

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 ПМИ и ФП
(корп. 4г, оф. 203)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://www.pm.misis.ru>
<http://www.calvis.ru>

Ведущий редактор

А. А. Кудинова

Дизайн

Д. Б. Гавриленко

Верстка

Н. Н. Смирнов

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955
от 12.04.2007 г.

Подписано в печать 11.09.2014

Формат 60 × 88 $\frac{1}{8}$. Печ. л. 9

Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс»,
г. Москва

© ПМИ 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», 2014 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)

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

Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Ухина А.В., Соколов В.В.,
Пичугин А.Ю., Крутская Т.М., Нецкина О.В., Самойленко В.В.
Синтез высокодисперсного порошка высшего карбида хрома
с использованием нановолокнистого углерода 3

Приписнов О.Н., Шелехов Е.В., Рупасов С.И., Медведев А.С.
Механизм фазообразования
и особенности механохимического синтеза карбидов хрома 8

Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С.,
Даринцева А.Б., Залесова О.Л., Поротникова Н.М.
Определение поверхности дендритных электролитических
порошков цинка и оценка ее фрактальной размерности 15

Мамина Л.И., Гильманшина Т.Р., Аникина В.И.,
Баранов В.Н., Лыткина С.И., Абкарян А.К., Худоногов С.А.
Влияние времени активации на параметры структуры графита 21

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Фёдоров Д.В., Семёнов О.В., Румянцев В.И., Орданьян С.С.
Особенности уплотнения при спекании сплава VH8M
с добавками наноразмерного карбида вольфрама 26

Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В.,
Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В.
Порошковый гидридно-кальциевый интерметаллид TiNi 31

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Панов В.С., Зайцев А.А.
Тенденции развития технологии ультрадисперсных
и наноразмерных твердых сплавов WC-Co
Обзор 38

Жиляев В.А., Патраков Е.И.
Закономерности реакций карбонитридов
и оксикарбидов титана с никелем 49

Пористые материалы и биоматериалы

Шестаков Н.А., Субич В.Н., Власов А.В.
Прогнозирование механических свойств пористых неоднородных сред 55

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Романов Д.А., Олесюк О.В., Будовских Е.А.,
Громов В.Е., Самейщева Т.С., Ярцев П.С.
Структура и фазовый состав износостойких покрытий системы TiB₂-Al,
полученных электровзрывным напылением 60

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Амосов А.П., Юдин П.Е.
О применимости методов термостарения и термоциклирования
для оценки свойств внутренних покрытий нефтегазопроводных труб 65

Хроника

Михаилу Витальевичу Чукину – 50 лет 71

CONTENTS

Powder Producing Processes and Properties

Krutsky Yu. L., Dyukova K. D., Bannov A. G., Ukhina A. V., Sokolov V. V.,
Pichugin A. Yu., Krutskaya T. M., Netskina O. V., Samoilenko V. V.
Synthesis of High-dispersive Powder of High Chromium Carbide
with the Use of Nanofibrous Carbon 3

Pripisnov O. N., Shelekhov E. V., Rupasov S. I., Medvedev A. S.
The Mechanism of Phase Formation
and Peculiarities of Mechanochemical Synthesis of Chromium Carbide 8

Ostanina T. N., Rudoy V. M., Nikitin V. S.,
Darintseva A. B., Zalesova O. L., Porotnikova N. M.
Determination of Surface of Dendritic Electrolytic Powders
of Zinc and Assessment of their Fractal Dimension 15

Mamina L. I., Gilmanshina T. R., Anikina V. I.,
Baranov V. N., Lytkina S. I., Abkaryan A. K., Khudonogov S. A.
Influence of Activation Time on Parameters of Graphite Structure 21

Theory and Processes of Powder Material Formation and Sintering

Fedorov D. V., Semenov O. V., Rumyantsev V. I., Ordanyan S. S.
Peculiarities of Compacting during Sintering of VH8M Alloy
with Addition of Nanosized Tungsten Carbide 26

Kasimtcsev A. V., Markova G. V., Shuytcev A. V.,
Levinsky Yu. V., Sviridova T. A., Alpatov A. V.
Powdered Calcium Hydride Intermetallide TiNi 31

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Panov V. S., Zaitsev A. A.
Development Trends of Technology of Ultrafine
and Nanosized Hard Alloys WC-Co
The Overlook 38

Zhilyaev V. A., Patrakov E. I.
Regularities of Reactions of Carbonitrides
and Oxycarbides of Titanium with Nickel 49

Porous Materials and Biomaterials

Shestakov N. A., Subich V. N., Vlasov A. V.
Forecast of Mechanical Properties of Porous Nonuniform Medium 55

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Romanov D. A., Olesyuk O. V., Budovskikh E. A.,
Gromov V. E., Sameisheva T. S., Yartsev P. S.
The Structure and the Phase Composition of Wear-Resistance Coatings
of System TiB₂-Al, Obtaining by Electroexplosive Sputtering 60

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Amosov A. P., Yudin P. E.
On Application of Methods of Thermal Ageing and Thermal Cycling
for Assessment of Inner Coatings' Properties of Oil and Gas Pipes 65

Chronicle

Mikhail Vitalyevich Chukin is 50 years old 71

УДК 546.261

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ВЫСШЕГО КАРБИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

© 2014 г. **Ю. Л. Крутский, К. Д. Дюкова, А. Г. Баннов, А. В. Ухина, В. В. Соколов,
А. Ю. Пичугин, Т. М. Крутская, О. В. Нецкина, В. В. Самойленко**

Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН, г. Новосибирск

Институт неорганической химии им. А. Н. Николаева (ИНХ) СО РАН, г. Новосибирск

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ–Сибстрин)

Институт катализа им. Г. К. Борескова (ИК) СО РАН, г. Новосибирск

Статья поступила в редакцию 29.10.13 г., доработана и подписана в печать 17.06.14 г.

Ю. Л. Крутский – канд. тех. наук, доцент кафедры химии и химической технологии НГТУ (630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20, 5-й учеб. корп.). Тел.: (383) 346-08-01. E-mail: j_krutski@rambler.ru.

К. Д. Дюкова – аспирант той же кафедры НГТУ. E-mail: dyukova_kx701@mail.ru.

А. Г. Баннов – канд. тех. наук, доцент той же кафедры НГТУ. E-mail: bannov_a@mail.ru.

А. В. Ухина – инженер лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН (630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18). Тел.: (383) 233-24-10. E-mail: a.uhina@ngs.ru.

В. В. Соколов – канд. хим. наук, зам. зав. лабораторией синтеза и роста монокристаллов РЗЭ ИНХ СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр-т Акад. М. А. Лаврентьева, 3). Тел.: (383) 330-84-65.

А. Ю. Пичугин – вед. инженер-технолог той же лаборатории ИНХ СО РАН. E-mail: pianur@yandex.ru.

Т. М. Крутская – канд. хим. наук, доцент кафедры химии НГАСУ–Сибстрин (630008, Новосибирск-8, ул. Ленинградская, 113). Тел.: (383) 266-33-35.

О. В. Нецкина – канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории исследований гидридных соединений ИК СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр-т Акад. Лаврентьева, 5). Тел.: (383) 330-74-58.

В. В. Самойленко – аспирант, лаборант кафедры материаловедения в машиностроении НГТУ (630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20). Тел.: (383) 346-06-12.

Представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка Cr_3C_2 и изучения его характеристик. Карбид хрома получен карботермическим восстановлением Cr_2O_3 нановолокнистым углеродом в индукционной печи в среде аргона. Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового, рентгеноспектрального флуоресцентного, пикнометрического и термического анализов, а также сканирующей электронной микроскопии. Содержание общего углерода определено сжиганием образца в токе кислорода с последующим определением CO_2 . Удельная поверхность ($S_{\text{уд}} = 1,0 \div 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$), объем пор ($0,002\text{--}0,003 \text{ см}^3/\text{г}$) и их диаметр ($d \sim 12 \text{ нм}$) образцов Cr_3C_2 найдены методом БЭТ. Установлено, что полученный карбид хрома состоит из частиц размером преимущественно 3–5 мкм. Начало окисления карбида хрома в зависимости от температуры синтеза происходит в диапазоне $t = 565\text{--}610^\circ\text{C}$ и при достижении температуры 1100°C он окисляется практически полностью.

Ключевые слова: высший карбид хрома (Cr_3C_2), нановолокнистый углерод, синтез, характеристики и свойства, карботермическое восстановление, окисление.

There were submitted findings of investigations related to fusion process of high-dispersive powder Cr_3C_2 and analysis of its characteristics. Chromium carbide was obtained by means of carbothermal reduction Cr_2O_3 by nanofibrous carbon in an atmosphere of argon. Obtained specimens were investigated by means of X-ray phase, X-ray fluorescence, picnometer and thermal analysis, as well as scanning electron microscopy. Content of total carbon was determined by means of specimen burning under oxygen, with subsequent CO_2 detection. Specific surface ($S_{\text{sp}} = 1,0 \div 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$), pore space ($0,002\text{--}0,003 \text{ см}^3/\text{г}$) and its diameter ($d \sim 12 \text{ нм}$) of specimens Cr_3C_2 were determined by means of BET-method. There was established that obtained chromium carbide consist of particles with size predominantly of 3–5 μm . Start of oxidation of chromium carbide depending on temperature occurred in the range $t = 565\text{--}610^\circ\text{C}$, and at obtaining temperature of 1100°C it is oxidized almost completely.

Key words: high chromium carbide (Cr_3C_2), nanofibrous carbon, synthesis, characteristics and properties, carbothermal reduction, oxidation.

ВВЕДЕНИЕ

В системе хром–углерод существуют три карбида: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 [1, 2]. Они широко востребованы в промышленности благодаря высоким показателям твердости (и вследствие этого –

износостойкости) и жаростойкости. Особенно это относится к высшему карбиду Cr_3C_2 [2], который используется преимущественно в износостойких покрытиях, противостоящих интенсивному абразивному износу, в том числе и при повышенных температурах (до 800°C). Типичное применение

этих покрытий – упрочнение конвейерных скребков, штампов горячей штамповки, изнашиваемых узлов дробилок и насосов [3].

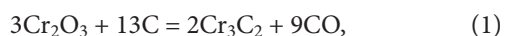
Карбид хрома также используется в качестве добавки к карбиду вольфрама при изготовлении режущего инструмента, так как он предотвращает рост зерен WC при спекании, что приводит к улучшению эксплуатационных свойств и качества инструмента [4].

Получение порошкообразного карбида хрома возможно синтезом из элементов при механохимической обработке шихты [5], однако широкое применение такого метода сдерживается сравнительно высокой стоимостью порошков хрома и большими энергозатратами.

Синтез порошкообразного карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})$, содержащего примесь элементарного хрома, может быть осуществлен в потоке азотной плазмы. Недостатками этого способа являются значительные расходы энергии и содержание в отходящих газах токсичного цианистого водорода [6].

Известен процесс получения литого карбида хрома путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который проводится при давлении аргона 4–20 МПа [7]. Углеродным материалом является порошкообразный графит, а одним из реагентов – очень токсичный оксид хрома (VI). Для получения порошка продукты реакции необходимо подвергать измельчению, а кроме того, они содержат до 3 мас.% алюминия, который приходится удалять кислотной обработкой. Все это усложняет технологию.

По этим причинам получение высшего карбида хрома в виде порошка обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом путем карботермического восстановления оксида хрома (III) [1, 2]:



причем в качестве углеродного материала (являющегося в данном случае как восстановителем, так и карбидообразующим элементом) чаще всего используется ламповая сажа с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 14 \div 18 \text{ м}^2/\text{г}$ [8].

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что сведения о влиянии вида карбидообразующего углеродного материала на параметры синтеза

и в особенности на характеристики карбида хрома в литературе ограничены. В частности, почти полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе метана [9, 10]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза, например высокодисперсного порошка карбида бора [11].

В связи с этим цель данной работы – исследование процесса синтеза высшего карбида хрома карботермическим методом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала НВУ и изучение характеристик продуктов реакции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве восстановителя и карбидообразующего агента использовался гранулированный нановолокнистый углерод. Размер его гранул варьировался в диапазоне 4–8 мм. Они образованы плотно переплетенными волокнами диаметром 30–100 нм и сравнительно легко растираются в порошок. НВУ достаточно чист: содержащиеся в нем примеси (не более 1 %) представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni + 10 % Al_2O_3). Его удельная поверхность составляет $\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. существенно выше, чем у ламповой сажи [8].

Для приготовления шихт использовались оксид хрома (ГОСТ 2912-79, сорт ОХП-1) и НВУ, растертый в порошок и просеянный через сито с размером ячейки 100 мкм. Для получения карбида хрома смесь готовилась по стехиометрии для реакции (1). Исходные порошки перемешивались и совместно просеивались через то же сито.

Следует отметить, что с позиции химической термодинамики при карботермическом восстановлении Cr_2O_3 наиболее вероятно образование Cr_3C_2 [1, 2]. Термодинамическая температура начала восстановления (при давлении монооксида углерода 1 атм), рассчитанная по справочным данным [2, 12], для этой реакции составляет 1112°C . Так как Cr_3C_2 плавится при $t \sim 1900^\circ\text{C}$ [1], для получения его в виде порошка процесс необходимо осуществлять в температурном диапазоне $1112\text{--}1900^\circ\text{C}$.

Эксперименты проводились в индукционной печи тигельного типа в среде аргона при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обр. 1), $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обр. 2), $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обр. 3) и $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обр. 4). Шихта массой 20–25 г засыпалась в тигли из стеклоуглерода, помещаемые в кварцевый реактор, через который продувался аргон. Время процесса во всех случаях составляло 0,5 ч.

Оценка степени прохождения реакции проводилась путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными.

Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406\text{ нм}$). Размер кристаллитов (L , нм) в карбидных фазах определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [13]:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

где $k = 0,94$ – константа Шеррера; $\lambda = 0,15406\text{ нм}$ – длина волны излучения; B – ширина пика на половине высоты, рад.; θ – угол Брегга, град.

Содержания хрома и примесей элементов с большой атомной массой в полученных образцах определялись рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x (США) с Rh-анодом рентгеновской трубки. Оценка концентрации общего углерода выполнялась по CO_2 путем сжигания навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы «LECO» (США).

Действительную плотность образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200 e.

Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO50 XVP (Германия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа X-Act. Микрофотографии поверхности образцов были получены в режиме низкого вакуума детектором обратнорассеянных электронов.

Определение текстурных характеристик образцов проводилось по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при $T = 77\text{ К}$, полученным на приборе Quantachrom NOVA 2200e (США) в диапазоне относитель-

ных давлений от 0,005 до 0,995. Удельная поверхность рассчитывалась по многоточечному методу БЭТ.

Размеры частиц (нм) вычисляли по формуле

$$D = \frac{1000 \cdot 6V_{\text{обр}}}{S_{\text{уд}} m_{\text{обр}}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{обр}}$ – объем пробы образца, см^3 ; $S_{\text{уд}}$ – его удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; $m_{\text{обр}}$ – масса пробы, г.

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе и в окислительных средах, поэтому их стойкость к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительная стабильность образцов полученных карбидов определялась с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter (Германия). Эксперименты по окислению образцов проводились в атмосфере кислорода при нагревании до температуры $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 15 К/мин и выдерживании при ней в течение 3 ч для полноты протекания реакции окисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная убыль массы (Δm) для реакции (1) была вычислена как отношение мольной массы карбида хрома к сумме мольных масс оксида хрома и углерода: $360/(156 + 456) = 0,4118$. Результаты определения экспериментальных значений Δm приведены в табл. 1.

Таким образом, при температурах процесса ниже $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакция карбидообразования не проходит до конца. При $t = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ получен спеченный неоднородный материал (обр. 4), измельчение которого оказалось трудоемким. По этим причинам изучались характеристики образцов 2 и 3, синтезированных при $t = 1300$ и $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Значения экспериментальной убыли массы

№ обр.	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_{\text{эксп}}, \%$	Примечание
1	1200	34,5	Порошок не однороден по цвету
2	1300	40,4	–
3	1400	40,6	–
4	1500	40,6	Материал спекся

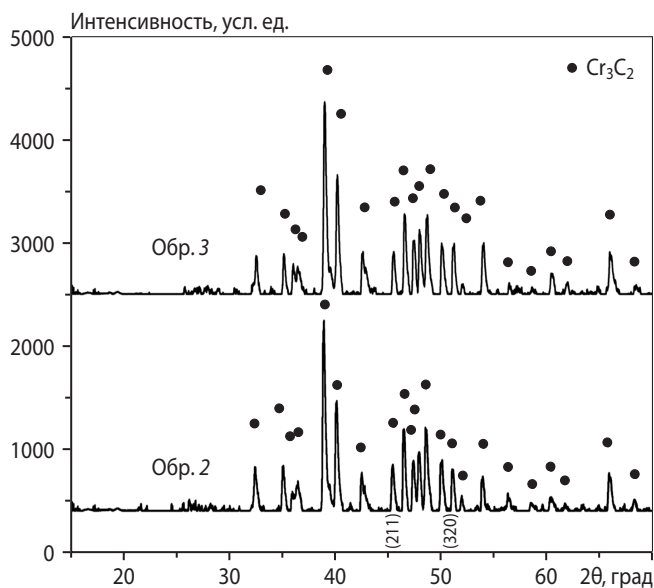


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 2 и 3 (см. табл. 1)

Таблица 2. Расчетные размеры кристаллитов образцов карбида хрома

№ обр.	Размер кристаллитов, нм	
	(211)	(320)
2	35,7	28,0
3	89,7	84,6

На рис. 1 представлены дифрактограммы обр. 2 и 3, на которых отмечены рефлексы, соответствующие карбиду Cr_3C_2 . Размеры кристаллитов приведены в табл. 2.

Результаты элементного анализа образцов Cr_3C_2 приведены в табл. 3. Примесями являются элементы с атомной массой, большей, чем у фтора: Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, K, Ti, Zr (на уровне следов).

Плотность полученных карбидов составляет $6,5 \text{ г/см}^3$ для обр. 2 и $6,55 \text{ г/см}^3$ для обр. 3. Эти значения достаточно близки к приведенным в справочной литературе для Cr_3C_2 ($\rho = 6,68 \text{ г/см}^3$) [1].

Таблица 3. Результаты элементного анализа образцов карбида хрома

№ обр.	Содержание, мас.%		
	Cr	$C_{\text{общ}}$	Примеси
2	84,87	13,55	0,61
3	84,95	13,50	0,56

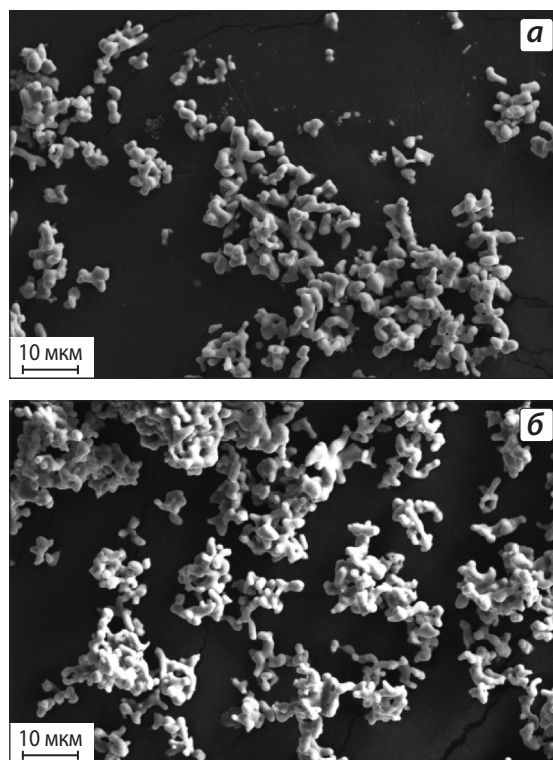


Рис. 2. РЭМ-снимки образцов 2 (а) и 3 (б) карбида хрома

Анализ снимков растровой электронной микроскопии (рис. 2) показал, что форма и размер частиц карбида хрома в данном случае от температуры синтеза (1300 и 1400°C) практически не зависят. Частицы агломерированы, имеют удлиненную форму с округлыми краями. Их длина составляет $3\text{--}5 \text{ мкм}$, диаметр $2\text{--}3 \text{ мкм}$. Для обр. 3 характерны более крупные агломераты по сравнению с обр. 2.

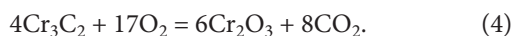
По данным энергодисперсионной спектроскопии (EDAX) в полученных карбидах присутствуют преимущественно хром, углерод и в незначительных количествах кислород.

Результаты исследования текстурных и некоторых других характеристик образцов Cr_3C_2 приведены в табл. 4.

Таблица 4. Характеристики образцов карбида хрома, полученные с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота

№ обр.	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Расчетный средний размер частиц, нм	Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
2	1,2	847	0,003	11,3
3	1,0	872	0,002	12,1

При нагреве карбида хрома в кислороде термодинамически наиболее вероятно протекание следующей реакции [14]:



Считается, что окисление Cr_3C_2 , характеризующегося строгом стехиометрическим составом, вызывается адсорбцией кислорода дефектами решетки карбида [15]. При этом на поверхности его зерен образуется плотная пленка Cr_2O_3 , препятствующая их дальнейшему окислению [16].

Окисление порошкообразного Cr_3C_2 с размером частиц $d = 7\div 10$ мкм, изученное методом дифференциального термического анализа, начинается при $t = 630$ °С и практически полностью завершается при 1060 °С [17]. Карбид хрома с $d = 0,3$ мкм, полученный осаждением из газовой фазы, полностью окисляется в интервале $t = 280\div 580$ °С. Повышенная реакционная способность такого порошка объясняется его высокой дисперсностью и несовершенством кристаллической структуры [18, 19]. Данные по окислению обр. 2 и 3 приведены в табл. 5.

По результатам термического анализа установлено, что порошки начинают окисляться при $t = 565\div 610$ °С. Прирост массы образцов равен $\approx 25\div 27$ %, а расчетная ее величина при полном окислении чистого Cr_3C_2 составляет 27,8 %. Таким образом, полученные высшие карбиды хрома при достижении температуры 1100 °С окисляются почти полностью. Образец, синтезируемый при меньшей температуре, начинает окисляться раньше, и реакция протекает более полно.

Сравнение полученных данных по окисляемости Cr_3C_2 с имеющимися в литературе подтверждает общеизвестное мнение о том, что свойства тугоплавких карбидов зависят от методов их приготовления [20].

По совокупности результатов по убыли массы в ходе реакции, элементного и термогравиметри-

ческого анализа содержание примесей (элементы с атомной массой больше, чем у фтора, и непрореагировавшие реагенты) в карбиде хрома можно оценить на уровне $\sim 1,5$ мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс синтеза высокодисперсного порошка карбида хрома (Cr_3C_2) карботермическим восстановлением оксида хрома (III) с использованием нановолокнистого углерода. Процесс проведен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона при массовом соотношении Cr_3C_2 : С по стехиометрии на Cr_3C_2 и времени выдержки 30 мин при $t = 1300\div 1400$ °С.

Выявлено, что полученные продукты однофазны и содержат только высший карбид хрома с незначительным количеством (1,5 мас. %) примесей. Значения пикнометрической плотности синтезированных карбидов практически соответствуют приведенным в справочной литературе.

По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы Cr_3C_2 имеют продолговатую форму, размер $3\text{--}5$ мкм и диаметр $2\text{--}3$ мкм.

По изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота определены удельная поверхность порошков ($1,0\text{--}1,2$ м²/г), удельный объем пор ($0,002\text{--}0,003$ см³/г) и их средний диаметр (~ 12 нм).

Начало окисления карбида хрома в зависимости от температуры синтеза происходит в диапазоне $t = 565\div 610$ °С и при достижении 1100 °С он окисляется практически полностью.

Таким образом, в работе показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза высшего карбида хрома.

Работа выполнена в рамках ФЦП

*«Научно-педагогические кадры инновационной России»
на 2009–2013 годы (соглашение № 14.В37.21.0447).*

Таблица 5. Результаты термического анализа образцов карбида хрома

№ обр.	Прирост массы, %	Температура, °С	
		Начало окисления	Максимальное тепловыделение
2	27,08	564	960,9
3	25,43	610	979,8

ЛИТЕРАТУРА

1. Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. М.: Металлургия, 1976.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.

3. Ellis J., Haw M. // Mater. World. 1997. Vol. 5, № 11. P. 650.
4. Pat. 5580833 (US). High Performance Ceramic Composites Containing Tungsten Carbide Reinforced Chromium Carbide Matrix / C. T. Eu, A. K. Li, C. P. Lai, J. R. Duann. 1994.
5. Mitsuyuki C. O., Peixoto F. E. A., Trani C. J. D. // J. Alloys Compound. 2007. Vol. 439, № 1–2. P. 189.
6. Жуков М. Ф., Геронов В. А., Лукашов В. П. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.
7. Горшков В. А., Комратов Г. Н., Юхвид В. И. // Порошк. металлургия. 1992. № 11. С. 57.
8. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий М.: Металлургия, 1972.
9. Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G. et al. // Carbon. 1999. № 37. P. 1239.
10. Кувшинов Г. Г., Заварухин С. Г., Могильных Ю. И., Кувшинов Д. Г. // Хим. пром-сть. 1998. № 5. С. 300.
11. Крутский Ю. Л., Баннов А. Г., Соколов В. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. № 3–4. С. 21.
12. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
13. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. М.: Мир, 1988.
14. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник / Под ред. Р. Ф. Войтовича. Киев: Наук. думка, 1971.
15. Окисление тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Р. Ф. Войтовича, Э. А. Пугача. М.: Металлургия, 1978.
16. Clark J. N., Glassona D. R., Jayaweera S. A. A., Graymore J. // Thermochim. Acta. 1986. Vol. 103, № 1. P. 193.
17. Кораблев С. Ф., Лысенко А. В., Филипченко С. И. // Порошк. металлургия. 1988. № 7. С. 88.
18. Крутский Ю. Л., Галевский Г. В., Корнилов А. А. // Высокотемпературные карбиды: Сб. ст. Киев: ИПМ АН УССР, 1983. С. 133.
19. Крутский Ю. Л., Галевский Г. В., Корнилов А. А. // Порошк. металлургия. 1983. № 2. С. 47.
20. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нейшпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.

УДК 621.762.242 : 661.875 : 669.26

МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБИДОВ ХРОМА

© 2014 г. **О. Н. Приписнов, Е. В. Шелехов, С. И. Рупасов, А. С. Медведев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.11.13 г., доработана 11.03.14 г., подписана в печать 14.04.14 г.

О. Н. Приписнов – соискатель кафедры цветных металлов и золота (ЦМиЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: oprispisnov@yandex.ru.

Е. В. Шелехов – ст. науч. сотр. Центра композиционных материалов НИТУ «МИСиС».

С. И. Рупасов – ст. науч. сотр. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru.

А. С. Медведев – докт. техн. наук, профессор кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСиС». Тел./факс: (495) 465-59-19. E-mail: medvedev@splav.dol.ru.

Исследовано влияние механической активации в центробежной планетарной мельнице (в течение 9–43 мин при соотношении масс шаров и материала Ш : М = 20 : 1) и последующего высокоскоростного нагрева (~ 6 °C/с) на фазообразование в системе хром–углерод. Выявлено, что инкубационный период карбидообразования в процессе механосинтеза хорошо коррелирует с утонением прослоек хрома в рулетообразных частицах до длины диффузионного пути углерода в хром. Показано, что никакого значительного (> 1 кДж/моль) накопления внутренней энергии в решетке кристаллического хрома и свободной поверхности сажи не происходит. Подтвержден диффузионный характер карбидообразования в системе хром–сажа как в процессе механосинтеза, так и при последующем быстром нагреве.

Ключевые слова: механическая активация, механохимический синтез, система хром–углерод, карбиды хрома, центробежная планетарная мельница, диффузия.

There was investigated influence of mechanical activation in centrifugal planetary mill (during 9–43 min at relation of balls mass and material B : M = 20 : 1) and subsequent high-speed heating (~ 6 °C/s) on phase formation in the system of chromium–carbon. There was elucidated that incubation period of carbide forming during mechanosynthesis process correlated well with thinning of interlayer of chromium in rolls like particles until length of chromium's diffusion path into carbon. There was demonstrated that not occurred any sufficient (> 1 kJ/mol) internal energy storage in the lattice of crystalline chromium and free surface of soot. There was confirmed diffusion character of carbide forming in the system of chromium – soot as in mechanosynthesis process, both at subsequent flash heating.

Key words: mechanical activation, mechanochemical synthesis, chromium–carbon system, chromium carbides, centrifugal planetary mill, diffusion.

ВВЕДЕНИЕ

Получение карбидов хрома, в том числе из элементов, осуществляется в течение длительного времени (до 20–40 ч) в восстановительной атмосфере, требует достижения высоких температур (до 1400–1800 °С) и сложного аппаратного оформления [1, 2].

Методом, способствующим снижению температуры и наиболее полному взаимодействию при получении карбидов металлов VI группы, является предварительная механоактивация смеси металла и углерода [3–7]. При этом можно получать карбиды стехиометрического состава для производства твердых сплавов и абразивно-стойких материалов и изделий.

Данная статья продолжает работы, в которых был проведен анализ тонкой кристаллической структуры α -Cr при механической активации смеси хром–углерод [8] и рассматривались диффузия и фазообразование в механоактивированных системах Cr–C, Cr–Si и Cr–B [9].

Задачей исследования было изучение механизма карбидообразования в смеси Cr–C в барабане мельницы и при быстром отжиге. Практическая цель работы – подбор оптимального времени механоактивации смеси хром–сажа для подготовки шихты к СВС (самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных компонентов применялись порошки хрома марки ПХ-1 (ГОСТ 5905-79) и углерода (ламповая сажа) П804Т (ТУ 38-1154-88) в стехиометрических соотношениях, соответствующих карбиду Cr_3C_2 . Механическая обработка смеси Cr–C осуществлялась в течение 9–43 мин в барабанах объемом 250 см³ центробежной планетарной мельницы (ЦПМ) ЛАИР-0,015 при ускорении 25g. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение масс шаров и обрабатываемого материала составляло 20 : 1.

После механоактивации и дифференциально-термического анализа (ДТА) выполнялся рентгеновский фазовый анализ (РФА) шихты. Съемка осуществлялась на автоматизированном дифрак-

тометре ДРОН-3.0 с применением монохроматизированного CuK_α -излучения. Оценка объемных долей фаз, параметров их решеток и размеров блоков проводилась методом Ритвельда (аппроксимация экспериментального спектра линейной комбинацией расчетных спектров фаз и полиномиального фона) с использованием для качественного и количественного анализа пакета программ [10].

Структуру образцов смеси Cr–C после механообработки исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO-40 при токе через образец $\sim 10^9$ А и ускоряющем напряжении от 20 до 35 кВ. Порошки были залиты электропроводящей смолой, после чего приготавливались шлифы.

Высокотемпературную обработку молотой шихты проводили на установке дифференциально-термического анализа. Блок держателя пробы и эталона был помещен в кварцевую трубу, через которую, для предотвращения окисления шихты в процессе ДТА, пропускали аргон. Печь нагревали до 900 °С, а затем быстро опускали ее средней частью до уровня образца и эталона, что обеспечивало высокую скорость нагрева $\sim 3,5\div 6,0$ °С/с. Установка позволяла фиксировать температуру взаимодействия компонентов и рассчитывать величину тепловыделений.

Скорость изменения абсолютной температуры ($\dot{T}$) образца и эталона в данной установке в грубом приближении чисто излучательного теплообмена между образцом и печью подчиняется уравнению

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \alpha(T_f^4 - T^4).$$

Изменение температуры со временем (t) описывается выражением

$$f(x) = f(x_0) + 4\alpha T_f^3 t,$$

на основе которого может быть оценен постоянный коэффициент α . Здесь

$$f(x) = \ln \frac{1+x}{1-x} + 2\arctg x,$$

$$x = T/T_f,$$

$$x_0 = T_r/T_f,$$

где T_f – температура печи (или конечная температура нагрева), T_r – комнатная температура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Закон изменения температуры со временем при быстром нагреве смеси Cr–C в ДТА-установке существен для расчета диффузионных путей углерода в хром по формуле

$$L(t) = \sqrt{2 \int_0^t D(t') dt'},$$

где $D(t)$ – зависящий от времени (и температуры) коэффициент диффузии.

Суммарный диффузионный путь (помол + нагрев) составит

$$L = \sqrt{L_1^2 + L_2^2},$$

где L_1 – путь при помолу, L_2 – при нагреве.

Схематично процесс карбидообразования можно изобразить как рост на границах раздела Cr/C диффузионных слоев из карбидов (рис. 1).

На границе раздела фаз C/Cr происходит диффузия углерода в хром. При этом, как показано на схеме, между ними образуются прослойки карбидов $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$ с толщинами l_i и уменьшающимся по мере движения от C к Cr содержанием (x , ат. доли) углерода в карбиде. При диффузии в равновесных условиях в процессе будут участвовать все карбиды хрома, представленные на равновесной диаграмме состояния Cr–C.

Как показано в работе [11], толщины прослоек карбидов в пластинчатом «рулете» растут со временем помолу (t) по диффузионному закону

$$l_i(t) = \sqrt{2A_i t},$$

где $A_i \approx D_i \Delta x_i$, D_i – коэффициент диффузии C в i -м карбиде, Δx_i – ширина концентрационной области существования i -го карбида.

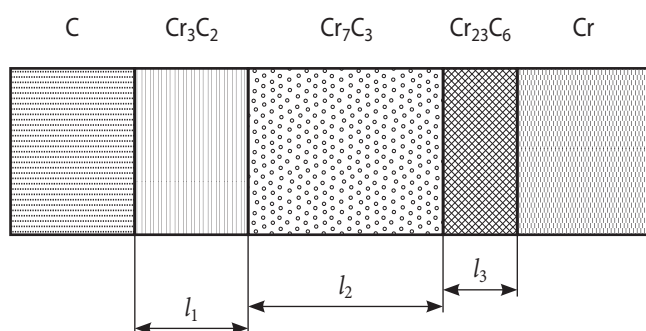


Рис. 1. Схема карбидообразования в системе Cr–C

Наиболее толстыми оказываются прослойки тех карбидов, которые больше всего могут отклоняться от стехиометрии и в которых углерод наиболее подвижен. Соответственно, их объемная доля будет максимальна. С исчерпанием исходных реагентов (Cr и C) этот механизм роста нарушится и начнется перераспределение углерода между карбидами. В конечном счете образуется один карбид, отвечающий составу шихты. В барабане при помолу продолжительностью до 43 мин реализуется именно этот случай. При реакционной диффузии в условиях мельницы быстрее всего растет прослойка карбида Cr_7C_3 , хотя шихта отвечает составу Cr_3C_2 .

В реальных условиях помола слои Cr и C в пластинчатом «рулете» имеют различную толщину, так что и их исчерпание, т. е. поглощение наползающими с двух сторон карбидами, происходит не одновременно. Поэтому картина доминирования одного из карбидов на этой стадии роста, например Cr_7C_3 , несколько смазывается.

В работе [12] показано, что утонение пластин «рулета» в смеси пластичных компонентов с соизмеримыми значениями твердости происходит по экспоненциальному закону $e^{-t/\tau}$ с характеристическим временем τ . Соответственно, рост межфазной поверхности описывается уравнением

$$S(t) = S_0 e^{t/\tau},$$

где t – время помола, $S_0 = S(\emptyset)$ – поверхность раздела фаз до помола.

Случай смеси Cr–C, где величины твердости компонентов различаются на 2 порядка, не соответствует сделанному допущению. Однако ввиду рулетообразной морфологии агрегированных частиц можно предположить, что экспоненциальный закон справедлив и для нее.

Если суммарная толщина «рулета» из карбидов, нарастающего за время t на межфазной поверхности, составляет

$$L(t) = \sqrt{2Dt},$$

где $D = \left(\sum_i \sqrt{A_i} \right)^2$ – эффективный коэффициент диффузии, то объемная доля карбидов без учета экранирования продуктами реакции равна

$$\alpha_0(t) = \frac{1}{V} \left[\int_0^t \frac{dS(t')}{dt'} \sqrt{2D(t-t')} dt' + S_0 \sqrt{2Dt} \right] =$$

$$= \frac{S_0}{V} \sqrt{\frac{\pi}{2}} D \tau \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right),$$

где V – объем смеси.

С учетом экранирования имеем $da = (1 - \alpha)da_0$, а значит, величина $\alpha(t)$ может быть описана кинетическим уравнением

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\alpha_0(t)].$$

Инкубационный период карбидообразования в барабане мельницы составляет около 30 мин. Возможно, он обусловлен развитием не только межфазной, но и межзеренной поверхности в хроме, которая возникает при измельчении зерна. Развита сетка границ зерен в Cr является фактором ускоренной диффузии углерода при низких температурах. Однако формирование карбидов, изученное в настоящей работе, как непосредственно во время помола, так и при последующем быстром отжиге удовлетворительно описывается и обычной внутризеренной диффузией углерода в хроме. Из-за отсутствия данных по диффузии C в карбидах Cr вместо эффективного коэффициента диффузии углерода в «рулете» из карбидов использовался коэффициент диффузии углерода в α -Cr.

В табл. 1 приведены расчетные значения пути диффузии C в Cr за время быстрого отжига в установке ДТА, т. е. при нагреве от комнатной температуры (T_r) до температуры начала экзотермического превращения карбидообразования (T_{onset}), в предположении радиационного теплообмена.

Диффузионный путь за время отжига равен

$$L_{ДТА} = \sqrt{2 \int_0^{t_{onset}} D(t') dt'}.$$

Здесь

$$D(t') = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT(t')}\right],$$

где

$$D_0 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}, \quad Q = 110 \text{ кДж/моль}.$$

Суммарный диффузионный путь составит

$$L = \sqrt{L_{MC}^2 + L_{ДТА}^2},$$

где $L_{MC} = \sqrt{2Dt_{MC}}$ – диффузионный путь при механосинтезе продолжительностью t_{MC} , протекающем при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$.

Установлению равновесия препятствует кинетический фактор – превышение частицами Cr или его прослойками в «рулете» длины диффузионного пути углерода в хроме при механосинтезе и отжиге. С увеличением времени активации от 9 до 30 мин «рулет» все более истончается, а доля исходного реагента (Cr), успевающего при последующем быстром отжиге вступить в реакцию с углеродом (или кислородом), увеличивается с 30 до 100 %.

Для ускорения диффузионных превращений в мельнице по сравнению со стационарными условиями большое значение имеет нарастающая со временем помола площадь межфазной поверхности. Так, если частица хроме с первоначальным размером 7 мкм утончается до пластины «рулета» в 200 нм, то не только ее толщина убывает в 35 раз, что сокращает пути диффузии, но и во столько же раз возрастает площадь пластины, т. е. поверхность контакта с углеродом. Следовательно, и скорость диффузионной реакции увеличивается в 35 раз.

Таблица 1. Оценка длины диффузионного пути углерода в хроме при механоактивации и высокоскоростной термообработке смеси Cr–C

t_{MC} , мин	L_{MC} , нм	t_{onset} , с	T_{onset}		$L_{ДТА}$, нм	L , нм
			$^\circ\text{C}$	K		
9	99	112	693	966	5210	5210
12	114	90	629	902	2710	2710
15	128	75	488	762	581	585
18	140	75	521	795	849	860
21	151	63	437	710	279	317
24	161	64	438	711	285	327
27	171	50	330	603	47	177
30	181	40	301	574	24	183

t_{MC} – продолжительность механосинтеза;

L_{MC} – длина диффузионного пути C в Cr при механоактивации, $T \sim 523$ K;

t_{onset} – время нагрева до начала взаимодействия компонентов шихты Cr–C при ДТА;

T_{onset} – температура начала взаимодействия компонентов шихты Cr–C при ДТА;

$L_{ДТА}$ – длина диффузионного пути C в Cr при ДТА до начала взаимодействия;

L – суммарная длина диффузионного пути C в Cr при механоактивации и ДТА.

Эволюция образования дисперсного «рулета» подтверждается электронными изображениями структуры частиц смеси Cr-C после 12, 27 и 40 мин (рис. 2–4) механообработки на шлифах порошка, снятых на сканирующем микроскопе LEO EVO-40.

На снимках, полученных после 12 мин МС (рис. 2), присутствуют частицы и слои хрома длиной до 100 мкм и толщиной до 20 мкм. То есть при

$t_{MC} = 12$ мин происходит измельчение частиц Cr с тенденцией к принятию ими линейно вытянутой формы, которую в дальнейшем при увеличении длительности механообработки до 27 мин имеет большинство его частиц. Это свидетельствует о расплющивании первоначально равноосных частиц Cr в пластины.

На электронных изображениях смеси Cr-C после 27 мин механообработки (рис. 3) наблюдаются

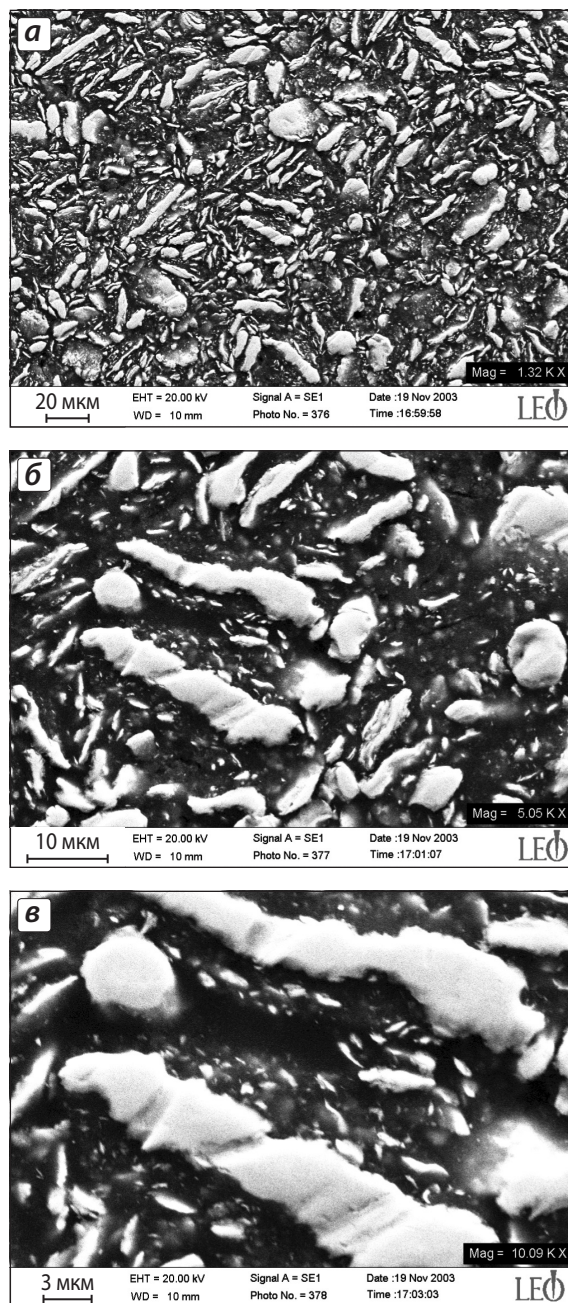


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки смеси Cr-C после механоактивации 12 мин

а – увеличение 1320 $\times$, **б** – 5050 $\times$, **в** – 10090 $\times$

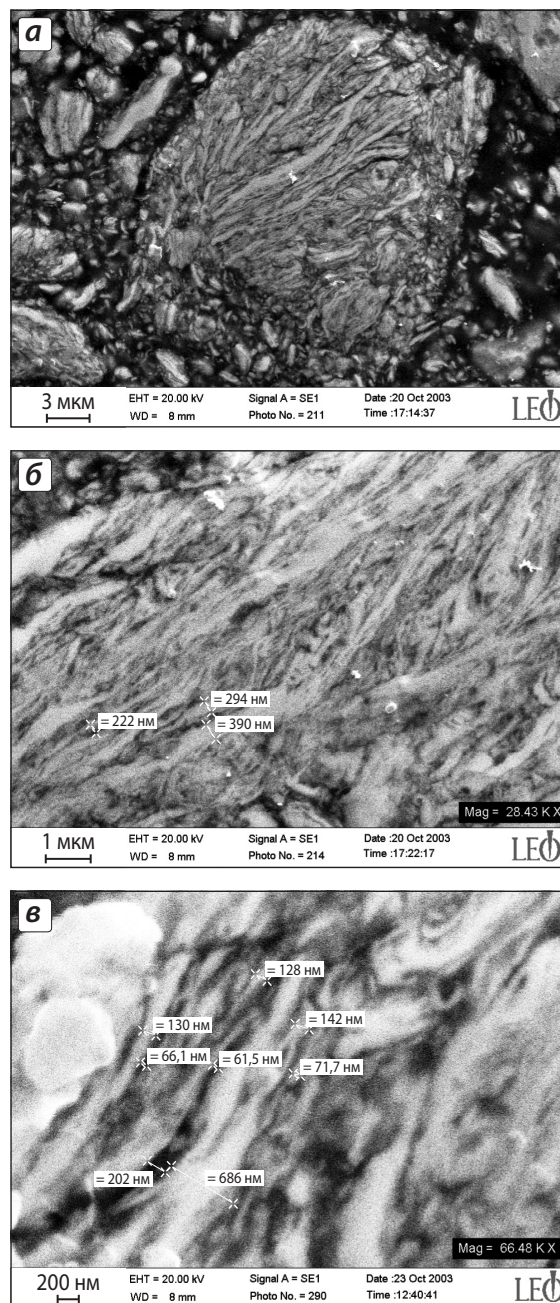


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки смеси Cr-C после механоактивации 27 мин

а, б – увеличение 28430 $\times$, **в** – 66480 $\times$

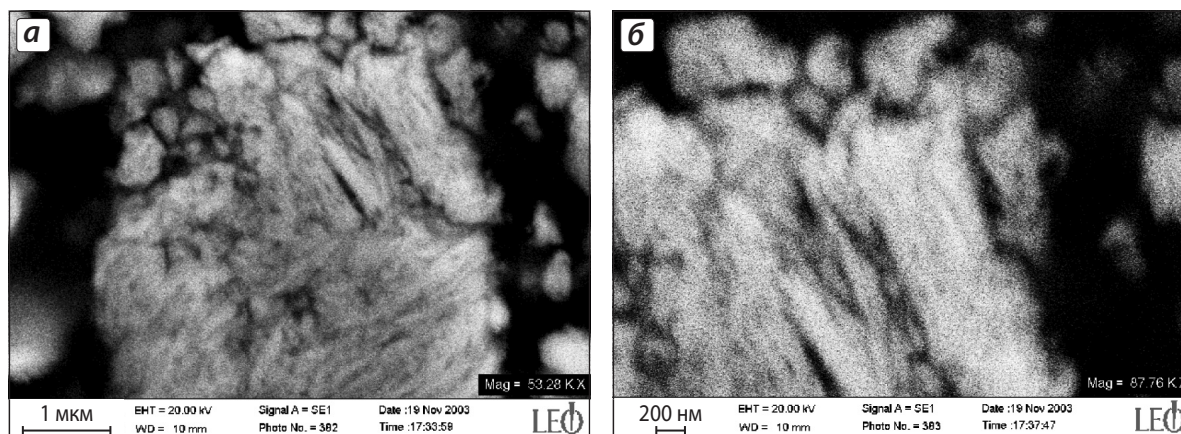


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки смеси Cr–C после механоактивации 40 мин

a – увеличение 53280 $\times$, *б* – 87760 $\times$

ся частицы дисперсного «рулета» из перемежающихся слоев Cr и C, имеющие размеры по длине до 20 мкм и толщине до 10–14 мкм, где между слоями хрома с утонением в разных частях до 200 нм и менее присутствуют слои углерода толщиной до 100 нм. Очевидно, что при продолжении МС до 33 мин происходит дальнейшее утонение частиц хрома и его слоев в «рулетах» до длины диффузионного пути C в Cr, что сопровождается диффузионным превращением – карбидообразованием. Указанная выше минимальная толщина слоев Cr в «рулете» (~ 200 нм) хорошо коррелирует со значением $L_{MC} = 171$ нм после 27 мин помола (см. табл. 1). После 30 мин обработки наиболее крупные частицы Cr имеют толщину < 10 мкм, так что по завершении ДТА (~ 120 с нагрева и ~ 7 мкм диффузионного пути углерода в хrome) весь хром превращается в карбиды. Собственно говоря, диффузионное поглощение пластины Cr происходит с двух сторон, так что указанные в табл. 1 диффузионные пути можно удвоить.

После помола в течение 12 мин частицы Cr имеют размер ~ 2,7 мкм (слоистой структуры еще нет), тогда как после 27 мин МС толщины прослоек Cr в «рулетах» доходят до ~ 130 нм. Эти величины хорошо коррелируют с приводимыми в табл. 1 значениями полного диффузионного пути углерода в хrome.

На электронных изображениях смеси Cr–C после 40 мин механообработки (рис. 4) наблюдаются частицы, состоящие из дисперсного «рулета» и имеющие менее выраженную и более расплывчатую структуру слоев – так называемый оплавленный вид, что, очевидно, являет-

ся проявлением взаимодействия хрома и углерода с образованием толстых и заметных прослоек карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ на границах раздела Cr/C (табл. 2), поскольку фазы с большим содержанием углерода выглядят более темными. В этом случае конгломерированные частицы карбидов Cr, состоящие из дисперсного «рулета», имеют в основном длину в пределах 0,5–5,0 мкм (иногда до 10 мкм), что примерно в 2 раза меньше размеров зерен после 27 мин механообработки (см. рис. 3).

В процессе МС длительностью до 43 мин не все частицы хрома и слои Cr в частицах «рулетах» утоняются до длины «мельничного» диффузионного пути углерода в хrome с последующим диффузионным превращением – карбидообразованием. Полного взаимодействия компонентов смеси Cr–C с формированием высшего карбида Cr_3C_2 , составу которого отвечает пропорция смеси, при механообработке не происходит, имеет место лишь частичное превращение. После 43 мин помола общая доля карбидов достигает ~ 60 мас.% (табл. 2).

Таблица 2. Фазовый состав шихты в зависимости от времени помола при соотношении Ш : М = 20 : 1

t_{MC} , мин	Cr*, об.%	Содержание фаз, мас.%. Cr				
		Cr	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	C
21	100,0					
30	92,6					
33	64,3	49,2	6,5	32,2	2,8	9,3
43	37,6	33,9	15,8	34,7	8,0	7,6

* По отношению интенсивностей линий (002) α-Cr и (111) Ni-эталола.

Температура начала образования вторичных карбидов при ДТА в зависимости от времени помола сначала падает (до $t_{MC} = 30$ мин), а затем растет. Это происходит потому, что утонение «рулета» со временем МС снижает температуру диффузионного превращения, тогда как повышение содержания балласта в виде первичных карбидов, образовавшихся в барабане *in situ*, тормозит диффузионный транспорт.

Механообработку не следует доводить до стадии предельного измельчения зерна (~ 10 нм), так как при этом усиливается карбидообразование в барабане при относительно небольшой температуре (~ 250 °С) за счет зернограницной диффузии с низкой энергией активации. Значительные экзотермические тепловые эффекты при ДТА (~ 10 кДж/моль, где 1 моль = 1 г-атом) могут быть связаны только с формированием вторичных карбидов (табл. 3). Контрольный длительный помол чистого хрома с последующей дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) показал, что в дефектах его решетки, создаваемых в ходе МС, может быть запасена лишь весьма незначительная энергия (< 1 кДж/моль).

Подобным образом и аморфная сажа не способна аккумулировать большую энергию при помоле, в отличие от графита, который механоактивацией удастся измельчить до удельной поверхности частиц ~ 500 м²/г и запасенной в ней

энергией ~ 30 кДж/моль. В случае смеси хром-сажа адсорбцией газов была измерена всего лишь удельная поверхность, колеблющаяся в интервале 1–10 м²/г в зависимости от времени помола (из-за конкурирующих процессов растрескивания и сваривания частиц порошка, высвобождения сажи и нового ее запечатывания в «рулеты»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенных исследований подтвержден диффузионный характер карбидообразования в системе хром–углерод как в процессе механосинтеза, так и при последующем быстром (~ 6 °С/с) нагреве. Ускорение диффузии во время помола в данном случае может быть объяснено одними экстенсивными факторами (перемешиванием и расплющиванием реагентов с сокращением путей диффузии и увеличением межфазной поверхности) без привлечения интенсивных (сильного локального разогрева контактных зон, скачкообразного повышения концентрации вакансий во время ударов и прочих аномалий диффузии). Величина экзотермических эффектов при скоростном нагреве приблизительно соответствовала теплоте образования карбидов (~ 10 кДж/моль) с учетом неполноты превращения, так как значительная их часть сформировалась уже при помоле.

При использовании механоактивации с целью приготовления шихты для последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза продолжительность помола в данных условиях следует ограничивать 30 мин – временем начала карбидообразования в смеси Cr–C еще в барабане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косолапова Т. Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.
2. Loubiere S., Laurent C., Bonino J. P., Rousset A. // Mater. Res. Bull. 1998. Vol. 33. P. 935–944.
3. Ермилов А. Г., Егорычев К. Н., Либенсон Г. А., Рунасов С. И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1997. № 1. С. 53–61.
4. Ермилов А. Г., Сафонов В. В., Дорошко Л. Ф., Колякин А. В. // Там же. 2000. № 6. С. 55–60.
5. Maurice D., Courtney T. H. // Metal. Trans. A. 1994. Vol. 25A, № 1. P. 147–158.

Таблица 3. Фазовый состав шихты после высокоскоростного нагрева до 1000 °С (помол при Ш:М = 20:1)

t_{MC} , мин	Содержание фаз, мас. %					
	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₂ O ₃	Cr	C
0	8,0	13,6	6,8	0	61,0	10,6
9	12,2	17,7	13,1	2,3	45,5	9,2
12	12,1	46,5	8,1	4,6	21,8	6,9
15	23,3	47,1	8,4	4,5	11,5	5,2
18	19,0	51,0	5,7	6,9	11,8	5,6
21	51,6	30,0	3,0	6,9	5,3	3,2
24	47,9	32,5	4,4	5,4	6,2	3,6
27	78,7	14,1	0	5,9	0	1,3
30	77,0	14,7	0	6,9	0	1,4
33	71,4	21,2	0	5,7	0	1,7
36	73,4	20,1	0	5,0	0	1,5
40	79,7	15,4	0	3,8	0	1,1
43	78,3	17,4	0	3,2	0	1,1

6. Maurice D., Courtney T. H. // Ibid. 1995. Vol. 26A, № 9. P. 2431–2435.
7. Maurice D., Courtney T. H. // Ibid. P. 2437–2444.
8. Шелехов Е. В., Приписнов О. Н., Рупасов С. И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2001. № 1. С. 29–33.
9. Шелехов Е. В., Приписнов О. Н., Рупасов С. И. // Там же. № 6. С. 66–71.
10. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2000. № 8. С. 16–19.
11. Свиридова Т. А., Шевчуков А. П., Шелехов Е. В., Борисова П. А. // Физика металлов и металлостроение. 2011. Т. 112, № 4. С. 378–392.
12. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Материаловедение. 2007. № 10. С. 13–22.

УДК 544.654.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕНДРИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЦИНКА И ОЦЕНКА ЕЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

© 2014 г. **Т. Н. Останина, В. М. Рудой, В. С. Никитин,
А. Б. Даринцева, О. Л. Залесова, Н. М. Поротникова**

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург
Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 14.11.13 г., подписана в печать 09.12.13 г.

Т. Н. Останина – докт. хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-44-63, 375-46-76. E-mail: ostni@mail.ru.

В. М. Рудой – докт. хим. наук, профессор той же кафедры. E-mail: VLMX@rambler.ru.

В. С. Никитин – студент той же кафедры. E-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru.

А. Б. Даринцева – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru.

О. Л. Залесова – инженер-исследователь ЗАО «НПХ ВМП»

(620016, г. Екатеринбург, ул. Амудсена, 105), аспирант той же кафедры. Тел.: (343) 375-44-63.

Н. М. Поротникова – инженер ИВТЭ УрО РАН

(620219, г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22). Тел.: (343) 362-34-84. E-mail: n.porotnikova@mail.ru.

Определена площадь дендритных осадков цинка, полученных электролизом из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/дм³ ZnO и 4 моль/дм³ NaOH. Применение электрохимических методов позволило измерить поверхность *in situ* без удаления дендритного осадка с катода. Удельная поверхность осадка, найденная с помощью метода хронопотенциометрии, составила $0,144 \pm 0,002$ м²/г, а по результатам импедансной спектроскопии – $11,61 \pm 0,14$ м²/г. Поверхность порошков, полученных из дендритных осадков, по данным метода БЭТ равна $21,26 \pm 0,62$ м²/г. Показано, что различие в этих значениях связано с разрешающей способностью применяемых методов. Установлено, что поверхность дендритных осадков обладает фрактальными свойствами. Вычислена фрактальная размерность удельной поверхности и с помощью скейлингового соотношения проведено сравнение результатов измерений, выполненных различными методами.

Ключевые слова: дендриты, цинк, удельная поверхность, фрактальная размерность, хронопотенциометрия, импедансная спектроскопия.

There was determined square area of dendritic zinc deposits obtained by means of electrolysis from zincate electrolyte with 0,3 mole/dm³ of ZnO and 4 mole/dm³ of NaOH. The application of electrochemical methods allows to measure square area *in situ* without removal of dendritic deposit from cathode. Deposit specific surface area determined with the aid of chronopotentiometry method makes up $0,144 \pm 0,002$ m²/g, and $11,61 \pm 0,14$ m²/g in accordance with impedance spectroscopy. The square area of powders obtained from dendritic deposits was equal to $21,26 \pm 0,62$ m²/g in accordance with data of BET method. There was demonstrated that surface of dendritic deposits have fractal properties. There was computed fractal dimension of specific surface area, and with the aid of scaling ratio was made comparison of measurement findings, obtained by means of different methods.

Key words: dendrites, zinc, specific surface area, fractal dimension, chronopotentiometry, impedance spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Электролитические порошки металлов, которые получают из водных растворов, обладают высокоразвитой дендритной структурой. Большинство способов определения площади поверхности включают различные методы адсорбции

и допускают проведение измерений после удаления осадка с электрода, в процессе которого структура претерпевает изменения. Однако для получения электролитических порошков с заданными свойствами необходимо знать, как влияют режимы осаждения на величину удельной поверхности осадка непосредственно в процессе

его формирования. В этом случае на выбор метода накладываются ограничения, связанные с возможностью применения его *in situ*. Результат измерения площади поверхности зависит от природы процесса (адсорбция, гетерогенная реакция или диффузия реагента), который лежит в основе используемого метода определения. Особенно существенно он влияет на величину поверхности дендритных электролитических осадков металла.

Несомненный интерес для оценки поверхности дендритных электролитических осадков цинка непосредственно на электроде представляет использование электрохимических способов – хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии.

Целями настоящей работы были измерение площади поверхности нанокристаллических электролитических дендритных осадков цинка с помощью методов, основанных на различных физико-химических процессах, и разработка подхода, позволяющего сопоставлять результаты, полученные разными способами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили дендритные осадки цинка, полученные электролизом из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/дм³ оксида цинка и 4 моль/дм³ гидроксида натрия. Электролиз проводили при комнатной температуре в гальваностатических условиях. С помощью потенциостата Solartron 1280С задавали ток, превышающий стационарный предельный ток диффузии в 6 раз. Кратность превышения принято называть коэффициентом истощения ($K_{и}$) [1]. В качестве катода использовали цинковую проволоку диаметром 2 мм. Поверхность рабочего электрода перед каждым опытом зачищали наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой и сушили. Анодом служил цилиндр из цинка. Осадки получали в течение 5 и 10 мин.

Массу осадка цинка рассчитывали по закону Фарадея:

$$m_{oc} = \frac{A_{Zn}}{2F} ItB_{T_{Zn}}, \quad (1)$$

где A_{Zn} – атомная масса цинка, г/моль; I – задаваемый ток, А; t – время электролиза, с; F – постоянная Фарадея, А · с/моль.

Для определения выхода по току цинка ($B_{T_{Zn}} = 1 - B_{T_{H_2}}$) в ходе экспериментов измеряли объем выделившегося водорода [2].

Электрохимические исследования проводили в ячейке, включенной по трехэлектродной схеме. Для оценки площади поверхности дендритного осадка цинка с помощью метода хронопотенциометрии использовали потенциостаты Solartron 1280С и Zive SP5. В качестве электрода сравнения служил цинковый электрод в растворе, из которого происходило электроосаждение.

Измерения импеданса осуществляли с помощью электрохимической станции IM-6 в диапазоне частот 1–250 000 Гц. По окончании электролиза дендритный осадок, не отделяя от электрода, отмывали дистиллированной водой и переносили в ячейку с раствором 0,5 моль/дм³ Na₂SO₄ для определения импеданса. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод, а вспомогательным служила платиновая пластина.

Для сравнения различных методов в качестве количественной характеристики поверхности использовали удельную величину ее площади:

$$S_m = \frac{S_{oc}}{m_{oc}} [m^2/g]. \quad (2)$$

Микроструктурные исследования цинкового осадка проводили на электронном сканирующем микроскопе Auriga в Центре коллективного пользования УрФУ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение поверхности дендритного осадка цинка методом хронопотенциометрии (ХПМ)

Анализ хронопотенциограмм, полученных на гладком цинковом электроде [3], показал, что продолжительность переходного времени (τ) при восстановлении ионов цинка из цинкатного раствора связана с плотностью тока (i) по уравнению Гирста и Жюльярда:

$$i\sqrt{\tau} = B - Ai, \quad (3)$$

где $A = 0,217 \text{ с}^{1/2}$ и $B = 0,116 \text{ А} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{см}^2$ – параметры, которые зависят от концентрации и коэффициента диффузии разряжающихся ионов металла

в растворе, а также от скорости химической реакции, предшествующей разряду. Они были использованы для определения площади поверхности дендритного осадка цинка по величине переходного времени и заданному току (I):

$$S_{oc} = \frac{I\sqrt{\tau} + AI}{B}. \quad (4)$$

В ходе эксперимента электрод после электролиза выдерживали в той же ячейке без тока в течение 10 мин до восстановления концентрации ионов цинка в растворе по всей толщине рыхлого слоя. Затем снимали хронопотенциограммы для определения S_{oc} при значениях $K_{и} = 6, 20, 40, 60, 80, 100, 120$ и 140 (рис. 1).

В результате были получены зависимости площади поверхности цинковых дендритных осадков от переходного времени (рис. 2, а). В логарифмических координатах заметны 2 характерных участка: линейное изменение S_{oc} при больших зна-

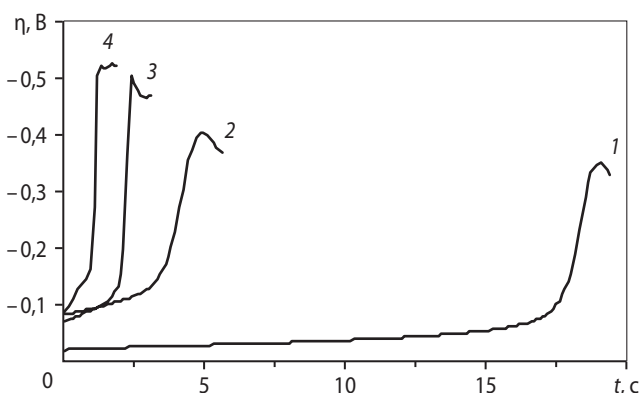


Рис. 1. Примеры хронопотенциограмм, снятых на дендритном осадке цинка, полученном за 5 мин электролиза
1 – $K_{и} = 6$, 2 – 20, 3 – 40 и 4 – 60

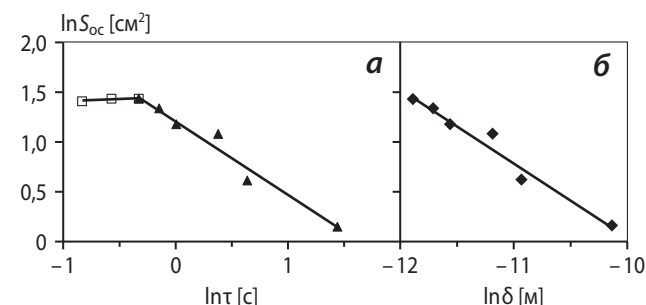


Рис. 2. Зависимость измеренной площади дендритного осадка цинка от переходного времени (а) и эффективной толщины диффузионного слоя (б)
Время получения осадка 5 мин

чениях τ (малые токи) и практически постоянная величина площади при использовании высоких плотностей тока.

Рост площади дендритного осадка, определяемой методом ХПМ, с увеличением силы тока или уменьшением переходного времени может быть связан с фрактальными свойствами его поверхности. В этом случае величина S_{oc} как мера фрактального множества зависит от масштаба измерения [4]:

$$S_{oc}(\delta) = N(\delta)\delta^d. \quad (5)$$

Здесь $N(\delta)$ – количество клеток размером $\delta \times \delta$, покрывающих поверхность; d – топологическая размерность масштабного объекта (для поверхности это квадрат, $d = 2$). Число клеток зависит от масштаба измерения (δ) и фрактальной размерности (D) по соотношению $N(\delta) \sim \text{Const}/\delta^D$. Окончательно выражение для поверхности дендритов выглядит следующим образом:

$$S_{oc}(\delta) = \frac{\text{Const}}{\delta^D} \delta^d \sim \delta^{d-D}. \quad (6)$$

В качестве масштабного отрезка удобно использовать эффективную толщину диффузионного слоя, которая в нестационарных гальваностатических условиях зависит от времени [5]. Тогда для момента переходного времени можно записать

$$\delta = 2\sqrt{\frac{\tau D_i}{\pi}}, \quad (7)$$

где $D_i = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии ионов цинка.

После логарифмирования (6) получаем скейлинговое соотношение

$$\ln S_{oc} = \ln \text{Const} + (d - D) \ln \delta. \quad (8)$$

Для линейного участка зависимости $\ln S_{oc} - \ln \delta$ (см. рис. 2, б), соответствующего росту S_{oc} , свободный член уравнения (8) равен $-7,445 \pm 0,794$, а угловой коэффициент $d - D = -0,748 \pm 0,07$. При $d = 2$ фрактальная размерность составила $2,75 \pm 0,07$. Высокое значение D указывает на чрезвычайно развитую поверхность, которая почти полностью заполняет 3-мерное пространство. Этот вывод подтверждают микрофотографии дендритного осадка цинка (рис. 3).

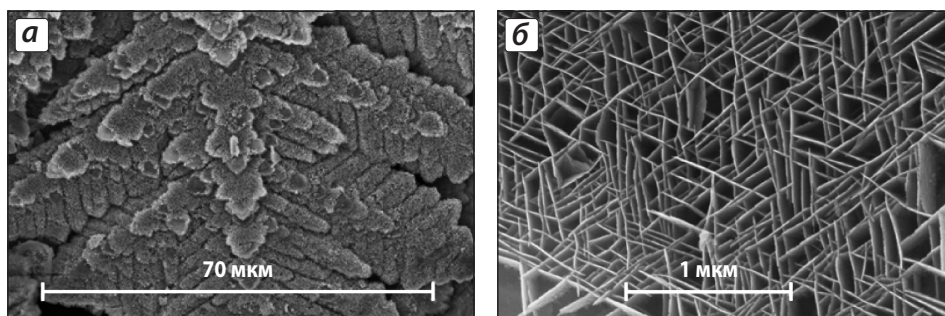


Рис. 3. Микрофотографии осадка цинка
а – форма дендритов,
б – микроструктура их поверхности

В рамках фрактальной концепции строения поверхности дендритов находит объяснение тот факт, что методом ХПМ даже при очень малых значениях δ не удается измерить мелкие детали поверхности, поскольку при больших токах количество осажденного за переходное время металла увеличивается и их покрывает. Можно заключить, что разрешение линейных деталей рельефа, доступных для этого способа, имеет величину $\sim 6,8$ мкм (точка пересечения двух участков на рис. 2, а). По данным ХПМ удельная поверхность дендритного осадка цинка, полученного за 5 мин электролиза, составила $S_m = 0,144 \pm 0,002$ м²/г.

Определение поверхности дендритного осадка цинка методом импедансной спектроскопии (ИС)

Для моделирования пористого электрода в индифферентном электролите принята эквивалентная схема (рис. 4), в которой используется элемент постоянной фазы *CPE* для учета распределения емкости двойного слоя на фрактальной поверхности электрода:

$$CPE = T^{-1}(j\omega)^{-p}, \quad (9)$$

где T – емкостной параметр, $\Phi \cdot c^{p-1}$; $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; ω – угловая частота переменного тока, c^{-1} ; p – экспоненциальный показатель.

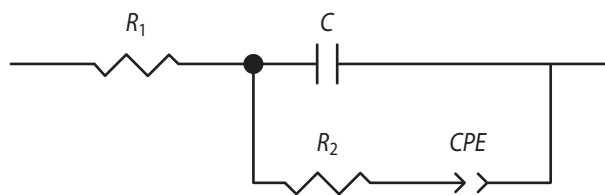


Рис. 4. Эквивалентная схема импеданса пористого электрода [6]
 R_1 – сопротивление раствора в ячейке; C – емкость двойного электрического слоя на фронтальной поверхности; R_2 и *CPE* соответствуют элементам импеданса внутри пор

По результатам измерения импеданса гладкого электрода, который наряду с емкостью двойного слоя гладкой поверхности включает реактивную составляющую, обусловленную реакцией, находили емкость его двойного слоя ($C_{г\lambda}$) и с учетом площади ($S_{г\lambda}$) определяли удельную емкость [6, 7]:

$$C_{уд} = C_{г\lambda}/S_{г\lambda}, \quad (10)$$

которая составила $7,5 \pm 0,11$ мкФ/см².

После измерения импеданса осадка рассчитывали его общую емкость [6]:

$$\bar{C}_{дэс} = T^{1/p}/R_{общ}^{1-1/p}, \quad (11)$$

где $R_{общ} = R_1$ для гладкого электрода и $R_{общ} = R_1 + R_2$ для дендритного осадка, причем по результатам измерений $R_1 \sim 0$.

Значение $S_{ос}$ определяли по соотношению емкости дендритного осадка и удельной емкости двойного электрического слоя на гладкой поверхности электрода:

$$S_{ос} = \bar{C}_{дэс}/C_{уд}. \quad (12)$$

Параметры эквивалентной схемы (см. рис. 4) подбирали с помощью программного обеспечения приборов Solartron и EC-Lab. Сравнение экспериментальных и расчетных годографов (рис. 5) свидетельствует о хорошей аппроксимации.

Результаты расчетов:

$\bar{C}_{дэс}$, мкФ	 9135 $\pm$ 263
R_2 , Ом	 4,17 $\pm$ 0,14
T , $\Phi \cdot c^{p-1}$	 0,042 $\pm$ 0,004
p	 0,54 $\pm$ 0,01
$S_{ос}$, см ²	 1218 $\pm$ 39
S_m , м ² /г	 11,61 $\pm$ 0,14

показывают, что величина площади поверхности, доступная для измерения методом ИС, значительно больше, чем при определении путем хронопотенциометрии. Это полностью укладывается в концепцию о влиянии масштабного фактора –

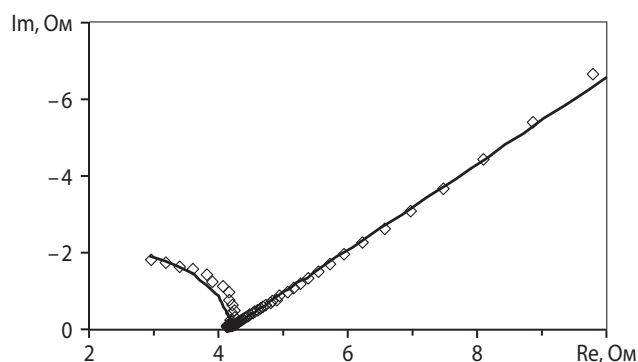


Рис. 5. Годограф импеданса цинкового дендритного осадка, полученного за 10 мин электролиза

Метки – экспериментальные данные,
линия – аппроксимация по принятой эквивалентной схеме

эффективной толщины диффузионного слоя – на разрешающую способность применяемого метода. Действительно, величина $\delta = \sqrt{D_i/\omega}$, соответствующая максимальной частоте 250 кГц, составляет $2,1 \cdot 10^{-8}$ м [8].

В работе С. Лиу с сотр. [9] показано, что фрактальная размерность (D) связана с экспоненциальным показателем (p) соотношением: $D = 3 - p$, отсюда $D = 2,46 \pm 0,01$. Найденное ее значение в пределах ошибки опыта отличается от полученного с помощью ХПМ. Это может быть обусловлено как различием методов измерения, так и реальными изменениями в структуре осадков. В целом обе величины указывают на высокую плотность заполнения пространства (см. рис. 3).

Определение поверхности дендритного осадка цинка методом смачивания

Метод маслосмачиваемости (МЕ) [10], который используют для оценки допустимой концентрации пигмента-наполнителя в связующем композиционного покрытия, дает сравнительную оценку поверхности порошков, полученных разными способами. Измеряемой величиной в этом случае является масса масла, поглощенного определенным количеством порошка. Если поверхность одного типа порошка известна, то при сопоставлении значений МЕ можно определить площадь другого порошка.

Оценку маслосмачиваемости проводили на партии порошка, полученного при 10-минутном электролизе. Индустриальное масло смешивали с навеской порошка на стеклянной пластине посредством перетирания с помощью шпателя.

По данным лаборатории ЗАО «НПХ ВМП» (г. Екатеринбург) цинковый порошок, приготовленный методом испарения–конденсации, имеет значения $ME = 12,6$ г/100 г и $S_m = 0,4 \pm 0,1$ м²/г. Маслосмачиваемость электролитического дендритного порошка, измеренная в той же организации, составила 65,8 г/100 г и, исходя из этого, его $S_m = 2 \pm 0,2$ м²/г. Очевидно, что при высокоразвитой дендритной поверхности порошка масло не может смочить все детали рельефа, поэтому по величине МЕ нельзя судить обо всей площади поверхности.

Определение поверхности дендритного осадка цинка методом адсорбции

Широко известен метод БЭТ [11], позволяющий оценивать удельную поверхность пористого твердого тела на основе математического анализа изотермы адсорбции азота. Измерение S_m цинкового порошка, приготовленного из электроосажденного дендритного цинка методом сухого перетирания, было выполнено на анализаторе Сорби 4.1 в лаборатории физико-химических методов исследования состава вещества ИВТЭ УрО РАН, и ее величина составила $21,26 \pm 0,62$ м²/г.

* * *

Таким образом, значения удельной поверхности дендритных осадков цинка (время электролиза 10 мин), найденные разными способами, существенно отличаются между собой: $S_m = 0,144 \pm 0,002$ м²/г (ХПМ¹), $11,61 \pm 0,14$ м²/г (ИС), $2,0 \pm 0,2$ м²/г (МЕ) и $21,26 \pm 0,62$ м²/г (БЭТ). Причиной этого является разрешающая способность метода, зависящая от физико-химического процесса, лежащего в его основе. Можно предположить, что ХПМ позволяет определять только электрохимически активную поверхность, доступную для диффузии при эффективной толщине диффузионного слоя ~ 7 мкм. Наибольшую величину S_m дает метод БЭТ, обладающий разрешением на молекулярном уровне.

Если воспользоваться уравнением (8) с учетом численных значений коэффициентов, соответствующих прямой на рис. 2, б, и подставить в качестве масштабного фактора эффективную толщину диффузионного слоя при частоте 250 кГц

¹ Результат измерений на порошке, полученном при электролизе в течение 5 мин.

($\delta = 2,1 \cdot 10^{-8}$ м), то получаем $S_{oc} = 3,23 \cdot 10^{-2}$ м². С учетом массы осадка прогнозируемая удельная поверхность составляет $13,15 \pm 0,17$ м²/г, что достаточно близко к значению, определенному импедансным методом. Величину поверхности, которая примерно соответствует результату измерения по методу БЭТ, можно получить, используя масштабный размер $\delta = 1 \cdot 10^{-8}$ м, тогда в соответствии с уравнением (8) $S_m = 22,53$ м²/г. Это означает, что поверхность дендритного осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм. На рис. 3, б хорошо различима микроструктура фрагментов, толщина которых ~ 15 нм.

Полученные результаты показывают, что при известной фрактальной размерности поверхности порошка можно оценить рабочую площадь, доступную для контакта со средой при диффузии, адсорбции или механическом смешивании компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии *in situ* измерена поверхность нанокристаллических электролитических дендритных осадков цинка. Удельная поверхность порошка цинка определена также по маслосемкости и методом БЭТ.

Установлено, что поверхность изучаемых порошков обладает фрактальными свойствами, найдена ее фрактальная размерность и получено уравнение, связывающее меру площади поверхности с масштабным фактором.

Получены согласованные результаты между значениями удельной поверхности, измеренной

разными способами, основанные на представлении о масштабном факторе, определяющем решающую способность метода.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ,
проект № 11-03-00226.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Ничипоренко О. С., Помосов А. В., Набойченко С. С. Порошки меди и ее сплавов. М.: Металлургия, 1988.
2. Патрушев А. В., Останина Т. Н., Рудой В. М. и др. // Тез. докл. 10-й Междунар. науч.-практ. конф. «Покрытия и обработка поверхности» (г. Москва, 26–28 мар. 2013 г.) М.: Изд-во РХТУ, 2015. С. 68.
3. Чертаева А. О., Останина Т. Н., Рудой В. М., Никитин В. С. // Тез. докл. VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев 2012» (г. Санкт-Петербург, 3–7 апр. 2012 г.). СПб: Соло, 2012. С. 122.
4. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
5. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
6. Tremblay M.-L., Martin M. H., Lebouin C. et al. // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55, № 21. P. 6283.
7. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 572. P. 355.
8. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 2005.
9. Фракталы в физике: Тр. VI Междунар. симп. по фракталам в физике (г. Триест, Италия, 9–12 июля, 1985 г.) / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 543–552.
10. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйн-Медиа, 2007.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.

УДК 548.736.182 : 621.74

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ АКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ГРАФИТА

© 2014 г. **Л. И. Мамина**, Т. Р. Гильманшина, В. И. Аникина,
В. Н. Баранов, С. И. Лыткина, А. К. Абкарян, С. А. Худоногов

Институт цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ),
Политехнический институт (ПИ) Сибирского федерального университета (СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 25.11.13 г., доработана 18.03.14 г., подписана в печать 01.04.14 г.

Т. Р. Гильманшина – канд. техн. наук, доцент кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: gtr1977@mail.ru.

В. Н. Баранов – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Л. И. Мамина – докт. техн. наук, профессор той же кафедры.

В. И. Аникина – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения, оборудования и технологии термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ.

С. И. Лыткина – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов ПИ СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Ак. Киренского, 26). E-mail: svetka-lisa@mail.ru.

А. К. Абкарян – канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроения ПИ СФУ. E-mail: abkaryan_artur@mail.ru.

С. А. Худоногов – ассистент кафедры прикладной механики ПИ СФУ. E-mail: doktor63@yandex.ru.

Исследована структура природных кристаллического и скрытокристаллического графитов из месторождений Красноярского кр. с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия). Выявлены изменения типов и параметров кристаллической решетки за счет механоактивации или механосинтеза материала и установлены оптимальные режимы активации графита, при которых они происходят. Рассмотрено влияние времени обработки на параметры структуры обоих видов графитов. Показано, что при оптимальной длительности активации улучшаются их физико-химические свойства за счет изменения типа и параметров решетки и аморфизации кристаллической структуры.

Ключевые слова: скрытокристаллический графит, кристаллический графит, механоактивация, кристаллическая решетка графита.

There was investigated the structure of native crystalline and crypto-crystalline graphite from Krasnoyarsk Krai's deposits with the aid of X-ray analysis on diffractometer «Bruker» D8 ADVANCE. There were revealed alterations of types and parameters of crystal lattice by means of mechanical activation or mechanical synthesis of material, and was established optimal performance of graphite activation by which these alterations occurred. There was considered influence of time activation on parameters of structure of both types graphite. There was demonstrated that at optimal activation time of graphite occurred improving of its physical and chemical properties due to alteration of type and parameters of lattice and amorphization of crystalline lattice.

Key words: crypto-crystalline graphite, crystalline graphite, mechanical activation, crystal lattice of graphite.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые материалы, применяемые в различных отраслях промышленности, являются широко востребованными. В Красноярском кр. сосредоточены основные запасы России и стран СНГ скрытокристаллического графита, углей и производимых из них материалов. Углеродистые материалы, как и другое минеральное сырье, при использовании в определенных технологических процессах, проходят определенные стадии подготовки: дробление, измельчение, обогащение, классификацию, перемешивание и др. Каждая из них осуществляется на определенном оборудовании, и перевод их на более высокий технологический уровень требует дополнительных материальных, энерго- и трудозатрат.

Наиболее перспективными методами подготовки высококачественных углеродистых материалов являются механоактивация и механосинтез, которые не требуют ввода в технологический процесс дополнительного дорогостоящего оборудования. Применение этих технологий позволяет после дробления все остальные процессы осуществлять в одном агрегате – энергонапряженных мельницах-активаторах-смесителях определенного типа. При этом материал можно наноструктурировать и осуществлять механосинтез различных композиций с высокой степенью их гомогенизации. Режимы механоактивации природных графитов подробно рассмотрены в работах [1–6].

Правильное применение активации позволяет в широких пределах изменять энергетические параметры как на поверхности, так и в объеме

частиц за счет глубоких структурных преобразований, приводящих к усилению или снижению активности различных поверхностных центров, накоплению или уменьшению электростатического заряда, изменению типа кристаллической решетки. Изменение запаса потенциальной энергии активируемого вещества обусловлено ее накоплением вследствие увеличения свободной поверхности, а также аккумуляцией энергии в кристаллической решетке с одновременным ее расходованием на тепловые, световые и звуковые излучения и экзоэлектронную эмиссию.

Проведение подобных исследований позволит составить достаточно полный перечень физико-химических изменений минерального вещества при активации, таких, например, как его переход в новую модификацию, аморфизация, изменение структуры и координационного числа атомов в кристаллах и т. д. [7]. При этом параметры механоактивации необходимо тщательно контролировать, так как они оказывают большое влияние на процесс измельчения частиц и изменение их кристаллической структуры.

Целью данной работы было изучение влияния времени активации на параметры структуры природного графита различного кристаллохимического строения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были выбраны природные кристаллический и скрытокристаллический графиты (КГ и СКГ соответственно).

Кристаллический графит ГЛ-1 Завальевского месторождения состоит из овальных пластинок, имеющих максимальный диаметр 1,5 мм, и мелких частиц (около 10 %) более сложной и удлиненной формы. Его особенностью является наличие сростков с примесями, например с кальцитами – прозрачными, неправильной формы и размером единичных зерен до 0,5 мм.

Графит Курейского месторождений относится к высокозольному скрытокристаллическому типу. Основным его минералом является графит с включениями нерудных минералов (кварца, полевых шпатов, кальцита, хлорита), а также сульфидов и углистых веществ. Содержание кальцита и кварца колеблется в пределах от 5 до 50 % [8, 9].

Активацию образцов КГ и СКГ осуществляли в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в рациональных режимах, определенных в работах [6, 9].

Изменения параметров решетки в зависимости от времени активации графитов оценивали по интенсивности и ширине характерных пиков на рентгенограммах, снятых на приборе D8 Advance («Bruker», Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сравнение положения, интенсивности и уширения характерных пиков на рентгенограммах (рис. 1) природных кристаллического и скрытокристаллического графитов показало, что они для обоих образцов находятся на одних и тех же углах, но имеют разную интенсивность и уширение. Это свидетельствует о том, что для этих материалов характерен один тип сингонии – гексагональный, пространственная группа $P6_3/mmc$, что хорошо согласуется с литературными данными [10–15]. Однако интенсивность пика КГ зна-

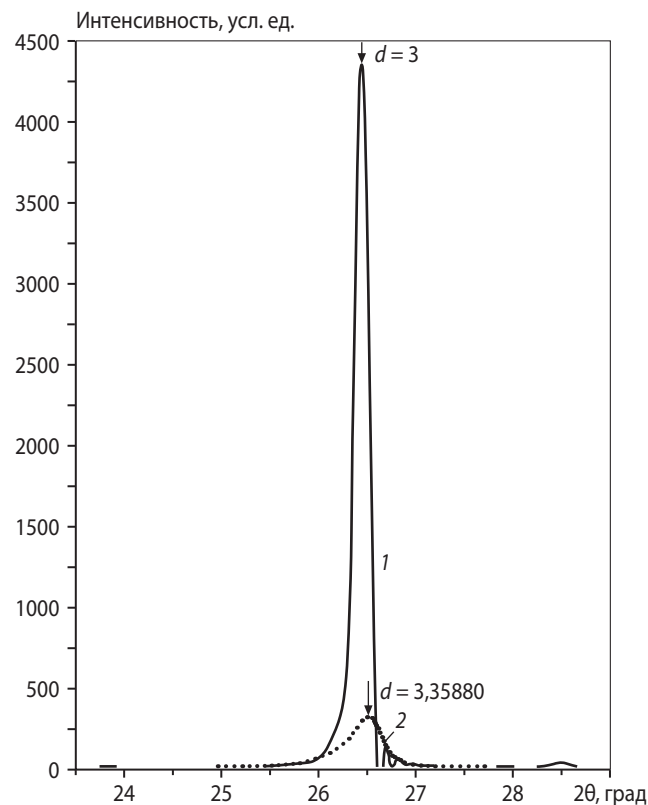


Рис. 1. Характерные пики природных кристаллического (1) и скрытокристаллического (2) графитов

чительно выше, чем СКГ, что свидетельствует о высокой степени кристалличности первого. Значительные различия в высоте и положении характерных пиков свидетельствуют о том, что КГ по своей структуре ближе к монокристаллическому, а СКГ представляет собой полиматериал с высокой степенью разупорядоченности кристаллов.

Влияние времени активации на изменение интенсивности характерного пика СКГ показано на рис. 2.

Результаты наших исследований показали, что в процессе активации для графитов обоих типов наблюдается уменьшение интенсивности пика, что говорит об разупорядоченности частиц относительно друг друга, а также его смещение, свидетельствующее о незначительном изменении межплоскостного расстояния (табл. 1).

Как видно из табл. 2, для обоих исследуемых образцов характерна сингония $P6_3/mmc$, максимальные пики для которой зафиксированы от плоскости $\{002\}$.

В работе [16] показано, что в структуре графита на параметр решетки (c) ячейки приходятся два оригинальных слоя, каждый из которых построен

из правильных шестиугольников с атомами углерода в их вершинах (рис. 3, а). Их наличие указывает на примитивную (P) ячейку Браве. При этом соседние слои одинаковой конфигурации повернуты относительно друг друга на 60° (см. рис. 3, б).

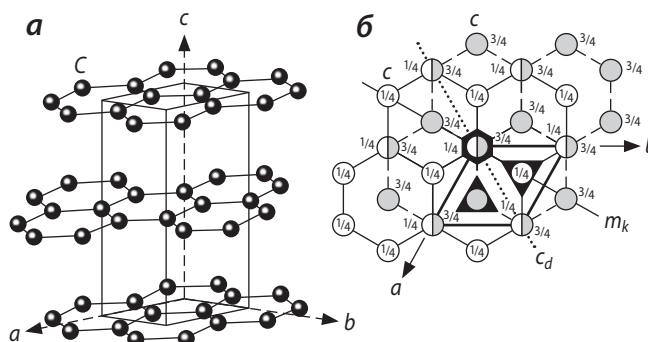


Рис. 3. Кристаллическая структура природного графита ($P6_3/mmc$)

а – общий вид структуры; б – план структуры в проекции на плоскость $\{0001\}$ с нанесенными элементами симметрии

Таблица 1. Рентгеноструктурные параметры образцов графита

Время активации, мин	Межплоскостное расстояние, Å	Положение пика, град	Интенсивность, усл. ед.
Скрытокристаллический графит			
0	3,36171	26,589	2177
10	3,36149	26,390	1275
20	3,36423	26,473	441
30	3,36373	26,625	746
Кристаллический графит			
0	3,36765	26,445	43668
10	3,35095	26,579	42648
20	3,36326	26,480	9814
30	3,35901	26,514	12190

Таблица 2. Параметры структуры образцов графита

Время активации, мин	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		Количество атомов в эл. ячейке	Объем $\times 10^{24}$, см ³
		<i>a</i>	<i>c</i>		
Скрытокристаллический графит					
0	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i>	2,46400	6,73600	4	35,42
10	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>c</i>	2,45600	20,0880	12	104,94
20	<i>P</i> 3	1,45600	16,7400	10	87,45
30					
Кристаллический графит					
0	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i>	2,46400	6,73600	4	35,42
10					
20	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>c</i>	2,46400	6,70400	4	35,13
30					

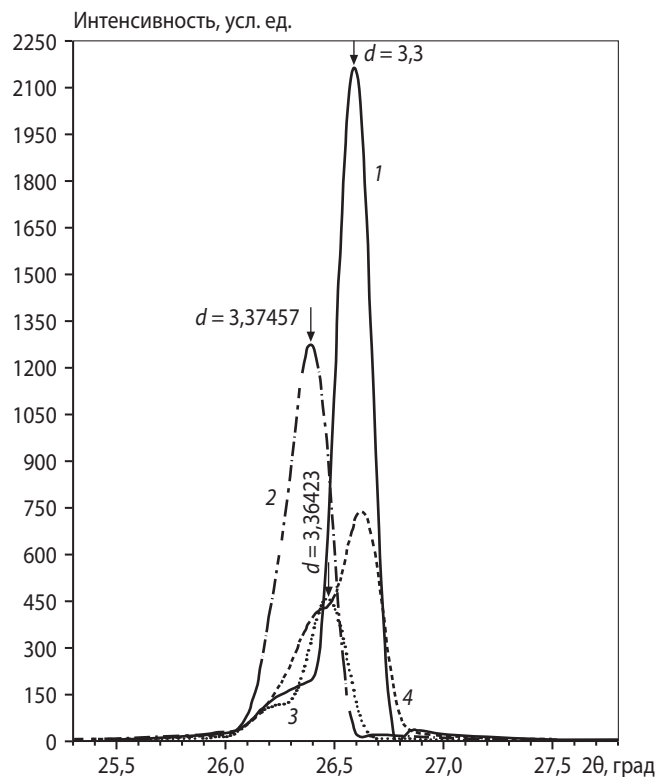


Рис. 2. Характерные пики природного скрытокристаллического графита в исходном состоянии (1) и активированного в течение 10 (2), 20 (3) и 30 (4) мин

Атомы углерода лежат не только в зеркальных плоскостях симметрии m_z , но и на вертикальных осях 3-го порядка (3_z). Причем одна их часть локализована на самостоятельных осях 3_z , а другая – на осях 3, входящих в качестве подгруппы в оси 6_3 . Атомы углерода занимают две правильные системы точек с одинаковой симметрией:

$$C_I - (b)\bar{6}m_2: 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4},$$

$$C_{II} - (d)\bar{6}m_2: \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}.$$

Присутствие винтовых осей 6_3 объясняется пересечением координатных плоскостей m_k с апофемальными плоскостями скользящего отражения c_d , расположенных под углом 30° .

В решетке образуются два типа пустот – тетраэдрические и октаэдрические, которые могут быть заняты более мелкими атомами, как правило катионами. При этом тетраэдрические пустоты соединяются друг с другом поочередно через общую грань тетраэдров и через общую их вершину (рис. 4). Октаэдрические же пустоты, соединяясь через общие грани соседних октаэдров, образуют колонки, вытянутые в том же направлении.

Центры тяжести октаэдрических пустот совпадают с центрами инверсии $\bar{1}$, расположенными на осях 6_3 . Их симметрия описывается точечной группой $\bar{3}m$, а положение – координатами 000 и $00\frac{1}{2}$. Центры тяжести тетраэдрических пустот располагаются на осях 3-го порядка в позициях с координатами $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\pm z$ и $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}\pm z)$ и по высоте (т. е.

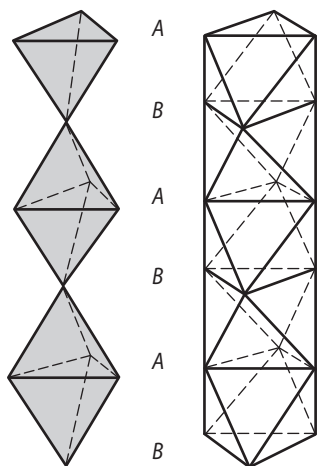


Рис. 4. Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной плотнейшей упаковке

вдоль координатного направления Z), а их симметрия описывается точечной группой $3m$ с одной степенью свободы вдоль оси Z .

Поскольку по обе стороны каждого плотно упакованного слоя находятся одинаковые слои (третий слой повторяет первый), в двухслойной плотнейшей упаковке октаэдрические пустоты располагаются над/под октаэдрическими, а тетраэдрические – над тетраэдрическими. Наличие зеркальной плоскости m_z , проходящей через каждый плотноупакованный слой, делает пустоты из соседних слоев энантиоморфными.

В ходе механоактивации скрытокристаллического графита атомы углерода смещаются в тетраэдрические пустоты. При этом сохраняется общая подгруппа с вертикальными элементами симметрии: $P6_3/mmc \rightarrow P\bar{6}_3mc$. Отметим, что максимальные пики от плоскости $P\bar{6}_3mc$ наблюдались от плоскости $\{006\}$.

Дальнейшее увеличение времени активации приводило к тому, что нарушалось взаимодействие между координатной (m_k) и апофемальной (c_d) плоскостями, расположенными под углом 30° одна к другой. В результате этого разрушается вертикальная ось 6_3 ($\underbrace{m_k \cdot c_d}_{30^\circ} = 6_3$), совпадающая с лини-

ей их пересечения, что ведет к прекращению существования винтовой оси 2_1 ($\underbrace{m_k \cdot m_k}_{60^\circ} = 3$) и образо-

ванию тригональной сингонии (рис. 5): $P\bar{6}_3mc \rightarrow P3$. При этом максимальные пики от плоскости $P3$ наблюдались от плоскости $\{005\}$. На рис. 5 указано отражение от плоскости $\{005\}$ на $\{0001\}$.

При механоактивации кристаллического графита с решеткой $P6_3/mmc$ параметр c изменяется за счет послойного смещения атомов углерода в октаэдрические пустоты: $P6_3/mmc - m_z \rightarrow P\bar{6}_3mc$.

Максимальные пики для обеих сингоний ($P6_3/mmc$ и $P\bar{6}_3mc$) наблюдали от плоскости $\{002\}$. При этом пропадает горизонтальная зеркальная плоскость m_z , а следовательно, и центры инверсии ($\underbrace{2_1 \cdot m_z}_{90^\circ} = \bar{1}$) на высоте $\frac{1}{4}\vec{T}_z$. Эти центры образу-



Рис. 5. План структуры $P3$ в проекции на плоскость $\{0001\}$

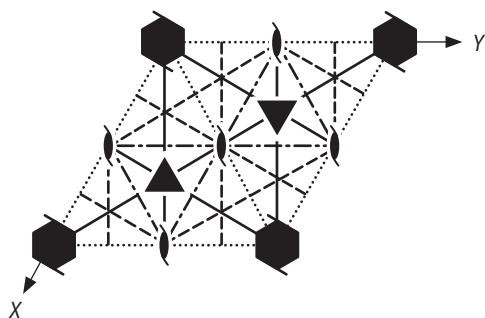


Рис. 6. План структуры пространственной группы $R6_3mc$ в проекции на плоскость $\{0001\}$

ются в результате взаимодействия плоскости m_z с осями: вертикальными 2_1 и горизонтальными 2 -го порядка. В свою очередь, указанные оси возникают при взаимодействии вертикальных плоскостей m_z и плоскостей m_k и c_d ($m_z \cdot m_k = 2_{\text{гориз}}$ на высоте 0 и $m_z \cdot c_d = 1/4 \vec{T}_z$) (рис. 6).

Проведенные исследования показали, что наибольшее уменьшение интенсивности и ширины характерных для графитов различного кристаллохимического строения пиков на рентгенограммах, а следовательно, и изменение параметров и типа кристаллической решетки, свидетельствующие об изменении энергетического состояния кристаллической структуры, происходят после 20 мин активации. Дальнейшее увеличение времени обработки не влечет за собой ни изменения параметров структуры (у кристаллического графита), ни нарушения слоев в решетке (у скрытокристаллического), что позволяет считать, что выбранное время активации (20 мин) для данного материала можно считать оптимальным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что при механоактивации графита за счет послойного смещения атомов углерода наблюдается изменение сингонии и параметров решетки. У скрытокристаллического графита сингония меняется следующим образом: $R6_3/mmc \rightarrow R\bar{6}_3mc \rightarrow P_3$ через 20 и 30 мин активации, а у кристаллического, соответственно, – $R6_3/mmc \rightarrow R6_3mc$ через 20 мин.

Это особенно важно учитывать при использовании графитов в качестве модификаторов металлов и сплавов (например, бронзы), где прин-

цип структурного соответствия играет важнейшую роль, так как уменьшение разницы в параметрах решетки графита и модифицируемого металла дает возможность повысить эффективность модифицирования последнего и получить нужную структуру и высокие механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dmitriev A. V. // Solid Fuel Chem. 2010. Vol. 44, № 1. P. 36.
2. Shie J.-R. // Mater. Manufactur. Proces. 2006. Vol. 21, № 8. P. 838.
3. Sreejith P. S.; Ngoi B. K. A. // J. Mater. Proces. Technol. 2000. Vol. 101, № 1. P. 287.
4. Crespo E., Luque F. J., Barrenechea J. F., Rodas M. // Mineral. Magazine. 2006. Vol. 70, № 6. P. 697.
5. Квасков А. П. // Тр. VIII Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых (г. Ленинград, 1968 г.). Л., 1968. С. 106.
6. Мамина Л. И. Теоретические основы механоактивации формовочных материалов и разработка ресурсосберегающих технологических материалов процессов в литейном производстве: Дис. ... докт. техн. наук. Красноярск: КИЦМ, 1989.
7. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимической технологии. Новосибирск: СО РАН, 2009.
8. Гильманишина Т. Р. Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004.
9. Баранов В. Н. Активация графита различного кристаллохимического строения для огнеупорных изделий и красок в литейном производстве: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2005.
10. Курдюмов А. В., Малоголовец В. Г., Новиков Н. В. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. М.: Металлургия, 1994.
11. Уббелюде А. В. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. В 2 т. М.: Мир, 1972. Т. 1.
13. Веселовский В. С. Угольные и графитные конструкционные материалы. М.: Наука, 1966.
14. Соседова В. П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. М.: Металлургия, 1975.
15. Костиков В. И., Шипков Н. И., Калашиников Я. А. и др. Графитизация и алмазообразование. М.: Машиностроение, 1991.
16. Егоров-Тисменко Ю. Н. Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. В. С. Урусова. М.: КДУ, 2005.

УДК 621.762

ОСОБЕННОСТИ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ СПЛАВА VN8M С ДОБАВКАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© 2014 г. **Д. В. Фёдоров, О. В. Семёнов, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян**

ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург

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

Статья поступила в редакцию 07.08.13 г., доработана 26.09.13 г., подписана в печать 09.10.13 г.

Д. В. Фёдоров – начальник технологического бюро синтеза металлокерамики ООО «Вириал» (194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 27, а/я 52). Тел.: (812) 702-13-07. Факс: (812) 326-61-97. E-mail: fedorovdv@virial.ru.

О. В. Семёнов – канд. техн. наук, вед. специалист ООО «Вириал». E-mail: SemenovOV@virial.ru.

В. И. Румянцев – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Вириал». Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: info@virial.ru.

С. С. Орданьян – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26); науч. консультант ООО «Вириал». Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Приведены усадочные кривые сплавов, полученных из твердосплавной смеси WC–8%Ni, активированной путем введения 10 % наноразмерно-го WC, и шихты без добавки, в интервале температур 800–1500 °C. Исследованы поровая структура и микроструктура образцов на различных этапах спекания. Выявлена особенность уплотнения модифицированного сплава, заключающаяся в смещении усадочной кривой в область более низких температур. Это позволило снизить температуру его вакуум-компрессионного спекания, получить более мелкозернистую структуру и достичь высоких показателей твердости/износостойкости без уменьшения прочностных характеристик. Исследованы физико-механические свойства и микроструктура компрессионно-спеченных образцов из активированного сплава VN8M и стандартного VN8 без добавок.

Ключевые слова: твердый сплав, наноразмерный карбид вольфрама, усадочная кривая, сплав VN8, сплав VN8M, поровая структура, вакуумно-компрессионное спекание, модифицирование.

There were introduced shrinkage curves of alloys obtained from hard-alloy mixtures based on WC-8%Ni, activated by means of introduction of 10 % nano-sized WC, and charging material without additives over the ranges of temperature 800–1500 °C. There was investigated pore structure and microstructure of specimens on the different stages of sintering. There was uncovered peculiarity of modified alloy's compression that involves disalignment of shrinkage curve in field of more low temperatures. This is allows decrease temperature of its vacuum compression sintering, obtain more fine-grained structure and attain high indices of hardness/enduring quality, without decreasing of strength characteristics. There were investigated physical and mechanical properties and microstructure of compression sintering specimens from activated alloy VN8M and standard VN8 without additives.

Key words: hard alloy, nano-sized tungsten carbide shrinkage curve, alloy VN8, alloy VN8M, pore structure, vacuum compression sintering, modifying.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет в области твердых сплавов направлены на снижение размера зерна карбида вольфрама до наноуровня с целью одновременного повышения твердости и прочности, что считается невозможным для материалов с «грубым» размером зерен ($d_{WC} > 1$ мкм). Подобные твердые сплавы получены, например, компанией «Sandvik Hard Materials» (Швеция) (сплав PN90) [1], но их массовое производство пока еще ограничено определенными технологическими трудностями, такими как активное окисление исходных компонентов, катастрофический рост зерна при спекании и др.

Одним из значимых результатов проводимых работ стало появление на рынке новых продуктов, например порошков наноразмерного карбида вольфрама (WC_{нано}), использование кото-

рого находит все более широкое применение, в том числе для улучшения свойств традиционных твердых сплавов.

Так, авторами [2] исследованы режущие характеристики пластин из микродисперсных сплавов WC–Co, модифицированных наноразмерным карбидом вольфрама, и зафиксирован одновременный рост твердости, трещино- и износостойкости. В работе [3] приведены результаты экспериментов по применению добавок порошков WC_{нано} для модификации структуры твердых сплавов с целью повышения прочности и сопротивления изнашиванию: структура становится мельче, прочность и твердость увеличиваются. Это приводит к росту износостойкости подшипников скольжения, а также токарных резцов (при черновом и получистовом точении жаропрочных сплавов она также повышается до 10 раз, а нержавеющей стали – до 1,5÷2,0 раза). В работе [4] сделан вы-

вод о нарастающей в мировой практике тенденции по введению различных добавок, в том числе наноразмерных, в твердосплавные композиты для увеличения их износостойкости и стойкости к деформациям.

Цель настоящей работы – изучение процессов уплотнения при спекании трибологического твердого сплава ВН8М (WC–8%Ni) с улучшенной износостойкостью, модифицированного добавками наноразмерного карбида вольфрама, и оптимизация режимов его спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие исходные компоненты:

- порошок карбида вольфрама марки WC-20 производства компании «ZCC» (Китай), содержащего углерод общий – 6,10 мас.%, углерод свободный – 0,05 мас.%, со средним размером частиц по Фишеру $d_{WC} = 2,1$ мкм;
- наноразмерный порошок карбида вольфрама собственного производства (ООО «Вириал»): $C_{общ}$ – 6,12 мас.%, $C_{своб}$ – 0,1 мас.%, d_{WC} – 60 нм, удельная поверхность порошка по БЭТ – $5,6$ м²/г;
- порошок никеля марки ПНК-1Л5, ГОСТ 9722-97 (ОАО «ГМК «Норильский никель», Россия): массовая доля Ni – 99,70 %, насыпная плотность – $1,18$ г/см³.

Порошковые смеси готовили измельчением исходных компонентов в шаровой мельнице твердосплавными шарами в среде этилового спирта в течение 48 ч. Для получения модифицированного сплава в шихту вводили наноразмерный карбид вольфрама в количестве 10 мас.% и смешивали еще 12 ч. После удаления спирта в вакуумном дисцилляторе в смесь добавляли раствор синтетического каучука в бензине, сушили и гранулировали протиркой через сетку № 0315.

Призматические образцы ($5 \times 5 \times 45$ мм) готовили прессованием в металлической пресс-форме при удельном давлении ~ 100 МПа. Часть из них после предварительной отгонки пластификатора спекали в высокотемпературном dilatометре в токе аргона с целью изучения особенностей их усадки (уплотнения). Другую часть образцов спекали в вакууме при соответствующ-

их температурах (см. табл. 1) со скоростью нагрева $3\text{--}4$ °C/мин – на них исследовали пористую структуру методом ртутной порометрии, а изломы изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Оставшиеся объекты спекали в вакуум-компрессионной печи при температурах, приведенных в табл. 2, под давлением аргона $P_{Ar} = 6$ МПа.

В работе были применены следующие методики исследований и оборудование:

- dilatометрические исследования осуществляли на dilatометре DIL 402E «Netzsch» (Германия) в протоке аргона со скоростью нагрева ~ 20 °C/мин;
- ртутную порометрию образцов проводили на порометре низкого давления по методике [5];
- изломы прессовок изучали на РЭМ Quanta 200 компании «FEL» (США);
- плотность определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74;
- прочность при трехточечном изгибе – по ГОСТ 20019-74;
- твердость HV при нагрузке 10 кг – по ГОСТ 25172-82;
- трещиностойкость оценивали по длине трещин в углах отпечатка при определении твердости по Виккерсу; расчет вели по формуле Эванса–Чарльза;
- микроструктуру изучали по ГОСТ 9391-80.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлены dilatометрические усадочные кривые образца из модифицированного сплава (ВН8М), полученные с помощью высокотемпературного dilatометра, и, для сравнения, образца из того же сплава, но без активирующей добавки (ВН8).

Результаты исследований поровой структуры образцов на различных этапах спекания приведены в табл. 1, а на рис. 2 показаны РЭМ-фотографии их изломов.

Уплотнение образца из сплава ВН8М начинается с $t \sim 800$ °C. При данной температуре в материале уже происходят межфазные взаимодействия. Об этом свидетельствуют, например, результаты

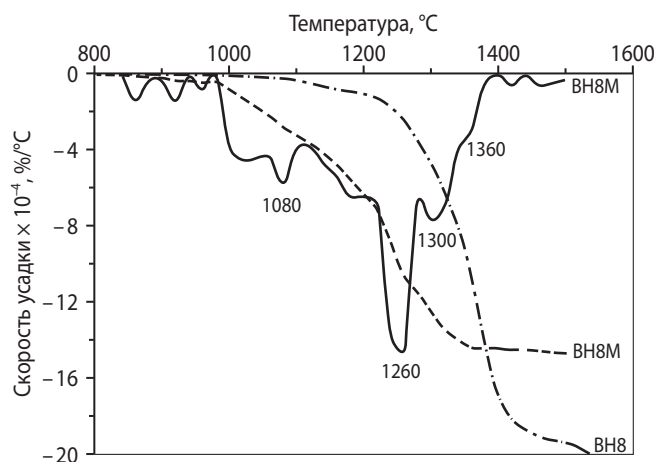


Рис. 1. Усадочные кривые образцов из сплавов ВН8М и ВН8

работы [6], в которой авторы исследовали фазовый состав наноразмерных порошковых смесей в системе WC–Co, термообработанных при различных температурах, и при $t \sim 800$ °C ими рентгенографически зафиксировано растворение карбида вольфрама в кобальте. Поровая структура (см. табл. 1) состоит в основном из межзеренной пористости: величина пор примерно совпадает с преобладающим размером частиц исходной порошковой смеси. Также в образцах наблюдалась межгранульная пористость, обусловленная непропрессовкой части гранул исходного пресс-порошка, и нанопористость, которая образована, прежде всего, добавкой наноразмерного карбида вольфрама, а также его частицами, сформировавшимися в результате размола более крупных частиц. Нанопористость обеспечивает значительную общую удельную поверхность пор данного образца.

В температурном интервале 800–1000 °C усадка образца еще невелика, но поровая структура

Таблица 1. Характеристики поровой структуры термообработанных образцов сплава ВН8М

Показатель	Температура вакуумной термообработки образцов, °C			
	800	1000	1100	1200
Преобладающий $\varnothing$ пор, мкм	0,3	0,6	1,0	1,0
Общий объем пор, об.%	48	47	43	39
Содержание пор по размерам, об.%:				
межгранульные ($> 2,0$ мкм)	6	7	1	2
межзеренные ($0,2 \div 2,0$ мкм)	34	38	40	36
наноразмерные ($< 0,2$ мкм)	8	2	2	1
Общая удельная поверхность пор, м ² /г	1,98	0,32	0,26	0,14

уже меняется: происходит увеличение как размера, так и количества межзеренных пор за счет уменьшения, прежде всего, наноразмерной составляющей пор, при этом также значительно сокращается их удельная поверхность. Очевидно, что движущей силой уплотнения на данном этапе является снижение избыточной свободной энергии поверхности наночастиц. Основным механизмом уплотнения, вероятнее всего, – диффузионный. Происходит быстрое твердофазное растворение–осаждение мельчайших карбидных частиц на более крупные зерна и в область их контактов, а это приводит к росту зерна и исчезновению межзеренных границ, т. е. начинает образовываться каркас из рекристаллизующихся зерен.

РЭМ-фотография микроструктуры образца, спеченного при 1000 °C, подтверждает начало образования каркаса и фиксирует, что видимых границ между зернами становится меньше (рис. 2).

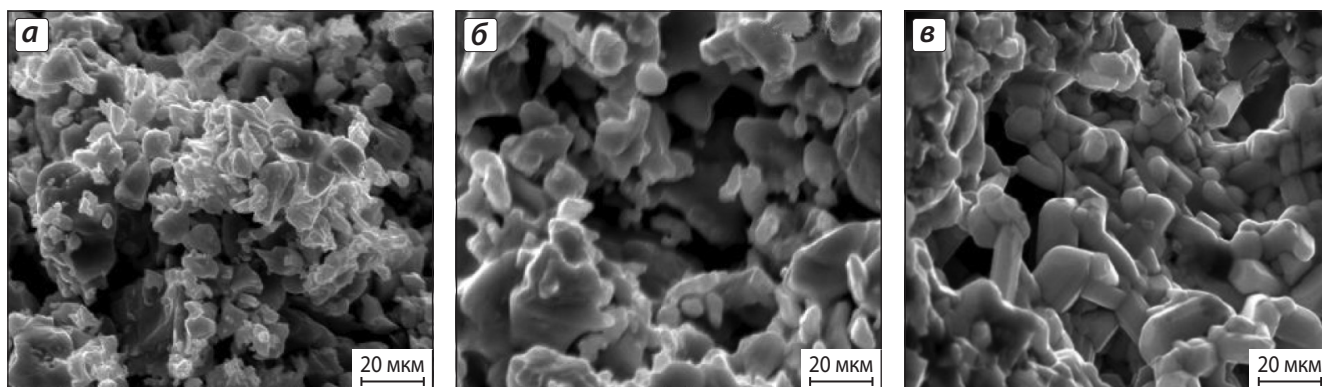


Рис. 2. РЭМ-фотографии излома образцов ВН8М, термообработанных при $t = 800$ (а), 1000 (б) и 1200 °C (в) в вакууме

Уплотнение (усадка) образца из немодифицированного сплава в этом интервале температур еще не проявляется.

При $t = 1000\div 1200$ °С усадка активированного материала значительно повышается за счет ускорения диффузионных процессов растворение–осаждение и вовлечения в них все большего количества частиц карбида вольфрама. Поровая структура изменяется менее интенсивно, хотя размер пор продолжает расти. Следует отметить отсутствие роста преобладающего диаметра пор в интервале температур 1100–1200 °С, а следовательно, и зерна. Микроструктура продолжает видоизменяться: каркас увеличивается, частицы WC начинают приобретать огранку, появляются замкнутые поры. Образец из сплава без активирующей добавки при этих температурах так же начинает постепенно уплотняться.

В интервале $t = 1200\div 1360$ °С уплотнение сплава ВН8М проходит наиболее активно, максимум усадки наблюдается при 1260–1300 °С, что вызвано, вероятнее всего, образованием жидкой фазы. Хотя следует отметить, что согласно литературным данным минимальная температура ее появления в системе WC–Ni соответствует 1320 °С [7].

Микроструктура образца, спеченного под давлением при $t = 1260$ °С, представляет собой уже плотную структуру с относительно небольшой замкнутой остаточной пористостью, средним размером основной массы частиц 1 мкм и наличием определенной части зерен с $d = 2\div 3$ мкм. Увеличение температуры компрессионного спекания до 1360 °С приводит к возрастанию доли частиц с размером 2–3 мкм, хотя среднее их значение остается на уровне 1–2 мкм.

Максимум усадки образца из стандартного сплава ВН8 зафиксирован при $t \sim 1360$ °С и связан с появлением жидкой фазы. После спекания с использованием компрессии при температуре 1420 °С он обладает плотной, практически беспористой структурой со средним размером основной массы зерен 2–3 мкм.

Полученные результаты, а также имеющийся опыт по спеканию твердых сплавов позволили выбрать режимы вакуум-компрессионного спекания образцов с промежуточными выдержками при температурах, соответствующих выявленным этапам спекания, и с конечной ее величиной на 50–60 °С выше температуры максимального их уплотнения согласно усадочным кривым.

Для сравнения образцы из модифицированного сплава спекали при $t = 1260$ °С. Как видно из табл. 2, эта температура, несмотря на использование компрессии, оказалась недостаточной для получения плотных образцов, их твердость и прочность занижены из-за высокой остаточной пористости (P). Таким образом, температуры спекания 1360 °С и 1420 °С для сплавов ВН8М и ВН8 соответственно позволили получить плотные, практически беспористые материалы, о чем свидетельствуют их микроструктуры (рис. 3).

Таблица 2. Результаты исследований спеченных образцов

Марка сплава	t , °С	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	HV, ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	P , %	$C_{своб}$, мас. %	η^*
ВН8М	1260	14,3	1150	10,9	–	1,2	–	–
ВН8М	1360	14,6	1850	14,5	10,6	0,2	0,1	Нет
ВН8	1420	14,7	1750	12,3	10,1	0,2	0,1	Нет

* η – хрупкая фаза на основе полукарбида вольфрама и кобальта.

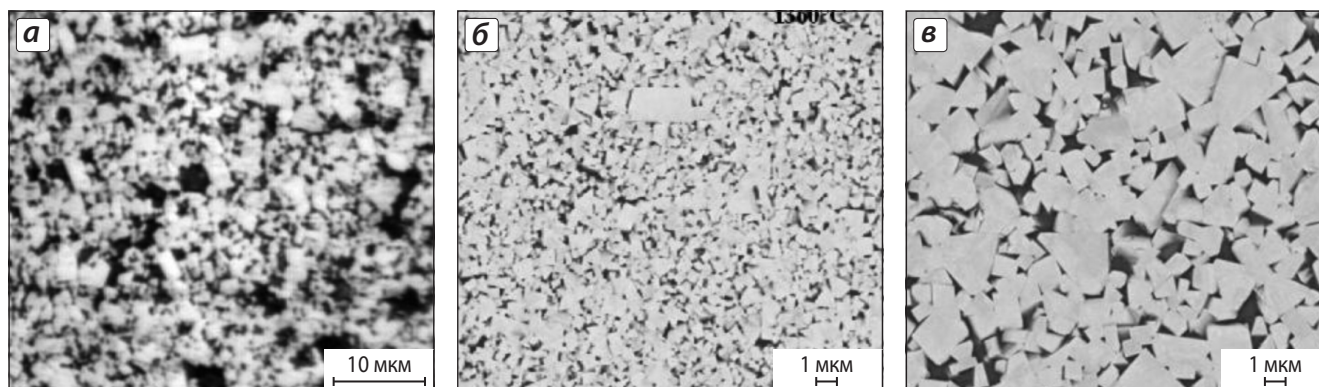


Рис. 3. Фотографии микроструктуры спеченных образцов
а – $t = 1260$ °С (сплав ВН8М), б – 1360 °С (ВН8М), в – 1420 °С (ВН8)

Согласно результатам исследований образцы из модифицированного сплава показывают большую твердость по сравнению с неактивированными примерно при одинаковых значениях прочности и трещиностойкости, что может быть связано с меньшим средним размером зерна из-за более низкой температуры спекания. Приведенные фотографии микроструктур обоих материалов (см. рис. 3) демонстрируют эту особенность. Последующие стойкостные испытания радиальных пар трения из модифицированного твердого сплава ВН8М в абразивосодержащих средах подтвердили их лучшую износостойкость в сравнении с парами трения из стандартного сплава ВН8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили следующие особенности уплотнения образцов сплава ВН8М, активированного добавкой 10 мас.% $WC_{\text{нано}}$. Его усадочная кривая смещена в область более низких температур относительно стандартного сплава ВН8. Начало уплотнения наблюдается при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, что на $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем у немодифицированного образца. Максимальное уплотнение сплава ВН8М происходит также при более низких температурах: $t = 1260\div 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ против $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$ для стандартного сплава.

Таким образом, введение активирующей добавки наноразмерного карбида вольфрама позволило снизить температуру вакуум-компрессионного спекания сплава на $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, получить более мелкозернистую структуру и тем самым – повышенные показатели твердости/износостойко-

сти без уменьшения прочностных характеристик. В результате проведенного исследования установлено наличие по крайней мере трех различных стадий уплотнения модифицированного сплава в интервале температур от начала уплотнения до появления жидкой фазы, что хорошо согласуется с данными других работ, например [8].

Следует отметить относительно простой и недорогой метод ртутной порометрии в качестве эффективного инструмента исследования начальных стадий спекания наноразмерных и наноструктурных порошковых смесей и компактных материалов из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. SANDVIK PN90. Nano-Series Cemented Carbide Grade for Printed Circuit Board Tooling // www.hardmaterials.sandvik.com.
2. You Wang, Zhaoyi Pan, Chengbiao Wang et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2012. Vol. 28, № 3. P. 205–213.
3. Борисенко Н. И., Чичиро Е. А. // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Автомобиле- и тракторостроение в России: Приоритеты развития и подготовка кадров». М.: МГТУ «МАМИ», 2010. С. 18–24.
4. Mehrotra P. K., Mizgalski A. K. P., Santhanam T. // Тр. 6-й Междунар. конф. по вольфраму, огнеупорам и твердосплавам (г. Орландо, шт. Флорида, США, 7–8 февр. 2006 г.). С. 1–10.
5. Плачев Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988.
6. Курлов А. С., Ремпель А. А. // Неорган. матер. 2009. Т. 45, № 4. С. 428–433.
7. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
8. Лаптев А. В. // Порошк. металлургия. 2007. № 7/8. С. 8–18.

УДК 621.762.242

ПОРОШКОВЫЙ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИД TiNi

© 2014 г. **А. В. Касимцев, Г. В. Маркова, А. В. Шуйцев,
Ю. В. Левинский, Т. А. Свиридова, А. В. Алпатов**

ООО «Метсинтез», г. Тула

Тульский государственный университет

Московский государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 16.01.14 г., доработана 16.04.14 г., подписана в печать 18.04.14 г.

А. В. Касимцев – докт. техн. наук, директор ООО «Метсинтез» (300041, г. Тула, ул. Фрунзе, 9), профессор кафедры физики металлов и материаловедения (ФММ) ТулГУ. E-mail: metsintez@tula.net.

Г. В. Маркова – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ФММ ТулГУ (300012, г. Тула, пр. Ленина, 92). Тел.: (4872) 35-05-81. E-mail: galv.mark@rambler.ru.

А. В. Шуйцев – аспирант той же кафедры. E-mail: alex.tsu2008@rambler.ru.

Ю. В. Левинский – докт. техн. наук, профессор кафедры химии и технологии наноразмерных композиционных материалов МИТХТ (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). Тел.: (495) 434-94-74.

Т. А. Свиридова – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

А. В. Алпатов – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории № 17 ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). Тел.: (499) 135-20-60. E-mail: alpat72@mail.ru.

Проведено комплексное исследование физико-химических свойств и структурных составляющих гидридно-кальциевого порошкового интерметаллида TiNi. Изучены особенности влияния различных видов консолидации (горячее изостатическое прессование и гидростатическое прессование с последующим спеканием в вакууме) на химический и фазовый составы компактов из исследуемых порошков методами оптической и сканирующей электронной микроскопий, рентгеноструктурным анализом и анализом газообразующих элементов. Установлено, что спекание в вакууме позволяет снизить содержание газов кислорода, азота, и особенно водорода.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый метод, порошковая металлургия, интерметаллиды, TiNi, горячее изостатическое прессование, консолидация, фазы внедрения.

There was conducted investigation of physical and chemical properties and structural constituents of calcium hydride intermetallide TiNi. There were examined peculiarities of influence of different kinds of consolidation (hot isostatic pressing and hydrostatic pressing with subsequent sintering in vacuum) on chemical and phase composition of compacts from examined powders by means of optical spectrometry and scanning electron microscopy, X-ray structural analysis and analysis of gaseous elements. There was established that sintering in vacuum allows decrease content of gaseous oxygen, nitrogen, and particular hydrogen.

Key words: calcium hydride method, powder metallurgy, intermetallide, TiNi, hot isostatic pressing, consolidation, interstitial phase.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана (интерметаллид TiNi) востребованы во многих областях промышленности, медицине и производстве товаров народного потребления, где используются их функциональные свойства – эффект запоминания формы (ЭЗФ) и сверхупругость (СУ) [1, 2].

Однако более широкое их применение сдерживает высокая стоимость. Это связано с тем, что обеспечить требуемые характеристики ЭЗФ полуфабриката очень сложно, и в первую очередь это относится температурам начала (A_n) и конца (A_k) восстановления формы материала при реализации ЭЗФ. В интервале содержания никеля в литом никелиде титана (табл. 1) температуры A_n и A_k

Таблица 1. Состав стандартного сплава TH1 согласно ТУ 1-809-394-84

Ti*	Ni, мас.%	Примеси, не более, мас.%							
		Fe	Co	O	C	H	N	Si	Σ прочих
Основа	53,5–56,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,013	0,05	0,15	0,3

*Титан в ТУ обозначен как основа, фактическое его содержание составляет 43,5–46,5 мас. %.

могут изменяться от +120 до –70 °С, в то же время для большинства изделий они должны обеспечиваться с точностью до ± 10 °С, а иногда (имплантаты, термочувствительные датчики) и до ± 1 °С. Поэтому произведенные слитки и полуфабрикаты подвергают полному тестированию и от партии отбирают только небольшую часть с требуемыми характеристиками.

Такая ситуация объясняется тем, что основной технологией получения сплавов на основе никелида титана является литье (вакуумная дуговая или индукционная плавка). Для материалов, полученных этим способом, характерны недостатки, вызванные процессами ликвации при кристаллизации слитка, в первую очередь химическая и фазовая неоднородность. Это особенно важно для сплавов на основе интерметаллидов, функциональные свойства которых значительно снижаются в присутствии посторонних фаз или при нарушении строгого стехиометрического соотношения компонентов интерметаллида.

Литой никелид титана имеет в лучшем случае двухфазный состав сплава $\text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$, при этом содержание вредной (балластной) фазы Ti_2Ni может достигать 15–20 % [3–5]. Часто литые сплавы обладают и более сложным фазовым составом. Нестабильность количественного соотношения этих и других фаз как в объеме одного слитка, так и в нескольких от разных плавов определяет нестабильность свойств никелида титана при массовом производстве полуфабрикатов и изделий.

В последнее время интенсивно проводились работы в области порошковой металлургии по изготовлению никелида титана методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и компактирования смесей из порошков титана и никеля, результаты которых пока не позволяют получить качественные по составу материалы [6, 7]. Весьма перспективным, на наш взгляд, является разработка способа изготовления никелида титана на основе гидридно-кальциевых порошков. В работе [8] показана возможность получения практически однофазных порошков различных интерметаллидов, включая TiNi , с относительно низким уровнем примесей. Используемая при этом гидридно-кальциевая технология описана в [9, 10].

Целью настоящей работы являлось изучение свойств гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi и возможности их консолидации для получения компактных заготовок, отличающихся высокой гомогенностью по фазовому составу и низким уровнем примесей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были четыре партии интерметаллида TiNi , полученные гидридно-кальциевым методом. Расчет шихты производили по реакции



Порошки получали в опытно-промышленных условиях по технологии [9]. Гранулометрический анализ образцов проводили на установке Analysette 22 MicroTec plus фирмы «Fritsch». Значения насыпной плотности и плотности утряски определяли по ГОСТ 19440-74.

Фазовый состав порошков и периоды решетки фаз оценивали методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Съемку осуществляли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для обработки полученных спектров использовали пакет программ [11]. Относительная ошибка определения объемных долей фаз не превышала 5 %, а периодов решетки составляла $\Delta a/a = 0,001$.

Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO40 фирмы «Carl Zeiss», Германия. Для микроскопического анализа готовили шлифы из спрессованной смеси гидридно-кальциевого порошка интерметаллида TiNi с оловом. Микроструктуру и состав микрообъемов порошков исследовали с помощью СЭМ на приборе S-3400 («Hitachi», Япония) с приставкой для элементарного анализа. Относительная ошибка определения концентрации элементов составляла $\sim 1\div 2$ %.

Общее содержание кислорода и азота в порошках и компактных образцах интерметаллида TiNi оценивали на анализаторе TC-600 фирмы «LECO» (США) методом восстановительного плавления в токе инертного газа (гелий) в присутствии плав-

Таблица 2. Химический состав порошков интерметаллида TiNi

№ партии	Основные элементы, мас.%		Примеси, мас.%, не более								
	Ni	Ti	C	Ca	Fe	Si	N	O	H	Co	Σ прочих
I	Осн.	44,96	0,043	0,14	0,05	0,036	0,062	0,26	0,027	0,002	0,274
II	Осн.	43,90	0,050	0,15	0,11	0,14	0,06	0,23	0,031	0,003	0,453
III	Осн.	44,42	0,058	0,11	0,10	0,08	0,12	0,13	0,025	0,001	0,349
IV	Осн.	44,25	0,077	0,23	0,34	0,05	0,08	0,14	0,028	0,001	0,698

ня. Общую концентрацию водорода определяли на установке RHEN-600 («LECO») восстановительным плавлением в токе аргона в отожженных никелевых капсулах, а содержание углерода – на анализаторе CS-600 («LECO») путем окислительного плавления в токе кислорода в присутствии плавня.

Прессование проводили на гидростатическом прессе холодного прессования СР 62330 фирмы «Avure Technologies» (США) с рабочим давлением 207 МПа и выдержкой 5 мин. Спекание выполняли в шахтной электропечи сопротивления СШВ-1.2,5/25 И1 в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Пористость материалов оценивали точечным методом Глаголева в 25 случайно выбранных полях зрения. Травление металлографических образцов проводили стандартным реактивом, применяемым для выявления структуры титана и его сплавов (5 мл HF + 5 мл HNO₃ + 40 мл глицерина), при комнатной температуре путем его втирания до потускнения поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным по химическому составу (табл. 2) содержания в гидридно-кальциевых порошках основных элементов (Ti и Ni) полностью соответствуют требованиям ТУ 1-809-394-84, при этом разброс значений для титана довольно узкий и составляет ~ 1 мас. %.

Важным является состав примесей, так как большое влияние на механические, физические и функциональные свойства интерметаллида TiNi оказывают такие примесные элементы, как кислород, азот и водород [1, 2]. Их количества в исследуемых партиях материалов несколько превосходят значения, требуемые в ТУ для литого сплава ТН1, что можно объяснить относительно

но большой свободной поверхностью порошков по сравнению с литым материалом. Однако это превышение не столь значительно и может быть уменьшено при последующих операциях компактирования порошка за счет удаления адсорбированных газов. Суммарное содержание примесей находится в пределах 0,3–0,7 мас. % для всех исследуемых партий порошка. Отметим, что все они изготавливались по одинаковому технологическому режиму, и в целом можно констатировать, что гидридно-кальциевая технология позволяет воспроизводить близкие по составам партии порошков интерметаллида TiNi, приближающиеся к требованиям ТУ на литой сплав ТН1. Кроме этого, процесс их получения может быть усовершенствован в целях снижения содержания в порошках таких примесей, как кислород, азот и кальций.

В табл. 3 приведены технологические свойства порошков интерметаллида TiNi: форма, размеры частиц, насыпная плотность и плотность после утряски, а на рис. 1 – типичная морфология их частиц. В основном это агломераты губчатого строения, состоящие из отдельных сросшихся зерен, обладающие развитой формой поверхности. Встречаются порошинки более стабильной конфигурации, близкой к сферической (см. рис. 1, а). Размеры частиц меняются в пределах от нескольких единиц до десятков микрон.

Таблица 3. Технологические свойства порошков интерметаллида TiNi

№ партии	Форма частиц	Размер частиц, мкм		Плотность, г/см ³	
		Min-max	Осн. фракция	Насыпная	После утряски
II	Губчатая (разветвленная)	5–250	20–120	1,4	1,9
III		10–180	40–120	1,5	2,0
IV		5–120	15–70	2,4	3,2

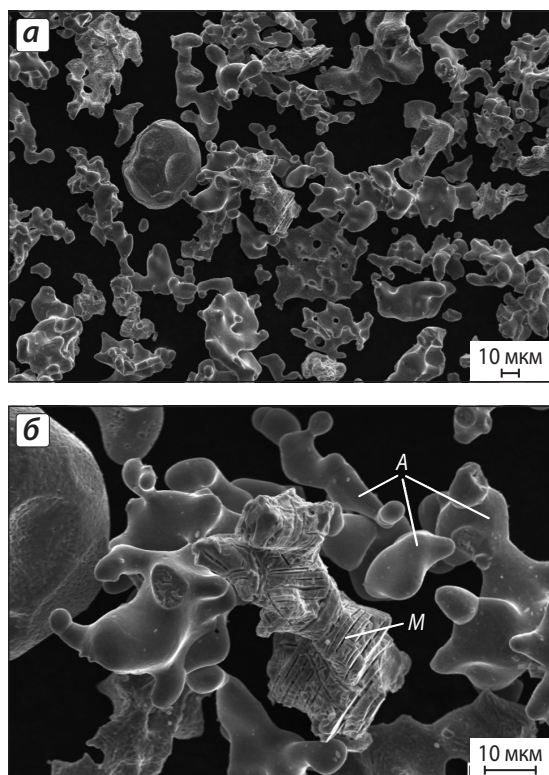


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков интерметаллида TiNi при увеличении 100× (а) и 500× (б)
А – аустенит, М – мартенсит

На рис. 2 показан дифракционный спектр гидридно-кальциевых порошков TiNi вместе со штрих-рентгенограммами основных фаз. Фазовый состав порошков и значения периодов решетки фаз представлены в табл. 4.

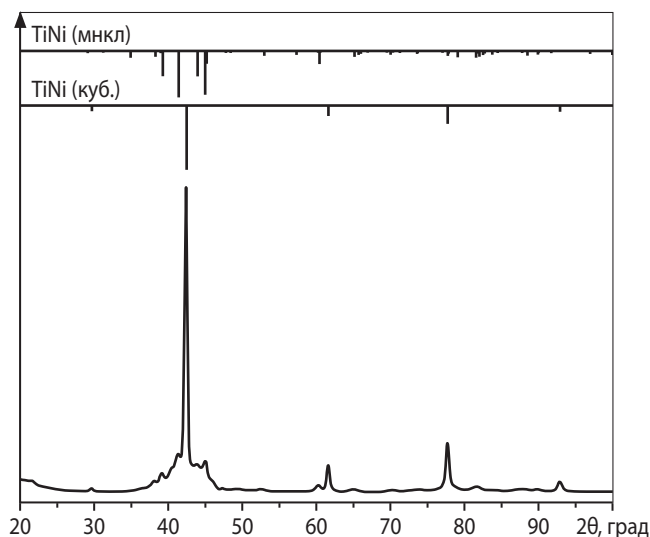


Рис. 2. Дифракционный спектр порошков интерметаллида TiNi (CuK α -излучение)

Таблица 4. Фазовый состав и периоды решетки фаз в гидридно-кальциевом интерметаллиде TiNi

№ партии	Фаза	Об. доля, %	Периоды решетки, Å
I	TiNi (куб.)	35	$a = 3,017$
	TiNi (мнкл)	65	$a = 2,895$ $b = 4,136$ $c = 4,628$ $a = 96,847$
II	TiNi (куб.)	66	$a = 3,005$
	TiNi (мнкл)	34	$a = 2,894$ $b = 4,117$ $c = 4,614$ $a = 96,969$
III	TiNi (куб.)	67	$a = 3,010$
	TiNi (мнкл)	33	$a = 2,891$ $b = 4,150$ $c = 4,612$ $a = 96,820$
IV	TiNi (куб.)	67	$a = 3,010$
	TiNi (мнкл)	33	–

Как следует из приведенных данных, порошок был двухфазным и содержал кубическую (B2) и моноклинную (B19') модификации TiNi. Период решетки кубической фазы совпадает со значениями, известными из литературы [12, 13]. Объемная доля моноклинного мартенсита в различных пробах была практически одинаковой и составляла $\sim 1/3$. На рис. 1, б обозначена частица М, представляющая собой ансамбль из двойников (параллельных пластин) мартенситной фазы TiNi, находящаяся в окружении частиц аустенита А (B2-фазы). Заметим, что нельзя исключать присутствие каких-либо дополнительных фаз систем Ti–Ni и Ti–Ni–(O, N, C), для регистрации которых метод рентгеноструктурного анализа имеет недостаточную чувствительность (сильные отражения возможных примесных фаз совпадают с линиями моноклинного TiNi).

Микроструктура порошка TiNi (в отраженных электронах) показана на рис. 3.

Высокая степень однородности частиц по составу подтверждается и измерениями состава различных порошков: у подавляющего большинства из них он близок к стехиометрическому. Среднее (по 25 частицам) содержание титана составило $49,8 \pm 0,8$ ат.%. Тем не менее среди частиц никелида титана было обнаружено несколько порошков примесных фаз, таких как Ti₂Ni и Ni₃Ti.

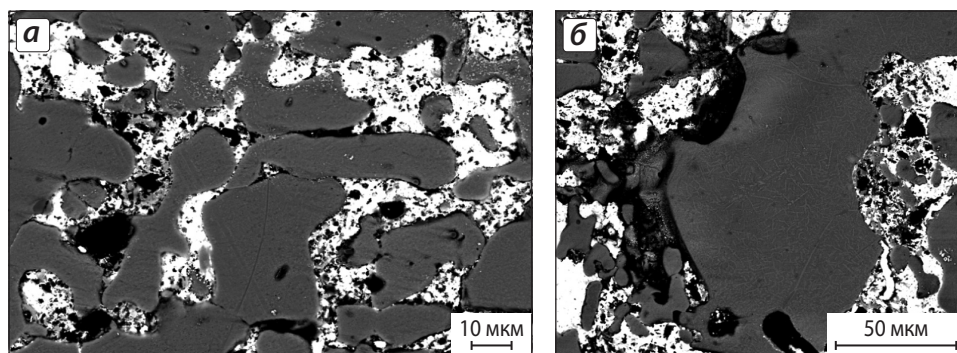


Рис. 3. СЭМ-изображения в отраженных электронах порошка интерметаллида TiNi при увеличении 100 $\times$ (а) и 250 $\times$ (б)

КОНСОЛИДАЦИЯ ПОРОШКОВ

Для получения компактных заготовок из порошков интерметаллида TiNi были выбраны две схемы консолидации:

- горячее изостатическое прессование (ГИП);
- гидростатическое формование с последующим спеканием в вакууме.

Подготовку капсул для ГИП проводили следующим образом. Порошок интерметаллида TiNi засыпали в капсулу, помещали в рабочую камеру, нагревали до температуры (t) в вакууме и выдерживали в течение $\tau = 30$ мин. После чего капсулу заваривали и подвергали горячему изостатическому прессованию по режимам, приведенным в табл. 5.

Таблица 5. Режимы подготовки капсул для ГИП

№ партии	t , °C	Вакуум, мм рт. ст.	$t_{\text{прес}}$, °C	P , МПа	τ , мин
I	300	10^{-3}	1000	150	30
II	900	10^{-4}	980	120	30

По другой схеме консолидации заготовки после гидростатического формования ($P = 207$ МПа, $\tau = 5$ мин) подвергали спеканию в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при $t = 1270$ °C и 1290 °C для партий III и IV соответственно с последующим охлаждением с печью.

На рис. 4 показаны фотографии структур получившихся компактов. Используемые схемы консолидации не позволили обеспечить 100 %-ную

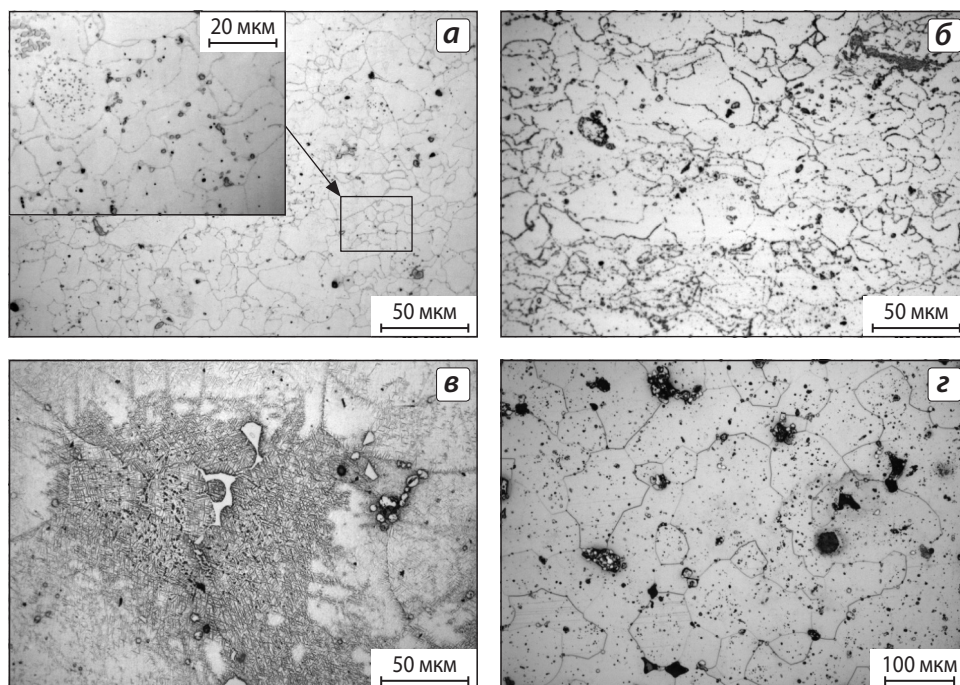


Рис. 4. Структуры компактных образцов интерметаллида TiNi после ГИП (а, б) и гидростатического формования и спекания (в, г)

а – партия порошка I, б – II, в – III, г – IV

плотность материала. В образцах, подвергнутых ГИП, пористость составила менее 0,5 %, в то время как в спеченных – 6,4 и 2,2 % для партий порошков III и IV соответственно.

Исследуемая структура в образцах после ГИП (см. рис. 4, а, б) характеризуется некоторой разнотернистостью: размер зерен варьируется от нескольких до десятков микрометров. Они имеют неправильную форму, границы искривлены. Выявлено большое количество мелкодисперсных включений, располагающихся как по границам, так и в теле зерен. На рис. 4, б видны следы пластической деформации в виде изменения геометрии крупных зерен вдоль одного направления. Структура спеченных образцов отличается существенно большей однородностью: зерна имеют равноосную форму, а их границы спрямленные, наблюдается большое количество стыков с углом разориентировки 120° , что свидетельствует о термодинамической стабильности материала.

Исследования при бóльших увеличениях показали (рис. 5, а), что на фоне светло-серого мат-

Таблица 6. Данные СЭМ интерметаллида TiNi

№ поз. на рис. 5, б	Химический состав, ат. %		
	Ti	Ni	N
1	50,6	49,4	–
2	68,6	31,4	–
3	66,2	0,7	33,0

ричного твердого раствора локально выявляются четкие более темные области, содержащие округлые включения насыщенного желтого с розовым оттенком цвета. С помощью сканирующей электронной микроскопии установили их состав (рис. 5, б и табл. 6), определив, что темные области представляют собой фазу Ti_2Ni , а включения – нитрид титана с приблизительной формулой Ti_2N . На основе анализа диаграммы состояния Ti–N [14] можно предположить, что формирование этих конгломератов обусловлено перитектоидным распадом, протекающим при медленном охлаждении после спекания. В результате этого в областях, обогащенных азотом, образуется соединение Ti_2N , а прилегающие участки твердого раствора N в Ti обогащаются атомами Ti, что способствует формированию фазы Ti_2Ni .

Вместе с тем проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что структура сплава из порошка партии IV однофазна: B2-фаза с ОЦК-решеткой ($a = 3,016 \text{ \AA}$). Количество фаз Ti_2Ni и Ti_2N настолько мало, что определить их наличие методом РСА не представляется возможным. Таким образом, даже при медленном охлаждении сплава от температуры спекания (1290°C) структура представляет собой только β -твердый раствор (TiNi). Образование вторичных фаз (Ti_2Ni и $TiNi_3$) не зафиксировано.

Комплекс проведенных исследований однозначно показывает, что на основе интерметаллида TiNi формируется твердый раствор с некоторой концентрационной областью гомогенности. В то же время ряд авторов полагают, что область гомогенности отсутствует и при комнатной температуре в структуре всегда присутствуют вторичные фазы [15].

Представляет интерес сравнение технологий консолидации с точки зрения количества в сплаве газообразующих примесей. В табл. 7 приведены результаты анализа их содержаний. При компактировании в вакууме количество вредных

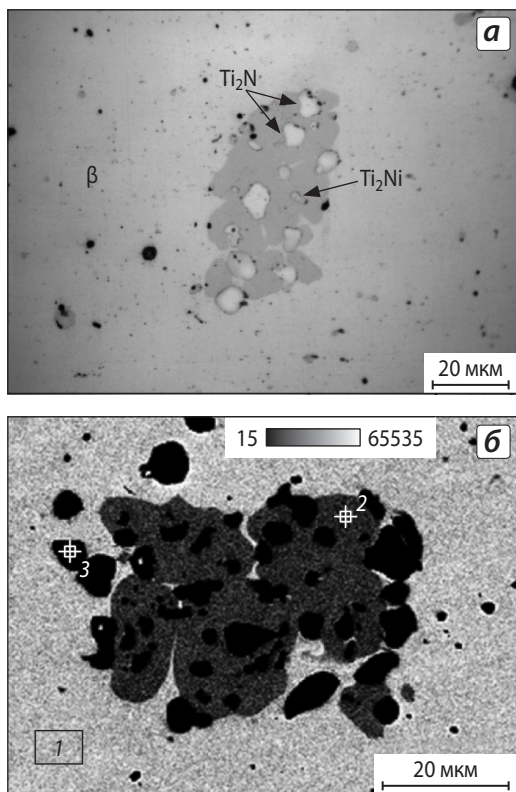


Рис. 5. Вторичные фазы в матрице компактного интерметаллида TiNi, полученного из порошка IV партии
а – оптический микроскоп; б – СЭМ

Таблица 7. Результаты анализа газообразующих примесей в компактном образце TiNi

№ партии	Вид консолидации	Содержание, мас. %		
		O	N	H
I	ГИП	0,256	0,680	0,044
IV	Прессование + спекание	0,139	0,071	0,0028

примесей (азота, кислорода, и особенно водорода) в целом уменьшается, но спекание в вакууме обеспечивает лучшее очищение материала (концентрация Н снизилась на несколько порядков), чем вакуумирование капсулы с порошком перед ГИП. При нагреве капсулы в ходе проведения операции ГИП и вакуумного спекания в различных температурных интервалах начинают выделяться адсорбированные газы, удаление которых невозможно, так как капсулы герметично запаены. Следовательно, атомы О, N, H и др. растворяются в В2-фазе и при охлаждении выделяются в виде фаз внедрения, что подтверждается тонким металлографическим анализом. В случае же спекания в вакуумной печи удаление адсорбированных примесей происходит на протяжении всего процесса нагрева–охлаждения.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность получения гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi, стабильных по химическому составу, приближающемуся к требованиям ТУ 1-809-394-84 на литой сплав ТН1. Порошки отличаются высокой гомогенностью по химическому и фазовому составам, при этом последний соответствует интерметаллиду TiNi (В2 + В19') с небольшой (менее 5 об.%) долей примесных фаз.

2. Рентгеноструктурные и металлографические исследования деформированных и спеченных образцов показали, что гидридно-кальциевый порошковый материал при термообработках до 1290 °С не претерпевает фазовых превращений и находится в концентрационной области гомогенного существования интерметаллида TiNi.

3. Анализ структур компактных материалов, полученных из гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi, показал, что глубокое

вакуумирование при нагреве позволяет рафинировать порошковый сплав, снижая содержание примесных газов – кислорода, азота, и особенно водорода.

4. Необходимо продолжить работы по получению более чистых по примесям порошков интерметаллида TiNi и разработке технологий консолидации порошков для изготовления беспористых компактных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00273-а и 13-03-97503 p_цент_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилов И. И., Белоусов О. К., Качур Е. В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». М.: Наука, 1977.
2. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. // Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. Х. Фунакубо. Пер. с япон. М.: Металлургия, 1990.
3. Коллеров М. Ю., Ильин А. А., Полькин И. С. и др. // Металлы. 2007. № 5. С. 77.
4. Коллеров М. Ю., Александров А. В., Кузнецов С. Ю. и др. // Титан. 2011. № 2. С. 22.
5. Коллеров М. Ю., Александров А. В., Гусев Д. Е., Шарова А. А. // Технология легких сплавов. 2012. № 2. С. 87.
6. Итин, В. И., Найборошенко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
7. Elahinia M. H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S. B. // Progr. Mater. Sci. 2012. Vol. 57, № 5. P. 911.
8. Касимцев А. В., Свиридова Т. А. // Металлы. 2012. № 3. С. 93.
9. Касимцев А. В., Левинский Ю. В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012.
10. Касимцев А. В., Попов В. К., Маркова Г. В., Шуйцев А. В. // Сб. тр. конф. «Неделя металлов в Москве» (г. Москва, 15–18 нояб. 2011 г.) М.: ВНИИМетмаш, 2012. С. 329.
11. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // МиТОМ. 2000. № 8. С. 16.
12. Mfkwiecka M., Jankowska E., Okonska I., Jurczyk M. // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 388. P. 303.
13. Poole D. M., Hume-Rothery W. // J. Inst. Metals. 1955. Vol. 83. P. 473.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
15. Хачин В. Н., Пушин В. Г., Кондратьев В. В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992.

УДК 621.762

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC-Co

Обзор

© 2014 г. **В. С. Панов, А. А. Зайцев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.08.13 г., доработана 12.03.14 г., подписана в печать 14.03.14 г.

В. С. Панов – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС.

Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: zeinalova@rambler.ru.

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

Рассмотрены основные методы производства порошков WC: быстрое карботермическое восстановление (RCR), «прокаливание – восстановление – карбидизация» (CRC), восстановление оксида вольфрама углеродом во вращающихся печах, метод конверсионной сушки распылением (SCP), синтез в волне горения (CBC), высокоэнергетический размол и др. Проанализировано влияние ингибиторов роста карбидного зерна на структуру твердых сплавов. По данным ряда авторов, оптимальное содержание ингибитора составляет 0,5–1,5 мас.%, при большем его количестве происходит охрупчивание сплава за счет образования сложных карбидных фаз. Показано, что наноразмерные твердые сплавы ($d_{WC} < 100$ нм) нельзя получить традиционным жидкофазным спеканием смесей – необходимо применение альтернативных твердофазных методов консолидации. Рассмотрены структура, свойства и области применения субмикронных и наноразмерных твердых сплавов, полученных методами горячего прессования, высокочастотного индукционного прессования, электроразрядного спекания при плазменном нагреве под давлением (PPC), искрового плазменного спекания (SPS) и др.

Ключевые слова: нанопорошки WC, способы получения WC, наноразмерные твердые сплавы, твердость, прочность, вязкость разрушения, износостойкость.

There were considered the main methods of powders WC production: rapid carbothermal reduction (RCR), «calcination – reduction – carbidization» (CRC), reduction of tungsten oxide by carbon at rotary furnace, method of spray conversion process (SCP), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), high energy milling and others. There was made analysis of impact of growth inhibition for carbide grain on structure of hard alloys. According to the data of some authors, optimal content of inhibitor is equal to 0,5–1,5 mas.%; in the case of its large quantity has place brittleness of alloy by means of formation of complex carbide phases. There was demonstrated that is impossible obtain nanosized hard alloys ($d_{WC} < 100$ nm) by means of traditional solid-state sintering of mixtures – it is need to use alternative solid phase consolidation. There was considered structure, properties and fields of application submicron and nano sized hard alloys, obtaining by means of hot pressing, high frequency induction pressing, electric discharge sintering during plasma pressure consolidation (PPC), spark plasma sintering (SPS) etc.

Key words: nanopowders WC, methods of production of WC, nanosized hard alloys, hardness, lasting quality, cracking resistance, wear strength.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ отечественных и зарубежных публикаций, посвященных твердым сплавам, позволяет сделать вывод о неугасающем интересе фундаментальной и прикладной науки к данной области. В соответствии с базовым металловедческим принципом «состав и структура определяют свойства» подавляющая часть исследований направлена на поиск технологических решений, обеспечивающих оптимальные фазовый состав и зернистость структурных составляющих [1].

Применительно к сплавам группы ВК вопрос об оптимальном фазовом составе не является дискуссионным: большинство исследователей сходятся во мнении, что лучшие свойства имеют двухфазные сплавы, а присутствие третьей фазы – углерода или η-фазы – приводит к их рез-

кому снижению. Поэтому в настоящее время интенсивно развиваются работы в области создания сплавов с заданной структурой. В частности, особенно остро стоит задача получения ультрадисперсных ($100 < d_{WC} < 500$ нм) и наноструктурных ($d_{WC} < 100$ нм) вольфрамокобальтовых сплавов. Этому вопросу и посвящен данный обзор.

Изготовление наноструктурированных твердых сплавов требует высококачественного исходного сырья. Известно [2], что наноразмерные порошки карбида вольфрама и кобальта обладают особыми физико-химическими и технологическими свойствами, что должно быть учтено при производстве твердосплавных изделий из них. Необходимо обратить внимание на исключительную роль примесей в составе исходных порошков, особенно для мелкозернистых и наноструктурированных твердых сплавов. Их ко-

личество не должно превышать 10 ppm [1], что является труднодостижимой задачей для наноразмерных порошков WC.

К настоящему времени разработано много технологических решений производства ультрадисперсных и наноразмерных порошков вольфрама, карбида вольфрама, кобальта и твердых сплавов на их основе. Можно констатировать, что в целом проблема получения тонкодисперсных порошков WC и Co успешно решена, в то время как выпуск наноразмерных твердых сплавов в промышленном масштабе пока еще не реализован. Прежде всего это связано с катастрофически быстрым ростом зерна WC-фазы при жидкофазном спекании за счет процесса перекристаллизации. Указывается [1] что при спекании образцов с $d_{WC} = 0,1 \div 0,2$ мкм при температуре $t = 1400$ °C в течение $\tau = 1 \div 2$ мин зерна увеличиваются до 1 мкм. Большинство авторов считают, что для получения экстремально высоких эксплуатационных свойств твердого сплава величина d_{WC} после спекания не должна превышать 30 нм.

В настоящем обзоре на основании анализа актуальной литературы обобщены основные методы получения тонкодисперсных порошков W, WC, смесей WC-Co, а также рассмотрены новые и традиционные технологии производства ультрадисперсных и нанозернистых твердых сплавов группы ВК.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА, КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И СМЕСЕЙ WC-Co

На сегодняшний день твердосплавная промышленность накопила достаточно знаний и опыта для получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков W, WC и смесей WC-Co. Имеющиеся в литературе сведения показывают, что западно-европейские и американские фирмы осуществляют производство тонкодисперсных порошков вольфрама и карбида вольфрама в основном либо из «голубого» оксида вольфрама, полученного из мета- или паравольфрамата аммония $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot xH_2O$ (далее ПВА), либо по технологии быстрого карботермического восстановления (RCR), либо с использованием традиционной технологической схемы «прокаливание – восстановление – карбидизация» (CRC).

Таблица 1. Свойства порошков вольфрама производства фирмы «Omg American Co.» [3]

Порошок	d , мкм	$S_{уд}$, м ² /г	O, мас.%
Супертонкий	0,1–0,2	$1,8 \pm 0,15$	$\leq 0,20$
Ультратонкий	0,3–0,4	$1,3 \pm 0,15$	$\leq 0,15$
Тонкий	$\sim 0,8$	$0,95 \pm 0,15$	$\leq 0,15$

Фирма «Omg American Co.» (США) [3] в настоящее время в промышленном масштабе методом быстрого карботермического восстановления выпускает субмикрометровые порошки вольфрама трех классификаций (табл. 1).

Порошок карбида вольфрама дисперсностью 0,4–0,6 мкм и близкими свойствами производит фирма «Н.С. Starck GmbH» (Германия) [4] посредством карбидизации ПВА при $t = 900 \div 950$ °C в газовой фазе с содержанием CO₂ выше равновесного по реакции Будуара. Полученный карбид вольфрама подвергается повторной тепловой обработке в диапазоне $t = 1150 \div 1550$ °C в атмосфере углеродсодержащих соединений. Произведенный по данной технологии продукт отличается малой степенью агломерации, низкой дефектностью кристаллической решетки и имеет узкий гранулометрический состав, что уменьшает тенденцию роста зерна при спекании.

В американском патенте [5] приведен метод получения порошка вольфрама и карбида вольфрама прокаливанием ПВА в среде аммиака при температуре 540–620 °C. Вольфрам, полученный из «голубого» оксида, имел размер зерен 1,05 мкм. Его смешивали с сажой и прокаливали в токе водорода при $t = 1510$ °C в течение 30 мин, что позволило приготовить порошок WC дисперсностью 1,25 мкм и содержанием углерода 6,11 мас. %.

В СССР была разработана, а сейчас широко используется технология восстановления триоксида вольфрама в низкотемпературной водородной плазме [6], позволяющая производить порошок вольфрама различной крупности, из которого при $t = 1200$ °C получают карбид вольфрама с $d_{WC} = 0,7 \div 1,3$ мкм, $C_{общ} = 6,0$ мас. % и $C_{своб} < 0,03$ мас. %.

В Австрии и Германии на стандартном оборудовании по технологии «прокаливание–восстановление–карбидизация» (CRC-процесс) получают порошки WC с размером зерен 0,50 мкм

при тщательном соблюдении режимов и высокой чистоте исходных материалов. Метод CRC основан на твердофазном разложении паравольфрамата аммония в среде азота и водорода при $t = 500\div 650^\circ\text{C}$ и прокаливании его с сажей при 1450°C [7].

На фирме A.L.T.M. (Япония) процесс получения карбида вольфрама осуществляется в две стадии во вращающейся печи прямой карбидизацией смеси порошков WO_3 и сажи, предварительно гранулированной до частиц величиной 1,5–3,0 мм. Гранулы подвергаются сушке и прокаливанию в среде азота при $t = 1000\div 1600^\circ\text{C}$, а затем – восстановлению и карбидизации в водороде при $1400\text{--}2000^\circ\text{C}$. Разработанная технология за счет постоянного перемешивания реакционной зоны, препятствующего припеканию частиц, позволяет промышленно выпускать ультратонкие и нанозернистые порошки WC с размером зерен 110 и 78 нм соответственно при достаточно высоких температурах синтеза [1].

Порошок карбида вольфрама дисперсностью 20–70 нм получен авторами [8] методом конверсионной сушки распылением (SCP). В [9] описан способ синтеза нанофазных порошков WC путем термохимической переработки исходного оксида вольфрама в токе газовой смеси $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$ при температурах $775\text{--}850^\circ\text{C}$, что позволило получить размер зерна менее 50 нм.

В ИСМАН РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) разработана технология получения карбида вольфрама [10] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) за счет инициирования реакции восстановления WO_3 магнием. Характеристики СВС-порошка WC приведены ниже:

d , нм	195
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	1,14
Содержание, мас. %	
$C_{\text{общ}}$	6,13
$C_{\text{своб}}$	0,08
O	0,3
Прочие	0,02

Рядом авторов [11–14] для приготовления наноразмерного карбида вольфрама предлагается использовать WCl_6 , WF_6 , $\text{W}(\text{CO})_6$ и углеводороды C_3H_8 , C_2H_2 , CH_4 .

Газофазный процесс получения порошка WC из метавольфрамата аммония описан в [11]. Ав-

торы [12] получили наноразмерный WC в газовой фазе системы $\text{WCl}_6\text{--CH}_4\text{--H}_2$ в горизонтальном трубном реакторе. При $t = 400^\circ\text{C}$ дисперсность его частиц составила 40–50 нм, а при 1000°C – 80–100 нм. Установлено, что для полного протекания процесса карбидизации требуется избыток CH_4 и температура 1400°C . Аналогично в работе [13] по этой же технологии из системы $\text{WCl}_6\text{--C}_2\text{H}_2\text{--H}_2$ получена смесь WC + W_2C с размером частиц 100 нм при $t = 800^\circ\text{C}$ и 1 мкм при 1000°C .

В [14] описан способ получения порошка WC в газовой фазе смеси $\text{WCl}_6\text{--C}_3\text{H}_8\text{--H}_2$ в нисходящем трубном реакторе. Для протекания процесса карбидизации необходимы температура выше 1400°C и избыток C_3H_8 . Последующая обработка в токе водорода позволяет полностью удалить избыток углерода. В [15] наноразмерный карбид вольфрама синтезирован из $\text{W}(\text{CO})_6$ и оксида углерода. Размер зерен WC_{1-x} при всех условиях эксперимента был менее 50 нм.

Для приготовления наноразмерного порошка WC исследователи [16] использовали гексахлорид вольфрама, паравольфрамат аммония и этилен с применением плазмы, что позволило синтезировать WC_{1-x} с размером частиц менее 30 нм. Однако его обработка в токе водорода и метана при $t = 900^\circ\text{C}$ хоть и обеспечила стехиометрическое содержание углерода в карбиде, но одновременно привела к укрупнению зерен WC до 100 нм.

Этот же коллектив авторов для получения наноразмерной смеси WC–Co усовершенствовал метод химического синтеза в газовой фазе (CVS-процесс) [17]. Питаящая система для введения гексахлорида вольфрама, хлорида кобальта, водорода и метана была непрерывного действия. Эксперимент показал, что дисперсность частиц составляла менее 30 нм. Однако, как отмечают авторы, способ не позволяет контролировать содержание углерода в конечной смеси.

Надежным и простым методом получения наноразмерных порошков WC и смесей WC–Co является высокоэнергетический механический размол в шаровых, атриторных, фрикционных и планетарных мельницах. Размер зерна карбида вольфрама после 100 ч размолы достигает 10–20 нм. Однако большинство традиционных способов механического измельчения тре-

буют длительного времени, характеризуются загрязнениями и высоким расходом энергии.

Китайские исследователи получили ультрадисперсные нанокристаллические порошки карбида вольфрама посредством высокоэнергетического шарового размола в планетарной мельнице с использованием техники механического легирования редкоземельными элементами [18]. После 80 ч размола порошок WC имел размер частиц 0,4 мкм.

Сотрудники Korean Institute of Machinery & Materials (Корея, г. Тэджон) разработали технологию приготовления смеси WC-Co в результате механико-химических процессов в присутствии ингибиторов роста карбидного зерна [19]. Предшествующие синтезу порошки, полученные распылением водных солевых растворов, подвергают сушке и смешивают с сажей в высокоэнергетической шаровой мельнице и эту смесь термически обрабатывают в атмосфере водорода, в результате чего получают нанокристаллический порошок WC-Co с $d = 100 \div 150$ нм.

В работе [20] описан метод приготовления наноразмерного порошка WC в высокоэнергетической шаровой мельнице измельчением вольфрама и сажи. Полностью однофазный WC был получен после 85 ч размола. Увеличение времени размола в 2 раза привело к измельчению частиц до величины зерен менее 5 нм.

Наноразмерные порошки WC и WC-Co дисперсностью 10–20 нм были получены из порошков крупностью 0,8 мкм в высокоэнергетической планетарной мельнице за 10 ч размола [21].

Авторы [22] несколько изменили термомеханический процесс, применив размол в мельнице полученных распылением водных растворов соединений W и Co с добавкой сажи. Измельченный порошок обрабатывали в атмосфере водорода и получили наноразмерную смесь WC-Co.

Наиболее перспективной технологией, обеспечивающей размеры частиц WC 20–50 нм [8, 23], является способ конверсионной сушки распылением (SCP – Spray Conversion Process), включающий в себя три операции:

- смешение водных растворов солей кобальта и вольфрама, задающего основной конечный состав сплава;
- сушка распылением солей, в процессе которой суспензия водных растворов превращается в легкотекущий порошок;

- синтез в кипящем слое: реакция между твердыми частицами и реакционными газами (CO/CO₂) в высокотемпературном реакторе, где порошок превращается в нанокристаллический композит WC-Co.

Схема SCP приведена на рис. 1.

В Японии разработана и описана в [23] технология получения смеси WC-Co с размером частиц WC 0,4 мкм из шихты (NH₄)₂WO₄-Co(NO₃)₂ во вращающейся печи в среде CH₄ + H₂ в одну операцию при температуре 850 °С, расходе CH₄ + H₂ 5 л/мин, концентрации CH₄ в смеси 14 об.%. При избыточном содержании свободного углерода его удаляют повторной обработкой при концентрации CH₄ в смеси 1–5 об.%.

Аналогичная технология опробована во ВНИИТС (г. Москва) [23], отличающаяся тем, что процесс проводят в 2 стадии в разных печах. Сначала в одной печи термолизом и водородным восстановлением CoWO₄-WO₃ при $t = 900$ °С получают смесь Co₇W₆-W, а затем в другой – проводят ее карбидизацию при $t = 900 \div 1000$ °С в токе CH₄ + H₂ и получают WC-Co.

Мелкозернистые смеси WC-Co с дисперсностью частиц 0,3–0,5 мкм выпускают компании

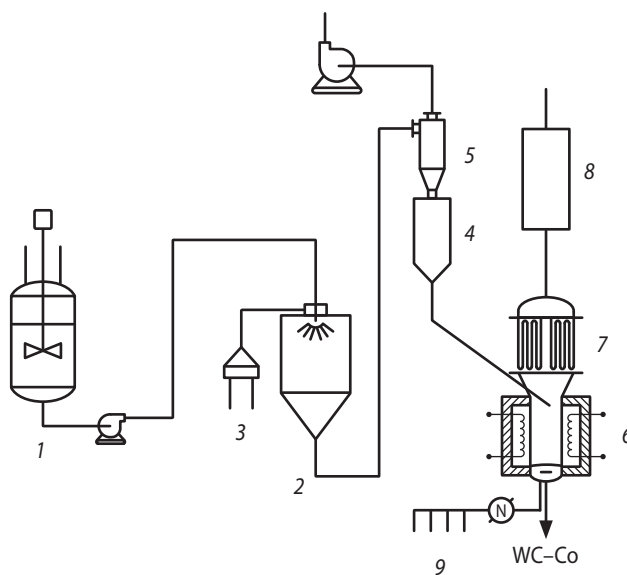


Рис. 1. Схематическое изображение технологической схемы производства нанокристаллических порошков WC-Co методом конверсионной сушки распылением (SCP)

1 – аппарат для смешения исходных водных растворов; 2 – установка сушки распылением; 3 – подача горячего воздуха для сушки и распыления; 4 – бункер-накопитель; 5 – циклон; 6 – реактор кипящего слоя; 7 – фильтр; 8 – камера сжигания; 9 – углеродсодержащие реакционные газы (CO, CO₂, H₂, CH₄)

Германии, Австрии и США [24, 25]. Величину зерна можно варьировать путем изменения температуры и условий получения вольфрама и карбида вольфрама, а также длительности размола WC. Средний размер карбидных частиц в смесях составляет 457 нм (фирма «Telclayne», Германия), 308 нм («Valenit», Австрия), 353 нм («Kennametal», США).

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ РОСТА ЗЕРНА КАРБИДНОЙ ФАЗЫ В ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ

Практически во всех отечественных и зарубежных публикациях отмечается невозможность получения нанофазных твердых сплавов без введения ингибиторов роста (ИР) WC-фазы, к которым относятся карбиды ванадия, хрома, тантала, ниобия, оксиды редкоземельных элементов и др. Механизм влияния ИР, препятствующих росту зерна, до настоящего времени остается дискуссионным [23].

Электронная микроскопия высокого разрешения позволяет увидеть пленки толщиной в несколько атомных слоев на границе раздела фаз WC/Co, а также определить местоположение небольших концентраций ингибитора в структурных составляющих сплава [1].

Для обеспечения однородной структуры спеченного сплава с нано- и ультрадисперсной структурой необходимо равномерное распределение ИР, которое зависит от способа их введения. Добавка ингибиторов в процессе приготовления (размола) твердосплавной смеси не всегда может обеспечить их равномерное распределение, особенно при использовании наноразмерных порошков. Предварительное их введение в виде оксидов или растворов при синтезе карбида вольфрама позволяет получить однородную структуру сплава [23]. Количество легирующих добавок, выступающих в качестве ингибиторов роста зерна, невелико и обычно не превышает 0,5–1,5 мас.% от состава сплава.

Авторы [26] показали возможность изготовления ультрадисперсных твердых сплавов WC-Co из плазмохимического карбида вольфрама при добавке 0,7–1,0 мас.% ИР (VC, TaC, Cr₃C₂), полученных также плазмохимическим

методом. Дисперсность порошков менялась от 30 до 100 нм. На примере сплава BK8 исследовано влияние ингибиторов на рост зерна WC-фазы при спекании. Отмечено, что для достижения высоких свойств материала необходима отработка параметров процессов прессования и спекания.

В работе [27] приведены результаты экспериментального исследования изменения размера частиц WC при спекании от введения различных ИР в количестве 0,5–1,0 мас.% для сплавов с 6 и 10 мас.% Co. Из представленных данных следует, что твердость увеличивается с ростом содержания ингибитора, что, вероятно, связано с измельчением зерна сплава, а прочность проходит через максимум, что обусловлено появлением хрупких сложных карбидных фаз.

Новая концепция получения наноразмерных твердых сплавов, в которой исходные порошки производятся в процессе химически активного (реактивного) спекания, предложена в [25]. В этом случае гарантируются равномерное распределение фаз, гомогенная структура сплава и весьма низкий уровень дефектности кристаллов карбида вольфрама. Основанием для этого является то, что W₉Co₃C₄-фаза (K-фаза диаграммы состояния WC-Co, рис. 2) растворяет Cr, Ta, V. Поскольку WC эти металлы не

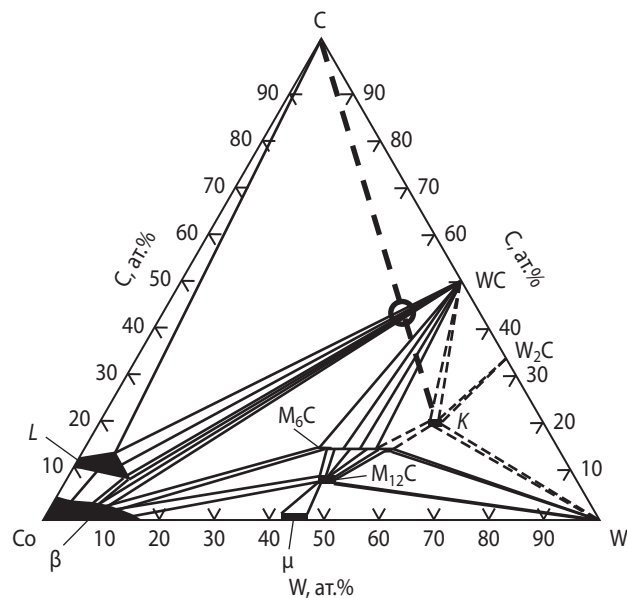


Рис. 2. Фазовая диаграмма W-Co-C при $t = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Штриховые линии соединяют компоненты, участвующие в реакции образования фазы K. Состав конечного твердого сплава отмечен окружностью

растворяет, имеется возможность равномерно распределения ИР уже в исходном составе.

Фазу К, двойные или тройные легирующие добавки (V, Cr, Ta) готовят предварительно, смешивая исходные порошки в планетарной мельнице и синтезируя в токе водорода при температуре 1350–1400 °С. После реактивного спекания порошки измельчают до достижения дисперсности 1,2–1,5 мкм. Далее применяют обычную технологию прессования и спекания, как для стандартных сплавов WC–Co.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC–CO

В настоящее время в мире более 30 фирм производят субмикрометровые и ультрадисперсные твердые сплавы различных составов [1, 28]. Практически все они содержат легирующие добавки (VC, Cr₃C₂, TaC), задерживающие рост зерна при спекании. В промышленном масштабе из ультратонких порошков получают сплавы с размером зерен после спекания $d = 0,1 \div 0,8$ мкм [1]. В России к таким сплавам относят WC–Co с индексами «М», «ОМ», «ХОМ», «ХТМ» и др. [23], а также опытные марки сплавов на основе газофазных, плазмохимических и СВС-порошков карбида вольфрама.

В работе [27] приведены результаты уплотнения и роста зерна нанокристаллических порошков WC–Co в процессе нагрева до температуры спекания. Показано, что для такого порошка относительная плотность составляла 90 % при температуре ниже появления жидкой фазы, что, по мнению авторов, связано с анизотропией поверхностной энергии карбида вольфрама, которую можно изменять за счет введения легирующих элементов. Чем меньше размер наночастиц, тем быстрее идет уплотнение брикета.

Автором [28] установлено, что до 80 % уплотнения сплава WC–Co происходит при $t = 1280$ °С, когда размеры зерна меньше 0,3 мкм, и до 70 % при такой же температуре, когда $d \sim 0,7$ мкм. Степень уплотнения сплава WC–10%Co с разным исходным размером зерен как функция выдержки при спекании и температуре нагрева рассмо-

трена в [29]. Полный температурный диапазон спекания неуклонно снижается в соответствии с уменьшением d от 30 мкм до 10 нм. Приблизительно 90 % уплотнения завершается на твердофазной стадии спекания порошков с исходным размером частиц 10 нм.

В работе [30] получены данные по уплотнению и росту зерна в зависимости от времени жидкофазного спекания (5–360 мин) и температуры (1350–1470 °С). Установлено, что уже в первые 5 мин размер частиц существенно увеличился относительно первоначального нанометрового.

По данным [31] после выдержки 30 с при $t = 1400$ °С размер зерна фазы WC в сплаве WC–10%Co (в работе использовался нанопорошок ($d_{исх} = 30 \div 100$ нм) фирмы «Nanodyne Inc.» (США)) увеличился до 200 нм и после дополнительных 30 с составил 2 мкм. Уже при температуре 1200 °С было обнаружено большое число «крупных» зерен.

В статье [32] показано, что спекание в вакуумной печи при $t = 1400$ °С также привело к росту зерна сплава WC–Co с 10 нм (в исходном состоянии) до 900 нм. Это произошло почти сразу же во время нагрева (без выдержки). Авторы указывают на существование критической температуры, выше которой рост зерна резко ускоряется.

По мнению исследователей [33], для изготовления наноразмерных сплавов необходимы вакуумно-компрессионное спекание, оптимизация режима, устранение загрязнений и неоднородностей, унаследованных от исходных материалов.

В работе [34] описана российская технология получения на традиционном оборудовании особомелкозернистых сплавов BK6 и BK10 с размером карбидной фазы 0,2–0,5 мкм (табл. 2). При этом используются ингибиторы роста зерна – карбиды ванадия и тантала. Метод основан на твердофазной реакции разложения ПВА в атмосфере азота и восстановления оксида вольфрама водородом при температуре 620 °С.

Таблица 2. Физико-механические свойства особомелкозернистых сплавов BK6 и BK10

Co, мас.%	d_{WC} , мкм	H_v , Э	HRA	HV, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{IC} , МПа · м ^{1/2}
6	0,3	494	93,4	20	1670	11,0
10	0,5	400	93,0	17	1870	16,1

В России ведутся работы по изготовлению тонкодисперсных твердых сплавов WC-Co, к которым относятся ВК6 и ВК10 с индексом «СМ», с размером карбидной фазы 0,2–0,5 мкм [35]. При этом используется плазмохимический карбид вольфрама, вводятся ингибиторы VC, Cr₃C₂, TaC, оптимизируется режим приготовления смесей. Полученные материалы имеют следующие свойства: твердость $HV = 17,5 \div 20,0$ ГПа, $\sigma_{изг} = 1700 \div 1850$ МПа, $K_{Ic} = 12 \div 14,0$ МПа · м^{1/2}. Сверла из них работают в 2 раза дольше, чем из сплавов марок ВК с индексами «ОМ» и «ХОМ».

В ИФВД РАН (г. Москва) разработана технология [23] производства особомелкозернистых твердых сплавов путем обработки при высоких гидростатических давлениях (10–15 кбар) и комнатной температуре с последующим спеканием. В качестве добавки к микрометровым порошкам (1–5 мкм) используется ультрадисперсный WC (0,5 мкм) в количестве 20–30 мас.%. В результате получен очень однородный материал с высокодисперсной микроструктурой. Сплав ВК8, изготовленный этим методом, имел следующие свойства: $\sigma_{сж} = 5300$ МПа (против 4000 МПа в исходном состоянии), $\sigma_{изг} = 2200$ МПа (против 1500 МПа), относительное изменение высоты образца при его сжатии 4 % (против 0,5 %).

В НИТУ «МИСиС» (г. Москва) [36] ведутся работы по получению ультрадисперсных сплавов WC-Co на традиционном оборудовании с использованием карбида вольфрама, синтезированного путем СВС. Изготовлен сплав ВК5, по предварительным данным, со следующими свойствами: $HV = 19,4$ ГПа, $\sigma_{изг} = 2130$ МПа, $K_{Ic} = 9,5$ МПа · м^{1/2}, $d = 200 \div 500$ нм.

Фирма «Boart Int» (Германия) [23] за счет обработки режимов размола, прессования и спекания смеси WC + Co, используя плазмохимический карбид вольфрама ($d = 30\text{--}100$ нм), производит сплавы WC-Co с размером зерен 50–60 нм.

В литературе приводятся данные по получению сплавов WC-Co с $d_{WC} = 10 \div 30$ нм (в зависимости от продолжительности обработки смеси и типа ингибитора) по технологии высокоэнергетического шарового размола в сочетании с механическим легированием [27]. В работе [24] с использованием этого метода был получен сплав WC-10%Co-1,5%Y₂O₃-La₂O₃-CeO₂ с $d_{WC} = 8,45 \div 9,68$ нм при времени активации

25–45 ч. Добавки оксидов РЗЭ блокируют процесс рекристаллизации зерен WC.

Известно [23], что для твердых сплавов твердость обратно пропорциональна размеру их зерна. Связь между твердостью и вязкостью разрушения в зависимости от величины d может быть и нелинейной. С уменьшением размера зерна K_{Ic} снижается. Однако для наноструктурированных сплавов замечено, что механизмы разрушения являются иными. Границы зерен препятствуют движению трещин, что способствует повышению трещиностойкости. Отмечено, что вязкость разрушения сплавов WC-Co повышается, когда d_{WC} достигает нескольких нанометров [1, 2, 27].

Авторами [37] показано, что трещина не движется вдоль межфазной трещины, а тормозится в связке, которая пластически деформируется, формируя закрытопространственные неглубокие «лунки» в традиционном сплаве. Увеличение торможения трещин для наноразмерных материалов на межфазной границе WC/Co требует дополнительного количества энергии в процессе разрушения, что сказывается на величине K_{Ic} . Вероятно, для сплавов WC-Co с наноразмерным зерном более высокие механические свойства связаны с минимизацией дефектов [37]. Размеры последних, в том числе и поры, для спеченного из нанодисперсного порошка сплава WC-Co заметно меньше, чем для сплавов, полученных по традиционной технологии. Если величина зерна WC после спекания менее 30 нм, то размер дефекта будет несколько нанометров или меньше. Это благоприятно сказывается на вязкости разрушения независимо от твердости.

В ряде исследований выявлено, что при приближении размера частиц к 100 нм прочностные характеристики сплавов WC-Co значительно отклоняются от присущих материалам с крупным зерном.

В работе [38] показано, что снижение вязкости в сравнении с твердостью выравнивается, когда зерно достигает наноразмерного значения. Рост твердости в наноструктурных сплавах не приводит к уменьшению вязкости разрушения. Авторы [39] приводят следующие свойства для наноструктурного сплава WC-10%Co: $HRA = 92,0$, $K_{Ic} = 12,0$ МПа · м^{1/2}, в то время как для традиционного сплава эти значения составляют 92,0 и 9,0 МПа · м^{1/2} соответственно.

Таблица 3. Свойства твердого сплава в зависимости от размера зерна [27]

Свойства повышаются ↑	Не оказывает влияния	Свойства снижаются ↓
Твердость	Плотность	Величина критического дефекта
Прочность при изгибе	Модуль упругости	Вязкость разрушения
Сопротивление износу	Окалиностойкость	Сопротивление температурному крипу
Продолжительность механическому разрушению	Термическое удлинение	Сопротивление диффузионному износу
Длина термических трещин	Сопротивление термическому удару	Количество термических трещин

В работе [24] на основе разработанной технологии получен сплав WC–0,4%VC–0,4%Cr₃C₂–10%Co со следующими характеристиками: $d_{WC} = 350$ нм, $HRA = 93 \div 93,5$, $\sigma_{изг} = 2870 \div 2900$ МПа.

Применение высокоэнергетического шарового размола смесей WC–Co в сочетании с механическим легированием [20] позволило на 10 % увеличить прочность при изгибе и на 1–2 ед. – твердость HRA.

За счет длительного (240 ч) интенсивного измельчения в мельнице и добавки 10 мас.% VC при температуре спекания 1380–1420 °C в вакуумно-компрессионной печи для сплавов с 10–15 мас.% Co авторами [1] получены твердые сплавы с $HV = 16,3 \div 18,6$ ГПа, $K_{Ic} = 10,2 \div 11,0$ МПа · м^{1/2} при размере зерна 0,4 мкм. В структуре сплавов наблюдалась вторая карбидная фаза состава (W,V)C, содержащая 57±3 % V, 41±2 % W, 1,7±0,4 % C.

В табл. 3 приведены свойства твердых сплавов, влияющие на служебные характеристики инструмента.

В работе [23] описаны ультрадисперсные сплавы, полученные компанией «Boart Iut» (Германия) на основе наноразмерного карбида вольфрама по традиционной технологии. Их показатели: $HV = 15 \div 22$ ГПа, $K_{Ic} = 9 \div 12,5$ МПа · м^{1/2}. Отмечается, что совокупное изменение свойств в зависимости от дисперсности карбидной фазы для ультра- и наноразмерных сплавов WC–Co не является традиционным. Аналогичные данные приведены американскими исследователями «Omej American Co» [40].

В работе [27] сравнивается долговечность РСВ-сверел диаметром 0,25 мм, предназначенных для сверления отверстий в печатных платах, изготовленных из наноразмерного и традиционного микрометрового сплавов. Результаты испытаний при проходке 5000 отверстий показали, что

Таблица 4. Свойства наноразмерных сплавов WC–Co [41]

Метод консолидации	d_{WC} после спекания, нм	HV , ГПа	K_{Ic}^* , МПа · м ^{1/2}
Горячее прессование	169	20,84	13,5
Электроимпульсное спекание	780 200	17,25 20,50	10,0 11,0
Горячее изостатическое спекание	200–400	17,4–19,1	11,0–11,5
Высоочастотный индукционный нагрев	320	18,86	12,0
Импульсное плазменное спекание	50	22,50	10,0
Изостатическое прессование и спекание	150	19,35	13,0
Газостатическое горячее прессование	100	18,45	13,5

* Приведенные значения вязкости разрушения получены методом индентирования.

сверла из наноразмерных твердых сплавов имеют до 2 раз меньший износ относительно стандартных сплавов.

Авторами [41] приводятся данные по обоснованию области существования наноструктурных твердых сплавов WC–Co ($d_{исх} = 20 \div 70$ нм) и технологии их изготовления (табл. 4).

НОВЫЕ МЕТОДЫ КОНСОЛИДАЦИИ И СПЕКАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC–Co

Для преодоления трудностей компактирования и спекания наноразмерных смесей WC–Co разрабатывается большое количество новых технологий [42, 43]. К ним относятся:

- статическое и изостатическое прессование;
- прессование в камере синтеза порошков (*in-situ*);

- динамическое магнитно-импульсное прессование;
- ультразвуковое компактирование;
- вибрационное прессование;
- интенсивная холодная пластическая деформация;
- прокатка в ленту.

С целью уменьшения роста WC-фазы применяются следующие методы спекания:

- микроволновое спекание (MWS);
- электроразрядное при плазменном нагреве под давлением (PPS);
- высокочастотный индукционный нагрев (HFISHS);
- искровое плазменное спекание (SPS);
- газовая экструзия;
- горячее изостатическое прессование (HIP);
- горячее импульсное компактирование (ROC);
- динамическое горячее прессование (UPRC).

Большинство исследователей отмечают, что наноразмерное зерно после спекания может быть получено только методами сверхвысокого давления (табл. 5).

В работе [44] приводятся результаты традиционного метода спекания сплава ВК8 на основе наноразмерного карбида вольфрама, полученного в потоке термической плазмы электрического разряда. После спекания сплав содержал от 75 до 90 % зерен WC-фазы размером менее 0,5 мкм и более 30 % – менее 0,2 мкм с очень равномерной микроструктурой. Его твердость $HRA = 93 \div 94$, а $HV = 30 \div 25$ ГПа. Авторы также отмечают повышение прочности, но конкретные ее значения не приводят.

В патенте [45] использован метод горячего импульсного компактирования (ROC) наноразмерной смеси WC-Co для торговой марки сплава Nanocarb TM (WC-8%Co) с исходным средним размером зерна 50 нм. Температура спекания составляла 1000 °C, время выдержки 10 с, давление 830 МПа. В результате получен размер зерна WC-фазы 150 нм.

Наноразмерные смеси WC-10%Co с $d_{исх} = 50$ нм спекали путем динамического горячего прессования (VPRC), который сочетает возможности высокого давления (ROC) с технологией скоростного нагрева [46] при $t = 1200$ °C под давлением 1000 МПа. После такой обработки среднее значение зерна $d_{WC} = 90$ нм.

Технология искрового плазменного спекания (SPS) была применена к наноразмерной смеси WC-8%Co с добавкой нанопорошков VC и TaC [47]. Смеси WC-Co ($d_{исх} = 60$ нм) на основе плазмохимического карбида вольфрама уплотняли до плотности, близкой к теоретической, и спекали при $t = 1100$ °C, $\tau = 10$ с. В результате был получен сплав с распределением зерен WC-фазы по размеру от 200 нм до 2 мкм.

В работе [48] для наноразмерных сплавов, спекенных по технологии импульсного спекания (PPS), приводятся значения твердости 2250 HV и вязкости разрушения $15,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, определенной по методу Палмквиста, а не стандартным способом тестирования – методом короткого стержня с надрезом. Для сохранения малого размера зерна применялись температуры 1100–1200 °C, скорость нагрева 100–150 °C/мин, давление 50–60 МПа [48].

Таблица 5. Различные технологии консолидации твердосплавных смесей

Метод	$d_{WC}^{исх}$, нм	ИР, %	d_{WC} , нм	P , МПа	$\rho_{отн}$, %	t , °C	τ , мин
Горячее прессование	80	0,6VC	169	30	100	1300	30
Электроразрядное спекание	80	–	780	60	100	1100	5
	80	1,0VC	250	60	100	1100	5
Горячее изостатическое прессование	100	0,4VC	400	150	100	1000	60
Высокочастотное индукционное спекание	100	–	320	60	99,4	1200	1
Электромагнитный нагрев	60	–	50	60	98	1100	5
Горячая газовая экструзия	50	–	100	1000	99,4	1200	15

Технология импульсного спекания [49], характеризующаяся коротким временем уплотнения при низкой температуре, позволяет без добавки ингибиторов роста зерна получать окончательный размер зерна в диапазоне 50–800 нм.

Несмотря на большое количество работ по спеканию наноразмерного сплава WC–Co с помощью метода SPS, тем не менее остаются проблемы, связанные с тем, что не всегда удается получать материалы с относительной плотностью 99,9 % и размером зерна менее 70 нм. В качестве объяснения этого в работах [50, 51] выдвинуто предположение, что при использовании высокоскоростных способов спекания трудно достичь равновесия при диффузионно-вязком течении в объеме образца, что приводит к формированию микроструктуры, отличной от полученной традиционным спеканием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ультрадисперсные и наноразмерные твердые сплавы WC–Co благодаря сочетанию высокой износостойкости, прочности и вязкости находят широкое применение в условиях интенсивного абразивного износа, показывая стойкость в 2–3 раза больше, чем у стандартных сплавов. Для их производства должны использоваться наноразмерные порошки WC, промышленный выпуск которых в настоящее время успешно освоен.

Однако, несмотря на высокую доступность этих порошков, получить из них наноразмерные твердые сплавы по традиционной технологии жидкофазного спекания пока не удалось – лучшие экспериментальные и промышленные образцы имеют размер зерна 150–500 нм и должны быть отнесены к субмикрометровым сплавам. Анализ литературных источников позволяет сделать вывод, что получить наноструктурное состояние материала возможно только при консолидации без жидкой фазы, что обеспечивают наукоемкие технологии, такие как микроволновое спекание, искровое плазменное спекание, горячее импульсное компактирование и др.

Независимо от способа консолидации обязательными требованиями для получения тонкодисперсных твердых сплавов являются:

- чистота исходного сырья;

- точное соблюдение технологического регламента, исключающего появление в структуре нежелательных фаз и дефектов.

*Авторы выражают благодарность
научному сотруднику НУС СВС Е. И. Замулаевой
за помощь в подборе материалов для статьи.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ по программе
повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС»
среди ведущих мировых научно-образовательных
центров на 2013–2020 гг. (проект № К2-2014-012).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. М.: Изд-во «Руда и металлы», 2005.
2. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Академа, 2005.
3. Johnston G. P., Muenchausen R., Smith D. M. et al. // Amer. Ceram. Soc. 1992. Vol. 75, № 12. P. 3293.
4. Pat. 19852459 (GE). Verfahren zur Herstellung von Wolframkarbiden durch Gasphasenkarburierung / H. C. Starck, GmbH & Co KG. 2000.
5. Pat. 5352269 A (US) Mixing tungsten and cobalt compounds, drying to form homogeneous precursor powder, thermochemically converting in carburizing gas / L. E. McCandlish, B. H. Kear, S. J. Bhatia. 1994.
6. Кудря Н. А., Фальковский В. А., Чистякова В. А. Выяснение возможности применения плазменного порошка вольфрама: Отчет № 19-8211-38. М.: ВНИИТС, 1983.
7. Conner C. L. // Proc. 14-th Intern. Plansee Seminar. Austria: RWF Werbegesellschaft, 1997. P. 171.
8. McCandlish L. E., Seegopaul P. // Proc. Eur. Conf. Advances in Hard Materials Production. (Stockholm, Sweden. May 27–29, 1996). P. 93.
9. Pat. 6524366 (US). Method of forming nanograin tungsten carbide and recycling tungsten carbide / P. Seegopaul, L. Gao. 2003.
10. Borovinskaya I. P., Ignat'eva T. I., Vershinnikov V. I., Sachkova N. V. // Inorganic Mater. 2004. Vol. 40, № 10. P. 1043.
11. Pat. 5919428 (US). Method of forming tungsten particles / L. Yao, B. H. Kear. 1999.
12. Hojo J., Oki T., Kato A. // J. Less-Common Metal. 1978. Vol. 59, № 1. P. 85.
13. Wan C.-W., Chen B.-S., Sohn H. Y. // J. Mater. Res. 1993. Vol. 8, № 10. P. 2702.

14. Tang X., Haubner R., Lux B., Kieffer B. // J. Phys. IV. 1995. Vol. 5. P. 1013.
15. Kim J. C., Kim B. K. // Scripta Mater. 2004. Vol. 50, № 7. P. 969–972.
16. Sohn H. Y., Ryu T., Hwang K. S., Fang Z. Z. // Proc. NTCA. 2004. Vol. 34, № 2. P. 533–537.
17. Sohn H. Y., Ryu T., Choi J. W. et al. // Jom-Us. 2007. Vol. 59, № 12. P. 44.
18. Lin Sha, Lin Yang, Vang Ynibin et al. // Chin. Raze. Earth. Soc. 2003. Vol. 21, № 6. P. 677.
19. Pat. 6511551 (US). Method of production WC/Co cemented carbide using grain growth inhibitor / B. K. Kim, G. G. Ha, Y. Woo, 2003.
20. El-Eskandarany M. S, Mahday A. A, Ahmed H. A. et al. // J. Alloy Compd. 2000. Vol. 312, № 1–2. P. 315.
21. Butler B. G, Lu J., Fang Z. G. Z. et al. // Int. J. Powder Metal. 2007. Vol. 43, № 1. P. 35.
22. Lee G., Ha G. H., Kim B. K. // J. Korean Inst. Metal Mater. 1999. Vol. 37, № 10. P. 1233.
23. Панов В. С., Чувиллин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2004.
24. Liu S. et al. // Proc. 16-th Plansee Seminar. Austria. May. 2005. Vol. 2. P. 353.
25. Фальковский В. С. Инновации в технологии твердых сплавов: Нано- и ультрадисперсные структуры. М.: МИТХТ, 2008.
26. Borovsky G. V., Annunciation J. V., Abramov A. V. et al. // Proc. 16-th Plansee Seminar. Austria. 2009. № 2. P. 224–229.
27. Zak Fang, Xu Wang, Taigong Ryu // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. Vol. 27, № 2. P. 288.
28. Schubert W. D. // Proc. Inter. Conf. Tungsten Hard Metals and Refractory Alloys. Annapolis, USA: MD, 2000. P. 13.
29. Maheshwari P., Fang Z. G. Z., Sohn H. Y. // Int. J. Powder Metal. 2007. Vol. 43, № 2. P. 41.
30. Fang Z. Z., Eason J. W. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 1995. Vol. 13, № 5. P. 297.
31. McCandlish L. E., Kear B. H., Kim B. K. // Nanostruct. Mater. 1992. Vol. 1, № 2. P. 119.
32. Wang X., Fang Z. Z., Sohn H. Y. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2008. Vol. 26, № 3. P. 232.
33. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann et al. // Ibid. P. 583.
34. Klyachko L. I. // Proc. 15-th Plansee Seminar. Austria. 2001. P. 203–207.
35. Панов В. С. Теоретические основы прочности спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2011. С. 82.
36. Зайцев А. А., Вершинников В. И., Панов В. С. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. № 3. С. 21.
37. Gille G., Szesny B., Dreyer K. et al. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2002. Vol. 20, № 1. P. 3.
38. Jia K., Fischer T. E., Gallois B. // Nanostruct. Mater. 1998. Vol. 10, № 5. P. 875.
39. Bartha L., Atato P., Toth A. L. et al. // J. Advanc. Mater. 2000. Vol. 32, № 3. P. 23.
40. Konner C. L. // Ibid. 2004. P. 171.
41. Лисовский А. Ф. // Сверхтвердые материалы. 2011, № 4. С. 9.
42. Замулаева Е. И. Разработка наноструктурированных покрытий на основе WC-Co: Автореф. ... дис. канд. техн. наук М.: МИСиС, 2009.
43. Алымов М. И. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53, № 2. С. 111.
44. Цветков Ю. В., Благовещенский Ю. В., Клячко Л. И. и др. // Сб. тр. 3-й Всерос. конф. по наноматериалам НАНО-2009 (Екатеринбург, апрель 2009 г.). С. 726–728.
45. Pat. 5773735 (US). Dense fine grained monotungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof / E. M. Dubensky, R. T. Nilsson, 1996.
46. Wang X., Fang Z., Sohn H. Y. // Proc. Intern. Conf. Powder Metallurgy & Particulate Materials. / Ed. J. Engquist. Denver, US, 2007. P. 8–10.
47. Michalski A, Siemiaszko D. // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2007. Vol. 25 № 2. P. 153.
48. Chuvildev V. N., Moskvicheva A. V., Blagoveshenskiy Y. V. et al. // Proc. 17-th Plansee Seminar. Austria. May. 2009. Vol. 2. P. 240.
49. Azcona I., Ordonez A., Sanchez J. M., Castro F. // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37, № 19. P. 4189.
50. Панов В. С., Шуменко В. Н. Технология и свойства спеченных твердых сплавов: Курс лекций. М.: Изд-во МИСиС, 2013.
51. Froschauer L., Fulrath R. M. Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide-cobalt: Rep. № LBL-3189 (Oct. 1974). Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA.

УДК 621.762

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ КАРБОНИТРИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА С НИКЕЛЕМ

© 2014 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 14.08.13 г., доработана 24.10.13 г., подписана в печать 11.11.13 г.

В. А. Жиляев – 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.

Е. И. Патраков – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: eug.patrakov@ya.ru.

Проанализированы специфические особенности и закономерности реакций карбида титана, легированного по подрешетке неметаллов (N, O), с расплавом никеля. Установлено, что частичная замена углерода в TiC на азот снижает скорость его растворения в никеле и увеличивает степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода). Концентрационная зависимость скорости растворения TiC_xN_z в никеле меняет свой знак на противоположный с приближением системы к равновесию. Карбонитрид титана как единая фаза не перекристаллизуется через никелевый расплав, перекристаллизации подвергается в основном его карбидная составляющая. Выявлено, что частичная замена углерода в TiC на кислород увеличивает скорость его растворения в никеле. Процесс растворения оксикарида $TiC_{0,6}O_{0,4}$ в никеле сопровождается постепенной потерей им углерода, вплоть до образования монооксида титана, и дальнейшим его диспропорционированием. Своеобразие механизма взаимодействия оксикаридов титана с расплавом никеля определяется протекающей в жидкой фазе реакцией $[C] + [O] = CO\uparrow$.

Ключевые слова: карбонитриды и оксикариды титана, никель, взаимодействие, реакции, микроструктура.

Made analysis of special peculiarities and regularities of reactions of titanium carbide, alloyed on metalloid sub lattice (N, O) with nickel melt. There was established that partial replacement of carbon in TiC on nitrogen decreases velocity of it dissolution in nickel, and increases degree of incongruence of process (preemptive, in comparison with titanium, transition into carbon melt). Concentration dependence of dissolution rate TiC_xN_z in nickel changes their sign on opposite with approximation of system to equilibrium. Carbonitride of titanium as single phase is not recrystallized through nickel melt, dominantly has place recrystallization of its carbide constituent. There was elucidated that partial replacement of carbon in TiC on oxygen increases velocity of its dissolution in nickel. Process of dissolution of oxycarbide $TiC_{0,6}O_{0,4}$ in nickel is accompanied by graduate loss of it carbon, up to formation of titanium mono oxide, and further its disproportionation. Peculiarity of interaction mechanism of titanium oxycarbide with nickel melt is determined by reaction in liquid phase $[C] + [O] = CO\uparrow$.

Key words: carbonitrides and oxy carbides of titanium, nickel, interaction, reaction, microstructure.

ВВЕДЕНИЕ

Среди кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV и V групп – особое место занимает карбид титана [1]. Он является, в частности, родоначальником семейства современных TiC- и TiCN-керметов со связующей фазой на основе никеля [2–4]. Поскольку оптимальное сочетание служебных свойств таких материалов, в отличие от классических твердых сплавов типа WC–Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом и фазовом состоянии [5, 6], необходимым условием их успешной разработки является знание закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при спекании.

В предыдущей работе [7] мы впервые исследовали влияние легирования карбида титана по подрешетке металла на кинетику и механизм взаимо-

действия с расплавом никеля. Установлено, что взаимодействие двойных карбидов с никелем характеризуется преимущественным растворением в нем углерода и легирующего металла. Показано, что скорость инконгруэнтного растворения карбида титана в никеле зависит от соотношения размеров атомов основного (R_{Ti}) и легирующего (R_{Me}) металлов: если $R_{Me} > R_{Ti}$ ($Me = Zr, Hf$), то она растёт, а если $R_{Me} \leq R_{Ti}$ ($Me = V, Nb, Mo, W$) – снижается. Обнаружено, что одновременное легирование карбида титана ванадием и вольфрамом (в отличие от раздельного) вызывает обратный эффект – резкое увеличение скорости растворения карбидной фазы в никеле. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов.

В настоящей работе впервые анализируются эффекты легирования карбида титана по подрешетке неметалла (азот, кислород) на кинетические особенности и механизм взаимодействия с твердым и жидким никелем.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные препараты TiC_xN_z и TiC_xO_y различного состава синтезировали методом твердофазного спекания брикетированных смесей $TiC_{0,96} + TiN_{0,95}$ и $TiC_{0,96} + TiO_{1,03}$ в среде азота и монооксида углерода соответственно при температурах 1600–1800 °С в течение 30–50 ч. В полученных образцах TiC_xN_z и TiC_xO_y методами химического анализа определяли концентрации основных компонентов, а спектральным анализом – содержание примесей (основная из них во всех случаях – кремний ($\leq 0,1\%$)).

Компактирование порошков осуществляли методом горячего прессования в атмосфере азота или аргона при температурах 2500–2800 °С и давлениях 20–40 МПа. Остаточная пористость образцов не превышала 3 %.

Химический состав и параметры решетки использованных в работе TiC_xN_z и TiC_xO_y , включая граничные фазы, приведены в таблице.

Химический состав и параметры решетки С-, N-, O-содержащих фаз титана

Фаза	Химический состав, мас.%					$a, \text{\AA}$ $\Delta a = \pm 0,001 \text{\AA}$
	Ti	C _{общ}	C _{своб}	N	O	
$TiC_{0,96}$	80,0	19,6	0,2	–	0,1	4,326
$TiN_{0,95}$	78,1	0,1	–	21,6	0,2	4,240
$TiO_{1,03}$	74,2	–	–	0,1	25,8	4,178
$TiC_{0,67}N_{0,26}$	80,3	13,5	Отс.	5,9	0,1	4,302
$TiC_{0,49}N_{0,48}$	79,1	9,7	–	11,1	0,1	4,282
$TiC_{0,28}N_{0,67}$	78,8	5,5	–	15,4	0,2	4,264
$TiC_{0,74}O_{0,23}$	78,8	14,6	Отс.	–	6,0	4,316
$TiC_{0,60}O_{0,40}$	77,8	11,6	–	–	10,3	4,309
$TiC_{0,48}O_{0,51}$	77,1	9,3	–	–	13,1	4,295

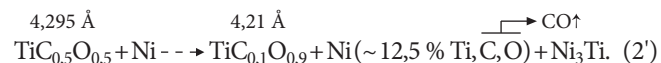
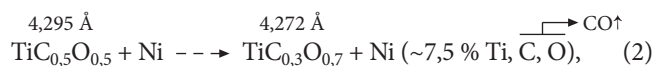
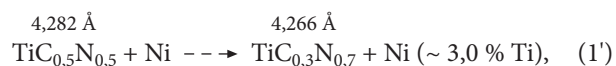
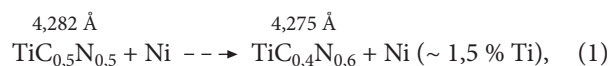
ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНИТРИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА С НИКЕЛЕМ

Известно [8, 9], что карбонитриды титана $TiC_{0,7}N_{0,3}$ и $TiC_{0,5}N_{0,5}$ являются основой подавляющего большинства современных керметов инструментального назначения. Попытки использовать в этом качестве близкие по составу

и физико-механическим свойствам оксикариды титана не увенчались успехом [10]. С целью выяснения причин этих неудач мы провели сравнительное исследование механизма взаимодействия порошкообразных (фракция 50–63 мкм) образцов $TiC_{0,49}N_{0,48}$ ($TiC_{0,5}N_{0,5}$) и $TiC_{0,48}O_{0,51}$ ($TiC_{0,5}O_{0,5}$) с карбонильным никелем марки ПНК-1ЛБ ($d_{cp} \sim 3$ мкм).

Особенности методики экспериментов заключались в следующем. Брикетированные смеси исходных компонентов, содержащие 20, 50 и 80 % никеля, отжигали в атмосфере особо чистого аргона при 1200 °С в течение 10 и 30 ч. Продукты взаимодействия анализировали методами рентгеновской дифрактометрии (установки типа ДРОН), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (JCSA-733). Для уточнения промежуточных составов и параметров решетки ТФВ проводили процедуру фазового разделения реагентов. Она заключалась в отделении ТФВ от металлической фазы (последняя избирательно растворялась в горячей соляной кислоте) с последующими ее химическим и рентгенофазовым анализами.

Схемы механизма взаимодействия, составленные на основании результатов этого исследования, приведены ниже. Поскольку результаты всех экспериментов оказались качественно однотипными, мы приводим их здесь лишь для смесей, содержащих 50 % Ni, термообработанных в течение 10 ч (реакции (1) и (2)) и 30 ч ((1') и (2')):



Из этих данных следует:

– процесс растворения карбонитрида и оксикарида титана в никеле является односторонним ($ТФВ \dashrightarrow Ni$) и инконгруэнтным по характеру, т. е. сопровождается изменением их химического состава. Соответственно, изменяются и параметры решетки ТФВ (они приведены над формульным обозначением каждой фазы);

– ТФВ в ходе растворения обогащаются тем элементом внедрения, растворимость которого в никеле, по сравнению со вторым, ниже (для справки, растворимость элементов внедрения в твердом никеле уменьшается в ряду $C \gg O > N$ [11]);

– относительная скорость растворения $Ti_{0,5}N_{0,5}$ в никеле, оцениваемая по количеству перешедшего в него титана, примерно в 4 раза ниже, чем $Ti_{0,5}O_{0,5}$, при прочих равных условиях;

– система $Ti_{0,5}N_{0,5}/Ni$ после термообработки остается двухфазной, заметного изменения массы образцов не обнаружено. По данным растровой электронной микроскопии спеченные композиты характеризуются равномерным распределением округлых зерен тугоплавкой фазы в металлической матрице и отсутствием пор на межфазных границах;

– термообработка образцов $Ti_{0,5}O_{0,5}/Ni$ сопровождается убылью массы системы (из-за выделения CO) и появлением интерметаллида Ni_3Ti . Результирующий эффект – повышенная пористость и хрупкость спеченных композиций.

Таким образом, первопричиной неудачных попыток использовать в качестве основы керметов оксикарбида титана (вместо соответствующих карбонитридов) является химическая несовместимость углерода и кислорода в связующей фазе на основе никеля.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПАКТНЫХ С-, N-, O-СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ТИТАНА С РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ

С целью уточнения деталей анализируемых процессов и выявления общих закономерностей их протекания мы изучили механизм контактного взаимодействия горячепрессованных образцов TiC_xN_z и TiC_xO_y различного состава с расплавом никеля.

Экспериментально полученные данные представлены ниже в виде соответствующих химических уравнений и концентрационных зависимостей. Аналогичные результаты по базовой системе $TiC-Ni$, опубликованные в статье [12], приведены здесь для сравнения.

Для наглядности и полноты описания, удобства анализа изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

--- → растворение тугоплавкой фазы в расплаве никеля;

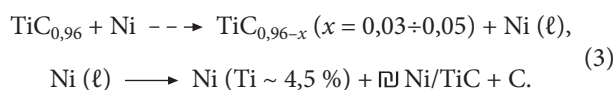
→ кристаллизация расплава при охлаждении системы;

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

$\square$ – эвтектика.

Система $TiC-Ni$

Согласно [12] начальная стадия взаимодействия карбида титана с никелем может быть описана следующей реакционной схемой ($1450^\circ C$, 0,5 ч, аргон):



Видно, что процесс растворения $TiC_{0,96}$ в никеле является инконгруэнтным (в расплав преимущественно, по сравнению с титаном, переходит углерод). В металлической зоне образца присутствуют выделения свободного углерода (рис. 1, а).

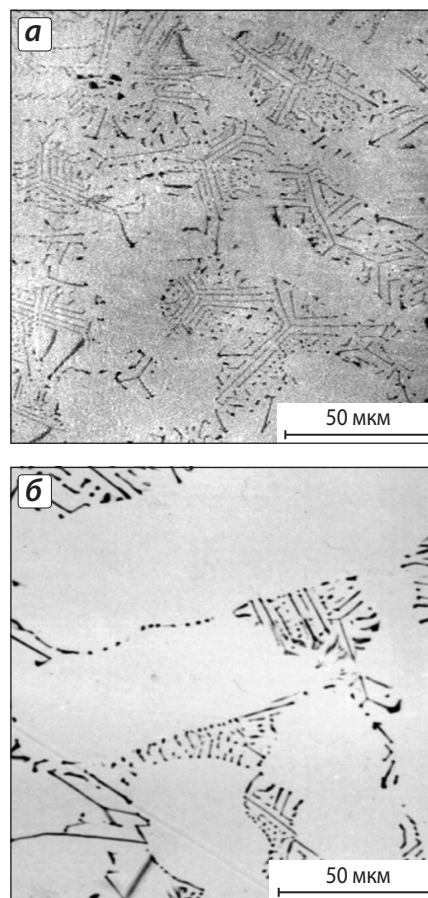
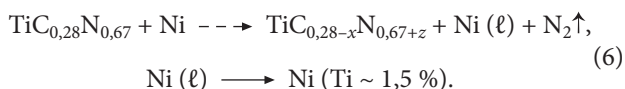
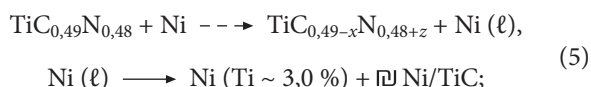
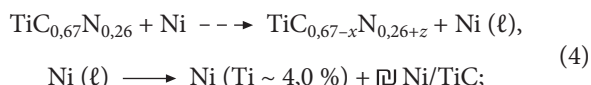


Рис. 1. Микроструктура металлической зоны образцов в системах $TiC_{0,96}-Ni$ (а) и $TiC_{0,49}N_{0,48}-Ni$ (б)
 $t = 1450^\circ C$, $\tau = 0,5$ ч, газ – аргон

Неквазибинарность системы TiC_x ($x \rightarrow 1$) – Ni и инконгруэнтный характер растворения карбида титана в никеле хорошо согласуются с твердорастворной природой тугоплавких фаз внедрения [13].

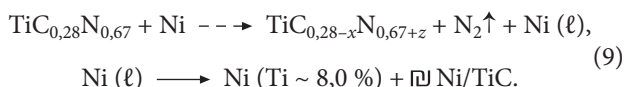
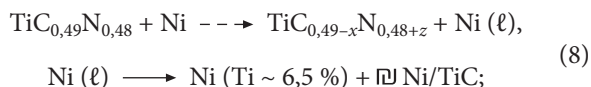
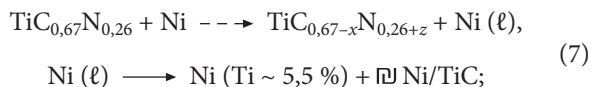
Система $\text{TiC}_x\text{N}_z\text{--Ni}$

Легирование карбида титана азотом снижает скорость его растворения в никеле, оцениваемую по количеству перешедшего в расплав титана (1450 °C, 0,5 ч, аргон):



Этот эффект легко объясняется, если принять во внимание очень низкую, по сравнению с углеродом, растворимость азота в никеле (соответственно 2,5 и 10^{-3} % при 1500 °C [14, 15]) и его более высокое сродство к титану. Тогда естественно, что с ростом содержания азота в TiC_xN_z скорость его растворения снижается.

На поздних стадиях взаимодействия, когда система приближается к равновесию (1500 °C, 2 ч), характер концентрационной зависимости скорости растворения TiC_xN_z в никеле изменяется на противоположный (реакции (7)–(9), рис. 2).



Увеличение содержания титана в никеле с ростом z в TiC_xN_z обусловлено теперь снижением количества углерода, переходящего в расплав, так как концентрации Ti и C в твердом растворе на основе никеля связаны между собой обратной зависимостью [16].

По данным лазерного микрозондового масс-спектрометрического анализа (установ-

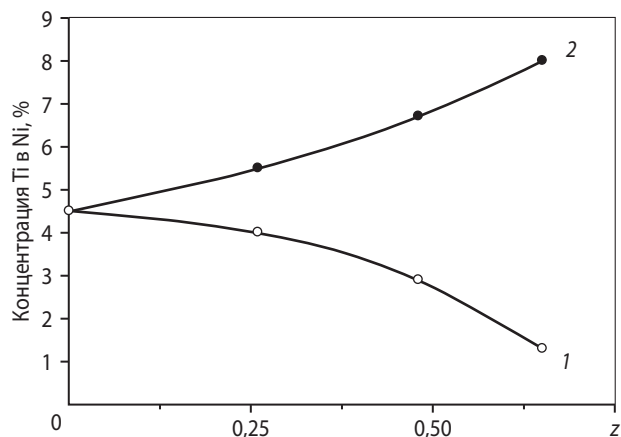


Рис. 2. Зависимость содержания титана в никеле от исходного состава карбонитрида (z в TiC_xN_z)
1 – $t = 1450$ °C, $\tau = 0,5$ ч; 2 – 1500 °C, 2 ч

ка ЛАММА-1000) содержание азота в эвтектических выделениях карбидной фазы (реакции (7)–(9)) не превышает 0,1 %. Это означает, что карбонитрид титана как единая фаза не перекристаллизуется через расплав, перекристаллизации подвергается только его карбидная составляющая.

Аналогичный вывод следует из результатов изучения состава тугоплавкой составляющей эвтектики, образующейся в системе $\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,48}\text{--Ni}$ (см. рис. 1, б), методом рентгеновской К-эмиссионной спектроскопии на микроанализаторе JСХА-733 [17], согласно которым в ней содержится в основном углерод (рис. 3).

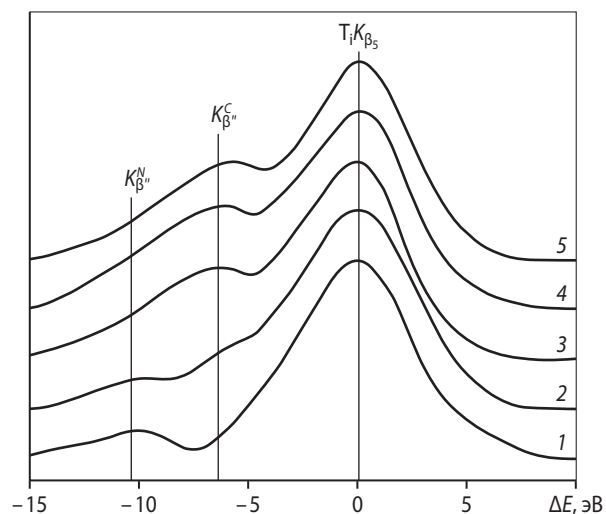


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные TiK_{β_5} -спектры эталонных образцов ТФВ (1–3) и ТФВ в составе эвтектических выделений (4, 5)
1 – $\text{TiN}_{0,95}$, 2 – $\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,48}$, 3 – $\text{TiC}_{0,96}$, 4 – $\text{TiC}_{0,96}/\text{Ni}$, 5 – $\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,48}/\text{Ni}$

Действительно, как видно из рис. 3, K_β -спектры эталонных порошкообразных образцов ТФВ (кр. 1–3) демонстрируют закономерное изменение в ряду $\text{TiN}-\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}-\text{TiC}$ в области энергий 7 и 11 эВ. Спектры эвтектических выделений карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в твердом растворе на основе никеля (кр. 5), карбида $\text{TiC}_{0,96}$ в никеле (кр. 4) и эталонного карбида титана (кр. 3) схожи: в них отсутствует пик K_β (–11 эВ), свидетельствующий о наличии азота.

Система $\text{TiC}_x\text{O}_y-\text{Ni}$

При частичной замене углерода в карбиде титана на кислород ($\text{TiC}_{0,74}\text{O}_{0,23}$) инконгруэнтный характер его растворения в никеле сохраняется (в расплав преимущественно переходит углерод). Однако механизм взаимодействия при этом качественно изменяется. Поскольку, как уже отмечалось выше, углерод и кислород химически не совместимы друг с другом, то при переходе в расплав они взаимодействуют с образованием СО и удаляются в газовую фазу. Прогрессирующее обеднение расплава по углероду сопровождается соответствующим ростом концентрации в нем титана. В результате при затвердевании расплава из него кристаллизуется интерметаллид Ni_3Ti в окружении своих эвтектических выделений (рис. 4):

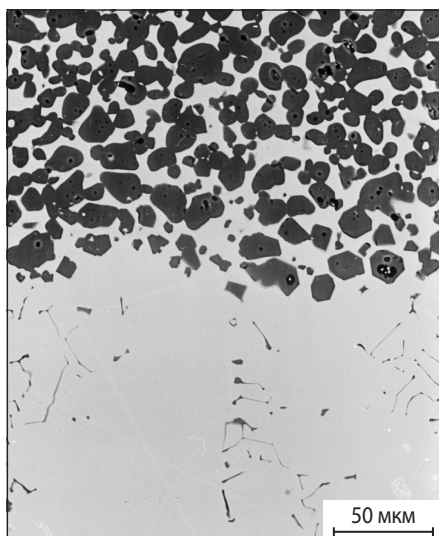
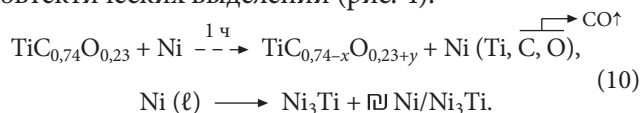
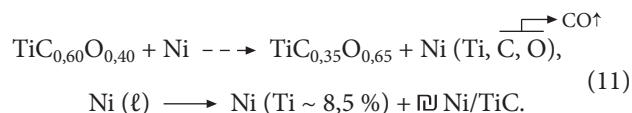


Рис. 4. Микроструктура области контактного взаимодействия в системе $\text{TiC}_{0,74}\text{O}_{0,23}-\text{Ni}$
 $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$

С повышением содержания кислорода в оксикарбиде титана ($\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$) степень инконгруэнтности процесса растворения (преимущественный, по сравнению с кислородом, переход в расплав углерода) возрастает. Как следствие, при охлаждении расплава из него кристаллизуются первичный твердый раствор на основе никеля и карбидная эвтектика:



С увеличением длительности экспозиции (2 ч) состав $\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}$ приближается к TiO_y (остаточное содержание в нем углерода не превышает 1 %) и диспропорционирует на Ti_2O_3 и Ti . Этот процесс сопровождается превращением округлых зерен монооксида титана в плоскогранные (ср. рис. 5, а и б).

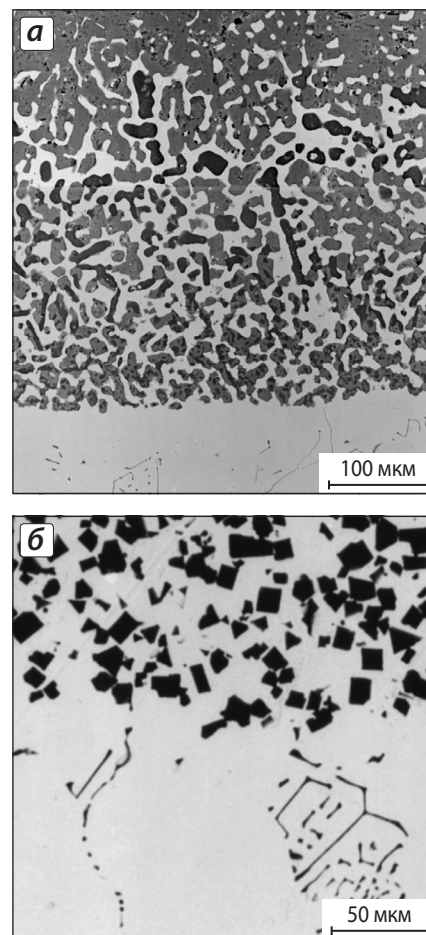
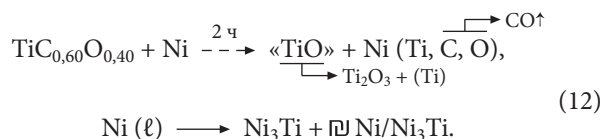


Рис. 5. Микроструктура области контактного взаимодействия в системе $\text{TiC}_{0,60}\text{O}_{0,40}-\text{Ni}$
 а – $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$; б – 1450°C , $\tau = 2 \text{ ч}$

Следствием поступления в расплав дополнительного титана является кристаллизация из него при охлаждении системы интерметаллида Ni_3Ti в окружении своих эвтектических выделений:



Выводы

Изучены эффекты легирования карбида титана по подрешетке неметалла (N, O) на кинетику и механизм взаимодействия с никелем. Установлено следующее.

1. Частичная замена углерода в TiC на азот снижает скорость его растворения в никеле и увеличивает степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода);

2. Концентрационная зависимость скорости растворения TiC_xN_z в никеле меняет свой знак на противоположный с ростом температуры и/или продолжительности взаимодействия;

3. Карбонитрид титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ как единая фаза не перекристаллизуется через Ni -расплав, перекристаллизации подвергается в основном его карбидная составляющая;

4. Частичная замена углерода в TiC на кислород увеличивает скорость его растворения в никеле. Процесс растворения оксикарбида титана в никеле сопровождается постепенной потерей им углерода, вплоть до образования монооксида титана, и дальнейшим его диспропорционированием на Ti_2O_3 и металлический титан. Своеобразие механизма взаимодействия TiC_xO_y с расплавом никеля определяется протекающей в жидкой фазе реакцией $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}\uparrow$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Купарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
2. Lengauer W., Eder A. Carbides: Transition Metal Solid-state Chemistry. Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
3. Durlu N. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 2415.
4. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M. G. et al. // J. Mater. Proc. Technol. 2003. Vol. 143–144. P. 527.
5. Chun D. I., Kim D. Y., Eun K. Y. // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, № 8. P. 2049.
6. Yanaba Y., Takahashi T., Hayashi K. A. // J. Jap. Soc. Powder & Powder Metallurgy. 2004. Vol. 51, № 5. P. 374.
7. Жияев В. А., Патраков Е. И. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 1. С. 39.
8. Zhang S. // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138–140. P. 521.
9. Zhou S., Zhao W., Xiong W. // Int. J. Refract. Mater. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 26.
10. Крушинский А. Н., Турцевич И. В., Андросов В. Н., Прокопьев В. П. // Физико-механические и эксплуатационные свойства инструментальных и конструкционных материалов. Красноярск: КрПИИ, 1976. Вып. 5. С. 51.
11. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. Под ред. Б. В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980.
12. Жияев В. А. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 2. С. 31.
13. Жияев В. А. // Материаловедение. 2012. № 3. С. 3.
14. Металлохимические свойства элементов Периодической системы: Справочник / Под ред. И. И. Корнилова. М.: Наука, 1966.
15. Kowanda C., Speidel M. O. // Scripta Mater. 2003. Vol. 48. P. 1073.
16. Niki E., Masato K. // J. Jap. Inst. Met. 1970. Vol. 34, № 9. P. 879.
17. Патраков Е. И. Контактное взаимодействие легированного карбида титана с расплавами на основе никеля: Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2009.

УДК 621.762.4.001

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

© 2014 г. **Н. А. Шестаков, В. Н. Субич, А. В. Власов**

Московский государственный индустриальный университет» (МГИУ)

Статья поступила в редакцию 15.10.13 г., доработана 06.12.13 г., подписана в печать 20.12.13 г.

Н. А. Шестаков – докт. техн. наук, проф., декан автомобильного факультета МГИУ (115280, г. Москва, ул. Автозаводская, 16, каб. 1413). Тел.: (495) 675-62-18, (495) 674-63-85. E-mail: shes-v@mail.msiu.ru.

В. Н. Субич – докт. техн. наук, проф., зав кафедрой «Машины и технология обработки металлов давлением» МГИУ. E-mail: vnsu@rambler.ru.

А. В. Власов – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: avv@qform3d.com.

Излагается методика проведения виртуальных экспериментальных работ по оценке основных материальных функций, определяющих пластическое течение пористых материалов: функций плотности эллипсоидальной поверхности нагружения и зависимости напряжения текучести от деформации. Методика основана на создании конечно-элементной модели представительного объема (материальной точки) пористого тела со случайно распределенными пустыми элементами, имитирующими свойства пор, и апробирована путем проведения физических и виртуальных экспериментальных работ. Полученные данные сопоставления результатов физических и виртуальных экспериментов дают основание рекомендовать новую методику взамен экспериментальных исследований механических свойств пористых материалов.

Ключевые слова: обработка материалов давлением, порошковая металлургия, сжимаемые материалы, теория пластичности, механические свойства, моделирование.

There was discoursed procedure of carrying out of virtual experimental works on assessment of the main material functions, that defining plastic current of porous materials: function of density of ellipsoidal surface of loading and dependence of yield stress on deformation. The procedure is based on creation of finite element model of representative volume (a material point) of porous body with casually distributed empty finite elements that imitated properties of porous, and was approved by means of carrying out of physical and virtual experiments. Obtained data of comparison of experimental findings give ground to recommend the new procedure instead of experimental studies of mechanical properties of porous materials.

Key words: metal-forming process, powder metallurgy, squeezed materials, plasticity theory, mechanical properties, modeling.

ВВЕДЕНИЕ

Порошковая металлургия открывает ряд новых возможностей экономичного производства деталей машиностроения, создания новых материалов, формирования требуемого структурного состояния и получения многих других преимуществ по сравнению с традиционными способами обработки металлических и неметаллических материалов [1]. Однако технология, включающая в себя прессование заготовок (брикетов) из металлических порошков в закрытом контейнере и последующее спекание, как правило, не обеспечивает высокого уровня механических характеристик конечной продукции [2].

Существенное повышение свойств изделий из металлических порошков стало возможным, когда начали применять спеченные заготовки для процессов обработки металлов давлением (ОМД) с развитым пластическим течением. В этом случае появляется возможность управле-

ния в широких пределах параметрами интенсификации процессов уплотнения и консолидации (залечиваемости дефектного строения, обусловленного наличием пор), ускорения межчастичного диффузионного массопереноса, а также формирования мелкозернистой структуры вплоть до наноструктурированного состояния. К основным характеристикам развитого пластического течения, открывающим возможность формирования свойств изделий за счет перечисленных эффектов, относятся: степень деформации, схема напряженного состояния, температурно-скоростные условия деформации, вид траектории деформации. Наблюдение, управление и предсказание количественных значений указанных параметров осуществляется на основе решения соответствующих задач, очерченных рамками теории пластичности необратимо сжимаемой сплошной среды.

В настоящее время, в связи с тем, что многие кинематические аспекты поведения сплошных

и спеченных порошковых тел схожи, общепризнаны континуальные представления о процессах пластического течения пористых материалов (ПМ) на основе феноменологического подхода к построению теории, который предполагает использование и распространение на более общие случаи частных результатов соответствующим образом поставленных экспериментальных работ. Поэтому в ходе проведения частных испытаний материалов должны быть найдены некоторые универсальные функции, отражающие, по возможности наиболее полно, характерные свойства данного материала. Для построения теории и в технологических расчетах процессов деформации заготовок из ПМ наряду с традиционным набором свойств, характерных для компактных (несжимаемых) материалов, необходимо исследование параметров, связанных с их необратимой сжимаемостью и повышением плотности [2–4].

Среди общепринятых видов испытаний механических свойств компактных материалов (растяжение, сжатие, кручение и др.) только при испытании на сжатие реализуется схема напряженного состояния с отрицательным средним напряжением, характерная для процессов деформации ПМ, а другие методы неприменимы из-за низкой пластичности этих материалов. Кроме испытания на одноосное сжатие используют установки трехосного нагружения в камерах высокого давления [3]. Такие установки уникальны, являются дорогостоящим оборудованием и в большинстве случаев недоступны для систематических исследовательских работ, а тем более, в технологической практике. Ограничения в выборе испытаний, их трудоемкость и недостаточность информации для построения полноценной феноменологической теории течения пористых материалов обуславливают актуальность разработки виртуального метода определения физико-механических свойств пористых материалов.

Феноменологический подход в рамках континуальных представлений о пластическом течении ПМ развивается на основе введения так называемых представительных элементов, т. е. минимальных областей, идентичных по свойствам самим порошковым телам. Понятие «представительного элемента» в теории пластичности

сжимаемых материалов аналогично понятию «материальная точка» в традиционной теории пластичности.

Для континуума, заполненного представительными элементами, обладающими свойством сжимаемости, вводятся, как и для несжимаемых материалов, поверхность нагружения и ассоциированный с ней закон течения.

Наиболее часто применяемой для изотропных пористых сред является поверхность нагружения Р. Дж. Грина [5], модифицированную форму записи которой можно представить как [2, 6]

$$\alpha\sigma_{ii}^2 + \beta\sigma^2 = \sigma_{sp}^2 = \delta\sigma_s^2, \quad (1)$$

где α , β и δ – функции относительной плотности $p = 1 - V_{\text{п}}/V$ и других характеристик материала и процесса деформирования (температуры и т. д.); $V_{\text{п}}$ – объем пор в пористой заготовке; V – объем пористой заготовки; σ_s и σ_{sp} – соответственно напряжения текучести материала основы и пористого тела; $\sigma_{ii} = \sqrt{(3/2)s_{ij}s_{ij}}$ (здесь и далее $i, j = 1, 2, 3$) – интенсивность напряжений; s_{ij} – компоненты девиатора напряжений; $\sigma = \sigma_{ij}/3$ – среднее напряжение (гидростатическое давление).

В соответствии с ассоциированным с поверхностью нагружения (1) законом течения зависимости между деформациями и напряжениями при пластическом течении некомпактного материала определяются следующим образом:

$$\dot{\epsilon}_{ij} = 3\dot{\lambda} \left(\alpha s_{ij} + \frac{2}{9} \beta \sigma \delta_{ij} \right), \quad (2)$$

$$\dot{\epsilon}_v = \dot{\epsilon}_{ij} = 2\dot{\lambda} \beta \sigma, \quad (3)$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij} - \frac{1}{3} \dot{\epsilon}_v \delta_{ij} = 3\dot{\lambda} \alpha s_{ij}, \quad (4)$$

$$\dot{\lambda} = \frac{\dot{\epsilon}_{ii}}{2\sigma_{ii}}, \quad (5)$$

где $\dot{\epsilon}_{ij}$ и $\dot{\epsilon}_{ij}$ – компоненты тензора и девиатора скоростей деформации; $\dot{\epsilon}_{ii} = \sqrt{\dot{\epsilon}_{ii}^2/\alpha + \dot{\epsilon}_v^2/\beta}$ – интенсивность приведенных скоростей деформаций ПМ; $\dot{\epsilon}_{ii} = \sqrt{2\dot{\epsilon}_{ij}\dot{\epsilon}_{ij}/3}$ – интенсивность скоростей деформаций, $\dot{\epsilon}_v$ – скорость объемной деформации.

В приведенных соотношениях экспериментальному определению подлежат материальные функции α , β и σ_{sp} в зависимости от относительной плотности (p) и степени деформации ($\epsilon_0 = \int \dot{\epsilon}_{ii} dt$). Для оценки экспериментальных зави-

симостей $\alpha = \alpha(p)$, $\beta = \beta(p)$ и $\sigma_{сп} = \sigma_{сп}(\epsilon_0)$ используют испытание на одноосное сжатие спеченных образцов [4].

Было предложено также значительное число теоретических зависимостей для различных материалов, обзор которых представлен в работах [4, 7].

Для получения теоретических зависимостей в большинстве случаев выполняется анализ предельного состояния идеализированных моделей представительного объема пористого материала. В качестве таковых использовались полые толстостенный шар и труба с внутренней шаровой полостью, полый куб с кубической полостью, труба с внутренней цилиндрической полостью и другие простейшие модели.

Расхождения расчетных значений $\alpha = \alpha(p)$ и $\beta = \beta(p)$, по данным различных авторов между собой и результатами эксперимента, существенны. Не представляется возможным выделить теоретические зависимости какого-либо автора сразу для двух функций. Как указывается в работе [4], для некоторых пористых материалов теоретические формулы удовлетворительно описывают одну из функций $\alpha = \alpha(p)$ или $\beta = \beta(p)$, в то время как другая находится из соответствующего теоретического расчета с неприемлемой точностью.

Целью настоящей работы является разработка методики виртуального проведения экспериментальных исследований для определения функций $\alpha = \alpha(p)$, $\beta = \beta(p)$ и $\sigma_{сп} = \sigma_{сп}(\epsilon_0)$ на базе конечно-элементного (КЭ) моделирования пластической задачи деформирования представительного элемента (материальной точки) пористого тела, т. е. она основана на применении КЭ-модели деформации образца, удовлетворяющего постулату макрофизической определенности А. А. Ильюшина [8]. Реализация процесса деформации такого образца осуществлялась с использованием разработанного авторами специального программного комплекса [9].

ИДЕЯ МЕТОДИКИ

Сущность методики заключается в том, что поведение представительного объема при пластическом течении неоднородных (одно- или много-

компонентных) пористых сред моделируется на примере деформирования элементарной области, изначально заполненной сеткой конечных элементов с различными свойствами. В программном комплексе [9] возможно проведение удовлетворяющих постулату макрофизической определенности А. А. Ильюшина виртуальных испытаний цилиндрических образцов на одноосное сжатие и кручение, а также призматических образцов на сжатие в условиях плоского деформированного состояния без трения на осадочных плитах. Кроме того, в нем предусматривается создание бокового давления при выполнении перечисленных видов испытаний, которое может меняться в соответствии с программой пропорционального нагружения, когда параметр $\eta = 3\sigma/\sigma_{и} = \text{const}$ в ходе эксперимента.

При данном подходе рассматривается упрочнение за счет пластического деформирования частиц пористой среды и уплотнения путем заполнения пор. Иные механизмы уплотнения (такие, как диффузия, спекание и др.) не учитываются, однако при холодном уплотнении спеченных заготовок они не должны играть существенной роли. Предложенный выше метод может быть распространен для расчета свойств не только материалов, состоящих из однокомпонентной базовой основы и пор, а также и неоднородных (двух- и многокомпонентных) беспористых и пористых композитных сред.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ВИРТУАЛЬНЫХ И ФИЗИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Первая серия виртуальных экспериментов заключалась в следующем. Представительные элементы с начальной относительной плотностью $p_n = 0,78$ подвергались одноосному сжатию. Плотность выбиралась в соответствии с плотностью образцов для физического эксперимента, использованных для проверки адекватности виртуальных опытов. Представительные элементы формировались в виде прямоугольной двумерной области размером 100×50 КЭ. Из них для $p_n = 0,78$ количеству КЭ, равному $0,78 \times 100 \times 50$, присвоены свойства материала основы, а часть КЭ, составляющая $0,22 \times 100 \times 50$, случайным образом удалена для формирования пор.

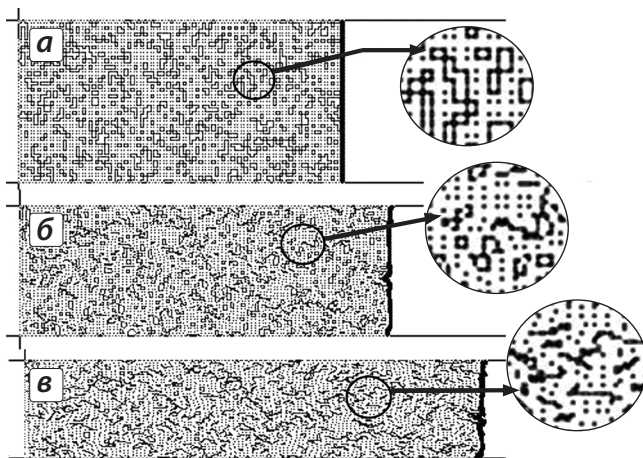


Рис. 1. Этапы деформации представительного элемента пористого материала

а – начальное состояние КЭ-модели представительного элемента с относительной плотностью $p_n = 0,78$, **б** – промежуточное, $p_n = 0,86$, **в** – конечный момент уплотнения

На рис. 1 для примера приведены видеокадры осадки представительного элемента в виде цилиндрического образца с начальной плотностью 0,78. Наружный слой элементов сделан «сплошным» для упрощения подсчета объема тела и, соответственно, его текущей относительной плотности (p).

Кривая упрочнения принятого для виртуальных и физических экспериментов материала основы (медного порошка марки ПМС-Н) получена путем испытания на осадку образцов из прутковой меди М1, соответствующей по химическому составу порошку марки ПМС-Н, и задана в виде степенной зависимости $\sigma_s = 435\epsilon^{0,15}$ МПа [10]. Результатами расчета являлись текущий объем представительного элемента и его размеры: высота и средний диаметр, а также текущая относительная плотность и зависимость силы деформации от хода ползуна.

Физические эксперименты были проведены с использованием медного порошка марки ПМС-Н, из которого получали брикеты различной плотности путем прессования в щелевом штампе с двухсторонним приложением нагрузки. Брикетирование производилось в состоянии поставки. Размеры полученных образцов были следующими: высота 30 мм, ширина 30 мм, длина 150 мм. Дозировали порошок по массе путем взвешивания на электронных весах. Всего было подготовлено 10 брикетов с относительной плотностью 0,585. Далее осуществлялось спекание в среде водоро-

да, после которого их относительная плотность составила 0,78. Из брикетов вырезались образцы с диаметром и высотой по 18 мм.

Деформацию проводили на прессе Instron 1255, обеспечивающем точность измерения хода ползуна $\pm 0,01$ мм и силы деформации ± 2 %. Для всех партий образцов она выполнялась ступенчато, с промежуточными разгрузками для измерения текущих размеров и плотности, а также уменьшения сил трения. Плотность определялась гидростатическим взвешиванием. Для уменьшения влияния сил трения применялись также полиэтиленовые прокладки и смазка литол. Шаг изменения степени деформации составлял 0,02–0,04. Испытания прекращались после образования магистральных трещин, приводящих к нарушению целостности образцов (при $p \approx 0,94$).

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в ходе виртуального и физического экспериментов данные обрабатывались по изложенной ниже методике.

Приращение объемной деформации (Δe_v) связано с приращением относительной плотности (Δp) следующим образом [2]:

$$\Delta e_v = -\Delta p/p. \quad (6)$$

В данном случае

$$\Delta e_p = \Delta e_\theta, \quad (7)$$

$$\Delta e_v = \Delta e_z + 2\Delta e_p = -\Delta p/p,$$

где Δe_p и Δe_z – приращения радиальной и осевой компонент пластической деформации, которые можно вычислить на основании результатов виртуальных и физических экспериментов:

$$\Delta e_p = -\frac{1}{2} \left(\Delta e_z + \frac{\Delta p}{p} \right), \quad (8)$$

$$\Delta e_z = \ln(h/h_0),$$

где h и h_0 – соответственно текущее и начальное значения высоты испытуемого образца на каждом этапе ступенчатого нагружения, зафиксированные в эксперименте.

При этом выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
\sigma_p &= \sigma_\varphi = 0, \\
\sigma_z &= -q, \\
\sigma &= -1/3 q, \\
s_p &= s_\varphi = 1/3 q, \\
s_z &= -2/3 q,
\end{aligned} \quad (9)$$

где q – текущее расчетное давление.

Тогда и коэффициент поперечной деформации определяется через экспериментально измеряемые величины:

$$\mu_p = -\frac{\Delta e_p}{\Delta e_z} = \frac{1}{2p} \left(\frac{\Delta p}{\Delta e_z} + p \right). \quad (10)$$

Поскольку из (10) и (2) следует

$$\mu_p = \frac{1(9\alpha - 2\beta)}{2(9\alpha + \beta)}, \quad (11)$$

то, подставляя (9), (11) в уравнения (1), (2) и (3), получим выражения для искомых функций от плотности $\alpha(p)$, $\beta(p)$, $\delta(p)$ через экспериментальные функции $\mu_p = \mu_p(p)$ и $q = q(p)$ в виде

$$\begin{aligned}
\alpha &= 2(\mu_p + 1)/3, \\
\beta &= 9 - 6(\mu_p + 1), \\
\delta &= \sigma_{\text{сп}}^2 / \sigma_s^2, \\
\sigma_{\text{сп}} &= q.
\end{aligned} \quad (12)$$

На рис. 2 и 3 представлены рассчитанные по формулам (12) величины α , β и $\sigma_{\text{сп}}$ на основе результатов физического и виртуального экспериментов.

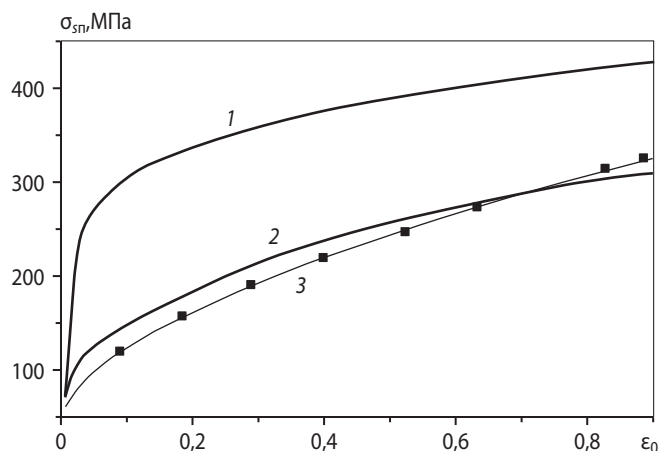


Рис. 2. Зависимости напряжения текучести образцов из пористой меди от степени деформации при осевом сжатии без бокового давления
1 – кривая упрочнения материала основы;
2 – виртуальный эксперимент; 3 – физический

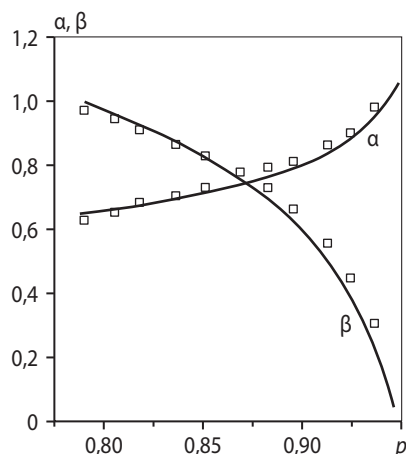


Рис. 3. Зависимость функций плотности α и β от текущей плотности представительного объема
Точки – физический эксперимент, линии – виртуальный

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая методика исследования свойств спеченных порошковых материалов, основанная на разработанной КЭ-модели представительного объема пористого тела со случайно распределенными пустыми КЭ-элементами, имитирующими свойства пор. Она может быть рекомендована для практического использования взамен физических экспериментальных исследований.

Методика может быть распространена на многокомпонентные пористые среды для виртуального определения механических и теплофизических характеристик, изменяющихся в процессах уплотнения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ
(грант № 12-08-00815-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и деталей из них: Учеб. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2001.
2. Шестаков Н. А., Субич В. Н., Демин В. А. Уплотнение, консолидация и разрушение пористых материалов. М.: Физматлит, 2011.
3. Анциферов В. Н., Перельман В. Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: ИД «Грааль», 2001.
4. Волкогон Г. М., Дмитриев А. М., Добряков Е. П. и др. Прогрессивные технологические процессы штамповки деталей из порошков и оборудование / Под общ. ред. А. М. Дмитриева, А. Г. Овчинникова. М.: Машиностроение, 1991.
5. Грин Р. Дж. // Механика. 1973. № 4. С. 109–120.

6. Kobayashi S., Oh S. I., Altan T. Metal forming and the finite element method. Oxford, 1989.
7. Doraivelu S. M., Gegel H. L., Malas J. C. et al. // Inter. J. Mech. Sci. 1984. Vol. 26, № 9–10. P. 527–535.
8. Ильющин А. А. Пластичность. Основы общей математической теории. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
9. Власов А. В., Шестаков Н. А., Субич В. Н. и др. Программный комплекс Composit. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2011615526. 2011.
10. Полухин П. И., Гун Г. Я., Галкин А. М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1976.

УДК 621.785 : 669.1.08.29

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiB_2-Al , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2014 г. **Д. А. Романов, О. В. Олесюк, Е. А. Будовских,
В. Е. Громов, Т. С. Самейщева, П. С. Ярцев**

Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк
Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

Статья поступила в редакцию 24.01.13 г., доработана 12.12.13 г., подписана в печать 15.12.13 г.

Д. А. Романов – канд. техн. наук, доцент кафедры физики СибГИУ (654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42). Тел.: (3843) 78–43–91. E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru.
О. В. Олесюк – канд. техн. наук, доцент той же кафедры.
Е. А. Будовских – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: budovskih_ea@physics.sibsiu.ru.
В. Е. Громов – докт. физ.-мат. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru.
Т. С. Самейщева – лаборант кафедры материаловедения в машиностроении НГТУ (630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20). Тел.: (383) 346-06-12. E-mail: bataev@adm.nstu.ru.
П. С. Ярцев – лаборант той же кафедры.

Методами оптической интерферометрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены рельеф поверхности, особенности структуры и фазового состава покрытий системы TiB_2-Al , полученных электровзрывным напылением. Установлено, что после обработки параметр шероховатости поверхности $R_a = 2,0$ мкм. Фазовый состав сформированных слоев включает Al, TiB_2 и $TiBO_3$. Покрытия имеют когезионно-адгезионную связь с материалом контактной поверхности.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, износостойкие покрытия, диборид титана, шероховатость, микроструктура, фазовый состав.

By means of optical interferometry, scanning electron microscopy and X-ray phase analysis was examined surface topography, peculiarities of structure and phase composition of coatings in the system TiB_2-Al , obtained by electroexplosive sputtering. There was established that after treatment parameter of surface irregularity $R_a = 2 \mu m$. Phase composition of formed layers includes Al, TiB_2 and $TiBO_3$. Coatings have cohesive-adhesive bind with material of contact surface.

Key words: electroexplosive sputtering, wear-resisting coatings, titanium diboride, irregularity, microstructure, phase composition.

Алюминий и его сплавы обладают низкими твердостью и износостойкостью, что ограничивает область их практического использования. В ряде работ для устранения этих недостатков применялось лазерное плакирование поверхности таких материалов для формирования композиционных слоев, упрочненных частицами TiB_2 [1–3]. Выбор последних в качестве армирующих частиц обусловлен тем, что соединение TiB_2 имеет высокие значения твердости, модуля упругости, хорошо смачивается расплавом алюминия и при этом в нем не растворяется. Авторами [4] было осуществлено электровзрывное карбоборирование

силумина, что привело к снижению коэффициента трения в 5–6 раз и увеличению микротвердости поверхностного слоя толщиной около 100 мкм до 5,5 раза по отношению к исходному материалу. Причинами упрочнения являлись измельчение зеренной структуры алюминия и пластин кремния вплоть до субмикрометровых размеров и образование наноразмерных частиц интерметаллидов и боридов.

Схема формирования упрочненных слоев на поверхности металлов и сплавов при электровзрывном легировании (ЭВЛ) включает в себя следующие процессы.

1. Формирование импульсной многофазной плазменной струи из продуктов электрического взрыва проводников и порошковых навесок различных веществ, размещаемых на проводнике в области взрыва (рис. 1). Так, в работе [4] при карбоборировании силумина материалом взрываемого проводника являлась углеродная лента, на которой размещалась навеска порошка аморфного бора. При создании струи она увлекается продуктами взрыва и переносится на облучаемую поверхность.

2. Оплавление поверхностных слоев упрочняемого материала и легирование расплава компонентами струи.

3. Последующая самозакалка расплава при отводе тепла в объем материала подложки и кристаллизация с образованием новых фаз.

Одной из важных особенностей ЭВЛ является то, что оплавление и легирование поверхностных слоев продуктами электрического взрыва проводника и порошковых навесок происходят в условиях высокого (до 150 атм) давления плазменной струи на поверхность. Вследствие этого развиваются различные механизмы конвективного теплопереноса и достигается высокая степень легирования – вплоть до границы оплавления.

Одним из перспективных направлений развития методов электровзрывной модификации поверхности металлов и сплавов является разработка технологий электровзрывного напыления (ЭВН), которое заключается в нанесении покрытий из продуктов электрического взрыва проводников и порошковых навесок, размеща-

емых в области взрыва, и осуществляется при менее сильном термосиловом воздействии на облучаемую поверхность, чем при ЭВЛ. [5]. Способ позволяет напылять покрытия с микрокристаллической и наноразмерной структурами, обладающие высокой адгезией с подложкой и улучшенными физико-механическими свойствами. Электровзрывное напыление с оплавлением на глубину порядка нескольких микрометров поверхности подложки и перемешиванием наносимых материалов с ее материалом дает возможность получать композиционные покрытия с наполненной структурой, когда в матрице материала подложки расположены включения вторых фаз.

Цель настоящей работы заключалась в электровзрывном напылении композиционных покрытий системы TiB_2-Al с наполненной структурой, изучении их структуры и фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электровзрывное напыление покрытий проводили на модернизированной электровзрывной установке ЭВУ 60/10М [6] (рис. 2). Она включает в себя следующие основные элементы: емкостный накопитель энергии; импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы электродов с размещенным на них проводником; разрядную камеру, локализирующую продукты взрыва и переходящую в сопло, по которому они истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через проводник тока большой плотности при разряде накопителя; при этом продукты взрыва ускоряются под действием электро- и газодинамических сил.

Обработке подвергали образцы технического алюминия марки АДоч с размерами $20 \times 30 \times 2$ мм. Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую облучаемой поверхностью плотность мощности [7] (в настоящей работе она составляла $3,5 \text{ ГВт/м}^2$). Для нанесения покрытий использовали композиционный электрически

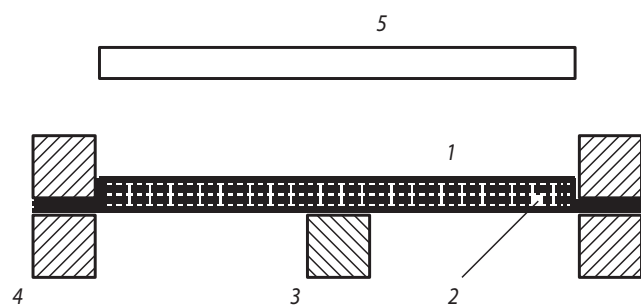


Рис. 1. Композиционный электрически взрывааемый проводник для электровзрывных процессов напыления покрытий и легирования поверхности металлов и сплавов

1 – оболочка (фольга), 2 – сердечник (порошковая навеска напыляемого материала), 3 – коаксиальный центральный электрод, 4 – коаксиальный наружный электрод, 5 – облучаемый образец

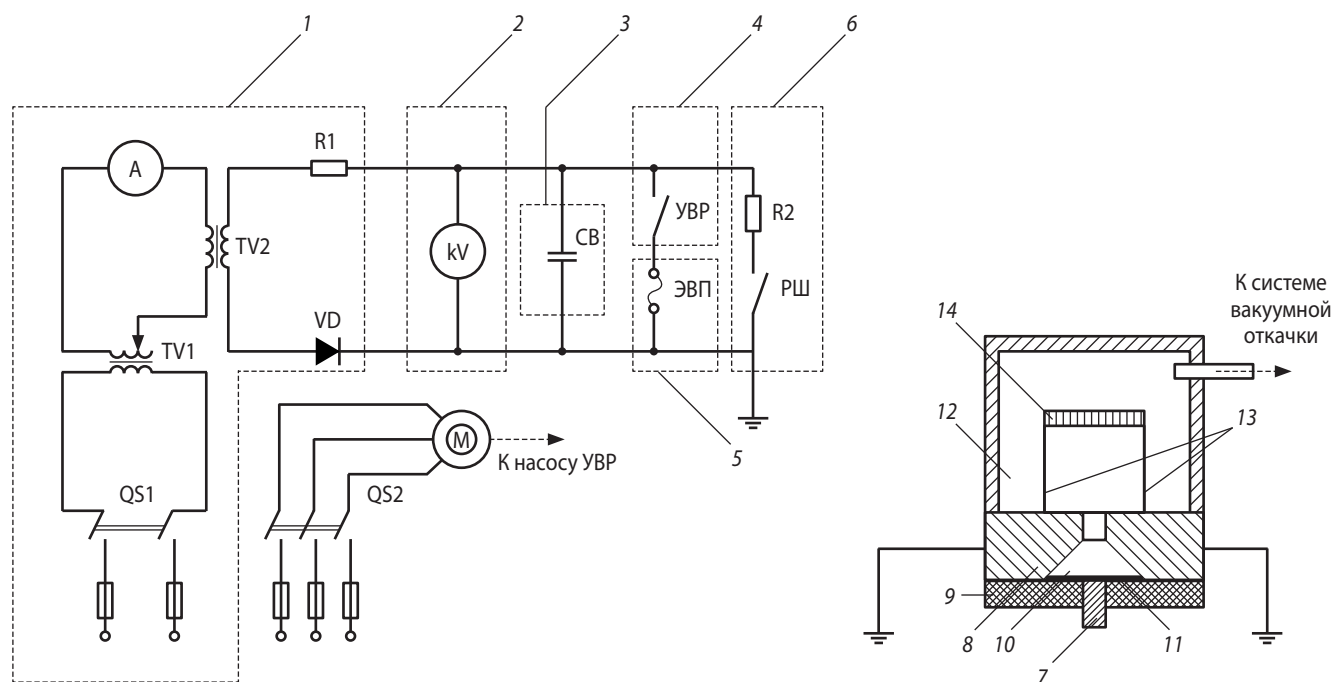


Рис. 2. Электрическая схема электровзрывной установки ЭВУ 60/10 и конструктивное устройство импульсного плазменного ускорителя

1 – источник питания, 2 – киловольтметр, 3 – конденсаторная батарея, 4 – управляемый разрядник, 5 – импульсный плазменный ускоритель, 6 – разрядный контур, 7 – коаксиальный центральный электрод, 8 – коаксиальный наружный электрод, 9 – изолятор, 10 – разрядная камера, 11 – проводник, 12 – вакуумная технологическая камера, 13 – держатели образцов, 14 – облучаемый образец

TV1 – регулируемый трансформатор напряжения; TV2 – высоковольтный трансформатор напряжения; VD – однополупериодный диодный выпрямитель; УВР – управляемый вакуумный разрядник; QS1 и QS2 – автоматические выключатели; РШ – разрядная штанга; R1, R2 – резисторы; СВ – конденсаторная батарея; М – электродвигатель

взрываемый проводник (КЭВП) [8] (см. рис. 1), представляющий собой двухслойную алюминиевую фольгу с заключенной в ней навеской порошка диборида титана. Массы фольги и порошковой навески КЭВП составляли 100 и 50, 100 и 100, 100 и 150 мг в режимах 1, 2 и 3 соответственно.

Исследования топографии поверхности покрытий и их структуру на поперечных шлифах проводили с использованием оптического интерферометра NewViewTM («Zygo Corporation», USA) и растрового электронного микроскопа EVO507300 («Carl Zeiss», Германия). Рентгенофазовый анализ поверхности покрытий выполняли с помощью дифрактометра ARL X'TRA («Fisher Scientific», Швейцария) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Массы взрывааемых фольг и порошковых навесок определяли с помощью аналитических весов AUX 120 («Shimadzu Europa GmbH», Германия).

Согласно данным оптической интерферометрии параметр шероховатости R_a покрытий для

базовой поверхности составил 2,0 мкм. По результатам сканирующей электронной микроскопии формирующаяся на поверхности образцов структура характеризуется низким уровнем шероховатости, и можно выделить ряд особенностей поверхностного рельефа (рис. 3): наплывы, обусловленные радиальным течением металла от центра пятна напыления к периферии, и микрократеры, микротрещины, наслоения, образовавшиеся в результате напыления конденсированных частиц продуктов взрыва фольги и порошка TiB_2 , которые в силу своей инертности отстают от плазменного компонента струи и достигают облучаемой поверхности, находясь в тылу струи [4, 6].

С помощью рентгенофазового анализа покрытий, напыленных в различных режимах, было установлено (рис. 4), что они состоят из Al , TiB_2 и TiBO_3 . Наличие последней фазы скорее всего связано с окислением частиц диборида титана вследствие присутствия кислорода воздуха в технологической камере. Сопостав-

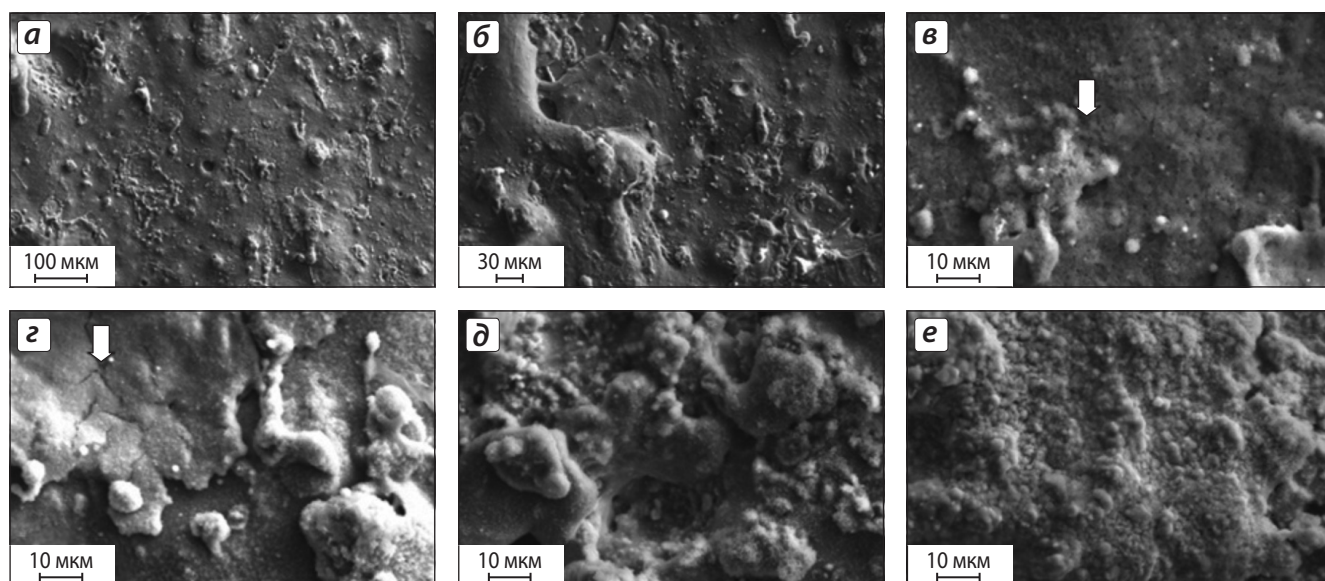


Рис. 3. Морфология поверхности технически чистого алюминия после электровзрывного напыления композиционного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Al}$
а – общий вид, **б** – напылы, **в** – микропоры и микрократеры, **г** – микротрещины, **д** – наслоения, **е** – объемы, сформированные высокодисперсными частицами диборида титана округлой формы

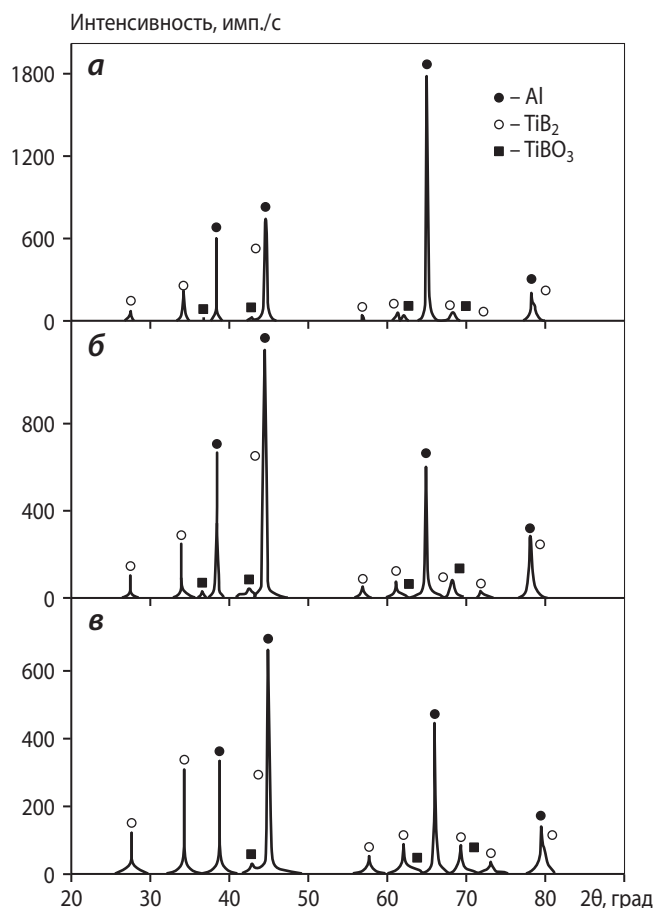


Рис. 4. Участки рентгенограмм покрытий системы $\text{TiB}_2\text{-Al}$, напыленных в различных режимах
а – режим 1, **б** – 2, **в** – 3

для интенсивность пиков, можно констатировать, что содержания упрочняющих включений (TiB_2 , TiBO_3) и алюминиевой матрицы составляют примерно 25 и 75, 50 и 50, 75 и 25 % для режимов 1, 2 и 3 соответственно. Отсутствие в покрытии алюминидов титана свидетельствует о том, что растворения частиц TiB_2 в алюминии не происходило.

Покрытия толщиной около 100 мкм сравнительно однородны по глубине и характеризуются отсутствием пор (рис. 5). В их структуре выделяются две зоны. Первая – состоит из алюминиевой матрицы с расположенными в ней упрочняющими включениями частиц TiB_2 . В зависимости от режима напыления соотношение объемов матрицы

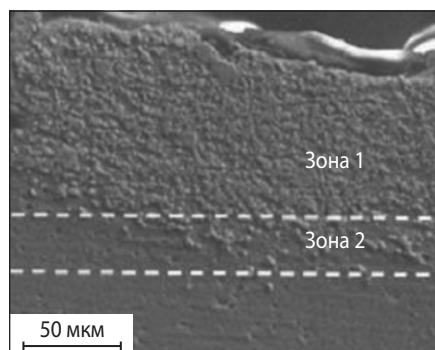


Рис. 5. Характерное изображение структуры покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Al}$ (прямой шлиф)

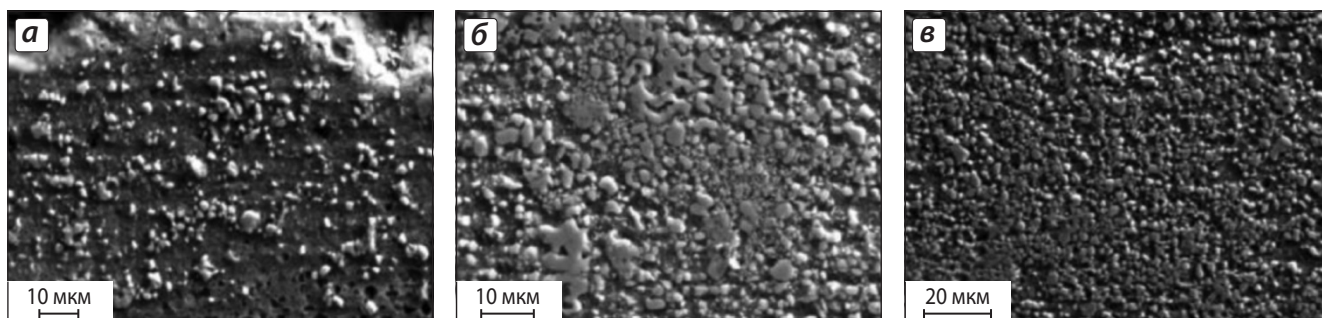


Рис. 6. Композиционная наполненная структура покрытий системы $\text{TiB}_2\text{-Al}$, напыленных в различных режимах (прямые шлифы)
а – режим 1, **б** – 2, **в** – 3

и включений составляет примерно 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 для режимов 1, 2 и 3 соответственно (рис. 6).

Вторая зона является промежуточной между покрытием и алюминиевой подложкой. Ее характерная особенность заключается в том, что частицы порошка TiB_2 проникают в алюминий без нарушения его сплошности. Исходя из представлений физической мезомеханики, развитых, в частности, в работе [9], это может быть объяснено следующим образом [10].

При распространении в подложке фронта высокоэнергетического термосилового воздействия плазменной струи материал за фронтом испытывает упругое расширение в плоскости воздействия, а перед ним – нет. На границе раздела покрытия с подложкой имеет место «шахматное» распределение растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений. В клетках растягивающих нормальных напряжений возникают избыточный объем и ближний порядок смещений, которые обуславливают появление атом-вакансионного взаимодействия, вызванного вакансиями, наведенными ближним порядком смещений. Вследствие этого избыточные объемы в клетках с растягивающими нормальными напряжениями не «размазаны» однородно по всей клетке «шахматной доски», а концентрируются около кластеров ближнего порядка смещений. В поле касательных напряжений частица покрытия может проникать в объем несжимаемого материала подложки, находящегося в твердом состоянии, а вслед за ней развивается встречный атом-вакансионный поток вихревого вязкого пластического течения. Он заполняет пустоту, которая формируется за проникающей частицей. Поэтому она проникает в объем материала основы без нарушения сплошности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электровзрывное напыление позволяет формировать беспористые однородные по глубине композиционные покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Al}$ толщиной 100 мкм. Параметр шероховатости их поверхности составляет $R_a = 2,0$ мкм). Морфология поверхности характеризуется наличием напылов, микропор, микрократеров, микротрещин, наслоений, сформированных высокодисперсными частицами TiB_2 округлой формы и каплями продуктов взрыва алюминиевой фольги. Размеры включений диборида титана в алюминиевой матрице изменяются в пределах от 0,5 до 2,5 мкм. На границе покрытия с подложкой при напылении происходит формирование зоны проникновения частиц диборида титана в подложку без нарушения ее сплошности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12009 офи_м и госзаданий Минобрнауки № 2708ГЗ и № 3.1496.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang Xu, Yide Kan, Wenjin Lui // Surface. Rev. Let. 2005. Vol. 12, № 4. P. 561.
2. Popoola P.A. I., Pityana S. L., Fedotova T., Popoola O. M. // Mater. Sci. Poland. 2011. Vol. 29, № 2. P. 92.
3. Anandkumar R., Almeida A., Vilar R. // Surface. Coat. Technol. 2011. Vol. 205, № 13–14. P. 3824.
4. Иванов Ю. Ф., Ласковнев А. П., Черенда Н. Н. и др. // Перспектив. материалы. Спец. вып. № 13. Новые материалы и технологии / Под общ. ред. К. А. Солнцева. 2011. Т. 1. С. 336.
5. Романов Д. А., Будовских Е. А., Громов В. Е. Электро-взрывное напыление электроэрозионно-стойких по-

- крытий: формирование структуры, фазового состава и свойств электроэрозионно-стойких покрытий методом электровзрывного напыления. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publ. GmbH & Co. KG, 2012.
6. Жмакин Ю. Д., Романов Д. А., Будовских Е. А. и др. // Пром. энергетика. 2011. № 6. С. 22.
 7. Багаутдинов А. Я., Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007.
 8. Пат. 2011137788 (РФ). Композиционный электрически взрывае́мый проводник для электровзрывного напыления покрытий и электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов / Д. А. Романов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов. 2013.
 9. Панин В. Е., Панин А. В., Моисеенко Д. Д. и др. // Докл. АН. 2006. Т. 409, № 5. С. 1.
 10. Будовских Е. А., Громов В. Е., Романов Д. А. // Докл. АН. 2013. Т. 449, № 1. С. 25.

УДК 539.61 + 667.64.001.4.006.35414

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ТЕРМОСТАРЕНИЯ И ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ

© 2014 г. **А. П. Амосов, П. Е. Юдин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ООО «Научно-производственный центр «Самара»

Статья поступила в редакцию 09.10.13 г., доработана 12.11.13 г., подписана в печать 27.11.13 г.

А. П. Амосов – докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, гл. корп.). E-mail: mvvm@samgtu.ru, egundor@yandex.ru.

П. Е. Юдин – ген. директор ООО «НПЦ «Самара» (443022, г. Самара, Гаражный пр-д, 3, литера Б). E-mail: office@npcsamara.ru.

Рассмотрено влияние циклического изменения температуры (от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$) и продолжительного (1000 ч) теплового воздействия ($+60^{\circ}\text{C}$) на адгезионную прочность и стойкость к прямому удару лакокрасочных покрытий. Выведены основные закономерности и сделаны практически значимые выводы о нецелесообразности применения данных испытаний для оценки качества внутренних антикоррозионных покрытий нефтегазопроводных труб.

Ключевые слова: термостарение, термоциклирование, лакокрасочные покрытия, адгезионная прочность, стойкость к прямому удару, эпоксидные покрытия, эпоксидно-новолачные покрытия, полиуретановое покрытие.

There was considered influence of cyclical variation of temperature (from -60°C to $+60^{\circ}\text{C}$) and duration (1000 h) of thermal impact ($+60^{\circ}\text{C}$) on adhesive strength and resistance to direct stroke of paint coating. There were concluded the main regularities and made practically meaningful conclusion on uselessness of application of testing data for assessment of inner corrosion-resistant coatings of oil and gas pipes.

Key words: thermal ageing, thermal cycling, paint coatings, adhesive strength, resistance to direct stroke, epoxy coatings, epoxy novolac coatings, polyurethane coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Надежность нефтяных трубопроводов с внутренними антикоррозионными полимерными покрытиями (ВАКПП) существенно зависит от их состояния. Известно, что под влиянием условий эксплуатации (таких, как температура, воздействие кислот или щелочей, механический износ и др.) изменяются защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП). Существует ряд нормативных документов [1–3], в которых приводятся различные методы контроля качества внутренних антикоррозионных покрытий. Од-

нако единой методики оценки потребительских свойств на сегодняшний день не существует, в связи с чем необходима выработка определенных и непротиворечивых критериев, характеризующих свойства и качество покрытий [4]. Под воздействием температур в ЛКП проходят сложные процессы, вызывающие изменение их состава, структуры, физико-химических и механических показателей и др. [5]. В нашей предыдущей работе [6] исследовано влияние гидротермальных воздействий, т. е. температуры в жидких средах (3%-ном водном растворе NaCl и сырой нефти), на ударную и адгезионную прочность

Таблица 1. Состав и предназначение объектов лакокрасочных покрытий

Обозначение образца*	Марка ЛКП	Основа	Производитель	Предназначение
Ю6	ТРЭПП-ТР-90	Эпоксидная краска	ООО «Химик», г. Санкт-Петербург	Защита внутренней поверхности труб нефтяного сортамента, транспортирующих водонефтегазовые среды, нефть, нефтепродукты, а также воду промышленного и питьевого назначения
ТМ-1 Т7	ТС3000F	Эпоксидно-новолачное лакокрасочное покрытие	ООО «Хайлонг-Темерсо», г. Екатеринбург	Защита внутренней поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ)
Т8	MajorPack MPLAG 14	Эпоксидная краска	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва	Внутренняя барьерная защита системы от асфальтосмолапарафиновых отложений (АСПО)
Т10	MajorPack MPAG 96	Эпоксидная краска	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва	Скважины, осложненные основными коррозионными факторами. Комплексная защита НКТ от CO_2 - и H_2S -коррозии, кислотных обработок, АСПО и пр.
Т12	MajorPack MPAG 58	Эпоксидная краска	ЗАО «Торговый дом НПО», г. Москва	Многофакторная защита от основных осложняющих факторов нефтедобычи (солевая коррозия, CO_2 -коррозия, АСПО и пр.)
Т14	Аргоф	Эпоксидная краска	ООО «Партнер-59», г. Пермь	Внутренние и наружные работы на металлических и неметаллических поверхностях
Т16	PolyPlex-P	Полиуретановая краска	ООО «Плазма», г. Бугульма, Татарстан	Защита внутренней поверхности НКТ
Т17	Алмаз	Эпоксидная краска	ООО «Алмаз», г. Радужный, ХМАО	Защита внутренней поверхности НКТ
У1	П-ЭП-585	Порошковая эпоксидная краска	ЗАО «УпоРТ», г. Нижневартовск, ХМАО	Противокоррозионная защита внутренней и наружной поверхностей труб для транспортировки нефти, а также труб холодного и горячего хозяйственного питьевого водоснабжения Защита от коррозии различных металлоизделий, эксплуатируемых в агрессивных средах, в том числе нефтепромыслового оборудования
ЮК-2	ТРЭПП-ТР	Эпоксидная краска	ООО «Химик», г. Санкт-Петербург	Защита внутренней поверхности труб нефтяного сортамента, транспортирующих водонефтегазовые среды, нефть, нефтепродукты, а также воду промышленного и питьевого назначения

* Маркировка образцов покрытий присвоена организацией, проводившей исследования.

ВАКПП [7, 8] и сделаны выводы о применимости методов на основе этих воздействий для оценки качества покрытий. В настоящей статье рассматривается влияние температурных воздействий в воздушной среде на аналогичные характеристики лакокрасочных покрытий.

Целью работы являлось установление применимости методов статического и циклического воздействий температуры для определения качества внутренних антикоррозионных покрытий трубопроводов.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объектов исследования использовались известные материалы, применяемые в нефтяной промышленности в течение долгого времени, эксплуатационная надежность которых подтверждена опытом эксплуатации на месторождениях Западной Сибири (марки ТРЭПП-ТР, П-ЭП-585), и новая для этого рынка продукция. Данные по составу лакокрасочных покрытий и их предназначению представлены в табл. 1.

Эпоксидные ЛКП обладают высокими адгезионными и механическими свойствами, износостойкостью, стойкостью к минерализованным водным средам, щелочам, слабым растворам кислот и т. п., а модифицированные новолаком, они,

кроме того, приобретают повышенную водо- и кислотостойкость. Полиуретановым покрытиям присущи хорошие адгезионные и электроизоляционные характеристики, высокая износостойкость, а также стойкость к действию воды, бензина, масел и растворителей.

Для образцов приведенных выше марок ЛКП выполнены исследования их адгезионной (σ_a) (методом отрыва грибка в соответствии с ИСО 4624) и ударной ($a_{уд}$) прочности (диаметр бойка 20 мм, груз массой 3 кг в соответствии с ИСО 6272) после длительного теплового воздействия (ТВ) и циклического изменения температуры (ТЦ).

Нагрев производился при умеренно повышенных температурах (60 ± 2 °С) посредством выдержки образцов ЛКП в сушильном шкафу в течение 1000 ч в соответствии со стандартом ИСО 3248 [9].

Циклическое изменение температур осуществлялось в диапазоне от -60 °С до $+60$ °С (± 2 °С) в количестве 15 циклов в соответствии с ГОСТ 27037-86 [10]. В течение одного цикла образцы помещались на 1 ч в сушильный шкаф при заданной величине $t = 60$ °С, затем перемещались на 1 ч в морозильную камеру при -60 °С, после этого выдерживались 15 мин при комнатной температуре и осматривались на наличие разрушений.

Полученные значения адгезионной и ударной прочности покрытий приведены в табл. 2. Там же

Таблица 2. Результаты определения адгезионной и ударной прочности ЛКП до и после температурных воздействий

Маркировка образца	$\sigma_a^{\text{сред}}$, МПа			$a_{уд}^{\text{min}}$, Дж		
	Исх. значение	После ТЦ*	После ТВ**	Исх. значение	После ТЦ*	После ТВ**
ТМ-1	11,5±0,6	10,5±0,5	11,7±0,8	12	12	12
Т7	11,0±0,4	10,0±0,5	12,3±0,7	5	4,5	6
Т8	10,9±0,6	8,2±0,5	9,6±0,6	12	12	12
Т10	9,9±0,5	9,2±0,8	9,8±0,6	9	9	9
Т12	9,9±0,5	10,2±0,6	11,4±0,8	–	–	–
Т14	9,4±0,2	4,7±0,7	6,0±0,6	9	9	9
Т16	7,3±0,3	13,6±0,8	8,3±0,6	3	3	3
Т17	0,6±0,9	2,6±1,4	0,4±0,4	–	–	–
У1	18,0±0,5	18,1±0,6	21,9±0,4	15	15	15
ЮК-2	14,9±0,5	11,3±0,4	18,6±0,6	10,5	10,5	10,5
Ю6	14,9±0,7	13,0±0,6	13,2±0,6	10,5	10,5	10,5

*Циклическое изменение температур производилось в диапазоне от -60 °С до $+60$ °С (± 2 °С) в количестве 15 циклов согласно ГОСТ 27037-86.

**Тепловое воздействие осуществлялось при 60 ± 2 °С в течение 1000 ч в соответствии с ИСО 3248.

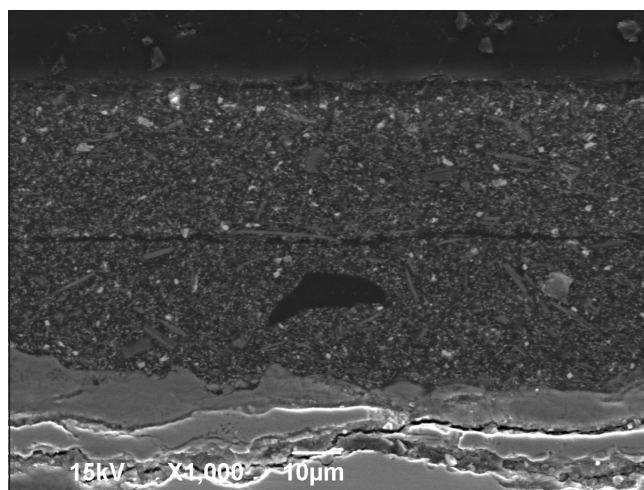
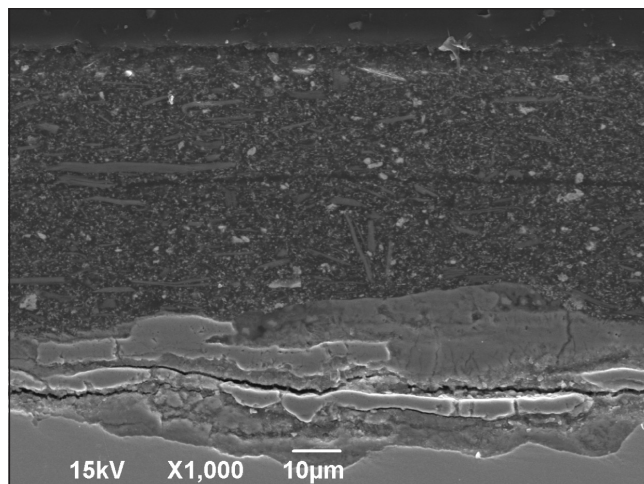
даны средние квадратичные отклонения значений σ_a (для 3 измерений каждой величины). Для энергии прямого удара ошибка измерения принята равной 1,5 Дж (ошибка прибора), поскольку в качестве показателя $a_{уд}$ используется минимальное значение энергии удара, необходимой для разрушения покрытия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов испытаний (см. табл. 2) видно, что исходная адгезионная прочность основной массы покрытий выше 7 МПа, и только один образец (Т17, производитель ООО «Алмаз») обладает крайне малым значением $\sigma_a = 0,6$ МПа. Очевидно, это связано с неудовлетворительно низким качеством данного покрытия. Методами электронной микроскопии установлено присутствие окалина под ЛКП (см. рисунок), что является грубым нарушением технологии окрашивания металлических конструкций (ГОСТ 9.402-2004).

Значения энергии удара покрытий в исходном состоянии для большинства образцов превышают 5 Дж. Исключением является ЛКП Т16 (марка PolyPlex-P), которое обладает низкой стойкостью к ударным нагрузкам ($a_{уд} = 3$ Дж), по-видимому, из-за высокой эластичности материала (полиуретан).

Из сравнения значений адгезионной прочности ЛКП до и после тепловых воздействий видно, что ее изменение носит несистематический характер. Так, у покрытий ТМ-1, Т10 и Т17 величина σ_a изменяется в пределах ошибки измерения, у образцов Т-8, Ю6 она снижается незначительно (менее 12 %), Т14 теряет более 36 % от исходного значения адгезионной прочности, а у образцов Т7, Т12, Т16, У1 и ЮК-2, напротив, обнаружено ее возрастание. Очевидно, различие в поведении ЛКП связано с результатами действия различных реакций, протекающих при их длительном нагревании. Основными из них являются химические процессы завершения полимеризации (за счет реакции между свободными функциональными группами) и термического старения полимерной основы материала покрытия. Первый – повышает степень сшивки и молекулярную массу полимера, а второй – их снижает, и в зависимости от того, какой процесс доминирует, происходит со-



Электронные микрофотографии шлифа продольного сечения поверхности образца Т17

Окалина на границе металл–покрытие

ответственно увеличение или уменьшение адгезионной прочности покрытия. Например, для двух различных образцов Т7 и ТМ-1 одной и той же марки покрытия ТС3000F наблюдается либо повышение этой величины, либо ее сохранение на прежнем уровне.

Для определения влияния степени отверждения на результаты лабораторных воздействий использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии [11] (пробы массой 10 мг, скорость нагрева 16 °С/мин, алюминиевые тигли, атмосфера воздуха, прибор ДСК-500). Установлено, что тепловой эффект завершения реакции полимеризации для покрытия первого образца (Т7) в 2,7 раза выше. Это говорит о том, что процесс полимеризации его основы не был завершен в полной мере в ходе производства, и он продол-

жает протекать во время длительного теплового воздействия, вследствие чего повышается адгезионная прочность.

Аналогичная несистематичность изменения величины σ_a происходит и при циклическом изменении температуры. Для образцов T12 и У1 она остается неизменной в пределах ошибки измерения; у покрытий ТМ-1, Т7 и Т10 наблюдалось ее незначительное снижение ~ 10 %, для Т-8, Т14, ЮК-2 и Ю6 уменьшение адгезии составило 10–50 %, а для образцов Т16 и Т17 произошло возрастание этого параметра.

В данном случае, кроме описанных выше процессов, решающее влияние оказывают образование и развитие микротрещин, которые происходят вследствие воздействия циклического изменения температуры при наличии внутренних напряжений в материале ЛКП. Поэтому в среднем (если исключить сильно выбивающиеся из общей статистики значения σ_a для образцов Т16 и Т17) при циклическом изменении температуры происходит снижение адгезионной прочности покрытий на 14,8 %, а при тепловом воздействии – ее увеличение на 1,6 %. Кроме того, процесс микрорастрескивания приводит к уменьшению σ_a тех покрытий (обр. ТМ-1, Т7 и ЮК2), адгезия которых возрастает при длительном тепловом воздействии.

Интересно отметить, что на ударную прочность ЛКП большинства образцов упомянутые выше процессы не оказывают столь значительного влияния. Исключением является Т7, для которого происходит увеличение необходимой для разрушения энергии удара на 20 % после теплового воздействия и ее уменьшение на 10 % после циклического изменения температуры. Такое поведение данного образца обусловлено более низкой степенью полимеризации полимерной основы его покрытия по сравнению с другими ЛКП аналогичной марки.

Таким образом, влияние циклического изменения температуры и теплового воздействия на ударную и адгезионную прочность лакокрасочных покрытий сводится к следующим закономерностям.

1. Изменение адгезионной и ударной прочности покрытия в процессе длительного теплового воздействия и циклического изменения температуры представляет собой результат протекания двух противоположных процессов: полимеризации и деструкции основы ЛКП.

2. На адгезионную и ударную прочность при циклическом изменении температуры определяющее влияние оказывает процесс развития микротрещин, обусловленный циклическим расширением/сжатием ЛКП и разностью коэффициентов линейного расширения материала подложки и покрытия. Эта зависимость осложняется протеканием реакции полимеризации покрытия.

3. Циклическое изменение температуры оказывает более значительное влияние на адгезионную и ударную прочность покрытия, чем длительное тепловое воздействие.

ВЫВОДЫ

Из выявленных закономерностей можно сделать следующие практически важные выводы:

1. Характеристика относительного снижения адгезионной прочности покрытия после температурных воздействий позволяет оценить его качество и потребительские свойства (стойкость к циклическому изменению температуры и тепловому воздействию) только при условии полного завершения полимеризационных процессов в материале ЛКП. В противном случае критерием оценки может служить только величина усилия отрыва покрытия в исходном состоянии. В то же время степень полимеризации на заводах-изготовителях зачастую не контролируется и далеко не всегда близка к максимальному значению¹. Поэтому использование характеристики относительного снижения адгезионной прочности покрытия после температурных воздействий в периодическом контроле качества для изделий теряет свой смысл. Тем не менее при использовании образцов-свидетелей, подготовленных с выполнением условия полного завершения полимеризации, она может применяться в целях определения присущих данной марке ЛКП потребительских свойств.

2. Поскольку зависимость ударной прочности от температурных воздействий имеет слабо выраженный характер, этот показатель не может использоваться для оценки качества и потребительских свойств покрытия.

¹ 100 %-ная степень полимеризации для сшитых полимеров (которыми являются основная масса внутренних покрытий трубопроводов) невозможна, тем не менее она может достигать определенного порогового значения, при котором процесс полимеризации останавливается [12].

3. Испытание статическим тепловым воздействием в воздушной среде менее информативно по сравнению с методом циклического изменения температуры, который является более экспрессным, охватывает большее количество и широкий диапазон воздействий разнообразных процессов и поэтому отличается большей объективностью. Но следует отметить, что в случае применения гидротермальных воздействий рассмотренные методы температурных воздействий на воздухе не дают дополнительной информации и являются избыточными.

ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ 1390-003-52534308-2008. Трубы стальные диаметром 89–720 мм с наружным двухслойным полиэтиленовым покрытием и внутренним двухслойным эпоксидным покрытием. Нижневартовск: ЗАО «УпоРТ», 2008.
2. ТУ 1381-012-00154341-2002. Трубы стальные диаметром 102–530 мм с внутренним защитным покрытием на основе порошковых эпоксидных композиций. Екатеринбург: ООО «Предприятие Трубопласт», 2002.
3. ТУ 139000-012-01297858-2001. Трубы стальные диаметром 114–720 мм с внутренним изоляционным покрытием на основе эпоксидного материала с высоким сухим остатком. Нефтеюганск: ООО «ЮКОРТ», 2001.
4. Юдин П. Е., Александров А. В., Иоффе А. В. // Коррозия ТНГ. 2012. Май. С. 12–14.
5. Протасов В. Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2007.
6. Юдин П. Е., Амосов А. П. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 2. С. 63–68.
7. ISO 4624-2002. Краски и лаки. Определение адгезии методом отрыва.
8. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. М.: Изд-во стандартов, 1973.
9. ГОСТ Р 53651-2009 (ИСО 3248:1998). Материалы лакокрасочные. Метод определения теплового воздействия. М.: Изд-во стандартов, 2009.
10. ГОСТ 27037-86. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур. М.: Изд-во стандартов, 1986.
11. Мощенский Ю. В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.
12. Bockenheimer C., Fata D., Possart W. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 361–377.

Уважаемые авторы и читатели!

Предлагаем вам подписаться на журнал

«Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия»

Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогам АО «Роспечать» (индекс **80752**) и АПР, т. 1 (индекс **44337**), а также непосредственно в редакции

Журнал выходит 4 раза в год

Стоимость подписки на I полугодие 2015 г. составляет **2600** руб.

Справки по тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

МИХАИЛУ ВИТАЛЬЕВИЧУ ЧУКИНУ – 50 ЛЕТ

2 сентября 2014 г. исполнилось 50 лет члену-корреспонденту Академии проблем качества РФ, заслуженному работнику высшей школы РФ, ректору по научной и инновационной работе Магнитогорского государственного технического университета (МГТУ) им. Г.И. Носова, докт. техн. наук, проф. Михаилу Витальевичу Чукину – молодому, но уже достаточно известному ученому в области порошковой металлургии, материаловедения, обработки материалов давлением.

В 1991 г. в Магнитогорском горно-металлургическом институте он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Формирование слоистых покрытий накаткой порошка с электроконтактным нагревом», а в 2002 г. – докторскую – «Развитие теории и оптимизация процессов технологического и эксплуатационного деформирования изделий с покрытиями». В 2005 г. М. В. Чукину было присвоено ученое звание профессора.

Научные интересы Михаила Витальевича направлены на разработку и развитие теории и технологии в области производства изделий с заданным уровнем качества из металлических материалов различных классов, включая композиты. Областью его научной деятельности является создание научных основ проектирования эффективных технологий производства наноструктурных металлоизделий с уникальным комплексом физико-механических свойств на основе имплекации методов интенсивной пластической деформации с традиционными процессами обработки металлов. С 2007 г. М. В. Чукин развивает комплексный подход к получению объемных металлических наноматериалов для инновационного применения. Им разработан новый метод получения наноструктурированных углеродистых сталей.

Результаты научных исследований М. В. Чукина признаны нанотехнологическим научным сообществом России. Он является автором 223 научных трудов, в том числе 11 монографий и 8 патентов на изобретения.

В качестве главного редактора журнала «Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова» Михаил Витальевич проводит большую работу по его фор-



мированию, подготовке и редактированию. Кроме того, с 2009 г. он является членом редакционного совета двух научных журналов «Черные металлы» и «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», которые входят в перечень ведущих научных журналов и изданий, составленный Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, а последний еще и переводится за рубежом. На кафедре машиностроительных и металлургических технологий под научной редакцией М. В. Чукина ежегодно издается журнал «Обработка сплошных и слоистых материалов».

Значителен его вклад в подготовку кадров высшей квалификации. Михаил Витальевич является председателем диссертационного совета Д 212.111.05 и членом двух диссертационных советов при МГТУ. Под его научным руководством защищены 2 докторских и 9 кандидатских диссертаций.

Как крупный ученый и организатор М. В. Чукин вошел в список 500 лучших управленцев страны, включенных в резерв управленческих кадров под патронажем Президента Российской Федерации.

Поздравляя с золотым юбилеем, хочется пожелать Михаилу Витальевичу сохранить творческое вдохновение на многие годы, развивать идеи своей научной школы, реализовать свои замыслы в достойных учениках и продолжателях его дела.

Правила оформления статей для публикации в журнале «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия»

Редакция принимает в печать статьи работников вузов, НИИ, РАН, промышленности, содержащие новые, нигде не публиковавшиеся ранее результаты научно-исследовательских работ, обзоры проблемного характера, базирующиеся на последних достижениях науки, техники и технологии, по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий
- Информационные сообщения
- Хроника

ТЕКСТ СТАТЬИ объемом не более 15 стр. (формат А4), включая рисунки, таблицы и пр., должен быть набран на компьютере 14-м кеглем через 2 интервала; с обеих сторон страницы должно быть свободное поле шириной 25–30 мм. Текст присылается в формате Word, RTF; рисунки – в форматах CDR, TIF, JPEG. Статья начинается с заголовка, под которым указываются инициалы и фамилии авторов. Ниже приводится полное название организации (организаций), где выполнялась работа. Слева, выше заголовка статьи, обязательно дается **УДК**. Структура статьи должна включать следующие разделы: **Введение** (с выделенной целью работы), **Методика исследований, Результаты и их обсуждение, Выводы или Заключение** (названия разделов могут варьироваться). Использование международной системы единиц (СИ) является обязательным. Формулы и буквенные обозначения должны быть тщательно выверены автором, который несет за них полную ответственность. Таблицы должны иметь тематический заголовок и быть последовательно пронумерованы. В тексте должны быть ссылки на все таблицы.

ИЛЛЮСТРАЦИИ – штриховые рисунки (графики, схемы и т. п.) и фотографии – должны быть выполнены в элек-

тронном виде в форматах CDR, TIF, JPEG. Желательно разместить их внутри текста. Фотографии должны быть представлены с обязательным указанием масштаба увеличения структуры. Под каждым рисунком должна находиться соответствующая подрисовочная подпись. В тексте должны быть ссылки на все рисунки.

АННОТАЦИЯ к статье на отдельном листе объемом до 0,5 стр. (15 строк через 2 интервала) должна содержать конкретные сведения об объекте и условиях исследования (изучавшиеся вещества и процессы, интервалы концентраций, температур, давлений, размеров и т. п.), методах исследования и важнейших результатах. В журнале она будет опубликована на русском и английском языках, в связи с чем желательно получить от автора ее перевод на английский язык или хотя бы специфических терминов и выражений, использованных в аннотации. Для ускорения поиска статьи в Интернете обязательно указываются ключевые слова (под аннотацией).

ЛИТЕРАТУРА. Библиографический список включает источники, содержащие материалы, которые автор использовал при написании статьи, и оформляется по образцам, приведенным ниже. Количество литературных ссылок должно быть не меньше 10 с большей долей зарубежных источников. Состав цитирования должен отражать состояние научных исследований в разных странах в рассматриваемой проблемной области. Ссылки в тексте даются в квадратных скобках, например [1] или [2–5]. Нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте. Ссылки на неопубликованные работы недопустимы. В списке должны быть указаны: для книг – фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место издания (город) и название издающей организации, год издания, том (в случае ссылки на отдельную статью сборника приводится номер ее первой страницы); для журнальных статей – фамилии и инициалы всех авторов, название журнала (без названия статьи), год издания, том, номер (выпуск) и номер первой страницы статьи; для материалов конференций – фамилии и инициалы всех авторов статьи, название издания, время и место проведения конференции, место издания и название издающей организации, год издания и номер первой страницы статьи.

Типовые примеры оформления списка литературы:

1. Чернышов Д. В. Комплексы в аналитической химии. М.: Наука, 1979.
2. Николаев В. В. Пластичность металлов. Т. 2. 3-е изд. М.: Металлургия, 1982.
3. Прочность сплавов: Справочник / Под ред. А. Н. Жукова, А. П. Петрова. СПб.: Наука, 1988.
4. Иванов Н. М. // Сб. науч. тр. СКГТУ. 1990. Т. 2. С. 54.
5. Петляков Р. Н. // Новые приборы: Сб. статей / Под ред. Н. Ф. Яковлева. М.: Мир, 1993. С. 42.
6. Климов А. Г., Алексеев И. Т. // Электрохимия. 1989. Т. 2, № 5. С. 32.
7. Link J. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. Vol. 99, № 5. P. 587.
8. Baier G. // Erzmetall. 1976. Bd. 25, № 9. S. 457.
9. Ивлев В. В. // Тр. VI Межвузов. конф. по кремнию (Томск, 21–26 дек. 1995 г.). М.: Энергия, 1996. С. 63.
10. Коломин А. А. // Лазерное ускорение частиц: Матер. IX Всерос. совещ. по ускорителям (Москва, 16–18 окт. 1994 г.). Дубна: ОИЯИ, 1995. Т. 2. С. 413.
11. А.с. 1213959 (РФ). Спиральный ондулятор / В. И. Алексеев, Е. Г. Егоров. 1990.
12. Пат. 1007556 (СССР). Сепаратор для минералов / М. К. Воинов. 2005.
13. Яковлев Т. Ф. Фторидный процесс получения вольфрама: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1999.

Авторы несут ответственность за достоверность приведенных сведений, отсутствие данных, не подлежащих открытой публикации, и точность информации по цитируемой литературе. Следует обязательно приложить к статье **данные обо всех авторах**: научные звания, должности, названия и адреса организаций, где они работают, а также номера рабочих и мобильных телефонов, e-mail, поделив среди авторов ответственного, с кем редакция сможет снимать вопросы по статье. Кроме того должен быть представлен **лицензионный договор**, подписанный всеми авторами, образец которого размещен на сайте www.pm.misis.ru.

Редакция оставляет за собой право редакционной правки статьи, после чего готовый материал отправляется ответственному автору для согласования и внесения необходимых правок.

Оплата с аспирантов и докторантов за публикацию не взимается.

Все материалы принимаются по электронной почте по адресу: izv.vuz@misis.ru.