1000 °C	1100 °C	1200 °C
_		4,1	4,8	12,2
NaHCO <sub>3</sub>	0,2	-1,1	-0,6	2,6
NaHCO <sub>3</sub>	0,5	-1,5	-0,9	2,6
NaHCO <sub>3</sub>	1,0	-2,8	-1,7	2,6
CaMoO <sub>4</sub>	0,2	0	2,8	5,2
CaMoO <sub>4</sub>	0,5	0	0,2	5,0
CaMoO <sub>4</sub>	1,0	0	0,3	3,5
BN	0,2	0,2	0,5	4,9
BN	0,5	0	0,5	3,9
BN	1,0	-0,2	-0,4	-0,9

ся жидкая фаза. Процессы газовыделения при повышении содержания NaHCO<sub>3</sub> интенсифицируют рост образцов при спекании.

Молибдат кальция имеет температуру плавления ~965 °C [14], и в процессе спекания вследствие перегруппировки частиц при образовании жидкой фазы рост образцов уменьшается.

Увеличение содержания добавки, независимо от ее состава, приводит к большим объемным изменениям при всех температурах спекания.

Экспериментальные данные исследования объемных изменений образцов из хромистой стали с добавками представлены в табл. 2. В результате регрессионного анализа ее данных получено следующее уравнение:

$$Y = 0,08 + 0.82X_1^{(0)} - 1.16X_1^{(1)} + 2.17X_2 + 1.49X_2^2 - 0.55X_3 - 0.33X_1^{(0)}X_2X_3 + 0.52X_1^{(1)}X_2X_3.$$

Оценка его коэффициентов показывает, что для высокохромистой стали с добавками влияние температуры на объемные изменения более значимо, чем для углеродистой порошковой стали. Для наглядной интерпретации полученной регрессионной зависимости объемных изменений образцов из высокохромистой стали от исследованных факторов построены графики в виде линий уровней (рис. 1).

Рост образцов из высокохромистой стали при введении NaHCO<sub>3</sub> после спекания при t = 1000 и



**Рис. 1.** Влияние температуры спекания, состава и концентрации легирующих добавок на объемные изменения образцов из высокохромистой стали

1100 °С и усадка после спекания при t = 1200 °С объясняются влиянием вышеописанных реакций окисления, приводящих к образованию оксидов хрома, которые при повышении температуры диссоциируют. А некторорое увеличение образцов с добавкой 1 % ВN обусловлено образованием эвтектики, располагающейся по границам зерен, как будет показано ниже.

Влияние состава добавки на прочность порошковой стали при различных температурах спекания неоднозначно (рис. 2). Для экспериментальных исследований за основу был взят дробный факторный план 3<sup>5</sup>//27, который обеспечивает несмешиваемые между собой оценки всех главных факторов и несмешиваемые с ними оценки двухфакторных взаимодействий первого фактора с остальными главными факторами [13]. В регрессионную модель добавлены дополнительно



**Рис. 2.** Влияние введения добавки на прочность при изгибе порошковой углеродистой стали ▲ – без добавки, ◆ – 0,5 % NaHCO<sub>3</sub>, ● – 0,5 % CaMoO<sub>4</sub>, ■ – 0,5 % BN

факторы  $X_4$  (состав порошковой стали — углеродистая или высокохромистая) и  $X_5$  (способ введения добавки — в исходном состоянии или в виде лигатуры).

Оценка влияния исследуемых факторов на прочность порошковых сталей с помощью статистического анализа позволила получить уравнение регрессии вида

 $Y = 218,8 + 93,6X_2 + 49,0X_2^2 + 86,6X_4 +$  $+ (-25,7X_1^{(0)} + 3,2X_1^{(1)})X_3 + (-28,3X_1^{(0)} + 20,2X_2^{(1)})X_4 +$  $+ 18,4X_2X_4 + 20,2X_3X_4 + 16,2X_3X_5,$ 

анализ которого позволил сделать некоторые выводы. Максимальное упрочнение углеродистой стали обеспечивает введение бикарбоната натрия, а высокохромистой — нитрида бора. Повышение температуры спекания в большей степени сказывается на увеличении прочности высокохромистой стали по сравнению с углеродистой, что очевидно, так как диффузия хрома, обеспечивающая однородность структуры, происходит при большей температуре, чем углерода.

Введение NaHCO<sub>3</sub> существенно повышает прочность углеродистой стали после спекания при t = 900 и 1000 °C и незначительно — при 1100 °C. Объясняется это следующими процессами, описанными в [15].

Образующиеся при разложении бикарбоната натрия пары воды способствуют окислению частиц Fe и появлению на поверхности оксидной пленки, которая под воздействием восстановительной атмосферы, применяемой для спекания, активно восстанавливается, формируя металлический контакт между частицами. Это способствует ускорению самодиффузии атомов железа и диффузии углерода



в железо [16]. В углеродистых сталях вводимый в шихту графит взаимодействует с диоксидом углерода, выделяющимся при разложении бикарбоната натрия, в результате образуется активный атомарный углерод, т.е. имеет место самогенерация науглероживающей атмосферы.

Таким образом, на формирование структуры при спекании порошковой углеродистой стали с добавкой NaHCO<sub>3</sub> влияет и газовыделение, возникающее при разложении бикарбоната натрия, и активация массопереноса за счет процессов окисления—восстановления, а также образования жидкой фазы и атомарного активного углерода, происходящих на ранних стадиях спекания. В зависимости от количества вводимой добавки доминирует один из этих процессов: так, при более 1 % NaHCO<sub>3</sub> происходят разрыхление и нарушение контактов в порошковых изделиях вследствие сильного газовыделения.

Введение бикарбоната натрия оказывает также модифицирующее действие при спекании порош-



**Рис. 3.** Электронограмма порошковой стали с добавкой 0,2 % бикарбоната натрия, спеченной при *t* = 900 °C



**Рис. 4.** Структура спеченной при 900 °С (*a*) и 1100 °С (*б*) порошковой стали ПК80 с добавкой 0,5 % CaMoO<sub>4</sub> (× 200)

ковых углеродистых сталей. С помощью ПЭМ на фольгах по границам зерен в образцах с добавкой NaHCO<sub>3</sub> обнаружено выделение сложных соединений ферритного типа Na<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (рис. 3), располагающихся по границам зерен, которые препятствуют их росту.

Введение молибдата кальция в порошковую углеродистую сталь, спеченную при температурах 900 и 1000 °С, приводит к некоторому снижению прочности (см. рис. 2). Это объясняется тем, что до плавления CaMoO<sub>4</sub> его частицы располагаются преимущественно по границам зерен (рис. 4, *a*), ослабляя их. Однако прочность стали с этой же добавкой после спекания при 1100 °С повышается — за счет образования выделений оксидов кальция при разложении CaMoO<sub>4</sub> (рис. 4, *б*), способствующих модификации структуры, и легирования железа молибденом после плавления CaMoO<sub>4</sub> [16].



Влияние добавки нитрида бора на прочность порошковой углеродистой стали оказалось значимым при всех температурах спекания. Дисперсные частицы BN действуют как модификаторы, а при t > 1000 °C образуют твердые дисперсные выделения карбоборидов. Повышение содержания BN до 1 % приводит к незначительному снижению прочности порошковой стали из-за неоднородного распределения его частиц.

Такая же зависимость прочности от количества добавки наблюдалась при введении в порошковую сталь и бронзу оксидов алюминия и циркония [17, 18].

Закономерности влияния добавок молибдата кальция, нитрида бора и бикарбоната натрия на свойства порошковой высокохромистой стали отличаются от воздействия на углеродистую сталь ПК80.

У образцов с 0,2 и 0,5 % NaHCO<sub>3</sub> повышение прочности наблюдалось только при температуре спекания 1300 °С (рис. 5), так как при более низких ее значениях образующиеся под воздействием добавки оксиды хрома восстанавливаются не полностью (рис. 6).



**Рис. 5.** Влияние введения добавки и ее количества на прочность порошковой высокохромистой стали

№ обр.	Добавка	Кол-во, %
1	_	_
2		0,2
3	NaHCO <sub>3</sub>	0,5
4		1,0
5		0,2
6	CaMoO <sub>4</sub>	0,5
7		1,0
8		0,2
9	BN	0,5
10		1,0

Введение 0,2 % CaMoO<sub>4</sub> обеспечивает некоторое повышение прочности порошковой хромистой стали (см. рис. 5), спеченной при t = 1200 °C,



**Рис. 6.** Структура спеченной при 1100 °С (*a*) и 1300 °С (*б*) стали ПКХ13 с добавкой 0,5 % NaHCO<sub>3</sub> (×200)



**Рис. 7.** Влияние температуры спекания и концентрации добавки нитрида бора на прочность порошковой высокохромистой стали





**Рис. 8.** Структура спеченной при 1300°С стали ПКХ13 с добавкой 1,5 % нитрида бора (×200)

благодаря легированию железа молибденом, а увеличение количества добавки до 1 % и повышение температуры спекания до 1300 °С позволили повысить прочность в 1,3—1,4 раза еще и за счет восстановления оксидов хрома кальцием, ускорения диффузии хрома в железо и образования более однородной структуры.

Наиболее существенный рост прочности порошковой хромистой стали достигается при введении нитрида бора, но он также зависит от температуры спекания и количества добавки (рис. 7). При введении 1,5 % BN и t = 1300 °С прочность указанной стали повысилась практически в 2 раза, что объясняется образованием эвтектики (рис. 8).

#### Выводы

1. В результате проведенного исследования влияния дисперсных микродобавок бикарбоната натрия, молибдата кальция и нитрида бора на объемные изменения при спекании порошковых углеродистой и высокохромистой сталей установлено, что они зависят от вида, количества и природы этих добавок, причем степень этого влияния определяется температурой спекания.

2. Выявлены также закономерности влияния добавок на прочность исследуемых сталей. Показано, что наибольшее упрочнение углеродистой стали обеспечивает введение бикарбоната натрия, а высокохромистой стали — добавки нитрида бора. Уровень увеличения прочности также зависит от температуры спекания и количества добавки.

Так, введение 1,5 % ВN и повышение температуры спекания до 1300 °С позволили повысить прочность порошковой высокохромистой стали практически в 2 раза.

3. Установлены механизмы воздействия добавок бикарбоната натрия, молибдата кальция и нитрида бора на формирование структуры углеродистой и высокохромистой сталей, представляющие собой процессы окисления—восстановления, модификации, легирования и образования жидкой фазы.

#### Литература

- 1. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986.
- 2. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. М.: МИСиС, 2001. Т. 1.
- 3. *Анциферов В.Н., Акименко В.Б., Гревнов Л.М.* Порошковые легированные стали. М.: Металлургия, 1991.
- Sadykov F.A., Barykin N.P., Aslanyan I.R. // Wear. 1999. Vol. 225-229. P. 649–655.
- 5. Barlak M. // Kompozyty. 2001. № 1. P. 12–15.
- Li Ai-min, Kangning Sun, Jiangiang Bi // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2003. Vol. 13, № 4. P. 860–863.
- Xiog Yong-sun, Zhi-gian Deng, Xin-zhu Ling, Ling Jiang // J. Cent. S. Univ. Technol. Natur. Sci. 2001. Vol. 32, № 3. P. 294–297.
- 8. Velasco F. // Rev. Met. CENIM. 2002. Vol. 38, № 2. P. 83–93.
- *Zhang J.Y.* // Acta Metal. Sin. 1995. Vol. 12, № 4. P. 395–400.
- 10. *Tjong S.C.* // Mater. Lett. 1999. Vol. 41, № 4. P. 153–158.
- 11. Дьячкова, Л.Н., Глухова Н.П., Звонарев Е.В., Самаль Г.И. // МиТОМ. 1991. № 1. С. 37—39.
- 12. *Тьен Дж. К.* Проблемы разработки конструкционных сплавов М: Металлургия, 1980. С. 204—229.
- 13. *Бродский В.З.* Введение в факторное планирование эксперимента. М.: Наука, 1976.
- 14. *Крашенинников С.А*. Технология соды. М.: Химия, 1988.
- Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2012. № 4. С. 32—37.
- Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 3.
- 17. *Дьячкова Л.Н., Лецко И.Н.* // Весці НАН Б. Сер. физ.техн. наук. 2007. № 3. С. 21-26.
- Feldshtein E., Dyachkova L. // Composites. Pt. B: Engineering. 2013. Vol. 45, № 1. P. 239–247.



**УДК** 666.762.852 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-15-20

# Исследование процесса компактирования нано- и микропорошков карбида кремния в аппарате высокого давления

#### © 2015 г. А.П. Гаршин, С.П. Богданов, В.А. Пономаренко

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ)

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) (технический университет)

ООО «ВИРИАЛ», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 03.09.14 г., доработана 24.09.14 г., подписана в печать 18.12.14 г.

**Гаршин А.П.** – докт. техн. наук, проф., ст. науч. сотрудник кафедры математики и естественно-научных дисциплин СПбГПУ (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). E-mail: apgarshin@gmail.com.

Богданов С.П. — канд. техн. наук, доцент кафедры теоретических основ материаловедения СПбГТИ(ТУ) (119013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). E-mail: BogdanovSP@mail.ru.

Пономаренко В.А. - канд. техн. наук, зам. главного технолога ООО «ВИРИАЛ» (194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 27).

Представлены результаты исследования процесса компактирования (спекания) в аппарате высокого давления модели ДО-138 нано- и микропорошков карбида кремния. Режимы компактирования для обоих видов материалов были одинаковы (давление 3,5–4,0 ГПа, температура 1600–1700 °С, время выдержки 10 с). Рассмотрено также влияние плакирования нано- и микропорошков SiC титаном и нитридом титана на свойства компактов (спеков), полученных при тех же режимах спекания. Установлено, что при компактировании нанопорошка карбида кремния получаемые спеки отличаются более высокими плотностью, твердостью и более низкой пористостью по сравнению с образцами из микродисперсного технического карбида кремния. Высокая активность титана по отношению к SiC позволяет химически связать зерна последнего за счет образования между ними промежуточных слоев из соединений титана. В результате образующаяся керамика обладает высокими плотностью, твердостью и износостойкостью. Износостойкость синтезированных композитов на основе нано-SiC в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала из микропорошка карбида кремния.

**Ключевые слова:** нанокарбид кремния, микропорошок, нанопорошок карбида кремния, компактирование, спекание, нанопокрытие, титан, нитрид титана.

The results of the investigation into compacting (sintering) in high-pressure apparatus of the DO-138 model of nanopowders and micropowders of silicon carbide are presented. Compacting modes for both types of materials were identical (pressure of 3.5–4.0 GPa, temperature of 1600–1700 °C, and holding time of 10 s). The influence of cladding the SiC nanopowders and micropowders with titanium and titanium nitride on the properties of compacts (cakes) fabricated in the same sintering modes is also considered. It is established that when compacting the silicon carbide nanopowder, the formed cakes differ by the higher density, hardness, and lower porosity compared with the samples of finely dispersed silicon carbide of technical grade. High activity of titanium with respect to SiC allows one to bond chemically the grains of the latter due to the formation of intermediate layers of titanium compounds between them. This is resulted in that the formed ceramics possesses high density, hardness, and wear resistance. Wear resistance of synthesized composites based on nano-SiC is higher by a factor of 4.5 than that one of polycrystalline material made of silicon carbide micropowder.

**Keywords:** silicon nanocarbide, micropowder, silicon carbide nanopowder, compaction, sintering, nanocoating, titanium, titanium nitride.

#### Введение

Начало XXI в. ознаменовалось революционным развитием нанотехнологий и наноматериалов. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности — промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине. Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет применение нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Также стремительно растет интерес к некоторым конструкционным



наноматериалам как за рубежом [1-5], так и в России [6-10].

В настоящее время получают нанопорошки таких соединений, как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C, WC, TiC, TiN и др., которые благодаря их особенным свойствам можно активно использовать для совершенствования композиционных материалов конструкционного назначения, в том числе твердых сплавов и специальной оксидной, нитридной и карбидной керамики. Наличие у нанопорошков по сравнению с микропорошками новых уникальных свойств позволяет рассматривать перспективы их использования по двум аспектам: как для улучшения характеристик традиционных изделий, так и для поиска новых областей применения и новых технологий производства материалов

#### Цель и объекты исследования

Настоящая работа посвящена изучению условий компактирования (спекаемости) нано- и микропорошков карбида кремния и исследованию некоторых свойств полученных образцов (плотность, микротвердость, пористость, износостойкойсть) с целью определения перспектив использования нового вида материала (нанокарбида кремния) для изготовления из него функциональной керамики.

В качестве объектов исследования использовались порошок нанокарбида кремния (политипный состав  $\alpha$ -SiC +  $\beta$ -SiC;  $S_{yg} = 16500 \text{ m}^2/\text{ kr}$ ; Si<sub>своб</sub> — 0,92 %, O<sub>2</sub> — 2,23 %, N<sub>2</sub> — 1,05 %) [7—9] и микропорошок технического карбида кремния фракции M5, полученный на абразивном заводе по стандартной технологии [11].

#### Методика исследования

Компактирование порошков проводили в аппарате высокого давления ДО-138 с использованием контейнеров из кальцита с графитовыми нагревателями. Режимы компактирования (спекания) варьировались: давление — от 3,0 до 7 ГПа, температура — от 1400 до 1700 °С, время — от 3 до 10 с [12—14]. На исходные образцы нано- и микропорошков карбида кремния были нанесены покрытия титана и нитрида титана методом йодного транспорта по методике, описанной в работе [15]. Плакированные микро- и нанопорошки были компактированы в тех же условиях и по тем же режимам, что и исходные (неплакированные). Из спеченных образцов шлифованием изготавливали цилиндрические пластины, на которых определялись следующие свойства:

- плотность оценивалась гидростатическим взвешиванием;
- микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981Н (ГОСТ 9450-76);
- пористость рассчитывалась по измеренной плотности и теоретической плотности монокристаллов карбида кремния, равной 3,21 г/см<sup>2</sup>;
- износостойкость определялась по массе материала, снятого с пластины при абразивном износе.

Для эксперимента использовался прибор 9В120, предназначенный для оценки абразивной способности микропорошков. Контртелом служила планшайба из корундовой керамики 22ХС. В качестве абразива служил микропорошок технического карбида кремния марки КЧ с зернистостью 40/28 мкм. Время испытания каждого образца составляло 15 мин (1125 оборотов планшайбы). Износостойкость рассчитывалась как убыль массы с единицы поверхности испытуемого образца за выбранный промежуток времени.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3. Для обработки полученных спектров использовалась программа Crystallographica Search-Match, для расшифровки полученных рентгенограмм — картотека ICDD PDF.

#### Результаты исследования и дискуссия

На рис. 1 приведены структуры порошков нано-SiC. Видно, что исходный материал (рис. 1, *a*) представляет собой полидисперсную смесь из микрочастиц (монокристаллов) размером  $d = 3 \div$  $\div 6$  мкм и агрегатов 1—4 мкм, состоящих из частиц d < 100 нм. Зерна порошков, плакированных титаном и его нитридом с содержанием металла в порошке 15 мас.%, показаны на рис. 1, *б*, *в*.

Термодинамический анализ с использованием программы «Thermain» показал, что во всем диапазоне исследованных температур в системе Si—C—Ti стабильными фазами являются TiC и TiSi<sub>2</sub>, что подтверждено результатами РФА на поверхности порошка, плакированного при t = 700 °C титаном (рис. 2). Азотирование такого

материала при t = 900 °C приводит к образованию пленки TiN (рис. 3).

Результаты компактирования различных материалов на основе SiC представлены в таблице. Как



**Рис. 1.** Зерна исходного порошка нано-SiC (*a*), а также плакированного Ti (*б*) и TiN (*в*) Серые области – фаза SiC, черные – пустоты (поры, дефекты зерен, трещины в пластинах)



**Рис. 2.** Сравнение рентгеновских спектров порошков: нано-SiC, плакированного Ti (*1*), исходного нано-SiC (*2*) со стандартами (картотека ICDD PDF) TiSi<sub>2</sub> (карточка 2-1120), TiC (карточка 1-1222)



**Рис. 3.** Сравнение рентгеновских спектров порошков: нано-SiC, плакированного TiN (*1*), исходного нано-SiC (*2*) со стандартом TiN (карточка 38-1420)



Вид мат	Вид материала		Режим спекания		Свойства спеков			
Тип SiC	Покрытие	t, °C	<i>Р</i> , ГПа	τ, c	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, ГПа	Пористость, %	Износостойкость, г/см <sup>2</sup>
	Без покрытия	1600	3,5-4,0	10	3,14	5-7	2,2	0,060
Микропорошок М5	Ti	1600	3,5-4,0	10	3,40	8-12	-	0,035
1113	TiN	1600	3,5-4,0	10	3,38	10-18	-	0,025
	Без покрытия	1600	3,0	10	3,17	10-13	1,2	_
	_	1600	3,5-4,0	10	3,10-3,21	11-14	0-4	0,045
Нанопорошок	_	1700	6,0-8,0	10	2,70-3,01	7-14	9-16	_
	Ti	1600	3,5-4,0	10	3,42	9-12	_	0,013
	TiN	1600	3,5-4,0	10	3,49	17-20	_	0,014

Режимы спекания и свойства спеченных образцов материалов на основе SiC



Рис. 4. Шлифы пластин из спеченного микропорошка SiC M5: исходного (a) и плакированного Ti (b), TiN (b)



Рис. 5. Шлифы пластин из спеченного зерна нано-SiC: исходного (a) и плакированного Ti (b), TiN (b)

видно из ее данных, а также из рис. 4, *a*, традиционный микропорошок карбида кремния M5 при спекании образует достаточно пористый компакт (спек). При шлифовке он легко разрушается, с поверхности выкрашиваются зерна SiC, что приводит к образованию поверхности с высокой шероховатостью. Получить хороший шлиф на таком материале оказалось весьма сложно. Он обладает низкими плотностью, твердостью и имеет самый большой износ при испытании на истирание. В свою очередь, нано-SiC спекается в более плотное поликристаллическое тело (рис. 5, *a*). Его твердость почти в 2 раза, а износостойкость в 1,5 раза превосходят показатели пластины, спеченной из микропорошка М5. Использование различных режимов спекания показало (см. таблицу), что для достижения наилучших механических свойств требуется давление 3,5—4,0 ГПа. Однако дальнейшее его увеличение приводит к резкому повышению остаточных напряжений в компактированных образцах и образованию в них трещин. В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных спеков при общем ухудшении механических характеристик.

Плакирование зерен карбида кремния соединениями титана позволяет получать компакты с наибольшей плотностью — до 3,49 г/см<sup>2</sup>. Структуры компактов из порошка М5, плакированного Ті и ТіN, практически не отличаются (см. рис. 4,  $\delta$ и в). Отдельные зерна SiC (серый тон на рисунках) связаны между собой титансодержащими фазами (белый фон) в виде тонких, не более 1,5 мкм, прослоек. Пористость (черный тон) этих образцов значительно меньше, чем у пластин из чистого SiC. В объеме спеков присутствуют области размером до 20-30 мкм из титановых соединений. Участки, содержащие фазу TiN, обладают максимальной твердостью — до 20 ГПа. Благодаря такой структуре абразивный износ пластин из плакированных порошков ниже, причем образцы с фазой TiN, как более твердые, имеют износ на 45 % меньше, чем пластины с фазами TiC и TiSi<sub>2</sub>.

Структуры пластин, спеченных из порошков нано-SiC, плакированных титаном и его нитридом, также схожи (см. рис. 5,  $\delta$ ,  $\delta$ ). При этом различить на шлифе зерна SiC и титановые фазы (они выглядят однородным светлым полем) не удается. Пластины имеют однородную мелкокристаллическую структуру. Абразивный износ у них в 3 раза ниже, чем у образцов из чистого нано-SiC, и в 2 раза ниже, чем у пластин из плакированного микропорошка M5.

Анализ полученных шлифов позволяет сделать вывод, что зерна карбида кремния, плакированного соединениями титана, в процессе сжатия при температуре 1600 °С более подвижны относительно друг друга, чем зерна без покрытия. Это позволяет достичь более плотной их укладки в материале. Положительный эффект в создание плотнейшей упаковки вносит и тот фактор, что исследуемый в работе порошок нано-SiC на самом деле имел полидисперсный состав.

Использованные для плакирования карбида кремния соединения титана сами являются твердыми тугоплавкими материалами. Высокая активность Ті по отношению к SiC позволяет химически связать зерна карбида за счет образования между ними промежуточных слоев из соединений титана. В результате образующаяся керамика обладает высокими плотностью, твердостью и износостойкостью. У синтезированных композитов на основе нано-SiC последняя в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала на основе микропорошка SiC.

#### Заключение

Проведено исследование процесса компактирования микро- и нанопорошков карбида кремния и влияния нанесенных на них покрытий из титана и его нитрида на процесс спекания и свойства получаемых компактов (спеков). Таким образом, получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе карбида кремния. Изучено влияние дисперсности исходного карбида кремния, а также плакирования порошков SiC титаном и нитридом титана на некоторые свойства получаемых спеков.

Установлено, что компактирование нанопорошка карбида кремния осуществляется при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом спеки отличаются более высокими плотностью, твердостью и более низкой пористостью по сравнению с образцами из микропорошков технического карбида кремния. Однако использование однофазных материалов для приготовления поликристаллических образцов не позволяет добиться хороших технических показателей. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе SiC является создание различных композиций.

Использованный в данной работе подход, связанный с предварительным, перед спеканием, плакированием порошков различными пленками титана и его соединений, позволяет достаточно равномерно распределить наполнитель между зернами основной фазы SiC. По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по возможному практическому применению полученных таким способом материалов.

Авторы выражают глубокую благодарность создателям нанопорошка SiC докт. техн. наук Г.В. Галевскому и докт. техн. наук В.В. Рудневой за предоставленную возможность поработать с их материалом.

### Литература

- 1. Shaffer T.B. Fine SiC Powders for High Perfomance Ceramics // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1985. № 6. P. 1289–1295.
- Knoch H., Hunold K. Eigenschaften und Anwendungsleispiele Nochoxidischer Sonderkeramischer Werkstoffe // Keram. Z. 1996. № 1. S. 25–28.
- Hausner H. Oxidische und Nochoxidische Sinterpulver // Techn. Mitt. 1997. № 5. S. 208–209.
- 4. Nasataka V. Present State of Silicon Carbide Powder // Ceram. Jap. 1997. № 1. P. 46–51.
- Schwier G., Nietfeld G. Siliciumnitrid und Siliciumcarbid – Pulver fur die Hochleistungkeramic // Sprechsaal. 1998. Bd. 31, № 3. S. 175.
- Руднева В.В. Физико-химическая аттестация наноразмерного порошка карбида кремния // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2006. № 5. С. 20.
- Руднева В.В. Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Новокузнецк: СибГИУ, 2009.
- Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К. Исследование морфологии и размера частиц нанопорошков карбида кремния с использованием электронной микро-

скопии // Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. № 3. С. 32.

- 9. Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К. Компактирование карбида кремния и композиций на его основе (анализ отечественного и зарубежного опыта) // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2009. № 3. С. 56.
- 10. *Руднева В.В.* Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния. М.: Наука, 2007. Т. 3.
- Гаршин А.П., Федотова С.М. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства. СПб.: Изд-во СПбПУ, 2008.
- Синтез сверхтвердых материалов. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / Отв. ред. Н.В. Новиков. Киев: Наук. думка, 1986.
- Шульженко А. А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А. и др. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Под ред. Н. В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1989.
- 14. Шульженко А. А., Божко А.Н., Соколов А.Н. и др. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / Под ред. Н. В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1993.
- Богданов С.П. Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 2. С. 229.

УДК 546 DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-21-29

### Формирование структуры и фазового состава материалов на основе Ti-Al-Ta

### © 2015 г. О.К. Камынина, С.А. Божко, О.Д. Боярченко, С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Л.М. Умаров, Н.В. Сачкова, Е.В. Голосов, А.А. Горяйнов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) РАН, г. Черноголовка, Московская обл. Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

Статья поступила в редакцию 30.07.14 г., доработана 30.12.14 г., подписана в печать 12.01.15 г.

Камынина О.К. – канд. физ.-мат. наук, ученый секретарь ИСМАН

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). Тел.: (496) 524-65-25. E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru. Сычев А.Е. - канд. техн. наук, зам. директора ИСМАН. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.

Боярченко О.Д. – мл. науч. сотр. лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: boyarchenko@ism.ac.ru. Сачкова H.B. - науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: sem@ism.ac.ru

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Умаров Л.М. - канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru. Божко С.А. – аспирант, инженер центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» НИУ «БелГУ» (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85). E-mail: sambusa@inbox.ru.

Голосов Е.В. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. того же центра. E-mail: golosov@bsu.edu.ru.

Горяйнов А.А. – студент того же центра. E-mail: goryainov@bsu.edu.ru.

Проведены эксперименты по получению материалов на основе систем Ti-3AI-0,5Ta и 3Ti-2AI-Ta методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние состава исходной смеси, дисперсности порошков, предварительной механической активации на фазовый состав и структуру СВС-продукта. Определено оптимальное соотношение механоактивированного и исходного порошков в смеси для синтеза материалов. Установлена зависимость структуры конечных продуктов от структуры исходных порошков. Использование пористого тантала приводит к формированию интерметаллидной матрицы на основе алюминида титана с равномерным распределением Та-частиц. При этом стоит отметить, что порошки тантала обеих исследуемых серий ( отличавшихся дисперсностью и морфологией) частично прореагировали уже на стадии механической активации с образованием фазы Al<sub>2</sub>Ta. Показано, что алюминий играет ведущую роль в процессах механической активации в реакционных смесях Ti-Al-Ta. Действительно, при уменьшении количества алюминия в реакционной смеси наблюдается значительный рост непрореагировавших частиц тантала в микроструктуре синтезированных образцов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллиды, тантал, структура, микроструктура, фазовый состав, сплавы Ті-Та, Ті-Та-АІ, дисперсность, морфология частиц.

The experiments on the preparation of materials based on Ti-3Al-0,5Ta and 3Ti-2Al-Ta systems by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are performed. The influence of the composition of the initial mixture, dispersity of powders, and preliminary mechanical activation on the phase composition and structure of the SHS product are investigated. The optimal ratio of mechanically activated and initial powders in the mixture for the synthesis of materials is determined. The dependence of the structure of final products on the structure of initial powders is established. The use of porous tantalum leads to the formation of the intermetallic matrix based on titanium aluminide with the uniform distribution of Ta particles. It should be noted that tantalum powders of both series under study (which differ by dispersity and morphology) partially reacted already at the stage of mechanical activation with the formation of the Al<sub>2</sub>Ta phase. It is shown that aluminum plays the leading role in mechanical activation processes in Ti-Al-Ta reaction mixtures. Indeed, as the amount of aluminum in the reaction mixture decreases, a considerable rise of unreacted tantalum particles in the microstructure of synthesized samples is observed.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, intermetallic compounds, tantalum, structure, microstructure, phase composition, Ti-Ta and Ti-Ta-Al alloys, dispersity, particle morphology.

#### Введение

разработки и создания новых функциональных низкая плотность, высокая температура плавлеи конструкционных материалов, сочетающих в ния, стойкость к окислению, высокие прочность

Быстрое развитие науки и техники требует себе оптимальный комплекс свойств, таких как:



и твердость в сочетании с высокими пластическими характеристиками, химическая стойкость, биологическая совместимость и др. [1]. В качестве подобных материалов наибольшее распространение получили сплавы на основе титана и тантала (системы Ті-Та и Ті-Аl-Та). В настоящее время они широко применяются в различных областях промышленности — авиационной, космической, медицинской и др. Титан — один из немногих металлов, который используется в качестве материала для имплантатов вот уже более 60 лет [2]. Его сплавы обладают стойкостью к коррозии и высокой биосовместимостью. В настоящее время в медицине в качестве имплантационных материалов часто применяется сплав Ti-6Al-4V, однако ванадий, входящий в его состав, известен своей токсичностью. Для решения этой проблемы разрабатываются методы нанесения биосовместимых покрытий на изделия из этого сплава [3].

В настоящей работе предлагается в качестве альтернативы заменить в данной композиции ванадий танталом. В последние годы наметилось применение Та в медицине, в частности в восстановительной хирургии, благодаря сочетанию высоких прочности и твердости с хорошими пластическими характеристиками, а также химической стойкости и биологической совместимости. Сплавы системы Ti—Ta обладают лучшими механическими и биохимическими свойствами по сравнению с чистым титаном за счет более низкого модуля упругости и высокой прочности [3], а также эффектом памяти формы [4]. Показатели коррозионной стойкости сплава Ti—Ta также превосходят таковые чистого титана.

Так как тантал имеет высокую температуру плавления, то получение сплавов с ним — это, как правило, энергозатратный и технически сложный процесс (литье и обработка давлением).

Одним из перспективных методов получения материалов на основе титана и тантала является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 2, 5]. А для системы Ti—Ta— Al, из-за небольшого теплового эффекта, может быть полезным использование предварительной механической активации, как, например, при СВС силицидов тантала [6].

Цель данной работы — исследование влияния

параметров исходной смеси и предварительной механической активации на структуру и свойства материалов на основе Ti—Al—Ta, синтезированных методом CBC в режиме теплового взрыва. Для ее достижения решались следующие задачи:

 определение оптимальных параметров исходной смеси (в ходе экспериментов варьировались дисперсность и морфология порошков, а также состав исходной смеси);

 исследование зависимости структуры, микроструктуры и фазового состава исходных и полученных материалов от дисперсности, состава и количества активированной смеси.

#### Методика эксперимента

В экспериментах использовали порошки алюминия (марки АСД-4 дисперсностью менее 20 мкм), титана (ПТС, d < 100 мкм) и тантала (d < < 300 мкм).

Элементарные порошки в мольных соотношениях Ti: 3Al: 0,5Ta и 3Ti: 2Al: Та смешивали в фарфоровой ступке в течение 20 мин. Затем часть смесей активировали в механоактиваторе планетарного типа АГО-2 в течение 5 мин под нагрузкой 90 g (соотношение смеси и шаров 1:20) в воздушной среде. Исходные и активированные порошки вновь смешивали в ступке с различным содержанием активированной добавки (0, 25, 50, 75 и 100 мас.%). Из полученных смесей прессовали таблетки цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 5 мм с относительной плотностью 0,65. Образцы устанавливали в камеру, которую вакуумировали и заполняли аргоном до атмосферного давления, и подогревали снизу раскаленной молибденовой спиралью до их самовоспламенения. Таким образом, реакции проходили в режиме теплового взрыва. Полученные материалы исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ, режим обратнорассеянных электронов), рентгеноспектрального (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов.

Для оценки влияния свойств исходных порошков на продукты реакции в работе были использованы порошки Та различной дисперсности и морфологии (рис. 1).

Тантал серии 1 характеризовался более широким распределением частиц по размеру (от единиц





**Рис. 1.** Внешний вид исходных порошков тантала серии *1* (*a*) и *2* (*б*)

до нескольких десятков микрометров) и пористостью частиц. Форма частиц преимущественно глобулярная, а их средний размер плавно меняется при переходе от одной группы (фракции) к другой.

Тантал серии 2 отличался более узким распределением частиц по размеру. Они имеют преимущественно осколочную форму и агломерированы в гранулы. Также имеет место довольно четкое разделение на две фракции: крупную — со средним размером 100—200 мкм и мелкую ~10— 20 мкм. По-видимому, в процессе приготовления смесей часть крупных агломератов разрушалась.

# Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Проведение предварительной механоактивации (МА) порошковой смеси привело к интенсификации диффузионного взаимодействия реагентов вследствие повышения степени измельчения исходного материала (уменьшения размера кристаллитов и увеличения общей величины поверхности раздела фаз, роста избыточной поверхностной энергии и концентрации дефектов). Результаты рентгенофазового анализа механоактивированной порошковой смеси (рис. 2) показали присутствие фазы Al<sub>2</sub>Ta, что указывает на формирование промежуточного продукта реакции на стадии механической активации для тантала обеих серий.

Для смеси с танталом сер. *1* наблюдалось более высокое значение интенсивности линии спектра. Образование промежуточной фазы в результате МА порошков подтверждается данными энергодисперсионного анализа (рис. 3). В ходе механоак-



**Рис. 2.** Результаты РФА механоактивированной смеси Ti + 0,5Ta + 3Al

*а* – тантал сер. 1, *а* – сер. 2





т	Содержание, мас.%				
точка съемки	Al	Ti	Та		
1	18,8	3,1	61,7		
2	43,7	15,0	24,0		
3	39,2	22,6	26,7		
4	38,2	44,9	3,6		



Taurua ar ar uruu	Содержание, мас.%				
ТОЧКА СБЕМКИ	Al	Ti	Та		
1	8,7	83,4	1,8		
2	13,4	1,4	80,9		
3	66,1	16,0	11,5		
4	28,3	7,9	58,4		
5	1,7	0,6	93,4		
6	74,4	11,5	7,9		

**Рис. 3.** Смеси Ті + 0,5Та + 3Аl после предварительной механической активации *a* – тантал сер. *1*, *б* – сер. *2* 



Т	Содержание, мас.%				
точка съемки	Al	Ti	Та		
1	1,8		95,9		
2	8,2		90,9		
3	11,1	88,8	0,4		
4	61,1	39,5			
5	49,3	50,5			
6	12,7	87,5			



Т	Содержание, мас.%				
Точка съемки	Al	Ti	Та		
1	10,4	2,7	85,3		
2	18,6	5,7	75,1		
3	27,0	71,2	0,9		
5	39,9	31,2	28,4		

**Рис. 4.** Микроструктуры шлифов образца, полученного из смеси с танталом сер. *1* и содержащего 0 % (*a*) и 50 % (*б*) активированной смеси



тивации формируются конгломераты со слоистой структурой независимо от начальной структуры и исходных размеров частиц порошка тантала (рис. 3). Анализ их поверхности показал присутствие всех трех элементов (Ті, Та и Al) и областей с Al<sub>2</sub>Ta.

Методом растровой электронной микроскопии были изучены микроструктура и фазовый состав полученных образцов. Образцы, содержащие ≤50 % активированного порошка от общей массы, исследовались в виде шлифов и на изломе, а образцы с 75 и 100 % смеси — только на изломе, так как хрупкая структура синтезированных материалов не позволяла подготовить шлифы.

Проведенный анализ выявил различие в структурах образцов в зависимости от исходного состава смесей. Так, в отсутствие механоактивированных компонентов в исходной смеси частицы тантала равномерно распределены в интерметаллидной матрице Ti—Al (рис. 4, *a*). Образцы, содержащие



Tarres of a correct	Co;	держание, ма	ac.%
точка съемки	Al	Ti	Та
1	6,4		91,5
2	18,6	5,9	75,5
3	44,2	34,8	21,0
4	45,5	26,5	28,1
5	46,2	37,8	16,1
6	44,0	33,1	22,9
7	44,9	34,4	20,6

**Рис. 5.** Микроструктура шлифа образца, полученного из смеси с танталом сер. *2* и содержащего 50 % активированного порошка



**Рис. 6.** Результаты РФА образца, полученного из смеси с танталом сер. 1(a) и 2(b) и содержащего 50 % активированного порошка

МА-добавки, отличаются более высокой растворимостью частиц Та (рис. 4,  $\delta$ ). Их микроструктура характеризуется достаточно высокой пористостью и представляет сплошной каркас из вытянутых образований пластинчатой формы, повторяющих исходную форму частиц механоактивированного порошка. Из таблиц энергодисперсионного анализа по соотношению концентраций элементов в точках съемки можно предположить наличие фаз Al<sub>x</sub>Ti<sub>v</sub>, Al<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Ta<sub>z</sub> и Al<sub>x</sub>Ta<sub>v</sub>.

Аналогичные исследования были проведены и для образцов, полученных на основе смеси с танталом сер. 2 (рис. 5). В этом случае наблюдалась плохая растворимость частиц Та по сравнению с порошком сер. 1. Среди продуктов реакции об-









Tayuna ar ay muy	Содержание, мас.%			
ТОЧКА СБЕМКИ	Al	Ti	Та	
1	41,2	15,6	43,2	

# **Рис. 7.** Микроструктура излома образца, полученного из смеси с танталом сер. *1* и содержащего 50 % механоактивированного компонента

наружены непрореагировавшие частицы тантала размером около 5—15 мкм, равномерно распределенные в объеме образца, что подтверждено данными РФА (рис. 6). Можно предположить, что пористая структура порошка сер. *1* способствует лучшему растворению частиц Та в ходе реакции.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов показали наличие большого количества тройной фазы  $Al_6TiTa$ , особенно для образцов с содержанием механоактивированных компонентов 50 % (см. рис. 6), что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

В ходе синтеза получены образцы, состоящие из хлопьевидных частиц тройной фазы  $Al_6TiTa$ (рис. 7). Последняя формируется в виде равноосной зернистой структуры, зерно имеет приблизительно одинаковые размеры во всех направлениях, отсутствует направленность их формы. Можно отметить, что фаза  $Al_6TiTa$  образуется в результате высокотемпературной реакции в образцах, либо вообще не содержащих механоактивированных частиц, либо имеющих их в количестве до 50 % (рис. 8). Однако ее содержание в продукте реакции незначительное, но с увеличением активиро-



Tours of our	Содержание, мас.%			
точка съемки	Al	Ti	Та	
1	8,0	0,2	91,8	
2	18,2	4,5	77,3	
3	24,8	72,1	3,1	
4	58,6	38,6	2,8	
5	21,2	78,3	0,5	
6	49,1	25,0	25,9	
7	54,8	31,2	14,0	





**Рис. 9.** Макро- (*a*) и микроструктура (*б*) частиц исходной смеси 3Ti-2Al-Ta (тантал сер. *1*) после механической активации



**Рис. 10.** Микроструктура шлифа образца из смеси с танталом сер. *1* без активированных компонентов (*a*) и граница раздела Та-частицы (светлая часть) и интерметаллидной матрицы (темная) (*б*)



**Рис. 11.** Макро- (*a*) и микроструктура (*б*) шлифа образца, полученного из смеси с танталом сер. *1* с активированной добавкой

ванных компонентов в исходных смесях содержание фазы  $Al_6TiTa$  возрастает.

Для изучения роли состава смеси были проведены эксперименты в системе с меньшим количеством алюминия 3Ti—2Al—Ta. Учитывая результаты предыдущих экспериментов, в этих исследованиях использовался порошок тантала сер. 1 ввиду его лучшей растворимости. Смесь была предварительно механоактивирована, но размер полученых хлопьевидных частиц оказался меньше, а форма конгломератов стала более округлой по сравнению с предыдущими составами (рис. 9).

Как показали результаты исследований синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, использование активированных компонентов в качестве добавки в общую смесь в данной системе позволило значительно повысить растворимость частиц тантала. С уменьшением содержания МА-частиц в исходном порошке растворимость частиц тантала и их реакция с окружающим веществом ухудшаются (рис. 10). Область диффузионного распространения атомов растворенной фракции частиц тантала представлена на снимках в виде зон повышенного контраста (рис. 11).

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют говорить о важности соотношения компонентов в порошковой смеси, а также влиянии механоактивации на их реакционную способность.

#### Заключение

В результате проведенных работ продемонстрирована возможность получения материалов на основе Ti—Al—Ta методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Исследована зависимость структуры синтезированных материалов от морфологии порошков тантала, состава исходной смеси и ее предварительной механической активации. В ходе экспериментов выявлено, что уже на стадии механической активации исходной смеси происходит образование фазы  $Al_2$ Ta.

Результаты структурно-фазовых исследований показали, что с увеличением количества механоактивированных компонентов в исходной смеси возрастает пористость полученных материалов. Действительно, образцы с содержанием МА-добавки 75 и 100 % в исходной смеси характеризовались высокой пористостью, однофазным составом (фаза  $Al_6TiTa$ ) и, как следствие, обладали низкими прочностными свойствами.

Образцы без добавки или содержащих ее в количестве 25 % обладали меньшей пористостью, а их микроструктура состояла из интерметаллидной матрицы с равномерным распределением непрореагировавших частицы тантала, что соответствует структуре дисперсно-упрочненных материалов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что реакционная активность частиц тантала выше после предварительной механической активации. При этом более высокую активность в реакциях СВС проявляют частицы тантала, имеющие пористую структуру с более развитой удельной поверхностью (порошок сер. 1).

При изменении параметров исходной смеси в сторону снижения содержания алюминия наблюдается значительный рост количества непрореагировавших частиц тантала в микроструктуре синтезированных образцов. При этом однородность их структуры более высокая уже на стадии механоактивации. Следовательно, алюминий играет ведущую роль в процессах механической активации в реакционных смесях Ti—Al—Ta. Это заключение подтверждается структурно-фазовым составом синтезированных образцов.

Таким образом, показана перспективность получения материалов на основе Ті—Та методом теплового взрыва с предварительной механоактивацией исходной смеси. Результаты исследования структуры синтезированных образцов свидетельствуют о различиях в механизмах реакций в зависимости от соотношения механоактивированной и неактивированной смесей. Проведенные эксперименты позволили установить зависимость структуры конечных продуктов от структуры исходных порошков. Использование пористого тантала приводит к формированию интерметаллидной матрицы на основе алюминида титана с равномерным распределением Та-частиц. При этом стоит отметить, что тантал обеих серий частично прореагировал уже на стадии механической активации с образованием фазы Al<sub>2</sub>Ta.

Результаты данной работы представляют интерес для проведения дальнейших исследований по получению материалов с заданными структурой и свойствами на основе титан-танталовых сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Договор № 02.G25.31.0103).

Авторы выражают благодарность докт. физ.-мат. наук, проф. Ю.Р. Колобову за участие в постановке задач и обсуждение результатов работы.

### Литература

- Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Питюлин А.Н., Шехтман В.Ш. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов тантала // Процессы горения в химической технологии и металлургии. М.: ОИХФ, 1975. С. 113—118.
- Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S. et al. Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti—Ta—C system // Rus. J. Non-ferrous Metals. 2008. Vol. 49, № 5. P. 404-413.

- Gutmanas E.Y., Gotman I. PIRAC Ti nitride coated Ti-6Al-4V head against UHMWPE acetabular cup-hip wear simulator study // J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine. 2004. Vol. 15. P. 327–330.
- Shuichi Miyazaki, Hee Young Kim, Pio John S. Buenconsejo. Development of high temperature Ti—Ta shape memory alloys // 8<sup>th</sup> European Symp. on Martensitic Transformations «ESOMAT 2009» (Prague, Czech Republic, 7—11 Sept, 2009). 01003-P.1—8
- Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V. Combustion and structure formation in the Ti-Ta-C-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> system // Inter. J. SHS. 2007. Vol. 16, № 4. P. 218-224.
- Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Doppiu S. et al. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta—Si system // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16, № 4. P. 1074— 1082.
- Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972.
- Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. и др. Химическая технология ниобия и тантала. Томск: Изд-во ТПУ, 2010.
- Самсонов Г.В., Константинов В.И. Тантал и ниобий. М.: Металлургиздат, 1959.
- Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. и др. Тантал и ниобий. М.: Металлургия, 1990.



УДК 621.762 DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-30-37

# Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni-Mo-расплавом

#### © 2015 г. В.А. Жиляев, Е.И. Патраков

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 13.03.14 г., подписана в печать 17.07.14 г.

Жиляев В.А. – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru. Патраков Е.И. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: eug.patrakov@ya.ru.

Методом рентгеноспектрального микроанализа впервые систематически изучены кинетические особенности и механизм контактного взаимодействия горячепрессованных (остаточная пористость <3 %) образцов карбонитрида титана различного состава с Ni–25%Мо-расплавом ( $t = 1400 \div 1500$  °C,  $\tau = 0,1 \div 25$  ч). Установлено, что в ряду TiC–TiC<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>–TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> скорость растворения тугоплавкой фазы внедрения (TФВ) в Ni–Mo-расплаве снижается, а степень инконгруэнтности процесса растет. Соответственно изменяется состав промежуточных продуктов взаимодействия. Выяснены особенности формирования важнейшей фазовой составляющей TiCN-керметов – K-фазы состава Ti<sub>1–n</sub>Mo<sub>n</sub>C<sub>x</sub>. Методом локальной масс-спектрометрии доказано, что K-фаза имеет карбидную природу. Установлено также, что она образуется только в том случае, если исходный карбонитрид титана TiC<sub>1–x</sub>N<sub>x</sub> достаточно богат углеродом ( $x \le 0,5$ ). Констатируется, что K-фаза является фактической основой всех керметов с Ni–Mo-связкой. Ее объемная концентрация в сплавах в несколько раз превышает содержание номинальной основы сплава. Впервые дано химическое обоснование выбора карбонитрида титана состава TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> в качестве оптимального «прекурсора» K-фазы, формирующейся в процессе жидкофазного спекания TiCN-керметов.

**Ключевые слова:** карбонитрид титана, никель-молибден, контактное взаимодействие, металлургические реакции, К-фаза, микроструктура.

Kinetic features and mechanism of contact interaction of hot-pressed (residual porosity <3 %) samples of titanium carbonitride samples of various compositions with the Ni–25% Mo melt ( $t = 1400 \div 1500$  °C,  $\tau = 0,1 \div 25$  h) are for the first time systematically investigated by the electron probe microanalysis. It is established that the dissolution rate of the refractory interstitial phase (RIP) in the Ni–Mo melt decreases in a series TiC–TiC<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,3</sub>–TiC<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>, while the degree of incongruence of the process rises. The composition of intermediate interaction products varies correspondingly. Formation mechanisms of the most important phase component of TiCN cermets—the K-phase (double carbide of the Ti<sub>1-n</sub>Mo<sub>n</sub>C<sub>x</sub> composition)—are revealed. It is proven by local mass-spectrometry that the K-phase has a carbide nature. It is also established that it is formed only if titanium carbonitride TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> is sufficiently enriched with carbon ( $x \le 0,5$ ). It is stated that the K-phase is in fact the base of all cermets with the Ni–Mo binder. Its bulk concentration in alloys exceeds the nominal alloy-base content by several times. The chemical substantiation of the selection of titanium carbonitride of the TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> composition as the optimal «precursor» of the K-phase, which is formed during the liquid-phase sintering of TiCN cermets, is given for the first time.

Keywords: titanium carbonitride, nickel-molybdenum, contact interaction, reactions, K-phase, microstructure.

#### Введение

Карбид и карбонитрид титана — кубические (типа NaCl) тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) широко используются в различных областях промышленности [1]. Они являются, в частности, основой современных керметов с Ni—Mo-связующей фазой [2—6]. Несмотря на это, химические (металлургические) аспекты жидкофазного спекания TiC- и TiCN-керметов, которые во многом определяют их конечный состав, микроструктуру и служебные свойства [7—10], до сих пор остаются наименее изученными.

Причина в том, что разработчики керметов исходят из традиционного, во многом устаревшего представления о ТФВ как о преимущественно ковалентных, термодинамически устойчивых соединениях, игнорируя при этом их твердорастворную природу, метастабильный характер [11, 12], а следовательно, и повышенную химическую активность [13—16]. Поэтому они ограничиваются, как правило, анализом взаимосвязи фазового состава, микроструктуры и свойств уже спеченного композита (см., например, обзоры [6, 17]), в рамках которого практически невозможно получить какую-либо химическую (кинетическую) информацию о механизмах протекания фазо- и структурообразующих процессов.

Целью настоящей статьи являются изложение и обобщение результатов систематического исследования кинетики и механизма процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих в условиях контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni—25%Мо-расплавом. Такого рода публикации по TiCN-керметам отсутствуют.

#### Объекты и методы исследования

Исходные препараты  $TiC_{1-x}N_x$  синтезировали методом твердофазного спекания брикетированных смесей  $TiC_{0,96}$  +  $TiN_{0,95}$  в среде аргона при температуре 1700 °C в течение 30—50 ч. Компактирование порошков осуществляли путем горячего прессования в вакууме при температуре 2800 °C и давлении 30 МПа. Остаточная пористость прессовок не превышала 3 %.

Состав и параметр решетки использованных в работе образцов карбонитрида титана, включая граничные фазы, приведены в таблице.

Методика проведения экспериментов сводилась к следующему. Одинаковые по форме и размерам ( $\emptyset$  10 мм, h = 5 мм) образцы TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>

Химический состав и параметр решет	КИ
С-, N-содержащих фаз титана	

Фала	Химический состав, мас. %				<i>a</i> , Å	
Фаза	Ti	Собщ	Ссвоб	N	0	$\Delta a = \pm 0,001 \text{ Å}$
TiC <sub>0,96</sub>	80,0	19,6	0,2	_	0,1	4,326
TiC <sub>0,67</sub> N <sub>0,26</sub>	80,3	13,5	Отс.	5,9	0,1	4,301
TiC <sub>0,49</sub> N <sub>0,48</sub>	79,1	9,7	_	11,1	0,1	4,282
TiC <sub>0,28</sub> N <sub>0,67</sub>	78,8	5,5	_	15,4	0,2	4,265
TiN <sub>0,95</sub>	78,1	_	_	21,5	0,3	4,240



и сплава Ni—25%Мо размещали попарно в соответствующих алундовых тиглях. Изотермические отжиги проводили в вакууме  $10^{-1}$  Па в основном при температуре 1450 °С (в отдельных случаях при t = 1400 и 1500 °С) в течение 0,1—25 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами.

Химический состав контактирующих фаз и особенности микроструктуры композитов изучали с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии на установке JCXA-733. По мере необходимости привлекали также методы химического, рентгенофазового (дифрактометры типа ДРОН) и лазерного микрозондового масс-спектрометрического анализа (установка ЛАММА-1000).

Результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих физико-химических процессов и концентрационных зависимостей. Для наглядности и полноты описания изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

- --> растворение тугоплавкой фазы в расплаве;
- → кристаллизация расплава при охлаждении системы;

Ni  $(\ell)$  — расплав на основе никеля;

□ — эвтектика.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Особенности начальных стадий взаимодействия карбида и карбонитридов титана с Ni—Moрасплавом изучали при температуре t = 1450 °C и времени отжига  $\tau = 0,1\div0,5$  ч. Соответствующие реакционные схемы, построенные по данным PC-MA, представлены ниже (индексы при неметаллах округлены до первого знака после запятой):

$$\begin{array}{l} & \overset{0,1\,\mathrm{v}}{\operatorname{TiC}_{1,0}} + \operatorname{Ni}\left(\operatorname{Mo}\right) \xrightarrow{0,1\,\mathrm{v}}{\operatorname{TiC}_{1-x}} + \operatorname{Ni}\left(\ell\right), \\ & \operatorname{Ni}\left(\ell\right) \to \operatorname{Ni}\left(\operatorname{Ti} \sim 1,0\%\right) + \mathbb{D}\operatorname{Ni}/\operatorname{Mo}_{2}\mathrm{C}; \end{array}$$
(1)

$$^{0,3 \text{ ч}}$$
  
TiC<sub>1,0</sub> + Ni (Mo) ----⇒ TiC<sub>1-x</sub> + Ni (ℓ),  
Ni (ℓ) → Mo<sub>2</sub>C (Ti ~ 2,5 %) +  $\square$  Ni/Mo<sub>2</sub>C; (2)

$$TiC_{1,0} + Ni (Mo) ---- \Rightarrow TiC_{1-x} + + Ti_{0.45}Mo_{0.55}C_{0.7} + Ni (\ell),$$
(3)

Ni 
$$(\ell) \rightarrow Ni$$
 (Ti ~ 4.0 %) +  $\square$  Ni/(Ti, Mo)C:

$$V_{0,1}$$
ч  
 $TiC_{0,7}N_{0,3} + Ni (Mo) \xrightarrow{---->} TiC_{0,7-x}N_{0,3+x} + Ni (\ell),$   
 $Ni (\ell) \rightarrow Ni (Ti \sim 0.5 \%) +  $\square Ni/Mo_2C;$ 
(4)$ 

<sup>0,3 ч</sup>  
TiC<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>+ Ni (Mo) ----> TiC<sub>0,7-x</sub>N<sub>0,3+x</sub> + Ni (ℓ),  
Ni (ℓ) → Mo<sub>2</sub>C (Ti ~ 2,0 %)+ 
$$\square$$
 Ni/Mo<sub>2</sub>C; (5)

$$\operatorname{TiC}_{0,7}N_{0,3} + \operatorname{Ni}(\operatorname{Mo}) \xrightarrow{0,5 \text{ u}} \operatorname{TiC}_{0,7-x}N_{0,3+x} + \operatorname{Ti}_{0,4}\operatorname{Mo}_{0,6}C_{0,7} + \operatorname{Ni}(\ell), \qquad (6)$$

Ni (ℓ) 
$$\rightarrow$$
 Ni (Ti ~ 3,5 %) +  $\square$  Ni/(Ti, Mo)C;

$$\operatorname{TiC}_{0,5} \operatorname{N}_{0,5} + \operatorname{Ni}(\operatorname{Mo}) \xrightarrow{0,1 \text{ q}} \operatorname{TiC}_{0,5-x} \operatorname{N}_{0,5+x} + \operatorname{Ni}(\ell),$$

$$\operatorname{Ni}(\ell) \to \operatorname{Ni}_{3} \operatorname{Mo} + \square \operatorname{Ni}/\operatorname{Ni}_{3} \operatorname{Mo};$$

$$(7)$$

$$\begin{array}{c} {}^{0,3 \text{ u}} \\ \text{TiC}_{0,5} \text{N}_{0,5} + \text{Ni} (\text{Mo}) \xrightarrow{---->} \text{TiC}_{0,5-x} \text{N}_{0,5-x} + \text{Ni} (\ell), \\ \text{Ni} (\ell) \rightarrow \text{Ni} (\text{Ti} \sim 1,5 \%) + \mathbb{D} \text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}; \end{array}$$

<sup>0,5 ч</sup>  
TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> + Ni (Mo) ----> TiC<sub>0,5-x</sub>N<sub>0,5-x</sub> + Ni (ℓ),  
Ni (ℓ) → Mo<sub>2</sub>C (Ti ~ 2,0 %) + 
$$\square$$
 Ni/Mo<sub>2</sub>C. <sup>(9)</sup>

Сравнение реакций (1)—(3), (4)—(6) и (7)—(9) показывает, что в ряду  $TiC-TiC_{0,7}N_{0,3}-TiC_{0,5}N_{0,5}$  относительная скорость растворения  $T\Phi B$  в Ni—Mo-расплаве снижается, а степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода) растет. Соответственно изменяется состав промежуточных продуктов взаимодействия.

Отмеченная особенность представляется вполне логичной, если учесть очень низкую, по сравнению с углеродом, растворимость азота в расплавах на основе никеля (соответственно ~2,5 и 0,001 % при 1500 °С [18, 19]) и более высокое сродство к нему титана.

После 1-часовой экспозиции фазовый состав изучаемых систем стабилизируется. Единственным промежуточным продуктом взаимодействия становится К-фаза (двойной карбид состава  $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ ), формирующаяся вдали от границы раздела по механизму растворения—выделения:

$$FiC_{1,0} + Ni (Mo) --> TiC_{1-x} + Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,7} + Ni (ℓ),$$
  
 Ni (ℓ) → Ni (Ti ~ 5,0 %) + □ Ni/(Ti, Mo)C;
 (10)

$$TiC_{0,7}N_{0,3} + Ni (Mo) -- \Rightarrow$$
  
-->  $TiC_{0,7-x}N_{0,3+x} + Ti_{0,45}Mo_{0,55}C_{0,7} + Ni (\ell), (11)$   
Ni ( $\ell$ )  $\rightarrow$  Ni (Ti ~ 4,5 %) +  $\square$  Ni/(Ti,Mo)C;  
 $TiC_{0,5}N_{0,5} + Ni (Mo) --- >$   
-->  $\ll$  TiN» +  $Ti_{0,35}Mo_{0,65}C_{0,7} + Ni (\ell), (12)$ 

Ni (ℓ) → Ni (Ti ~ 3,5 %) +  $\square$  Ni/(Ti, Mo)C.

Из сравнения реакций (10)—(12) видно, что с увеличением содержания азота в исходной ТФВ концентрация молибдена в автономных выделениях К-фазы растет, а титана — снижается, что является, очевидно, следствием увеличения степени инконгруэнтности процесса растворения.

Состав автономных выделений К-фазы зависит не только от содержания азота в ТФВ. Он изменяется также и в процессе термообработки



**Рис. 1.** Влияние исходного состава карбонитрида титана на состав и фазовую стабильность автономных выделений К-фазы Система TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/Ni-25% Mo, t = 1450 °C;  $\tau = 1 \text{ ч}$  (*I*) и 25 ч (*2*)





**Рис. 2.** Фрагмент масс-спектра автономных выделений К-фазы Система TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>/Ni-25%Mo; *t* = 1450 °C; *τ* = 1 ч



**Рис. 3.** Влияние исходного состава карбонитрида титана на объемное содержание автономных выделений К-фазы в расплаве Система  $TiC_{1-x}N_x/Ni-25\%Mo; t = 1450$  °C;  $\tau = 1$  ч

композиций. Масштаб этих изменений для каждой из исследованных систем можно оценить по данным, приведенным на рис. 1. Видно, что с ростом *x* в TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> устойчивость К-фазы по отношению к изменению своего состава во времени повышается. Своей максимальной стабильности она достигает в системе TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>/Ni—25%Mo.

Принципиально важным является то обстоятельство, что автономные выделения К-фазы в Ni—Mo-расплаве практически не содержат в своем составе азота: по данным локальной масс-спектрометрии его содержание не превышает 0,1—0,3 % (рис. 2).

Карбидная природа К-фазы объясняет тот факт, что в богатых азотом системах  $TiC_{0,3}N_{0,7}/Ni$ —Мо и TiN/Ni—Мо она не образуется (рис. 3). Ее отдельные включения в металлической матрице (на фоне обильных соломообразных выделений карбида  $Mo_2C$ ) появляются в этих системах лишь при добавлении 1 % свободного углерода. Но даже в этом случае требуется длительный отжиг композиций (1500 °C, 25 ч).

Наиболее интересна с химической точки зрения ситуация, которая складывается при осаждении К-фазы на зернах карбонитрида титана, расположенных в области контактной границы (т.е. находящихся в условиях относительного недостатка жидкости). В этом случае формируется так называемая К-структура зерен композита (структура типа «сердцевина-оболочка»). Из-за низкого сродства молибдена к азоту процессы диффузионного выравнивания состава сердцевины зерен и их карбидной оболочки подавляются. Соответственно, снижается скорость поступления титана в расплав. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше азота содержится в исходном карбонитриде титана и богаче молибденом оболочка К-фазы. Закономерным результатом резкого замедления процессов массопереноса в цепи «сердцевина-оболочка-расплав» являются уменьшение количества образующейся в системе К-фазы с ростом содержания азота в карбонитриде и увеличение концентрации остаточного (не израсходованного на ее образование) молибдена в металлической матрице (рис. 4).

Важнейшим следствием роста степени инконгруэнтности процесса растворения  $T\Phi B$  в ряду TiC—TiC<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub>—TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> является изменение



**Рис. 4.** Влияние состава карбонитрида на остаточное содержание молибдена в металлической матрице Система TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/Ni-25% Mo; t = 1450 °C;  $\tau = 25$  ч

механизма формирования К-структуры зерен композита при достижении состава TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>. Дело в том, что в процессе растворения карбонитрида TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> в Ni-Мо-расплаве периферийные области его зерен в максимальной степени обогащаются азотом (концентрация остаточного углерода, по данным РСМА, не превышает 0,5 % при его исходном содержании около 10 %). Под влиянием растущих напряжений обогащенные азотом участки зерен отслаиваются. Именно по этой причине первичные выделения К-фазы на TiCN-зернах и их «нитридных» отслоениях имеют ярко выраженный островковый характер (рис. 5, а). Этой особенностью они принципиально отличаются от аналогичных композиций TiC/Ni-Mo и TiC<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub>/Ni-Mo, в которых выделения К-фазы на зернах ТФВ формируют сплошную оболочку (рис. 5,  $\delta$ ).

Изменение механизма формирования К-структуры зерен в композиции  $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%$ Мо влечет за собой и изменение механизма их роста на последующих стадиях фазо- и структурообразования.

Действительно, если способность частиц ТіС и TiC<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub> к образованию К-структуры по механизму растворения-осаждения (и следовательно, к увеличению среднего размера зерен ТФВ) сохраняется на протяжении всего процесса взаимодействия с расплавом, то для частиц  $TiC_{0.5}N_{0.5}$  по мере обогащения их поверхностного слоя азотом она утрачивается. В результате механизм растворения-осаждения перестает функционировать, и К-фаза начинает выпадать в межзеренных прослойках жидкости по механизму растворениявыделения. Хорошим подтверждением сказанного является тот факт, что в условиях сквозной всесторонней пропитки мелких (0,5-1,0 мм) кусочков карбонитрида TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>, когда толщина прослоек жидкости достаточно мала (1-5 мкм) и, казалось бы, созданы все условия для функционирования механизма растворения-осаждения, К-структура TiCN-зерен все-таки не формируется.

Таким образом, только в системе  $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni$ — Мо возникают условия, при которых средний размер зерен ТФВ в процессе отжига может сохраняться неизменным (или даже уменьшаться за счет увеличения числа более мелких выделений К-фазы в межзеренных прослойках жидкости). С этим выводом хорошо согласуется опыт создания отечественного кермета марки KHT16 (система  $TiC_{0.5}N_{0.5}/Ni-25\%Mo$ ) [20].

Совокупность полученных в работе результатов позволяет графически представить очередность появления и области существования всех фаз, образующихся в системе  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%$ Мо, в координатах «температура — продолжительность термообработки» (рис. 6). Видно, что температур-но-временная граница появления К-фазы близка к линейной и может быть аппроксимирована зависимостью 1500 °С — 0,83  $\tau$  (где  $\tau$  — время, мин). Следует отметить, однако, что эта диаграмма не может быть непосредственно использована в технологии TiCN-керметов (при жидкофазном спекании порошковых прессовок все превращения протекают намного быстрее). Вместе с тем она



Рис. 5. Микроструктура области контактного взаимодействия в системах  $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%$  Мо (*a*) и TiC/Ni-25% Мо (*б*) t = 1450 °C,  $\tau = 1$  ч





**Рис. 6.** Температурно-временные границы области существования промежуточных фаз в системе TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>/Ni-25%Mo

хорошо иллюстрирует характер взаимосвязи температуры и времени спекания, позволяя осознанно подходить к решению вопросов оптимизации технологии жидкофазного спекания в реальных условиях производства.

В заключение обсудим принципиальный вопрос о роли К-фазы в формировании свойств TiCи TiCN-керметов. Его важность определяется тем обстоятельством, что именно К-фаза является фактической основой всех керметов с Ni—Moсвязующей фазой. По результатам наших измерений [21], подтвержденным позднее авторами [22], объемная концентрация К-фазы в обычных керметах превышает содержание исходной основы сплава в 2—5 раз, и это далеко не предел.

Так, по данным [23], объемная доля К-фазы в кермете TiC ( $d \sim 2 \div 3 \text{ мкм}$ )—10Ni—25Mo<sub>2</sub>C в 10 раз больше, чем в исходном карбиде титана. Согласно же результатам [24], при жидкофазном спекании композиции номинального состава TiC<sub>0,7</sub>N<sub>0,3</sub> ( $d \sim 80 \text{ нм}$ )—10%WC ( $d \sim 200 \text{ нм}$ )—20%Ni ( $d \sim 80 \text{ нм}$ ) обе тугоплавкие фазы полностью перекристаллизуются через расплав с образованием новой основы кермета состава (Ti<sub>1-n</sub>W<sub>n</sub>)C.

Между тем в литературе широко распространено мнение (см., например, [25—27]), что физико-механические свойства К-фазы низкие, а ее избыток в сплаве вреден. С этим мнением трудно согласиться.

Давно установлено [28], что избыточный рост К-фазы ухудшает прочностные характеристики сплавов TiC/Ni—Мо лишь в том случае, если общий размер карбидных зерен (TiC + K-фаза) превышает ~3 мкм. В пределах же обычных размеров зерен в керметах (0,5—3,0 мкм) с ростом толщины оболочки прочность сплава, напротив, повышается [28, 29].

Известно также, что твердые растворы Ті<sub>1-п</sub>Мо<sub>п</sub>С<sub>х</sub> намного превосходят карбид титана по таким важным характеристикам, как горячая твердость [30], стойкость к высокотемпературной деформации и крипу [31, 32], схватываемость со сталями [33]. По данным исследования [34] твердость и износостойкость кермета Ti<sub>0 80</sub>Mo<sub>0 20</sub>C<sub>x</sub>/Ni значительно выше, чем сплава TiC/Ni-Mo того же брутто-состава. По нашим данным [21] микротвердость К-фазы Ті<sub>0.5</sub>Мо<sub>0.5</sub>С<sub>0.7</sub>, полученной перекристаллизацией через расплав, значительно выше, чем у карбида титана, полученного аналогичным способом ( $35 \pm 1$  и  $27 \pm 1$  ГПа соответственно). Отметим, наконец, что высокая степень дефектности К-фазы по углероду обеспечивает ее полную смачиваемость расплавами на основе никеля.

Таким образом, ведущая роль К-фазы в обеспечении высоких служебных свойств TiC- и TiCNкерметов не вызывает сомнений. С учетом этого обстоятельства дадим химическое обоснование выбора карбонитрида титана  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  в качестве оптимального «прекурсора» К-фазы, формирующейся в процессе жидкофазного спекания TiCNкерметов.

Основными факторами, которые определяют преимущества  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  перед другими составами системы Ti-C-N, являются следующие.

1. Минимальная скорость растворения  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  в Ni—Мо-расплаве и максимальная степень инконгруэнтности этого процесса, что в свою очередь обеспечивает:

- островковый характер первичных выделений К-фазы на зернах исходного карбонитрида и их «прорастание» в металлическую фазу;
- формирование разветвленной каркасноматричной структуры кермета (отдельные двухфазные зерна соединены между собой тонкими, порядка десятых долей микрометра, перемычками К-фазы (рис. 7));
- максимальное (до 70 %) содержание молибдена в К-фазе.

2. Высокая стабильность во времени межфазных границ типа «сердцевина—оболочка», обуславливающая:



**Рис. 7.** Микроструктура кермета марки КНТ16 (Кировградский завод твердых сплавов) Хорошо заметны тонкие перемычки серой К-фазы между отдельными зернами

- минимальное количество структурных дефектов в К-фазе и высокий уровень ее физико-механических свойств;
- минимальный средний размер зерен в кермете;
- повышенное содержание остаточного молибдена в связующей фазе и, как следствие, ее упрочнение.

#### Выводы

Впервые систематически изучены кинетические особенности и общие закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при контактном взаимодействии карбонитрида титана различного состава с Ni—25%Мо-расплавом ( $t = 1400 \div 1500$  °C,  $\tau = 0,1 \div$  $\div 25$  ч). Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Установлено, что в ряду  $TiC-TiC_{0,7}N_{0,3}-TiC_{0,5}N_{0,5}$  относительная скорость растворения  $T\Phi B$  в Ni-Мо-расплаве снижается, а степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода) растет.

**2.** Выяснены особенности формирования важнейшей фазовой составляющей TiCN-керметов — двойного карбида  $Ti_{1-n}Mo_nC_x$  (К-фазы). По данным локальной масс-спектрометрии содержание азота в автономных выделениях К-фазы не пре-

вышает 0,1—0,3 %. К-фаза образуется лишь в том случае, если карбонитрид  $\text{TiC}_{1-x}N_x$ достаточно богат углеродом ( $x \le 0,5$ ). В композициях  $\text{TiC}_{0,3}N_{0,7}$ / Ni—Mo и TiN/Ni—Mo эта фаза не появляется даже после их длительной термообработки (1500 °C, 25 ч).

3. Впервые продемонстрированы принципиальные отличия механизма формирования К-структуры зерен композита в системах TiC/Ni—Mo и  $TiC_{0,7}N_{0,3}/Ni$ —Mo, с одной стороны, и в системе  $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni$ —Mo, с другой.

**4.** Констатируется, что К-фаза является фактической основой всех керметов с Ni—Mo-связующей фазой. Ее объемная доля в сплавах в несколько раз превышает содержание номинальной основы сплава.

**5.** Впервые дано химическое обоснование выбора карбонитрида титана  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  в качестве оптимального «прекурсора» К-фазы, формирующейся в процессе спекания TiCN-керметов.

#### Литература

- Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // Handbook of Ceramic Hard Materials / Ed. R. Riedel. Weinheim: Willey-VCH Verlag GmbH, 2000. P. 203–252.
- Zhang S. Material development of titanium carbonitridebased cermets for machining application // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138–140. P. 521–543.
- Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G. et al. Characterization and application of titanium carbonitride-based cutting tools // J. Mater. Proc. Technology. 2003. Vol. 143–144. P. 527–532.
- Xiong J., Guo Z., Wen B., Li C., Shen B. Microstructure and properties of ultra-fine TiC<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub> cermet // Mater. Sci. Eng. 2006. Vol. 416, № 1-2. P. 51–58.
- Zhou S., Zhao W., Xiong W. Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C, N) // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27, № 1. P. 26–32.
- Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 78–89.
- Moskowitz D., Plummer H.K. Binder Carbide Phase Interaction in titanium Carbide base System // Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater (Jackson, Wyo, 1981). N.-Y., London, 1983. P. 299–308.
- Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W. Reaction of compact carbonitrides with liquid binder metals // J. Alloys and Compd. 1995. Vol. 230, № 1. P. 53–57.
- Zackrisson J., Rolander U., Andren H.-O. Development of Cermet Microstructures during Sintering // Metal. Mater. Trans. 2001. Vol. 32, № 1. P. 85–94.
- Li P., Ye J., Liu Y., Yang D., Yu H. Study on the formation of core-rim structure in Ti(CN)-based cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2012. Vol. 35. P. 27–31.
- Жиляев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и физических свойств тугоплавких фаз внедрения // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. 2011. Т. 13, № 3. С. 106—116.
- 12. *Жиляев В.А.* Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. І. Физическое обоснование // Материаловедение. 2012. № 3. С. 3—9.
- 13. *Жиляев В.А.* Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. II. Химическое обоснование // Материаловедение. 2012. № 4. С. 3–12.
- 14. Жиляев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. І. Закономерности реакций тугоплавких фаз внедрения с твердыми реагентами // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14, № 3. С. 7—21.
- 15. Жиляев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Часть II. Природа химической и электрохимической активности тугоплавких фаз внедрения в минеральных кислотах // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14, № 4. С. 61—72.
- 16. Жиляев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. III. Закономерности проявления химической активности тугоплавких фаз внедрения в воздушно-вакуумных и газовых средах // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2013. Т. 15, № 1. С. 7—19.
- Cardinal S., Malchere A., Garnier V., Fantozzi G. Microstructure and mechanical properties of TiC—TiN based cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 521–527.
- Металлохимические свойства элементов Периодической системы: Справочник / Под ред. И.И. Корнилова. М.: Наука, 1966.
- Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni-X<sub>i</sub> alloys (X<sub>i</sub> = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // Scripta Mater. 2003. Vol. 48. P. 1073–1078.
- Плаксин Е.К. Исследование и разработка промышленной технологии производства твердых сплавов на основе карбонитрида титана: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1977.
- 21. Жиляев В.А., Патраков Е.И. Влияние способа полу-

чения сплава TiC—Ni—Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. 1989. № 8. С. 47—53.

- Mari D., Bolognini S., Feusier G. et al. TiMoCN based cermets. Pt. I. Morphology and phase composition // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2003. Vol. 21, № 1-2. P. 37–46.
- 23. *Russias J., Cardinal S., Aguni Y.* et al. Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2005. Vol. 23, № 4-6. P. 358–362.
- 24. Jung J., Kang S. Effect of nano-size powders on the microstructure of Ti(C, N)—xWC—Ni-cermets // J. Amer. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90, № 7. P. 2178—2183.
- Nishigaki K., Ohnishi T., Shiokawa T. et al. Effect of carbon content on mechanical properties of TiC-8Mo<sub>2</sub>C-15Ni cermet // Modern. Dev. Powder Metal. 1974. Vol. 8, № 11. P. 627-643.
- Doi H. Advanced TiC and TiC-TiN based cermets // Proc.
  2-nd Inter. Conf. Sci. Hard Mater (Rhodes, Greece, 1984).
  Bristol-Boston, 1986. P. 489–523.
- Любимов В.Д., Элинсон Д.С., Швейкин Г.П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // Порошковая металлургия. 1991. № 11. С. 65—71.
- Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Relation between mechanical properties and microstructures in TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni alloys // J. Jap. Inst. Met. 1972. Vol. 36, № 5. P. 514-518.
- Komac M., Novak S. Mechanical and wear behavior of TiC cemented carbides // Int. J. Refract. Hard Metal. 1985. Vol. 4, № 1. P. 21–25.
- Thümmler F., Holleck H., Prakash L. New results in field of cemented carbides // High Temp.—High Pressures. 1982. Vol. 14, № 2. P. 129—141.
- Kurishita K., Matsubara R., Shiraishi J. et al. Solution hardening of titanium carbide by molybdenum // Trans. Jap. Inst. Met. 1986. Vol. 27, № 11. P. 858–869.
- 32. *Kurishita K., Shiraishi J., Matsubara R.* et al. Measurement and analysis of the strength of Mo—TiC composites in temperature range 285—2270 K // Trans. Jap. Inst. Met. 1987. Vol. 28, № 1. P. 20—31.
- 33. Третьяков В.И., Емельянова Т.А., Машевская В.И. и др. Исследование схватываемости карбидной основы твердых сплавов с жаропрочным сплавом на основе никеля // Сб. тр. ВНИИТС. 1978. № 18. С. 63—65.
- Kudaka K. New type of microstructure for TiC-M—o—Ni cermet // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. Vol. 56, № 5. P. 484—489.



**УДК** 669.15-194.591:539.2:621.77.016.2 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-38-43

# Тонкое строение межфазных границ в твердых сплавах системы карбид хрома-титан

#### © 2015 г. А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, Б.А. Гринберг

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.03.14 г., доработана 07.05.14 г., подписана в печать 16.05.14 г.

Крохалев А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология материалов» ВолгГТУ (400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

**Харламов В.О.** – канд. техн. наук, вед. инженер Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ. E-mail: harlamov vo@mail.ru.

Кузьмин С.В. – докт. техн. наук, проф., декан факультета технологии конструкционных материалов ВолгГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

**Лысак В.И.** – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., зав. кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», ректор ВолгГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

Гринберг Б.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотр., научный руководитель отдела физики деформации, лаборатории прочности ИФМ УрО РАН (620090, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). Тел.: (343) 378-35-72. Е-mail: bella@imp.uran.ru.

Исследована структура межфазных границ в твердых сплавах, полученных прессованием взрывом смесей порошков карбида хрома (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) и титана. С использованием методов электронной микроскопии установлено, что подобные границы имеют толщину порядка 100 нм, на протяжении которой наблюдается плавное изменение содержаний хрома и титана при практически постоянной концентрации углерода. Структура границ по толщине неоднородна: между двумя кристаллическими прослойками выявлен слой толщиной 5–7 нм, имеющий аморфное строение. Показано, что обнаруженные слои являются слоями специфических «граничных фаз», не соответствующих ни одной из фаз равновесной диаграммы состояния Cr–C–Ti.

Ключевые слова: карбид хрома, титан, твердый сплав, взрывное прессование порошков, консолидация порошкового материала, межфазные поверхности, граничная фаза.

The structure of interphase boundaries in hard alloys fabricated by explosive compacting of the powder mixture of chromium carbide  $(Cr_3C_2)$  and titanium is investigated. It is established by electron microscopy that these boundaries have a thickness of the order of 100 nm, along which, a smooth variation in the chromium and titanium content with the almost constant carbon content is observed. The structure of boundaries is nonuniform over the thickness: a layer 5–7 nm thick with an amorphous structure is detected between two crystalline interlayers. It is shown that these layers are the layers of specific «boundary phases» matching none phases of the equilibrium phase diagram of the Cr–C–Ti system.

**Keywords:** chromium carbide, titanium, hard alloy, explosive compacting of powders, consolidation of the powder material, interphase surfaces, boundary phase.

#### Введение

Использование взрывного компактирования порошков обеспечивает значительные скорости пластической деформации обрабатываемых материалов, высокие давления и чрезвычайно малую (~ $10^{-6}$  с) длительность образования соединения между ними [1, 2], что позволяет без спекания получать твердые сплавы из порошковых компонентов, таких как карбид хрома и титан [3], соединение которых традиционными способами невозможно [4].

Согласно существующим представлениям формирование подобного соединения протекает полностью в твердой фазе (без расплавления) по механизму трехстадийной топохимической реакции [2]. В результате формируется прочная поверхность соединения — граница, обеспечивающая (применительно к случаю соединения разнородных материалов) механическую целостность композиции, несмотря на скачкообразное изменение химического состава при переходе от одного ее элемента к другому [5]. С точки зрения соответствия кристаллического строения фаз по обе стороны от этой границы она может быть когерентной,



полукогерентной или некогерентной. Толщина подобной границы как поверхности, разделяющей решетки контактирующих фаз, должна быть признана бесконечно малой, если не принимать во внимание локальных искажений, связанных с упругими напряжениями в непосредственной близости от нее.

Следует, однако, отметить, что в последние годы в связи с интенсивным развитием прецизионных методов исследования материалов, и прежде всего просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского микроанализа, появилась возможность более глубокого (вплоть до визуализации отдельных рядов атомов) изучения границ, что делает актуальным если не пересмотр, то по крайней мере существенное переосмысление классических представлений об их атомном строении.

Использование перечисленных методов для выявления тонкой структуры большеугловых границ зерен в однофазных поликристаллических материалах показало, что они имеют достаточно большую толщину (несколько десятков ангстрем) и отличаются по своему строению от кристаллов, лежащих по обе стороны от границы [6]. В этом смысле можно говорить о так называемой зернограничной фазе [7] как о некотором новом, принципиально отличном от известных, состоянии вещества [8].

Атомная структура зернограничной фазы является дискуссионной. Анализ существующих точек зрения [9] позволяет заключить, что можно ожидать как полностью или частично неупорядоченного (газоподобного или квазижидкого, аморфного) ее строения [10—12], так и полностью упорядоченного (кристаллического) [13]. Некоторые авторы полагают, что в одном и том же материале можно наблюдать границы раздела, имеющие как упорядоченные, так и неупорядоченные участки [14].

Данных, касающихся межфазных границ, сформированных в композиционных материалах при взрывной обработке, в литературе крайне мало. Однако они свидетельствуют, что с позиции описания атомного строения границ принципы, сформированные при изучении материалов, полученных другими методами, скорее всего сохраняют свою актуальность.

Так, например, при исследовании поверхности соединения титан—сталь, полученного сваркой взрывом, была обнаружена прослойка толщиной менее 200 нм, имеющая строение, близкое к аморфному, и химический состав, ат.%: 80—56 Ті и 20—44 Fe [15]. Подобный факт указывает на то, что зернограничная фаза может иметь не только свое собственное кристаллическое строение, но и свой собственный химический состав — промежуточный по сравнению с составом фаз, образующих межфазную границу.

Целью настоящей работы было исследование химического состава и тонкого строения межфазных границ в твердых сплавах, полученных взрывным компактированием смесей порошков карбида с металлической связкой.

#### Методика исследования

В качестве объекта исследования использовался твердый сплав карбида хрома ( $Cr_3C_2$ ) с титаном (рис. 1), изготовленный взрывным компактированием исходной смеси порошков без спекания. Режим прессования обеспечивал образование прочной связи между компонентами смеси при отсутствии объемного химического взаимодействия между ними [3].

Для более детального рассмотрения вариантов возможного микрохимического взаимодействия на границах исходных фаз с использованием программного комплекса Thermo-Calc 5 был построен политермический разрез тройной системы Cr—C—Ti, соответствующий квазибинарной системе  $Cr_3C_2$ —Ti [4].

Для проведения исследований фактического распределения элементов и строения границ использовали просвечивающий электронный микроскоп Tecnai G2 20F (ускоряющее напряжение до 200 кВ, разрешение 0,19 нм) и электронный микроскоп высокого разрешения Titan 80-300 (ускоряющее напряжение до 300 кВ, разрешение 0,14 нм). Подготовку образцов осуществляли на многофункциональном растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG с интегрированной системой фокусированного ионного пучка (ширина среза 20—100 нм) по методике [16], которая



**Рис. 1.** Структура твердых сплавов системы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ті, полученных взрывом

a – оптическая микроскопия (Carl Zeiss Axiovert, ×200);  $\delta$  – угольная реплика (ПЭМ, Tesla BS 540, ×5000);

*в* – шлиф без травления (РЭМ, Quanta 3D FEG)

включала в себя создание тонкого поперечного сечения образца в зоне границы, извлечение из него фольги с последующим ее утонением ионным пучком до толщины 100—150 нм.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Анализ построенного методами компьютерного термодинамического моделирования политермического разреза тройной системы Cr-C-Ті, соответствующего квазибинарной системе Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—Ті (рис. 2), показал, что каких-либо тройных фаз в ней не образуется, а в исследуемом интервале концентраций не наблюдалось и химического взаимодействия Ті и Cr с формированием фаз Лавеса (о-фаз). Строение разреза позволяет предположить, что взаимодействие исходных компонентов порошковой смеси в принципе может приводить к формированию на поверхности раздела между  $Cr_3C_2$  и Ті чередующихся слоев стабильных фаз  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  и ТіС и, соответственно, ступенчатому изменению концентраций углерода, хрома и титана по толщине границы.

Исследование структуры фактически полученного твердого сплава показало, что граница соединения карбида хрома с титаном действительно представляет собой хорошо различимую прослойку толщиной от 80 до 100 нм (рис. 3, *a*). Однако анализ распределения химических элементов сплава по ее толщине, полученного с применением методов рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) в режиме трансмиссионного сканирования (рис. 3,  $\delta$ ), позволяет сделать вывод, что характерной особенностью этой прослойки является плавное и непрерывное изменение ее химического состава — от максимально возможного содержания одного металла



**Рис. 2.** Квазибинарное сечение  $Cr_3C_2$ -Ті системы Cr-C-Ті







**Рис. 3.** Строение (*a*) и химический состав (*б*) межфазных границ в твердом сплаве  $Cr_3C_2$ -Ті (фольга, ПЭМ, Tecnai G2 20F)

*1* и *2* – содержание Ті и Сг соответственно *3* – линия сканирования состава



**Рис. 4.** Распределение элементов между фазами (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

*1, 2, 3* – содержание Ті, Сг и С соответственно *4* – линия сканирования состава до максимально возможного содержания другого. При этом концентрация углерода по всему сечению прослойки остается практически неизменной (рис. 4).

Обнаруженные закономерности не вписываются в изложенные выше классические представления о возможном характере межфазного взаимодействия между карбидом хрома и титаном. Поэтому мы, как и авторы работ [7—14], предлагаем видеть в выявленной прослойке специфическое структурное образование. Однако использовать термин «зернограничная фаза», как нам кажется, в данном случае не представляется возможным вследствие некоторых важных особенностей данного образования, обусловленных тем, что исследуемые границы, в отличие от обычных границ зерна, разделяют разные фазы.

Внимательное рассмотрение тонкого строения обнаруженных прослоек (см. рис. 3) показывает, что по их толщине хорошо различимы по крайней мере 2 зоны, отличающиеся как друг от друга, так и от основных фаз сплава по электронно-оптической плотности и фрагментированности субмикроструктуры.

Применение методов просвечивающей микроскопии высокого разрешения позволило устано-



**Рис. 5.** Атомное строение граничной фазы в твердых сплавах системы  $Cr_3C_2$ -Ті (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

*I*, *2* – зоны граничной фазы с кристаллическим строением и преобладанием в составе Ті и Сг соответственно *3* – зона с аморфным строением





**Рис. 6.** Электронограмма зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—Ti (фольга, ПЭМ, Tecnai G2 20F)

вить, что между описанными зонами, в свою очередь, располагается тонкая (толщиной  $\sim$ 5÷7 нм) прослойка, которая имеет атомное строение, близкое к аморфному (рис. 5).

В пользу изложенных представлений о строении границ раздела между карбидной и металлической фазами в материалах, полученных взрывом, говорит общий вид электронной дифрактограммы, снятой с участка фольги, соответствующего такой границе в твердом сплаве системы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—Ti (рис. 6).

Дифракционная картина в этом случае содержит:

 — мощные кристаллические рефлексы, связанные, по-видимому, с крупными кристаллитами карбидной фазы;

 дебаевские кольца, состоящие из ряда слабых рефлексов и свидетельствующие о поликристаллическом состоянии металлической матрицы и, возможно, зон граничной фазы, имеющих кристаллическое строение;

 диффузное кольцо, характерное для аморфного состояния вещества в средней части прослоек граничной фазы.

#### Выводы

1. Межфазные границы в композитах, полученных взрывным компактированием порошков на режимах, позволяющих добиться прочной связи между компонентами материалов при отсутствии химического взаимодействия между ними, имеют конечную толщину порядка 100 нм, на протяжении которой состав сплава плавно изменяется от состава одного из его компонентов до состава второго.

2. Кристаллическое строение межфазных границ является сложным: вдоль границ обнаруживаются 2 достаточно толстые кристаллические прослойки, суммарная толщина которых практически равна общей ширине границы; между ними располагается тонкая (до 5—7 нм) прослойка, имеющая аморфное строение.

3. Учитывая неоднородность химического состава и кристаллического строения, обнаруживаемую на границах раздела между компонентами композиционных материалов, говорить о «граничной фазе» вдоль межфазных границ (в отличие от границ зерен в однофазных сплавоах) методически неверно. В данном случае должна рассматриваться устойчивая совокупность нескольких граничных фаз, состав и строение которых зависят, по-видимому, и от химического состава, и от кристаллографической ориентировки зерен каждой из фаз, располагающихся по обе стороны от межфазной границы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-29-00158.

#### Литература

- Pruemmer R.A., Bhat T.B., Kumar K.S., Hokamoto K. Explosive Compaction of Powders and Composites. Enfield, NH: Sci. Publ., 2006.
- 2. *Лысак В.И., Кузьмин С.В.* Сварка взрывом М.: Машиностроение, 2005.
- Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Закономерности формирования твердых сплавов из смесей порошков карбида хрома с титаном с использованием энергии взрыва // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. № 1. С. 32—37.
- Крохалев А.В., Харламов В.О., Авдеюк О.А. и др. Компьютерное термодинамическое моделирование фазового состава твердых сплавов на основе карбида хрома // Изв. ВолгГТУ. 2013. Т. 16, № 8 (111). С. 24—26.
- Поверхности раздела в металлических композитах / Под ред. А. Меткалфа. Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
- 6. *Гусев А.И*. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.



- Шабашов В.А., Овчинников В.В., Мулюков Р.Р. и др. Об обнаружении «зернограничной фазы» в субмикрокристаллическом железе мессбауэровским методом // Физика металлов и металловедение. 1998. Т. 85, № 3. С. 100—112.
- Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H. EXAFS studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure // Phys. Lett. A. 1989. Vol. 135, № 8-9. P. 461-466.
- 9. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Рос. хим. журнал (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 81—89.
- Murty B.S., Datta M.K., Pabi S.K. Structure and thermal stability of nanocrystalline materials // Sadhana. 2003. Vol. 28. Pt. 1-2. February/April. P. 23-45.
- Keblinski P., Phillpot S. R., Wolf D., Gleiter H. On the thermodynamic stability of amorphous intergranular films in covalent materials // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. P. 717–732.

- Veprek S., Reiprich S.A. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. 1995. Vol. 268. P. 64-71.
- Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Похолков Ю.П. Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротронного излучения // ДАН. 2001. Т. 377. № 6. С. 797—799.
- Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. Synthesis and Characterization of Ti-Si-C-N Films // Metall. Mater. Trans. 1999. Vol. 30A, № 9. P. 2439-2447.
- Song J., Kostka A., Veehmayer M., Raabe D. Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528(6). P. 2641–2647.
- 16. Ушанова Э.А., Нестерова Е.В., Петров С.Н. и др. Разработка технологии подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований нанокристаллических зон сцепления в разнородных соединениях на основе методов ионной полировки // Вопросы материаловедения. 2011. № 1(65). С. 110—117.



**УДК** 621.762.091.3-977:669.27.018.25 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-44-48

## Твердые сплавы WC—Co, легированные карбидом тантала Обзор

#### © 2015 г. В.С. Панов, А.А. Зайцев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 02.09.14 г., доработана 17.11.14 г., подписана в печать 25.11.14 г.

Панов В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС. (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: zeinalova@rambler.ru

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, ст. преподаватель той же кафедры. Тел.: (495) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Представлен обзор работ отечественных и зарубежных авторов, посвященных влиянию добавок карбида тантала на свойства твердых сплавов группы ВК. Проанализированы структура, свойства, области применения, преимущества и недостатки твердых сплавов, легированных TaC, и рассмотрены основные технологии их получения. Показано положительное влияние добавок 1–3 % TaC на свойства сплавов WC–Co, позволяющих повысить эксплуатационные характеристики режущего, штампового и бурового инструмента. Отмечено, что и в настоящее время интерес к изучению влияния карбида тантала на свойства, структуру и природу этого влияния не снижается, а его механизмы до конца не ясны.

Ключевые слова: карбид тантала, твердый сплав, структура, свойства, области применения, температура, износостой-кость, легирование, добавки.

The review of publications of domestic and foreign authors devoted to the influence of additives of tantalum carbide on the properties of hard alloys of the VK group is presented. The structure, properties, application regions, and advantages and disadvantages of TaC-alloyed hard alloys are analyzed and main technologies of their fabrication are considered. The positive influence of additives of 1-3 % TaC coatings on the properties of WC–Co alloys, which allows one to elevate the operational characteristics of the cutting, stamping, and drilling tool, is shown. It is noted that the interest to the investigation into the influence of tantalum carbide on the properties, structure, and nature of this phenomenon does not weaken to date, while its mechanisms are not known completely.

Keywords: tantalum carbide, hard alloy, structure, properties, application regions, temperature, wear resistance, alloying, additives.

#### Введение

В настоящее время большинство твердых сплавов в своем составе имеют небольшое количество карбида тантала, несмотря на его дороговизну. Сведения о наиболее крупных зарубежных производителях спеченных твердых сплавов, содержащих ТаС, а также составы, структура, свойства и условия их применения в процессе механической обработки по стандарту ISO приведены в работах [1, 2]. Поскольку тантал используются в важнейших отраслях промышленности, то целесообразность его применения в производстве твердых сплавов требует исчерпывающих экспериментальных доказательств, в первую очередь для системы WC—Со.

Несмотря на широкое применение изделий из твердых сплавов WC—Co, содержащих карбид тантала, мнения разных исследователей по влиянию его небольших (1—5 %) добавок на свойства

этих материалов не однозначны, а их точки зрения на механизм такого влияния значительно различаются. Анализ отечественной и зарубежной литературы по данному вопросу свидетельствует о неутихающем интересе фундаментальной и прикладной науки к этой теме. Вопрос о преимуществе сплавов WC—Со с карбидом тантала, появившихся за рубежом в 1930—1940-е годы, а в нашей стране в конце 1950-х годов, по сравнению со сплавами без добавки до сих пор остается дискуссионным и до конца не изученным.

В действующих стандартах зарубежных стран большинство сплавов WC—Со содержат небольшие количества TaC, хотя вопрос о механизме его влияния на структуру и свойства данного материала продолжает обсуждаться и до настоящего времени.

Целью обзора является анализ имеющихся литературных данных отечественных и зарубежных

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

авторов по вопросу роли добавок (1—5 %) карбида тантала в сплавах WC—Co, влияющих на эксплуатационные свойства изделий.

#### Состав, структура и области применения Та-содержащих твердых сплавов

Сведения о свойствах танталсодержащих твердых сплавов приведены во многих работах, но они достаточно противоречивы. В статье [3] отмечается повышение твердости сплава при введении карбида тантала только для относительно низких температур испытания, что, вероятно, связано с изменением свойств цементирующей фазы. Авторы подчеркивают, что приведенные в литературе данные о роли добавок TaC носят сугубо качественный характер, а результаты исследований, объясняющие с металловедческой точки зрения положительное влияние на структуру и свойства сплавов и природу этого явления, отсутствуют.

В работе [4] исследованы физические, механические и режущие свойства сплава WC— $8\%^1$ Co с добавкой 3 % TaC при обработке стали и чугуна и показаны преимущества введения этого соединения. Влияние карбида тантала на твердость, прочность при изгибе и ударную вязкость сплавов WC—Co (4 и 15 % Co) изучено в [5]. Выявлено, что добавки 2—5 % карбида тантала мало влияют на свойства материала при комнатной температуре и повышают их в интервале 400—800 °C. Однако увеличение количества TaC более 5 % снижает все свойства, и чем больше содержание TaC, тем более существенно их падение.

По данным авторов [6, 7], введение 2—5 % ТаС в сплавы WC—Со практически не оказывает влияния на механические свойства при разных температурах испытания, а в работе [8] отмечается, что при комнатной температуре они практические не изменяются, но при 800 °C существенно возрастают. Наибольшую прочность имеют сплавы с 2—4 % ТаС.

Исследование степени влияния TaC и VC на свойства сплавов WC—Со проведено авторами [9]. Ими установлено снижение прочности при изгибе и рост твердости в зависимости от количества добавок, а также показано, что с увеличением содержания кобальта до 15 % отрицательное воздействие на прочность небольших добавок TaC уменьшается или вообще исчезает.

Роль карбида тантала в сплавах WC-Co и его влияние на структуру и свойства сплавов описаны в работах [10, 11]. Обоснование необходимости его введения в небольших количествах (1—4 %) в сплавы WC—Co впервые было предложено в [12].

Для обработки жаропрочных сплавов на никелевой основе и высоколегированных сталей аустенитного класса в работе [13] рекомендуются сплавы ВК8-Та и ВК12-Та, содержащие 3 % ТаС, которые по стойкости в 4-6 раз превосходят аналогичные материалы без тантала (BK8 и ВК12), применяющиеся на этих же операциях. Увеличение стойкости объясняется более высокими механическими свойствами при 400-600 °С, меньшим химическим взаимодействием резца с обрабатываемым материалом («лункообразование»), а также пониженными коэффициентом трения с заготовкой и температурой разупрочнения связки. Материалы этих же составов были испытаны на ряде машиностроительных заводов при обработке труднообрабатываемых жаропрочных сплавов [14] и показали повышенную в 1,5-2,5 раза стойкость по сравнению с аналогами без добавок ТаС. Эти результаты подтверждают данные статьи [4], а также некоторых зарубежных источников.

В работе [15] проведено сравнение уровня стойкости сплавов WC—Со (5—6 % Со), легированных TaC, с материалами иностранных марок тех же составов и назначения. Результаты испытаний показали, что отечественный сплав ВК6ОМ превосходит по стойкости австрийский H2 («Меtallverk Plansee») и немецкий TH05 («F. Krupp. Widia-Fabrik»), но уступает маркам H3 (Австрия) и TH03 (ФРГ), в которых содержание кобальта составляет 5 %, при одинаковой микроструктуре. Стойкость аналогичных сплавов без карбида тантала в 2 раза меньше при худших чистоте обработки поверхности и точности размеров.

Авторы [16] отмечают, что, несмотря на широкое применение за рубежом твердых сплавов с карбидом тантала, данные о его влиянии на свойства весьма противоречивы, особенно для состава WC—Со. На основании проведенных исследований они установили, что предел прочности

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее имеются в виду мас.%.

при изгибе для сплава ВК6 при содержании более 2,5 % ТаС падает, твердость вообще не зависит от его количества, а способ введения этой добавки мало влияет на свойства материала.

В монографии [17] приведены зависимости физических, механических и химических свойств сплавов WC—Со с разным содержанием кобальта и карбида тантала при различных температурах. Автором отмечается положительное влияние небольших (2—3 %) количеств TaC на данные характеристики.

Для чистовой обработки деталей подшипников точением вместо шлифования закаленной шарикоподшипниковой стали ШХ15СГ в работе [18] рекомендованы сплавы WC—Со (6 и 15 % Со) с добавками 2 % ТаС, которые благодаря своим свойствам оказались очень перспективными при рациональных режимах резания.

При чистовой токарной обработке втулок из сплава ВМ-1Д и титанового сплава ВТ14 авторы [19] на основании своих исследований предлагают сплав ВК6 (6 % Со), содержащий также 2 % карбида тантала. Стойкость резцов по сравнению с применявшимся сплавом ВК8 без ТаС увеличилась в 3—5 раз.

Авторы статьи [20] для горячей безоблойной штамповки выдавливанием поковок крестовин кардана испытали на заводе «Ростсельмаш» сплав WC—25%Со с карбидом тантала. Применявшиеся матрицы из стали 3Х2В8 имели стойкость на 5—7 тыс. поковок, а из сплава BK25—Та — на 20 тыс. поковок (без TaC — 15 тыс.). Таким образом, применение твердосплавного инструмента является одним из перспективных способов повышения производительности горячей штамповки, хотя выбор марок твердого сплава требует дополнительных исследований.

В [21] приводятся результаты работ по повышению свойств сплава ВК6 В, применяющегося для вращательного бурения горных пород, за счет легирования карбидом тантала, основываясь на данных [12]. При содержании 2—4 % ТаС износостойкость оказалась в 2 раза выше по сравнению с аналогичным сплавом без добавки, а интенсивность износа уменьшилась более чем в 2 раза. Сплавы показали повышенные твердость, прочность при изгибе, пластичность и износостойкость, хотя механизм этого явления не вполне ясен. По мнению авторов [21], предположительно это связано с ростом сопротивления разупрочнению в результате дисперсного упрочнения связующей фазы, хотя это вряд ли возможно из-за малой растворимости карбида тантала в кобальте. Увеличение пластичности сплавов, содержащих ТаС, вероятно, является специфической особенностью танталовой фазы как таковой.

Вопрос влияния карбида тантала (2—6 %) на свойства особокрупнозернистых сплавов WC— Со, применяющихся при обработке металлов давлением, достаточно подробно рассмотрен в [22]. Автор подтвердил имеющиеся в отечественной и зарубежной литературе данные о целесообразности такого легирования.

В работе [23] приведены свойства и условия работы твердых сплавов WC—Со (6 и 10 % Со) с добавкой ТаС: твердость  $HV = 17,5 \div 20,0$  ГПа,  $\sigma_{\rm изг} =$ = 1700÷1850 H/мм<sup>2</sup>,  $K_{Ic} = 12 \div 14$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Сверла из сплавов BK6 «СМ» и BK10 «СМ» при бесстружковой обработке металлов работают в 2 раза дольше, чем из аналогов, не содержащих ТаС.

О влиянии карбида тантала и применении его в твердых сплавах WC—Со различными зарубежными фирмами сообщается в работе [24].

Для оснащения резцов дорожно-фрезерных машин при ремонте асфальтовых покрытий в монографии [25] рекомендуются сплавы WC-Co (7-12 % Co) с добавкой 1—2 % TaC, а для тяжелых vcловий работы бурового инструмента — сплав марки БС-071 состава 87% WC-12% Со-1% ТаС [25]. Там же приводятся свойства и результаты обработки труднообрабатываемых деталей инструментом из сплавов WC-Со (10 и 15 % Со), содержащих 2 % ТаС. Показано, что интенсивность износа зависит от циклической прочности и размера зерна WC-фазы, на которые влияет карбид тантала. При черновом и получерновом точении жаропрочных сталей, а также Ті- и Ni-сплавов стойкость марок BK10 «ОМ» и BK15 «ОМ» в 2-10 раз выше аналогов.

Свойства различных марок твердых сплавов, в том числе и содержащих карбид тантала, и инструмент из них для процессов резания, бесстружковой обработки (штамповки) и др. подробно описаны в [26]. Там же приведены результаты влияния этой добавки на прочность при изгибе, прочность при сжатии и твердость сплавов WC—Со (6—20 % Со) с содержанием 2—10 % ТаС. Отмечается, что благодаря сочетанию высоких показателей износостойкости, прочности и вязкости сплавы с небольшим содержанием карбида тантала находят применение в условиях высокого абразивного износа.

В работе [27] описаны технология и свойства ультрадисперсных твердых сплавов WC—6%Со и WC—10%Со, содержащих карбид тантала: *HRA* (*HV*) = 93,5 (20,05 ГПа) и 93,0 (17,0 ГПа);  $\sigma_{\rm изг} = 1670$  и 1870 МПа;  $K_{Ic} = 11,0$  и 16,0 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно. Авторами [28] приводятся зависимости твердости и прочности при изгибе тех же сплавов от введения 0,5—2,0 % ТаС и сделаны выводы, что с ростом количества добавки твердость растет, а прочность при изгибе практически не меняется.

Для сверления абразивных материалов и закаленных сталей, а также чистовой токарной обработки хромомарганцовистых сталей высокой твердости рекомендуются сплавы WC—Со (6 и 8 % Со), легированные TaC. Сверла, развертки, метчики, дисковые фрезы из сплавов BK6 «HCT» и BK8 «HCT» по стойкости на 20—30 % превосходят инструмент без добавок карбида тантала [29]. Также у них твердость выше, прочность при изгибе при комнатной температуре практически такая же, а при 400—800 °С лучше, «лункообразование» существенно ниже.

В ОАО «Волгобурмаш» для производства зубков перфораторного бурения применяют сплавы WC–Co (10 и 13 % Co) с добавкой карбида тантала [30], что позволило снизить выход из строя долот по причине сколов, повысить характеристики пластичности и трещиностойкости материала при некотором снижении твердости.

В работе [31] рассмотрено влияние добавок TaC на пластическую деформацию WC—Co. Установлено, что введение 1 % TaC в сплав BK10 позволяет на 10—20 % увеличить высокотемпературную (900 и 1000 °C) прочность при трехточечном изгибе, а пластичность при этом уменьшается почти вдвое. Улучшение прочностных свойств авторы связывают с положительным влиянием образующегося карбидного скелета (Ta,W)C.

Влияние 0—1 % ТаС на свойства сплава ВК10, изготовленного жидкофазным спеканием, изучено в [32]. Исходные микрометровые порошки

WC, TaC, Со подвергались высокоэнергетическому размолу, в результате чего получены смеси нанометрового диапазона. А введение в состав сплава ВК10 оптимального содержания TaC (0,6 %) позволило уменьшить размер зерна карбидной фазы с 0,9 до 0,5 мкм, увеличить твердость *HV* с 15,5 до 16,14 ГПа и ударную вязкость с 11, 8 до 13,7 МПа·м<sup>0,5</sup>. Авторы [32] объясняют такой положительный эффект исключительно ингибированием роста карбидного зерна.

Таким образом, рассмотренные литературные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на высокую стоимость карбида тантала, введение небольших его количеств в сплавы WC—Со целесообразно. Однако объяснение положительного влияния TaC требует проведения дополнительных исследований.

#### Заключение

Твердые сплавы WC—Со, легированные карбидом тантала (от 1 до 5 %), благодаря своим свойствам находят все большее применение при обработке труднообрабатываемых материалов. Приведенный анализ публикаций показывает, что, несмотря на это, вопрос о механизме влияния карбида тантала до конца не изучен и до настоящего времени остается дискуссионным.

#### Литература

- 1. Бондаренко В.П., Лисовский А.Ф., Прокопив Н.М. // Інструментальный світ. 2007. № 1 (33). С. 13.
- 2. *Kenneth J.A.* World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials. Intern. Carbide Data, 1992.
- 3. *Третьяков В.И., Карабасова И.Н., Платов А.Б.* // Твердые сплавы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургиздат, 1960. № 2. С. 79.
- 4. *Панов В.С., Функе В.Ф., Лидер В.Я.* // Вестник машиностроения. 1962. № 3. С.5.
- 5. *Панов В.С., Функе В.Ф.* // Порошковая металлургия. 1964. № 4. С. 41.
- Лосева С.С., Эйхманс Э.Ф. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1963. № 5. С. 86.
- Куличевская Э.М., Самойлов В.С. Применение новых марок твердых сплавов. // М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1964.

- 8. *Панов В.С., Меерсон Г.А., Функе В.Ф.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 2. С 213.
- 9. Лосева С.С., Эйхманс Э.Ф. Разработка технологии получения особомелкозернистых вольфрамокобальтовых сплавов: Отчет № 24-64. М.: ВНИИТС, 1965. С. 201.
- 10. Панов В.С. // Цветная металлургия. 1969. № 14. С.27.
- 11. Dijjek V. // Neue Hütte. 1959. Bd. 4, №7. S. 425.
- Панов В.С. Исследование структуры и свойств сплавов карбид вольфрама — карбид тантала – кобальт: Автореф. дис. ... канд. техн. наук М: МИСиС, 1965.
- 13. *Меерсон Г.А., Панов В.С.* Улучшенные марки твердых сплавов. М.: ГОСИНТИ, 1969. № 5.
- 14. *Смирнов Ф.Ф., Гуревич Л.Ф.* // Твердые сплавы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1967. № 7. С. 7.
- 15. *Лосева С.С., Эйхманс Э.Ф.* // Твердые сплавы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1969. № 9. С. 70.
- 16. *Чебураева Р.Ф., Чапорова И.Н.* // Твердые сплавы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1970. № 10. С. 79.
- 17. *Креймер Г.С.* Прочность твердых сплавов. М.: Металлургия, 1971.
- Синопальников В.А., Мальцев О.С., Власов А.И. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1976. № 16. С. 24.
- Мальцев О.С., Коган Л.М., Воробьева Е.П. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1976. № 16. С. 29.
- 20. Лившиц Г.А., Акаро И.Л., Рыжеванов В.С. и др. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1976. № 16. С. 52.

- Махов А.Г., Туманов В.И., Креймер Г.С. и др. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. тр. ВНИИТС. М.: Металлургия, 1976. № 16. С. 178.
- Фальковский В.А. Теоретические основы разработки и исследование твердых сплавов для бесстружковой обработки металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 1997.
- 23. *Кабицкой И.В., Аникеев А.И., Клячко Л.И.* // Цветные металлы. 1998. № 8. С. 58.
- Shubert W.D. // Proc. of the 5-th Inter. Conf. on Tungsten, Hard Metals and Refractory Alloys (Annapolis, Maryland, USA, 2000, Sept. 25–27) / Ed. M.S. Greenfield, J.J. Oakes. Maryland, 2000. P.13.
- 25. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004.
- 26. *Фальковский В.А., Клячко Л.И*. Твердые сплавы. М.: Изд-во «Руда и металлы», 2005.
- 27. Klyachko L.I. // 15 Plansee Seminar. Austria. 2006. P. 203.
- Fang Z., Wang X., Ryu T. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 288.
- 29. *Панов В.С., Шуменко В.Н.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов. М.: ИД МИСиС, 2013.
- Захаров Д.А, Амосов А.П., Сальников А.В. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 1. С. 29.
- Ostberg G., Buss K., Christensen M. et al. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2006. № 24. P. 145.
- Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. № 27. P. 801.

**УДК** 621.791.927.55 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-49-55

# Расчет равновесного состояния и термодинамических характеристик плазмообразующих газов и системы плазма—«частица»

#### © 2015 г. С.А. Ильиных, Б.Р. Гельчинский, В.А. Крашанинин, Н.И. Ильиных

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский технический институт связи и информатики (филиал) Сибирского государственного университета телекоммуникаций и информатики (УрТИСИ «СибГУТИ»), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.02.14 г., доработана 14.07.14 г., подписана в печать 30.07.14 г.

Ильиных С.А. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-96. E-mail: sergil1957@mail.ru. Гельчинский Б.Р. — докт. физ.-мат. наук, заведующий той же лабораторией. E-mail: brg47@list.ru. Крашанинин В.А. — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: krash\_55@mail.ru. Ильиных Н.И. — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры высшей математики и физики УрТИСИ «СибГУТИ» (620109, г. Екатеринбург, ул. Репина, 15). Тел.: (343) 359-91-02. E-mail: ninail@bk.ru.

С использованием методики термодинамического моделирования проведено исследование состава и термодинамических характеристик плазмообразующих газов (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, смесей Ar + N<sub>2</sub> и Ar + H<sub>2</sub>) в зависимости от температуры. Проведено моделирование равновесного состава и термодинамических свойств системы плазма–«частица». В качестве последней рассматривались чистые металлы, оксиды, технологические порошки и порошковые смеси. Изучено влияние порошковых материалов TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на изменение теплосодержания плазмы. Показано, что компьютерное моделирование влияния термодинамических параметров гетерогенной плазменной струи дает возможность оптимизировать режимы плазменного напыления и формирования плазменных покрытий. Предложенный подход существенно сокращает время, необходимое для разработки технологий получения покрытий с заданными функциональными свойствами – защитными, противоизносными и др.

Ключевые слова: моделирование, напыление, плазма, газ, структура, покрытие, газотермическое напыление, термодинамические свойства.

The composition and thermodynamic characteristics of plasma-forming gases (Ar,  $N_2$ ,  $H_2$ , and mixtures Ar +  $N_2$  and Ar +  $H_2$ ) depending on temperature are investigated using the thermodynamic simulation procedure. The equilibrium composition and thermodynamic properties of the plasma–«particle» system are modeled. Pure metals, oxides, manufacturing powders, and powder mixtures are considered as the particle. The influence of powder materials TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the variation in the heat content of plasma is investigated.

Keywords: simulation, deposition, plasma, gas, structure, coating, gas-thermal deposition, thermodynamic properties.

#### Введение

Одной из важнейших задач современной техники является повышение надежности и долговечности приборов и оборудования путем нанесения на изделия многофункциональных защитных покрытий. В этих целях широко применяются технологии газотермического (газопламенного, плазменного, детонационного, электродугового) напыления покрытий [1—11], что обусловлено их универсальностью, позволяющей наносить различные по составу покрытия (от пластмасс до тугоплавких соединений), и малым термическим воздействием на основу. Эти методы позволяют:  повысить надежность и долговечность деталей машин и механизмов за счет увеличения их стойкости к воздействию внешних факторов (износу, коррозии и т.д.);

 восстанавливать размеры изношенных деталей;

 — экономить дорогостоящие высоколегированные стали и цветные сплавы путем применения деталей из рядовых марок стали или чугуна с покрытиями.

Среди газотермических методов нанесения пленок наибольшее распространение получило



плазменное порошковое напыление, обеспечивающее широкий спектр свойств покрытий, высокую производительность и универсальность. Вместе с тем технологические свойства плазменных покрытий существенно зависят от параметров процесса, количество которых может быть более 50. Основными из них являются:

 технологические параметры напыления (ток, напряжение дуги, технологические характеристики плазмотрона, химический состав плазмообразующего газа и напыляемого материала, их массовый расход и т.д.);

 показатели гетерогенной плазменной струи, являющиеся функцией параметров напыления;

 технологические характеристики напыляемой поверхности (температура, шероховатость поверхности, скорость движения поверхности относительно плазменной струи и т.д.).

Исследование закономерностей взаимосвязи структуры и свойств покрытий с основными параметрами процесса (энтальпия, скорость, температура плазменной струи), характеризующими качество покрытий, представляет собой сложную и многофункциональную задачу. Одним из эффективных направлений ее решения является применение методов компьютерного моделирования, при которых возможно получение максимального объема информации об изучаемом процессе при минимуме дорогостоящих экспериментальных исследований.

Применение предварительного компьютерного моделирования теплофизических процессов, происходящих в рассматриваемых системах, позволяет оценить влияние технологических параметров на характеристики получаемых покрытий и соответствует мировым тенденциям [12—16].

Большинство физических, теплофизических и механических свойств веществ, участвующих в процессе плазменного напыления, в большей или меньшей степени зависят от температуры, которая варьируется в широком диапазоне: 2000—15000 К для плазмообразующего газа и 300—3000 К для обрабатываемых материалов. Соответственно, в значительной степени будут изменяться и свойства веществ, что будет оказывать существенное влияние на точность моделирования.

Целью настоящей работы являлись исследование состава и термодинамических характеристик

плазмообразующих газов (Ar,  $N_2$ ,  $H_2$ , смесей Ar + +  $N_2$ , Ar +  $H_2$ ) в зависимости от температуры, а также моделирование равновесного состава и термодинамических свойств систем плазма—«частица». Полученные результаты могут быть использованы при выборе и оптимизации технологических режимов нанесения покрытий (составы плазмообразующего газа, порошкового материала и др.).

#### Методика исследования

Исследование выполнено с использованием методов термодинамического моделирования [17, 18]. Модель термодинамического равновесия широко применяется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах, когда существенную роль играют химические или фазовые превращения. В химико-технологических процессах основной задачей моделирования является определение состава компонентов фаз. В энергетике, теплотехнике, плазмохимии требуется, кроме того, нахождение свойств системы, таких как энтальпия, удельная теплоемкость, коэффициенты переноса. Допущение о фазовом и химическом равновесиях для реальных процессов, несомненно, служит предельной оценкой состояний, но даже такая информация играет неоценимую роль при анализе малоизученных систем.

В качестве программного обеспечения использована система моделирования фазовых и химических равновесий TERRA, разработанная в МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва) [19, 20]. Расчет характеристик равновесного состояния и содержания компонентов в газовой и конденсированной фазах требует задания следующих исходных величин:

— значений двух термодинамических параметров, определяющих условия взаимодействия рассматриваемой системы с окружающей средой;

— массового содержания химических элементов в системе.

В качестве определяющих параметров обычно применяются одна «механическая» и одна «энергетическая» характеристики системы. Механическим показателем чаще всего выступает общее давление (P) или удельный объем (V), а энергетической характеристикой могут являться температура (T), энтальпия (I), внутренняя энергия (U) или энтропия (S). Использованный в программе алгоритм позволяет поводить расчет для любой комбинации указанных величин. Поскольку программа TERRA предназначена для моделирования предельно равновесных состояний сложных систем, выбранный метод расчета не позволяет находить «траекторию» перехода к равновесному состоянию. Поэтому в качестве исходных сведений, определяющих химический состав системы, достаточно задавать только массовое содержание химических элементов.

Достоверность и эффективность результатов термодинамического моделирования в значительной степени определяются наличием надежных данных о термохимических свойствах веществ и их взаимной согласованностью. При недостатке информации о термодинамических параметрах различных веществ — компонентов систем — в справочной литературе и периодических изданиях проводится поиск соответствующих экспериментальных и теоретических данных. Кроме того, для многих систем разработаны и успешно используются оригинальные методы расчета неизвестных термохимических свойств веществ [21].

#### Результаты моделирования и их обсуждение

#### Расчет равновесного состава и термодинамических характеристик плазмообразующих газов

Характеристики плазменной струи в значительной степени определяются выбором плазмообразующих веществ, в качестве которых для нанесения покрытий наиболее часто применяют аргон, азот, водород, гелий и их смеси. Использование последних позволяет варьировать параметры плазменной струи в более широком интервале значений, чем чистых газов. Так, для увеличения кинетической энергии потока газа и частиц порошка применяют смесь азота с 3—10 об.% водорода [8]. При этом азот должен быть свободным от примеси кислорода, чтобы не происходило окисления катода. Кроме того, необходимо учитывать химическую активность газов по отношению к напыляемому материалу и подложке. Например, цирконий и титан очень легко воспринимают азот и водород, образуя нитриды и гидриды, в результате чего покрытия становятся твердыми и хрупкими. Поэтому для указанных металлов в качестве плазмообразующих применяют инертные газы — аргон или гелий.

В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование равновесного состава и термодинамических характеристик плазмообразующих газов — чистых (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) и их смесей xAr +  $(1 - x)N_2$  и xAr +  $(1 - x)H_2$ , где x = 10÷ ÷90 об.%, при T = 300÷20000 К и  $P = 10^5$  Па. В качестве компонентов систем учитывались атомы и молекулы Ar, N<sub>2</sub>, N, N<sub>3</sub>, H, H<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub>, их ионы Ar<sup>+1</sup>, N<sup>+1</sup>, N<sub>2</sub><sup>+1</sup>, H<sup>+1</sup>, H<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub><sup>+1</sup>, H<sub>3</sub><sup>+1</sup>, O<sup>+1</sup>, O<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub><sup>-1</sup>, O<sub>2</sub><sup>+1</sup> и электронный газ, термодинамические функции которых имеются в базе данных программного комплекса TERRA.

На рис. 1 представлены температурные зависимости полной энтальпии плазмообразующих газов. Видно, что с ростом температуры энтальпия всех газов растет: наибольшие ее значения присущи водороду, а наименьшие — аргону. Это можно объяснить следующим образом. Поскольку при нагреве одноатомных газов вклад в энтальпию вносят только тепловое движение и ионизация, а для двух- и многоатомных газов дополнительная энергия вкладывается еще и в процесс диссоциации, то при одной и той же температуре плазма последних обладает большей энтальпией. Несмотря на то, что водород сравнительно недорог,



**Рис. 1.** Температурные зависимости полной энтальпии плазмообразующих газов



**Рис. 2.** Зависимость термодинамических характеристик аргон-водородной (*a*) и аргон-азотной (*б*) плазмы от температуры Состав плазмообразующего газа, об.%: 90Ar + 10H<sub>2</sub> (*a*) и 70Ar + 30N<sub>2</sub> (*б*)

в чистом виде для плазменного напыления он не применяется, так как при высоких значениях теплосодержания и теплопроводности он оказывает интенсивное разрушающее действие на электроды, как, собственно, и кислород, являющийся активной средой.

Достоинства аргона заключаются в том, что он легко ионизируется, дает стабильную плазменную струю при невысоком рабочем напряжении, однако его энтальпия намного ниже, чем у двухатомных газов. Поэтому для повышения теплосодержания и скорости потока целесообразно применять газовые смеси. Несмотря на то, что теплосодержание плазмообразующей смеси растет с увеличением доли двухатомного газа (азота или водорода), экспериментально было установлено [22], что при плазменном напылении для получения качественных покрытий с заданными свойствами оптимальными являются следующие составы, об.%<sup>1</sup>: 70Ar + 30N<sub>2</sub> и 90Ar + 10H<sub>2</sub>.

На рис. 2 представлены температурные зависимости термодинамических характеристик (*I*, *U*, *S*) аргон-водородной и аргон-азотной плазмы при исходных составах плазмообразующего газа 90Ar +  $+ 10H_2$  и  $70Ar + 30N_2$  соответственно. Наблюдается возрастание этих параметров во всем интервале температур, причем при *T* > 13000 К энтальпия, энтропия и внутренняя энергия системы резко увеличиваются, что связано, вероятно, с процессами ионизации и повышением доли ионов и электронов в системе.

Таким образом, компьютерный эксперимент позволяет провести исследование составов и характеристик плазмообразующих газов и подобрать оптимальные параметры для нанесения покрытий.

#### Расчет равновесного состава и термодинамических характеристик системы плазма—«частица»

Основным видом материала, используемого при плазменном напылении, являются порошки. В практике напыления применяют как однородные порошки различных материалов (металлов, сплавов, оксидов и т.д.), так и гетерогенные, сложной структуры — композиционные, а также их смеси [2, 4—8, 10, 23, 24]. При анализе процесса формирования покрытия необходимы сведения о размере, форме и химическом составе, а также о значениях тепловой и кинетической энергии частиц.

Математические модели плазменного напыления, как правило, разрабатываются при условии отсутствия химических реакций между газом и поверхностью частиц, а также в их объеме. Однако в реальных условиях покрытие по своему составу в большинстве случаев отличается от исходного напыляемого материала, в котором происходят основные изменения:

 — фазовые переходы при нагреве с последующей фиксацией высокотемпературных фаз при закалке;

 термическое разложение под воздействием высоких температур;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее составы исследуемых газовых смесей представлены в об.%.



Условные	Марка порошка	Содержание элементов, мас.%									
обозначения		Al	C	Fe	N <sub>2</sub>	Ni	В	Cr	Si	Ti	Cu
А	ПН85Ю15	15,0	0,07	0,2	0,08	84,65					
Б	ПГСР4		1,0	5,0		69,5	3,5	17,0	4,0		
В	ПГ-19М-01	10,5		4,0							85,5
	ПН55Т45		0,07	0,2	0,1	54,63				45	
	ПС2		1,0	5,0		69,5	3,5	17,0	4,0		

Химический состав некоторых порошковых материалов, применяемых при плазменном напылении покрытий



ПМ и ФП \_\_\_\_\_ № 2 = 2015

 процессы окисления и нитридообразования в результате взаимодействия частиц с компонентами окружающей среды (воздуха) [8].

Поскольку многие из превращений сопровождаются значительными тепловыми эффектами, то это существенно осложняет протекание процесса теплообмена и отражается на свойствах покрытия.

Моделирование проводилось в интервале  $T = 300 \div 20000$  К при общем давлении  $P = 10^5$  Па. В роли плазмообразующего газа использовалась смесь 70Ar + 30N<sub>2</sub>. В качестве порошковых материалов рассматривались чистые металлы (Ni, Ti, Al, Fe, Cu, Cr, Si, C), оксиды (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), а также промышленные порошки марок ПH85Ю15, ПГСР4, ПH55T45, ПГ-19М-01 и ПС2 (см. таблицу), а также их смеси. При подготовке исходных данных для моделирования учитывались технологические параметры установки: расход плазмообразующего газа — 1л/с, порошка — 0,5 г/с.

На рис. 3 представлены температурные зависимости полной энтальпии системы плазма-«частица», в которой в качестве «частицы» рассматривались чистые металлы, оксиды, технологические порошки и порошковые смеси. Как видно из его данных, в области высоких температур введение металлов и оксидов (кроме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) приводит к уменьшению значений *I* системы по сравнению с чистой плазмой. В диапазоне *T* = 5000÷15000 К энтальпия чистой плазмы ниже, чем системы плазма—«частица». Для технологических порошков и смесей наблюдается аналогичный ход зависимостей I(T). Введение в порошок ПН85Ю15 50 мас.% ПГ-19М-01 снижает полную энтальпию системы, а добавка такого же количества ПГСР4, наоборот, ее увеличивает. Этот результат закономерен, поскольку ПГСР4 является более легкоплавким, чем ПН85Ю15 и ПГ-19М-01.

Полученная информация позволяет рассчитать количество теплоты, которое расходуется на нагревание (плавление, испарение) 1 кг порошка с учетом химических реакций, протекающих между напыляемым материалом и плазмообразующим газом (если газ не инертный), которое равно разности между значениями полной энтальпии плазмообразующего газа и системы плазма—«частица». Кроме того, сокращается время, необходимое для подбора параметров напыления и оптимизации процесса получения покрытий из различных материалов.

#### Заключение

В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование состава и характеристик плазмообразующих газов (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и их смесей Ar + N<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>) в зависимости от температуры, а также равновесного состава и термодинамических свойств системы плазма—«частица». Изучено влияние порошковых материалов на изменение теплосодержания плазмы. Введение тугоплавких порошков (ПН85Ю15, оксиды металлов) в плазменную струю снижает энтальпию системы («захолаживание» плазмы), а добавка более легкоплавких порошков (ПГСР4 и ПГ-19М-01), наоборот, ее увеличивает.

Показано, что самым высокоэнтальпийным газом является водород, самой низкой энтальпией обладает аргон. Что же касается плазмообразующей смеси газов, то установлено, что ее теплосодержание растет с увеличением температуры и доли двухатомного газа (азота или водорода) в смеси. Введение порошковых материалов в плазму приводит к изменению полной энтальпии системы по сравнению с чистой плазмой.

Таким образом, компьютерный эксперимент, проведенный с использованием методики термодинамического моделирования, позволяет определять условия напыления того или иного материала. Варьируя расход порошка, исходный состав и расход плазмообразующего газа, можно подбирать режимы напыления тех или иных покрытий без проведения дорогостоящего эксперимента. Кроме того, предложенный подход существенно сокращает время, необходимое для разработки технологий получения покрытий с заданными свойствами.

#### Литература

- 1. *Хасуй А., Моригаки О.* Наплавка и напыление. М.: Машиностроение, 1985.
- 2. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
- Свойства низкотемпературной плазмы и методы ее диагностики: Сб. статей / Отв. ред. М.Ф. Жуков. Новосибирск: Наука, 1977.

- Кудинов В.В. // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. М.: Наука, 1973. С. 158.
- 5. *Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белащенко В.Е.* и др. Нанесение покрытий плазмой. М.: Наука, 1990.
- 6. *Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К.* Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987.
- Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардатовская Е.Н. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Киев: Наук. думка, 1987.
- 8. *Борисов Ю.С, Борисова А.Л*. Плазменные порошковые покрытия. Киев.: Техніка, 1986.
- 9. *Цветков Ю.В., Панфилов С.А.* Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980.
- 10. *Костиков В.И., Шестерин Ю.А.* Плазменные покрытия. М.: Металлургия, 1978.
- 11. *Пузряков А.Ф.* Теоретические основы технологии плазменного напыления. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
- Слынько Л.Е. Использование термодинамических расчетов в плазмохимии // Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1977. С. 164.
- 13. *Кундас С.П., Марковник Д.В., Иванов Д.Г.* и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 3. С. 41.
- Кузьменков А.Н., Кундас С.П., Гуревич В.А. и др. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук. 2000. № 1. С. 134.
- 15. *Крашанинин В.А., Ильиных С.А., Леонтьев Л.И.* и др. // Сб. тр. XII Рос. конф. «Строение и свойства ме-

таллических и шлаковых расплавов» (22—26 сентября 2008 г.). Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 116.

- 16. Ильиных С.А., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р. и др. // Тр. XIII Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (28 июня — 1 июля 2011 г.). Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2011. С. 223.
- 17. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1983.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
- 19. Синярев Г.Б, Трусов Б.Г., Слынько Л.Е. //Тр. МВТУ. 1973. № 159. С. 60.
- 20. *Трусов Б.Г.* // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2012. С. 240.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
- 22. Ильиных С.А. Влияние термодинамических параметров плазменной струи на формирование Ni—Alпокрытий с функциональными свойствами: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2001.
- 23. *Андриевский Р.А*. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991.
- 24. Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986.



**УДК** 544.65; 546.261 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-56-61

### Электроосаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов

#### © 2015 г. Х.Б. Кушхов, Ф.Ю. Кучмезова, М.Н. Адамокова, А.М. Асанов

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 18.05.14 г., доработана 09.07.14 г., подписана в печать 17.07.14 г.

Кушхов Х.Б. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой неорганической и физической химии КБГУ. (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com. Кучмезова Ф.Ю. – аспирантка той же кафедры. E-mail: fatima.kuchmezova.86@mail.ru. Адамокова М.Н. – ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: adamokovam1@yahoo.com. Асанов А.М. – мл. науч. сотр. той же кафедры. E-mail: a-lim\_asan@mail.ru.

Исследовано электрохимическое осаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Состав полученных покрытий исследован методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Размеры кристаллов и толщина покрытий определены с использованием растровой электронной микроскопии. Установлены оптимальные параметры осаждения покрытий W<sub>2</sub>C·Mo<sub>2</sub>C: состав расплава Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – (1,0÷4,0 мол.%) Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – (1,0÷4,0 мол.%) Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – (1,0÷5,0 мол.%) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, катодная плотность тока 750–1500 A/м<sup>2</sup>, температура процесса 1123– 1173 К, продолжительность электролиза 4 ч.

Ключевые слова: двойные карбиды вольфрама и молибдена, ионные расплавы, электроосаждение.

The electrochemical deposition of coatings of double tungsten and molybdenum carbides from tungstate-molybdate-carbonate melts is investigated. The composition of fabricated coatings is investigated by X-ray fluorescent and X-ray phase analyses; crystal sizes and coating thicknesses are determined using scanning electron microscopy. Optimal deposition parameters of coatings  $W_2C-Mo_2C$  are established: the melt composition is  $Na_2WO_4-(1,0+4,0 \text{ mol.}\%)$  Li $W_2O_4-(1,0+4,0 \text{ mol.}\%)$  Li $_2MOO_4-(1,0+5,0 \text{ mol.}\%)$  Li $_2CO_3$ , the cathode current density is 750–1500 A/m<sup>2</sup>, the process temperature is 1123–1173 K, and the electrolysis duration is 4 h.

Keywords: double tungsten and molybdenum carbides, ionic melts, electrodeposition.

#### Введение

Непосредственное применение тугоплавких металлов и их карбидов для изготовления различных деталей машин и механизмов часто ограничивается технологическими трудностями, значительной хрупкостью и высокой стоимостью этих материалов. Поэтому целесообразнее использовать их полезные свойства, применяя в качестве покрытий на прочных и пластичных основах. Создание таких покрытий позволяет упростить технологию, сократить расходы дорогостоящих и редких металлов без существенного изменения работоспособности деталей машин и механизмов, значительно повысить жаропрочность и коррозионную стойкость, а также увеличить срок службы и надежность работы.

В настоящее время для нанесения покрытий

тугоплавких металлов и их карбидов помимо методов металлотермического восстановления и газофазной технологии применяют диффузионное насыщение и различные способы напыления (газоплазменное, плазменное и детонационное). Все они принципиально отличаются один от другого физико-химическими процессами формирования пленок, что обеспечивает получение покрытий с различными свойствами и областями применения [1—3].

Одним из перспективных, но малоизученных способов осаждения покрытий металлоподобных тугоплавких соединений является электрохимический синтез, который позволяет получать чистые продукты из значительно загрязненных исходных и доступных веществ. Метод может быть использован для нанесения равномерных беспористых защитных покрытий на различные материалы и изделия сложной конфигурации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Первые работы в этом направлении были выполнены еще в 1987 г. [4—6]. Авторами запатентован расплав для электрохимического осаждения покрытий карбида вольфрама и карбида молибдена из оксидных и галогенидно-оксидных расплавов.

В работе [7] электроосаждение покрытий карбидов тугоплавких металлов осуществлялось из фторидных расплавов (КF—LiF, NaF—KF, NaF—LiF и LiF—NaF—KF), содержащих карбонат калия и вольфрамат натрия. Электролиз проводился в атмосфере инертного газа (Ar, N<sub>2</sub> и т.п.). Возможность совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода показали авторы [8]. На основе этих процессов ими был реализован электрохимический синтез нанопорошков двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов.

Из литературных данных нам не известны работы по электроосаждению покрытий  $Mo_2C \cdot W_2C$ . Поэтому целью настоящего исследования был поиск условий электроосаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические подложки из ионных расплавов в виде сплошного осадка (покрытий).

#### Методика проведения экспериментов

Исходя из возможности совместного электроосаждения молибдена, вольфрама и углерода для получения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама был выбран вольфраматно-молибдатно-карбонатный расплав. Для приготовления рабочего электролита использовались соли Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (марки Ч), Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Ч), Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (ХЧ), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ХЧ), которые предварительно осушались в вакуумном сушильном шкафу SPT-200 в течение 8-10 ч. Все операции взвешивания проводились на аналитических весах ВЛР-200.

В работе использовалась печь сопротивления шахтного типа, в которой автоматическое регулирование температуры осуществлялось с точностью ±1°С. Электролизер представлял собой реторту из нержавеющей стали, в которую помещался расплав в графитовом тигле марки МПГ-7. Последний применялся в качестве анода и одновременно служил контейнером для рабочего электролита. В качестве катода использовались никелевые пластинки, токоподводом к ним служила никелевая проволока. Перед электролизом подложки подвергались полировке в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [9].

Идентификацию и характеризацию полученных образцов покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена проводили с помощью комплекса современных методов исследований:

— элементный анализ (рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС-GV, Россия);

— рентгенофазовый анализ (порошковый дифрактометр D2 PHASER, Германия);

— металлографическое исследование (установка для приготовления металлографических шлифов ШЛИФ 2 М/V);

 – сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3 LMH (Чехия) с EDX-микрозондом для химического анализа (Великобритания)).

#### Результаты и их обсуждение

Процесс нанесения покрытий из двойных карбидов молибдена и вольфрама включал в себя соосаждение Мо, W и C при одновременном восстановлении молибдат-, вольфрамат-, карбонат-ионов в расплаве  $Na_2WO_4$ —Li $_2WO_4$ —Li $_2MOO_4$ —Li $_2CO_3$ и взаимодействии элементов с формированием  $Mo_2C \cdot W_2C$  с последующей электрокристаллизацией в виде сплошного осадка.

Было проведено исследование влияния концентраций молибдата, вольфрамата и карбоната лития, температуры и продолжительности электролиза, катодной плотности тока на состав и структуру катодных осадков. Установлено, что покрытия  $Mo_2C \cdot W_2C$  образуются, если концентрация  $Li_2MoO_4$  в расплаве составляет 1,0÷ ÷4,0 мол.%,  $Li_2WO_4 - 1,0$ ÷4,0 мол.% и  $Li_2CO_3 - 1,0$ ÷5,0 мол.%. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получаются при температуре 1123—1173 К, а порошковые — при T < 1123 К.

Поиск оптимального значения плотности тока электролиза (в пределах  $j = 500 \div 2000 \text{ A/m}^2$ ) осу-

ществляли из электролита следующего состава, мол.%: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> —  $(1\div4)Li_2MoO_4$  —  $(1\div4)Li_2WO_4$  —  $(1\div5)Li_2CO_3$ . Выявлено, что при *j* > 2000 A/м<sup>2</sup> формируются порошковые осадки, а при *j* <500 A/м<sup>2</sup> скорость коррозии подложки превышает скорость

осаждения карбида, поэтому покрытие не обладает хорошей адгезией с подложкой. Сплошные, хорошо сцепленные покрытия двойных карбидов молибдена и вольфрама получались при плотности тока 750—1500А/м<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа покрытий Mo<sub>2</sub>C · W<sub>2</sub>C на никелевой подложке, полученных из расплава, мол.%: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-4Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-1Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-2Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $j = 750 \text{ A/m}^2$ , T = 1173 K



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

**Рис. 2.** Результаты рентгенофазового анализа покрытий Mo<sub>2</sub>C·W<sub>2</sub>C на никелевой подложке, полученных из расплава, мол.%: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-4Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-1Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-2Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $j = 750 \text{ A/m}^2$ , T = 1173 K *I* – стандартные линии W<sub>2</sub>C, *2* – Mo<sub>2</sub>C, *3* – Ni



Рис. 3. Снимки срезов образцов покрытий  $Mo_2C \cdot W_2C$ на никелевой подложке, полученных из расплава состава, мол.%:  $Na_2WO_4 - (1\div4)Li_2WO_4 - (1\div4)Li_2MoO_4 - (1\div5)Li_2CO_3$  $a - j = 1000 \text{ A/cm}^2 (\tau = 2 \text{ y}), \delta - 1500 \text{ A/cm}^2 (4 \text{ y}),$  $s - 1500 \text{ A/cm}^2 (3 \text{ y})$ 

Элементный анализ катодных осадков, образованных в ходе электролиза расплава, мол.%:  $Na_2WO_4 - 4Li_2WO_4 - 1Li_2MoO_4 - 2Li_2CO_3$  (рис. 1), свидетельствует о содержании в них молибдена и вольфрама.

Рентгенофазовый анализ этих же покрытий





**Рис. 4.** Микроснимки покрытий Мо<sub>2</sub>C · W<sub>2</sub>C *a* – увеличение 10170<sup>×</sup>, *б* – 4490<sup>×</sup>

показал наличие интенсивных линий фаз двойных карбидов вольфрама и молибдена (рис. 2).

Микрошлифы покрытий  $Mo_2C \cdot W_2C$  на никелевой подложке, приготовленные по методике [10], позволили оценить их толщину, которая в зависимости от плотности тока и продолжительности электролиза составила 3,2—6,6 мкм (рис. 3). А с помощью микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе были определены размеры кристаллов, которые находятся в пределах 1,5—4,9 мкм (рис. 4).

Проведенный локальный химический анализ





**Рис. 5.** Результаты локального элементного анализа покрытий  $Mo_2C \cdot W_2C$ , полученные на сканирующем электронном микроскопе Увеличение 4490<sup>×</sup>



**Рис. 6.** Карты распределения элементов, полученная на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3LMH с EDX-микрозондом для химического анализа Увеличение 4490<sup>×</sup>

исследуемых покрытий  $Mo_2C \cdot W_2C$  показал, что суммарное содержание в них молибдена составляет 58,7 мас.%, а вольфрама — 36,3 мас.% (рис. 5).

Также было рассмотрено распределение элементов (W, Mo, C) на поверхности покрытия  $Mo_2C \cdot W_2C$  с помощью сканирующей электронной микроскопии. На многослойном изображении EDS участка образца (рис. 6) видно, что молибден и углерод распределены равномерно, а вольфрам сконцентрирован на участках с изломами.

#### Заключение

Найдены оптимальные условия электрохимического осаждения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена: состав расплава Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - (1,0÷4,0 мол.%) Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - (1,0÷4,0 мол.%) Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> — (1,0÷5,0 мол.%) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, катодная плотность тока 750—1500 А/м<sup>2</sup>, температура процесса 1123—1173К, продолжительность электролиза 4 ч. По результатам рентгенофазового анализа полученных покрытий обнаружено наличие интенсивных линий фаз двойных карбидов вольфрама и молибдена. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа изучен элементный состав покрытий, который подтверждает содержание в них молибдена и вольфрама. Микроскопические исследования позволили оценить толщину покрытий (3,2-6,6 мкм) и размеры кристаллов (в пределах 1,5—4,9 мкм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 2011/54, код 2263.

#### Литература

- Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия // М.: Металлургия, 1973.
- 2. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1163—1175.

- 3. *Ремпель А.А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 474.
- Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Тищенко А.А. Электроосаждение карбида вольфрама и карбида молибдена из эвтектического расплава NaCl—LiF // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и электролитов. Ч. 2. Свердловск: УФ АН СССР, 1987. С. 21.
- А.с. 1319631 (СССР). Электролит для нанесения покрытий из карбида молибдена / Х.Б Кушхов., В.И. Шаповал, В.В. Малышев. Опубл. 22.02.1987.
- Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Малышев В.В. Электроосаждение покрытий карбида молибдена из галогенидно-оксидных расвплавов // Защита металлов. 1990. Т. 26, № 6. С. 1019.
- Pat. 4430170 (USA). Electrodeposition of Refractory Metal Carbides / K.H. Stern. Publ. 07.02.84.
- Кушхов Х.Б., Карданов А.Л., Адамокова М.Н., Квашин В.А Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах // Расплавы. 2010. № 6. С. 35.
- 9. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование // Л.: Машиностроение, 1987. С. 232.
- Колмаков А.И. Методика приготовления металлографических шлифов металлических объектов, поступающих на экспертизу: Метод. рекоменд. // М.: ЭКЦ МВД России, 1996. С. 30.

УДК 669 DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-62-65

# Характеристики электроискровых покрытий, полученных электродами из электродами из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали

#### © 2015 г. Е.В. Агеева, Р.А. Латыпов, Е.В. Агеев, А.Ю. Алтухов, В.Ю. Карпенко

Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ), г. Курск

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

Статья поступила в редакцию 09.06.2014 г., доработана 12.08.14 г., подписана в печать 26.11.14 г.

Агеева Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). Тел.: (4712) 32-68-79. E-mail: ageeva-ev@yandex.ru.

Латыпов Р.А. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии и оборудования металлургических процессов МАМИ (111127, г. Москва, ул. Лефортовский вал, 26). Тел.: (495) 267-58-10. Е-mail: latipov46@mail.ru.

Агеев Е.В. – докт. техн. наук, доцент, руководитель научно-образовательного центра «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» ЮЗГУ. E-mail: ageev\_ev@mail.ru.

Алтухов А.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры автомобилей, транспортных систем и процессов ЮЗГУ. Тел.: (4712) 50-48-15. E-mail: alt997@yandex.ru.

Карпенко В.Ю. – аспирант, преподаватель кафедры автомобилей, транспортных систем и процессов ЮЗГУ. E-mail: omegav@rambler.ru.

Исследованы электроискровые покрытия на образцах из стали 30ХГСА, полученные на установке UR-121. Электроды для электроискрового легирования изготовлены методом горячего прессования из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущей стали марки P6M5. С использованием современных методов исследования изучены микроструктура, толщина слоя покрытия и состояние его поверхности. Определены параметры шероховатости поверхностей изделий, а также микротвердость электроискрового покрытия и подложки из стали 30ХГСА. Установлено, что микротвердость покрытия больше, чем положки, в 2,1 раза, что может быть связано с неравномерным распределением частиц быстрорежущей стали в покрытии. Показано, что порошковые материалы, полученные методом электроэрозионного диспергирования из отходов быстрорежущих сталей, могут быть использованы в качестве электродов для получения различных функциональных покрытий электроискровым легированием.

Ключевые слова: отходы быстрорежущей стали, электроэрозионное диспергирование, порошок, электроискровое легирование, электроискровое покрытие, микроструктура, микротвердость.

Electric-discharge coatings on the samples made of steel 30XFCA fabricated using a UR-121 installation are investigated. Electrodes for electric-discharge machining are fabricated by hot compacting from the powders prepared by electroerosive dispersing of waste of high-speed steel P6M5. The microstructure, thickness of the coating layer, and its surface state are studied using modern investigation techniques. Roughness parameters of wares and microhardness of the electric-discharge coating and substrate made of steel 30KhGSA are determined. It is established that the coating microhardness is larger than that one of the substrate by a factor of 2,1, which can be associated with a nonuniform distribution of the particles of high-speed steel in the electric-discharge coating. It is shown that powder materials fabricated by electroerosion dispersing from high-speed steel wastes can be used as the electrode material to fabricate various functional coatings by electric-discharge alloying.

**Keywords:** high-speed steel wastes, EDM dispersing, powder, electric-spark alloying, electric-discharge coating, microstructure, microhardness.

#### Введение

Развитие современного машиностроения требует повышения качества, надежности и долговечности деталей, узлов и механизмов. Одним из эффективных путей решения этих задач является применение различных функциональных покрытий, полученных методом электроискрового легирования (ЭИЛ), к достоинствам которого относятся простота процесса, высокая адгезия покрытий, низкая энергоемкость и высокая экологичность. В качестве электродов при ЭИЛ применяют специ-



альные вольфрамсодержащие твердосплавные материалы, обеспечивающие получение покрытия с заданными физико-механическими свойствами.

В настоящее время дорогостоящий вольфрам в больших количествах используется в быстрорежущих сталях (БРС) [1-7]. Перспективным методом переработки отходов БРС до микро- и нанофракций является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) [8–17]. В настоящее время это один из наиболее перспективных способов получения порошков из практически любого токопроводящего материала. Он отличается относительно невысокими энергетическими затратами, безвредностью и экологической чистотой процесса, отсутствием механического износа оборудования, возможностью непосредственного измельчения кусков твердого сплава различной формы за одну операцию, достижением преимущественно сферической формы частиц размером от нескольких нанометров до сотен микрометров.

Для повышения эксплуатационных свойств и снижения стоимости электроискровых покрытий в качестве вольфрамсодержащего электродного материала предложено использовать порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов БРС. Целью данной работы являлось изучение их характеристик (толщины, шероховатости, микротвердости и фазового состава).

#### Методика исследований

При постановке экспериментов по получению порошка из отходов быстрорежущей стали методом электроэрозионного диспергирования использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [18] и сверла, не пригодные к дальнейшему использованию (с невозможностью к переточке и сломанные), из инструментальной быстрорежущей стали марки P6M5 (ГОСТ 19265-73).

Сверла загружали в реактор с дистиллированной водой. Процесс ЭЭД проводили при следующих электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 35 мкФ, напряжение 200—220 В, частота следования импульсов 30 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходило разрушение материала отходов с образованием дисперсных частиц порошка.

Электроды для электроискрового легирования изготавливали методом горячего прессования с пропусканием высокоамперного тока в вакууме при температуре 950 °С в течение 3 мин из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущей стали марки Р6М5. В основе процесса лежит модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и так называемого эффекта плазмы искрового разряда (spark plasma effect) достигаются очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и достичь равновесного состояния, что открывает возможности для создания новых материалов с суб- и наномикрометровым зерном.

Электроискровые покрытия, сформированные такими электродами на образцах из стали 30ХГСА, получали на установке UR-121 (производства «ПЭЛМ», г. Подольск).

Методом растровой электронной и оптической микроскопии было проведено исследование микроструктуры образцов. Предварительно их поверхность шлифовали и полировали. Шлифование производили металлографической бумагой с крупным (№ 60—70) и мелким (№ 220—240) зерном, периодически поворачивая образец на 90°. Частицы абразива смывали водой и образец подвергали полированию на круге суспензиями из оксидов металлов (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). После достижения зеркального блеска поверхность шлифа промывали водой, спиртом и просушивали фильтровальной бумагой. Травление осуществляли погружением на несколько секунд в раствор (реактив Ржешотарского: 5 %-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте), после чего поверхность снова промывали водой, спиртом и сушили.

При решении поставленных задач использовали современные методы испытаний и исследований, в том числе:

 металлографический анализ микроструктуры, толщины слоя покрытия и состояния его поверхности проводили с помощью оптического инвертированного микроскопа Olympus GX 51 (Нидерланды), оснащенного системой автоматизированного анализа изображений Simagis Photolab и электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D (США);

 параметры шероховатости поверхностей изделий определяли с использованием автоматизированного прецизионного контактного профилометра Surtronic 25 (Великобритания);

— микротвердость оценивали автоматизированным микротвердомером AFFRI DM-8 (Италия) при нагрузке на индентор 100 г и времени выдержки 15 с по 10 отпечаткам в соответствии с ГОСТ 9450-76;

— рентгеноструктурный (фазовый) анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL9900 Intellipower Workstation (Швейцария).



**Рис. 1.** Микроструктура образца ЭИЛ-покрытия *a* – поперечный шлиф (Quanta 200 3D), *б* – поверхность (Olympus GX 51)

#### Результаты и их обсуждение

Результаты металлографического анализа образцов ЭИЛ-покрытий, полученных из электроэрозионных порошков БРС, приведены на рис. 1, из данных которого видно, что они имеют толщину от 19,07 до 31,42 мкм. Шероховатость поверхности, измеренная на профилометре Surtronic 25, составила  $R_z = 13,2$  мкм,  $R_a = 2,14$  мкм (рис. 2).

Результаты определения микротвердости подложки из стали 30ХГСА и электроискрового по-



**Рис. 2.** Шероховатость поверхности образца ЭИЛ-покрытия (Surtronic 25)



**Рис. 3.** Дифрактограмма электроискровых покрытий, полученных электродами из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали



Номер отпечатка	Подложка (сталь 30ХГСА)	Покрытие (БРС)
1	1,88	2,22
2	1,98	2,86
3	2,02	4,61
4	2,11	12,14
5	2,19	9,29
6	2,13	9,46
7	2,15	15,06
8	2,20	4,39
9	2,17	6,50
10	2,11	5,12
Ср. значение	2,094	4,36

Значения измеренной микротвердости НV, ГПа

крытия с БРС приведены в таблице. Можно отметить, что среднее значение HV покрытия, полученного электродами из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали, больше микротвердости подложки в 2,1 раза. Разброс значений HV по поверхности связан с неравномерным распределением частиц БРС в электроискровом покрытии (см. рис. 1,  $\delta$ ).

Данные рентгеноструктурного (фазового) анализа образцов покрытий (рис. 3) свидетельствуют, что основными фазами являются  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , W, Fe и  $Fe_3C$ .

#### Заключение

В ходе проведенных исследований характеристик (толщина, шероховатость, микротвердость и фазовый состав) электроискровых покрытий, полученных электродным материалом из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали, показано, что их толщина в среднем составляет от 19,07 до 31,42 мкм, шероховатость  $R_a = 2,14$  мкм, микротвердость HV = 4,36 ГПа, а основными фазами являются Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, W, Fe и Fe<sub>3</sub>C.

Таким образом, определена рациональная область применения дешевых порошковых материалов, полученных методом электроэрозионного диспергирования из отходов быстрорежущих сталей, — использование их в качестве электродного материала для получения различных функциональных покрытий электроискровым легированием.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ по государственной поддержке молодых российских ученых — кандидатов наук (код проекта MK-3224.2015.8).

#### Литература

- Li Y., Zhang G., Yao J. et al. // Chin. J. Mater. Res. 2005. Vol. 19, № 6. P. 613-618.
- Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 180-181. P. 108–112.
- Wei S., Zhu J., Xu L. // Mater. Sci. Eng.: A. 2005. Vol. 404, № 1-2. P. 138–145.
- Use Li H.Y., Luo D.F., Lau K.H., Yeung C.F. // J. Mater. Proces. Technol. 2002. Vol. 122, № 2-3. C. 179–184.
- Zhou L., Liu F., Liu C. et al. // J. Univer. Sci. Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Material. 2005. Vol. 12, № 2. C. 166–171.
- Wießner M., Leisch M., Emminger H., Kulmburg A. // Mater. Characterization. 2008. Vol. 59, № 7. C. 937–943.
- Duan C., Wang M. // Scripta Mater. 2005. Vol. 52, № 10. C. 1001–1004.
- Kashchuk V.A. // Metal Sci. Heat Treatment. 1962. Vol. 4, № 11-12. C. 481–483.
- Pellizzari M., Cescato D., De Flora M.G. // Wear. 2009. Vol. 267, № 1-4. C. 467–475.
- Popandopulo A.N., Gerashchenko L.N., Bystrova Z.S., Anastasiadi G.P. // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1977. Vol. 15, № 12. C. 903–905.
- 11. *Агеев Е.В.* // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 2. С. 42—44.
- Агеев Е.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 2. С. 13—16.
- 13. *Агеев Е.В.* // Технология металлов. 2011. № 7. С. 30— 32.
- Ageeva E.V. // J. Nano- and Electronic Phys. 2013. Vol. 5, № 4. P. 04038-1–2.
- Ageev E.V. // J. Nano- and Electronic Phys. 2014. Vol. 3. P. 03001-1-4.
- Ageeva E.V. // J. Nano- and Electronic Phys. 2014. Vol. 3. P. 03011-1—3.
- Ageev E.V. // J. Nano- and Electronic Phys. 2014. Vol. 3. P. 03049-1–3.
- Пат. 2449859 (РФ). Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / E.B. Агеев. 2012.



**УДК** 532.2; 620.197 **DOI** 10.17073/1997-308X-2015-2-66-72

## Перспективы применения алмазоподобных покрытий для деталей узлов трения, работающих в коррозионно-абразивной среде

© 2015 г. В.Г. Гилев

Научный центр порошкового материаловедения (НЦ ПМ)

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 17.10.14 г., доработана и подписана в печать 06.11.14 г.

Гилев В.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НЦ ПМ (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6). E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru.

Обсуждаются проблемы применения алмазоподобных покрытий (АПП) на стальных деталях насосов для нефтедобывающей промышленности. Основной акцент сделан на обзор путей повышения адгезии покрытий, анализ причин разрушения алмазоподобных и других сверхтвердых покрытий в водо- и абразивосодержащей средах. Главная причина разрушения АПП на деталях в водосодержащей среде при абразивном изнашивании – это катастрофическое снижение адгезии при попадании воды на границу подложка-покрытие. Для получения относительно толстых защитных алмазоподобных покрытий необходим поиск путей повышения адгезии и снижения внутренних напряжений. Приведены данные о предельных нагрузках ( $L_c$ ) при испытаниях АПП царапанием в зависимости от технологии их получения, толщины покрытий, наличия промежуточных слоев, способов подготовки поверхности подложек. Показаны примеры достижения высоких значений  $L_c$  за счет применения специальных методов химико-термической обработки стальных подложек

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, адгезия, критическая нагрузка при царапании.

Problems of applying the diamond-like coatings (DLC) on steel parts of pumps for the petroleum industry are discussed. The main accent is made on the review of the ways for increasing the adhesion of coatings and analysis of the causes of destruction of diamond-like and other superhard coatings in water-containing and abrasive-containing media. The main cause of destruction of DLCs on the parts in water-containing media during the abrasive wear is the catastrophic adhesion lowering upon the water ingress on the substrate-coating interface. To fabricate the relatively thick protective DLCs, the search for the ways of increasing adhesion and lowering internal stresses is necessary. The data on limiting loads ( $L_c$ ) during the tests of DLCs by scratching depending on their fabrication technology, coating thickness, presence of intermediate layers, and preparation techniques of the substrate surface are presented. Examples of attaining high values of  $L_c$  due to applying special methods of chemicothermal treatment of steel substrates are shown.

Keywords: diamond-like coatings, adhesion, critical load under scratching.

#### Введение

Износ — принципиальный вопрос (основная проблема) в работе многоступенчатых погружных насосов, перекачивающих жидкости, содержащие твердые частицы. Он приводит не только к изменениям размеров и состояния поверхностей деталей, но и существенно влияет на гидравлические и механические характеристики, снижает эффективность, надежность и самое главное время службы насосов [1].

Абразивный износ происходит за счет попадания твердых частиц в узкие щели между деталями насоса, движущимися относительно друг друга. Второй по значимости механизм износа — при соударении этих частиц с поверхностями. Так как взаимодействие происходит в коррозионной среде, то механизм износа представляет собой сочетание коррозионного и механического воздействий: коррозионно-абразивный износ и коррозия—эрозия.

В настоящее время наиболее стойкими материалами в условиях работы установок электроцентробежных насосов (УЭЦН) являются твердые сплавы. Из них изготавливают втулки промежуточных радиальных подшипников. В некоторых случаях их применяют для производства отдельных частей ступеней [1]. При поиске альтернативы твердым сплавам ориентируются прежде всего на твердость материала, так как ее превышение на 30 % по отношению к твердости абразива резко снижает скорости абразивного и эрозионного износов (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема взаимосвязи между скоростью износа и соотношением твердостей абразива и поверхности деталей [1]

Как в России, так и за рубежом прилагаются значительные усилия для разработки эффективных технологий получения покрытий [2—4]. Наиболее полно вопросы получения нанокристаллических покрытий изложены в обзоре [4]. В последнее время в нефтяной отрасли (при нефтедобыче и транспорте нефти) начинают опробовать алмазоподобные (АПП) и другие сверхтвердые покрытия [1, 6—11] на деталях из твердого сплава [1, 11], сталей [5—9] и карбида кремния [10].

Алмазоподобные покрытия имеют высокие твердость и износостойкость, однако их применение в УЭЦН сопряжено с рядом проблем, связанных с жесткими условиями эксплуатации: присутствием в рабочей среде воды, твердых абразивных частиц, других примесей, приводящих к отложениям солей на деталях насоса. Возможность образования солеотложений не позволяет делать малые зазоры в промежуточных радиальных подшипниках, в результате чего становится возможным попадание относительно крупных абразивных частиц в увеличенный зазор, что в условиях вибраций, изгибов корпуса насоса и вала может приводить к существенным по величине контактным усилиям при одновременном взаимодействии наиболее крупных абразивных частиц с обеими поверхностями втулок подшипника. Это обуславливает высокие требования к свойствам и качеству АПП для применения в УЭЦН.

Целью настоящей статьи является обзор технологий получения АПП на сталях с точки зрения возможности их применения для упрочнения деталей установок электроцентробежных насосов.

#### Методы получения и основные свойства АПП

Основные свойства АПП (*ta*-C, *a*-C:H, *ta*-C:H) зависят от доли *sp*<sup>3</sup>-связей и количества водорода в их составе [12] (табл. 1). Также значение имеют наличие примесей и структура покрытий [13]. Разнообразные технологии получения АПП сводятся к нескольким физическим и химическим методам (рис. 2) [14].

По мнению авторов [1], применительно к насосам интерес могут представлять 2 типа АПП:

— гидрогенизированные алмазоподобные покрытия a-C:H, твердость которых колеблется в пределах 10—30 ГПа;

— тетраэдрический аморфный углерод *ta*-C, который содержит значительные доли связей *sp*<sup>3</sup>, что обеспечивает очень высокие показатели твер-



Рис. 2. Классификация методов осаждения АПП

Таблица 1. Основные свойства АПП в сравнении с алмазом, графитом, фуллереном и стеклоуглеродом

Покрытие	sp <sup>3</sup> , %	Н, ат.%	ρ, г/см <sup>3</sup>	Твердость, ГПа		
Алмаз	100	0	3,515	100		
Графит	0	0	2,267			
C <sub>60</sub>	0	0				
Стеклоуглерод	0	0	1,3–1,55	3		
ta-C	80-88	0	3,1	80		
а-С:Н (твердый)	40	30-40	1,6–2,2	10-20		
а-С:Н (мягкий)	60	40-50	1,2–1,6	<10		
ta-C:H	70	30	2,4	50		

дости, сравнимые с алмазом. Они обычно имеют более высокую адгезию, чем алмазные, газофазные (CVD) и *a*-C:H-покрытия.

Успешное применение алмазоподобных покрытий на стальных деталях УЭЦН, требует учета влияния технологических параметров на такой показатель, как прочность связи АПП с подложкой, или адгезия. В настоящее время общепринятым методом ее оценки являются испытания царапанием алмазными пирамидками, в результате которых определяются величины предельной нормальной нагрузки ( $L_c$ ).

#### Метод определения L<sub>c</sub>

Настоящий обзор в основном ограничен систематизацией информации по влиянию состава, структуры и технологии получения алмазоподобных покрытий на предельные нагрузки ( $L_c$ ) в ходе испытаний царапанием и некоторыми аспектами, например такими, как влияние наличия воды в рабочей среде, которые позволяют выявить основные проблемы применения АПП в УЭЦН.

В табл. 2 сгруппированы данные о результатах испытаний царапанием алмазоподобных покрытий. Следует отметить, что результат зависит от особенностей методики испытаний, в частности от радиуса закругления острия алмазной пирамидки, с увеличением которого предельные нагрузки увеличиваются. Применяются разные способы фиксации начала (стадий) разрушения. Наиболее часто используется визуальная оценка значений  $L_c$ , а также фиксация по акустической

эмиссии или резкому возрастанию величины силы трения [15].

При визуальном определении стадий разрушения фиксируют следующие величины:

 $L_{cl}$  — нагрузка, при которой имеет место когезивное разрушение (появляются трещины и отколы в объеме покрытия);

 $L_{c2}$  — нагрузка, при которой происходит адгезивное разрушение (отрываются первые кусочки покрытия и становится видимой подложка);

*L*<sub>c3</sub> — нагрузка, при которой покрытие полностью удаляется из канала царапины.

Испытание проводят при увеличении нормальной нагрузки по дистанции, при этом фиксируются:

- величина нормальной силы, прижимающей индентор к поверхности;
- тангенциальная сила, т.е. сила трения;
- акустическая эмиссия;
- вертикальное перемещение индентора.

## Внутренние напряжения — причина ограничения толщины АПП

Главное использование АПП — защитные покрытия, причем из них предпочтительны «толстые». Однако толщину пленки нельзя увеличить без ухудшения свойств. Ограничения накладывают образующиеся в покрытии напряжения, которые ухудшают адгезию и в конечном итоге приводят к отслоению.

Пленка толщиной *h* будет отслаиваться, когда упругая энергия на единицу объема из-за напря-

Подложка	Покрытие	Толщина покрытия, мкм	Твердость поверхности подложки	<i>L</i> <sub>c1</sub> , Н	<i>L</i> <sub>c2</sub> , Н	<i>R</i> , мкм	Источ- ник
Externonovania area W19Cr4V	Ti/Ti-DLC				26,5	200	[37]
выстрорежущая сталь w18С14v	Ti/AlTiN/Ti-DLC			38,2	47,8	200	[37]
Быстрорежущая сталь W18Cr4V	Ti/AlTiN/Ti-DLC			36	48	200	[38]
WC-4,8%TaC-4,5%TiC/6%Co-1%Cr	ta-C	1,7-1,8	20—30 ГПа	42		200	[1]
TiCN-17%WC-8%Mo	ta-C	1,7-1,8	20—30 ГПа	~3		200	[1]
Нержавеющая сталь 440С	DLC	1,5		<1		15	[39]
Нержавеющая сталь 316	Cr/CrN/CrCN/CrC–W-DLC	2,6	153 HV	100		200	[40,41]
Сталь AISI 440С	Нанокристаллический алмаз	~1,7	57-58 HRC	5-6		25	[28]
Сталь SAE 6150	XTO (4 стадии)/DLC	~1,0	13 ГПа	121±6		8,8	[27]

#### Таблица 2. Критические нагрузки L<sub>c</sub> для покрытий DLC на сталях и керметах



жения о превысит энергию, требующуюся для образования двух свежих поверхностей при отслоении [12]:

$$2\gamma > \frac{\sigma^2 h}{2E},\tag{1}$$

или

$$h < \frac{4\gamma E}{\sigma^2},$$
 (2)

где  $\gamma$  — поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;  $\sigma$  — напряжения, Па; h — толщина покрытия, м; E — модуль упругости, Па.

Эта зависимость устанавливает верхний предел толщины пленки, выше которой она отслаивается самопроизвольно. При воздействии на покрытие индентора или абразивных частиц на напряжения от внешней нагрузки накладываются остаточные напряжения в покрытии, и соответственно, разрушение происходит при меньших нагрузках.

По величине предельной нагрузки оценивают предельные напряжения, создаваемые индентором [1]:

$$\sigma_{c*} = \frac{0.15}{R} \left( \frac{L_c H_c}{H_s} \right)^{0.5} E_c^{0.3} E_s^{0.2}, \tag{3}$$

где  $\sigma_{cw}$  — критическое среднее напряжение сжатия в покрытии, Па;  $L_c$  — предельная нормальная нагрузка, Н; R — радиус индентора, м;  $H_c$ ,  $H_s$ ,  $E_c$ ,  $E_s$  — твердость и модуль упругости покрытия и подложки, Па.

Из уравнения (3) следует, что величина  $L_c$  пропорциональна  $R^2$ : чем меньше радиус, тем большие напряжения в покрытии создает индентор при одной и той же силе прижатия (надавливания).

Желательно, чтобы защитные покрытия имели высокую твердость, значительную толщину и минимальные напряжения, но эти требования противоречивы, так как напряжения, модуль Юнга и твердость пропорциональны друг другу. При повышении твердости до максимума соответственно снижается толщина слоя. Поэтому в большинстве работ толщина алмазоподобных и других сверхтвердых покрытий составляет величину от долей до нескольких микрометров (см. табл. 2). Вместе с тем в последнее время появляются сообщения о получении АПП толщиной до нескольких десятков микрометров.

#### Стратегии, применяемые для увеличения толщины слоя АПП

Для увеличения толщины слоя используются различные стратегии [12]: увеличение адгезии между покрытием и подложкой; формирование градиентных негомогенных или ступенчатых по составу, а также многослойных структур. Во многих работах показано, что величина  $L_c$  растет при увеличении твердости подложки, что объясняется уменьшением ее деформации (рис. 3) [16].

Эффективность перечисленных методов отражается в примерах, приведенных в табл. 2. Есть данные, что достаточно высокие значения  $L_c$  достигаются при большой толщине покрытия [17]. Значительного увеличения толщины АПП авторы [17] добились введением атомов кремния, а в [18] — за счет мультислоистой структуры.

Все приемы по существу сводятся к повышению адгезии и снижению уровня внутренних напряжений или, иначе, напряжений роста, которые возникают в процессе получения покрытий вследствие того, что пленки осаждаются в неравновесных условиях [19]. В работах [20, 21] показано снижение внутренних напряжений в *ta*-Cпокрытиях при отжиге. При этом повышение температуры отжига вплоть до 1100 °C не приводило к существенному уменьшению доли *sp*<sup>3</sup>-связей. Механизмы релаксации внутренних напряжений подробно рассмотрены в [22] на основании электронно-микроскопических исследований.

Основное направление повышения механических свойств АПП и других сверхтвердых покрытий на сталях — увеличение твердости поверхности подложек и прочности сцепления при помощи различных видов обработки. Чаще всего для этого используются: азотирование [23], нанесение слоев твердого хрома [24], напыление слоя WC—Co [25] с последующим нанесением сверхтвердого покрытия. Такие пленки получили название «дуплекс-покрытия».

В случае алмазоподобных покрытий *a*-C:H:Si обработка стальной подложки обеспечивает значительное увеличение твердости ее поверхности и повышение  $L_c$  [26]. Результат зависит от подготовки поверхности, параметров азотирования и осаждения, используемых прекурсоров кремния. Максимальная величина  $L_c = 19$  Н была достиг-





**Рис. 3.** Вид покрытий AlTiN на подложках из нержавеющей стали AISI 304 (*a*) и твердом сплаве (*б*) после испытания царапанием [16]

нута в режиме с температурой осаждения 400 °C и использованием прекурсора кремния HMDSO (гексаметилдисилоксан) при предварительном азотировании подложки из стали 42CrMo4 с образованием твердого слоя компаунда.

Высокие свойства АПП ( $L_c = 121$  Н при радиусе наконечника R = 8,8 мкм) получены при более сложных видах обработки подложек, включающих на последнем этапе цементацию. Авторы [27] в качестве подложки использовали сталь SAE 6150, в состав которой входят, мас.%: 0,45—0,55 С, 0,65—0,9 Mn, <0,04 P, <0,04 S, 0,20—0,35 Si, 0,50— 1,10 Cr, 0,1—0,15 V, и подвергали ее термической обработке — нормализации. Затем осуществляли 4 стадии термической (TO) и химико-термической обработки (XTO) по следующим режимам:

1) карбюризация в плазме смеси метана, водорода и азота при давлении P = 250 МПа, соотношении скоростей расхода указанных газов, об.%: 5 : 15 : 80, температуре t = 475 °C в течение 2 ч.

2) при тех же давлении и температуре соотношение в составе газовой смеси было 15 : 5 : 80, т.е. на этой стадии увеличено содержание метана за счет снижения количества водорода при сохранении доли азота; эта стадия длилась 1 ч;

3) в газовой смеси, состоящей из метана и водорода в соотношении 60 : 40, при P = 250 МПа и t = 475 °С и  $\tau = 0.5$  ч;

4) при P = 40 МПа, t = 150 °С и прежнем соотношении метан : водород = 60 : 40; длительность этой стадии 1 ч.

После последней стадии ХТО подложка обладала высокой микротвердостью поверхности (~13 ГПа) при нагрузке на индентор микротвердомера 150 мН. Однако не только высокая твердость обеспечивает высокое значение  $L_c$  в данной работе. Атомная структура поверхностного слоя стали после такой обработки очень близка к структуре алмазоподобного покрытия, как это видно из рамановских спектров (рис. 4).

Последняя (4-я) стадия обработки, по мнению авторов [27], подобна образованию тонкого промежуточного алмазоподобного слоя.

Проблемы и последние достижения в получении покрытий из нанокристаллического алмаза обсуждаются в работе [28]. Такой вид покрытия при прямом нанесении на сталь имеет более высокую износостойкость по сравнению с АПП, но показа-



**Рис. 4.** Спектры Рамана с поверхности стали после последовательных 4 этапов обработки и алмазоподобного покрытия [27] Описание стадий ТО и ХТО (*1, 2, 4*) приведено в тексте



тель  $L_c$  невелик: 5—6 Н при радиусе наконечника 200 мкм. Несмотря на то, что авторы [28] преодолели многие проблемы получения алмаза на стали, относительно низкая твердость подложки (57— 58 HRC) привела к невысокому значению  $L_c$ .

#### Влияние среды (воды) на работоспособность АПП

Оборудование УЭЦН работает в среде, в значительной степени состоящей из воды, поэтому особо следует отметить ее сильное влияние на механизм разрушения покрытий. Поскольку информации по влиянию воды на свойства покрытий мало [29, 30], рассмотрим этот вопрос, следуя работе [29], посвященной покрытию из оксида хрома. Воздействие воды проявляется через изменение энергий, образующихся при отслоении поверхностей, и соответствующее изменение работы адгезии  $W_A$  [29]:

$$W_A = \gamma_c + \gamma_s - \gamma_{cs}, \qquad (4)$$

где  $\gamma_c$ ,  $\gamma_s$  и  $\gamma_{cs}$  — энергии поверхностей покрытия, подложки и межфазной поверхности соответственно, Дж/м<sup>2</sup>.

На воздухе и в воде энергии поверхностей ( $\gamma_c$ ,  $\gamma_s$ ) в случае АПП значительно отличаются, что приводит к существенной разнице в величине работы адгезии в этих случаях — соответственно 22 и 0,8 Дж/м<sup>2</sup> [30]. В результате при идентации покрытия в воде происходит отслоение обширных его участков, в то время как на воздухе этого нет. Авторы [29, 30] приходят к выводу, что в случае, когда вода не может достичь поверхности, т.е. при нагрузках ниже предельных, изменения в адгезии покрытий практически незаметны.

Становится понятным влияние на результаты трибологических испытаний АПП в воде дефектов типа пор и каналов, через которые жидкая среда может попадать к границе между покрытием и подложкой. Так, в работе [31] показано, что в случае покрытий, полученных физическими методами осаждения (PVD), обычно допированных металлами, такими как W или Ti, заметного снижения износостойкости в воде (по сравнению с воздухом) не происходит, в отличие от CVD-покрытий. Дефекты и маленькие сквозные отверстия (pinholes) — главная причина адгезивного износа АПП в водной среде [32]. Некоторые виды АПП, и особенно *ta*-C, могут сохранять высокую износостойкость в воде [33], и преимущество по этому показателю имеют покрытия на более твердых подложках [34—36].

#### Заключение

Анализ литературных данных показывает, что основная причина разрушения алмазоподобных покрытий на деталях в водосодержащей среде при наличии абразивных частиц — это катастрофическое снижение адгезии при попадании воды на границу подложка—покрытие. Для достижения работоспособности АПП на стальных подложках в водо- и абразивосодержащей средах необходимо получение бездефектных покрытий с высокими показателями адгезии.

За последние годы достигнут значительный прогресс в понимании путей повышения адгезии, снижения внутренних напряжений, регулирования структуры и свойств АПП. Наилучшие АПП на стали по критерию  $L_c$  (нормальной предельной нагрузке) получены с использованием сложной многостадийной химико-термической обработки подложки, включающей на последнем этапе цементацию.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках финансирования проектной части государственного задания № 11.1913.2014/К.

#### Литература

- Xie Y., Llewellyn R.J., Stiles D. // Wear. 2001. Vol. 250. P. 88–99.
- Злобин С.Б., Батраев И.А., Ульяницкий В.Ю., Штерцер А.А. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 5. С. 20—24.
- Лахоткин Ю.В., Кузьмин В.П., Душик В.В., Рыбкина Т.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 6. С. 9—15.
- Наноструктурные покрытия / Под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона М.: Техносфера, 2011.
- Lusk D., Gore M., Boardman W. et al. // Diamond and Related Mater. 2008. Vol. 17. P. 1613–1621.
- Casserly T., Boinapally K., Oppus M. et al. / Investigation of DLC-Si Film Deposited Inside a 304SS Pipe Using a Novel Hollow Cathode Plasma Immersion Ion Processing Method // Proceedings of the Society of Vacuum Coaters: 50-th An-



nual Technical Conf. Proceedings (April 28–May 3, 2007). Louisville, KY, 2007. P. 59–62.

- URL: https://www.researchgate.net/publication/237296854\_ A\_Novel\_Corrosion\_and\_Abrasion\_Resistant\_Internal\_ Coating\_Method\_with\_Improved\_Adhesion\_Using\_Hollow\_ Cathode\_PECVD\_Technology. (Дата обращения 15.05.015).
- Wei R. Plasma Surface Engineering Research at SwRI and its Practical Applications for Extreme Environments // http://www.meeting.edu.cn/meeting/webmedia/jingpin/ icse2011/pic/abstract.pdf. (Дата обращения 18.05.15).
- Wei R., Rincon C., Coulter K.E., Miller M. // URL: http:// www.swri.org/3pubs/ttoday/Winter11/PDFs/Improving-SurfaceProperties.pdf. (Дата обращения 08.05.15).
- Fundis M., Knoch H. Diamond-like carbon coatings tribological possibilities and limitations in applications on sintered silicon carbide bearing and seal face // Proc. 14-th Inter. Pump Users Symp. (September 24–27, 2012). Houston, Texas, 1997. C. 93–98.
- Xiang Yu, Yang Liu, Lei Ma et al. // Vacuum. 2013. Vol. 94.
  P. 53–56.
- 12. Robertson J. // Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. 37. P. 129-281.
- Де Хоссон Д.Т.М., Карвальо Н.Д.М., Пей Ю., Гальван Д. // Наноструктурные покрытия / Под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. М.: Техносфера, 2011. С. 182—263.
- Kouya Oohira. Characteristics and Applications of DLC // URL: http://www.ntn.co.jp/english/products/review/pdf/ NTN\_TR77\_en\_p090\_095.pdf. (Дата обращения 08.05.15).
- Chi-Lung Chang, Da-Yung Wang // Diamond and Related Mater. 2001. Vol. 10. P. 1528—1534.
- Podgursky V., Torp B., Traksmaa R. et al. // Mater. Sci. (Medziagotyra). 2005. Vol. 11, № 4. P. 352–355.
- 17. *Forsich C., Heim D., Dipolt C., Müller T.* et al. // Surface Coat. Technol. 2012. Vol. 241, № 1. P. 86–92.
- Birney R., Placido F. Modified Diamond-Like Carbon Multilayer Coatings on Metallic Substrates Produced by Pulsed-DC Hollow Cathode PECVD // Proceedings of the Society of Vacuum Coaters: 55-th Annual Technical Conference Proceedings (April 28—May 3, 2012). Santa Clara, CA, P. 586—592.
- Joost Vlassak. Thin Film Mechanics // URL: http://www. mrsec.harvard.edu/education/ap298r2004/Vlassak%20AP298 presentation.pdf. (Дата обращения 15.05.15).
- Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J., Milne W.I. // Diamond and Related Mater. 2002. Vol. 11. P. 994–999.
- 21. Ferrari A.C., Kleinsorge B., Morrison N.A. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, № 10. P. 7191–7197.

- Овидько И.А. Наноструктурные покрытия / Под ред.
  А. Кавалейро, Д. де Хоссона. М.: Техносфера, 2011.
  С. 108—140.
- Polok-Rubiniec M., Dobrzański L.A., Adamiak M. // J. Achievements in Mater. and Manufact. Eng. 2007. Vol. 20, № 1-2. P. 279–282.
- 24. Benkahoul M., Robin P., Martinu L., Klemberg-Sapieha J.E. // Surface Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 934–940.
- 25. Bemporad E., Sebastiani M., Casadei F., Carassiti F. // Surface Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 7652–7662.
- Forsich C., Heim D., Mueller T. // Surface Coat. Technol. 2008. Vol. 203. P. 521–525.
- Silva W.M., Trava-Airoldi V.J., Chung Y.W. // Surface Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. 3703–3707.
- Tsugawa K., Kawaki S., Ishihara M., Hasegaway M. // Jap. J. Appl. Phys. 2012. Vol. 51. P. 090122 1–6.
- Pang X., Volinsky A.A., Gao K. Water Effects on Adhesion and Wear Resistance of Chromium Oxide Coatings // URL: http://eng.usf.edu/~volinsky/PangNACE08.pdf. (Дата обращения 15.05.15).
- Volinsky A.A., Waters P. Novel adhesion test for environmentally assisted fracture in thin films // URL: http://www. dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a456175.pdf. (Дата обращения 15.05.15).
- Drees D., Celis J.-P. Tribocorrosion Combined effects of wear and corrosion in aqueous environments // URL: http:// www.irg-woem.org/pdfs/15.pdf. (Дата обращения 15.05.15).
- Jin Woo Yi, Se Jun Park, Myoung-Woon Moon et al. // Appl. Surface Sci. 2009. Vol. 255. P. 7005–7011.
- Ronkainen H., Varjus S., Holmberg K. // Wear. 2001.
  Vol. 249. P. 267–271.
- Haque T., Ertas D., Ozekcin A. et al. // Wear. 2013. Vol. 302, № 1–2. P. 882–889.
- Luca Nobili, Luca Magagnin // Trans. Nonferrous Metal. Soc. China. 2009. Vol. 19. P. 810–813.
- Wu X., Ohana T., Nakamura T., Tanaka A. // Wear. 2010.
  Vol. 268, № 1–2. P. 290–334.
- Pang X., Yang H., Gao K. et al. // Thin Solid Films. 2011.
  Vol. 519. P. 5353–5357.
- Pang X., Yang H., Shi S. et al. // J. Mater. Res. 2010. Vol. 25, № 11. P. 2159–2165.
- Zhang S., Lam Bui X., Fu Y. et al. // Diamond and Related Mater. 2004. Vol. 13. P. 867–871.
- 40. Zhi-qiang Fu, Cheng-biao Wang, Wei Zhang et al. // Mater. Design. 2013. Vol. 51. P. 775–779.
- 41. Wen Yue, Song Wang, Zhiqiang Fu et al. // Surface Coatings Technol. 2013. Vol. 218. P. 47–56.