ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

1 • 2015

ПМ и ФП
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Журнал основан в 2007 г.
Выходит 4 раза в год

Учредители

ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ЗАО «Калвис» (издатель)

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

Адрес редакции

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

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Ведущий редактор
О.В. Соснина

Дизайн
Д.Б. Гавриленко

Верстка
Е.А. Легкая

Свидетельство о регистрации
№ ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Подписано в печать 16.03.2015
Формат $60 \times 88\ ^1/_8$. Печ. л. 9,5
Отпечатано в типографии
ИД ООО «Роликс», г. Москва

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

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

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

Главный редактор

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

Зам. главного редактора

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

Редакционная коллегия

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

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Архипов В.А., Евсевлеев М.Я., Жарова И.К., Жуков А.С., Змановский С.В., Козлов Е.А., Коноваленко А.И.
Влияние режимных параметров и конструкции эжекционной форсунки на характеристики высокодисперсного порошка алюминия. Часть 2. Влияние конструкции форсунки 3

Концевой Ю.В., Долматов А.В., Пастухов Э.А., Григорьева Т.Ф.
Механическое плакирование дисперсных систем Fe–Al и Fe–Cu при динамических нагрузках..... 8

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Манакова О.С., Курбаткина В.В., Левашов Е.А.
Структура и свойства дисперсионно-твердеющего материала Ti–Nb–C со связкой..... 12

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Жиляев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В.
Закономерности контактного взаимодействия карбида титана с Ni- и Ni–Mo-расплавами 19

Панькин Н.А., Сигачев А.Ф., Носов Ю.С., Окин М.А., Юдин В.А.
Исследование структуры (Ti, Al)-композитов, полученных холодным прессованием порошков и твердофазным спеканием 27

Федотов А.Ф.
Прогнозирование эффективных модулей упругости пористых композиционных материалов 32

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

Шулов В.А., Громов А.Н., Теряев Д.А., Энгелько В.И.
Применение сильноточных импульсных электронных пучков для модифицирования поверхности лопаток газотурбинных двигателей (обзор)..... 38

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Ильиных С.А., Кирнос И.В., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р.
Физико-химические свойства покрытий, получаемых дозвуковым и сверхзвуковым плазменным напылением порошков металлов и их композиций..... 49

Пячин С.А., Ершова Т.Б., Бурков А.А., Власова Н.М., Комарова В.С.
Использование алюминидов титана для создания электроискровых покрытий..... 55

Даньков А.В., Береговский В.В., Арутюнова И.Ф., Комаров Н.В.
Методика расчета коэффициента отслоения вакуумных износостойких покрытий и его корреляция с адгезионной прочностью, полученной на скретч-тестере 62

Бондарева О.С., Мельников А.А.
Влияние температуры цинкового расплава на толщину и структуру покрытия при высокотемпературном горячем цинковании сталей с высоким содержанием кремния 66

Агеева Е.В., Латыпов Р.А., Агеев Е.В., Алтухов А.Ю., Карпенко В.Ю.
Оценка износостойкости электроискровых покрытий, полученных с использованием электроэрозионных порошков быстрорежущей стали..... 71

Contents

Fabrication Processes and Properties of Powders

Arkhipov V.A., Evsevleev M.Ya., Zharova I.K., Zhukov A.S., Zmanovskii S.V., Kozlov E.A., Konovalenko A.I.
Influence of Mode Parameters and Design of the Ejection Nozzle on Characteristics of Highly Dispersed Aluminum Powder. Part 2. Influence of the Nozzle Design 3

Kontsevoi Yu.V., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Grigor'eva T.F.
Mechanical Plating the Fe–Al and Fe–Cu Dispersed Systems under Dynamic Loads 8

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Manakova O.S., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.
Structure and Properties of the Ti–Nb–C Dispersion-Hardened Material with a Binder 12

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V.
Regularities of Contact Interaction of Titanium Carbide with Ni and Ni–Mo Melts 19

Pan'kin N.A., Sigachev A.F., Nosov Yu.S., Okin M.A., Yudin V.A.
Investigation into the Structure of (Ti, Al) Composites Fabricated by Cold Pressing of Powders and Solid-Phase Sintering 27

Fedotov A.F.
Prediction of Effective Elasticity Moduli of Porous Composite Materials 32

Modification of the Surface Including Beams of Charged Particles and Photon and Plasma Fluxes

Shulov V.A., Gromov A.N., Teryaev D.A., Engel'ko V.I.
Application of Heavy-Current Pulsed Electron Beams for the Surface Modification of the Blades of Gas-Turbine Engines (Review)..... 38

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Il'inykh S.A., Kirnos I.V., Krashaninin V.A., Gel'chinskii B.R.
Physicochemical Properties of Coatings Fabricated by Subsonic and Supersonic Plasma Deposition of Powders of Metals and Their Compositions..... 49

Pyachin S.A., Ershova T.B., Burkov A.A., Vlasova N.M., Komarova V.S.
The Use of Titanium Aluminides for the Development of Electrospark Coatings..... 55

Dan'kov A.V., Beregovskii V.V., Arutyunova I.F., Komarov N.V.
Computational Procedure for the Delamination Coefficient of Vacuum Wear-Resistant Coatings and Its Correlation with Adhesion Strength Found Using a Scratch-Tester..... 62

Bondareva O.S., Mel'nikov A.A.
Influence of the Temperature of a Zinc Melt on the Coating Thickness and Structure during High-Temperature Zinc-Plating Steels with a High Silicon Content 66

Ageeva E.V., Latypov R.A., Ageev E.V., Altukhov A.Yu., Karpenko V.Yu.
Evaluation of Wear Resistance of Electrospark Coatings Fabricated Using Electroerosion Powders of High-Speed Steel..... 71

УДК 621.762.22
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-3-7

Влияние режимных параметров и конструкции эжекционной форсунки на характеристики высокодисперсного порошка алюминия

Часть 2. **Влияние конструкции форсунки***

© 2015 г. **В.А. Архипов, М.Я. Евсевлеев, И.К. Жарова, А.С. Жуков, С.В. Змановский, Е.А. Козлов, А.И. Коноваленко**

Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики Томского государственного университета (НИИ ПММ ТГУ), г. Томск

Филиал «Центр инноваций» ООО «СУАЛ-ПМ», г. Шелехов

Статья поступила в редакцию 01.04.14 г., доработана 25.06.14 г., подписана в печать 30.06.14 г.

Архипов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. отделом газовой динамики и физики взрыва НИИ ПММ ТГУ (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, стр. 27). Тел.: (3822) 52-96-56. E-mail: zharova@niipmm.tsu.ru.

Евсевлеев М.Я. – вед. инженер филиала «Центр инноваций» ООО «СУАЛ-ПМ» (666034, Иркутская обл., г. Шелехов, л. Южная, 2). Тел.: (39550) 94-514. E-mail: Maksim.Evsevleev@rusal.com.

Жарова И.К. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. того же отдела НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-22. E-mail: zharova@niipmm.tsu.ru.

Жуков А.С. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-96-56. E-mail: zhuk_77@mail.ru.

Змановский С.В. – директор филиала «Центр инноваций» ООО «СУАЛ-ПМ». Тел.: (39550) 94-514. E-mail: Sergey.Zmanovskiy@rusal.com.

Козлов Е.А. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАРАН, гл. науч. сотр. того же отдела НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-22. E-mail: zharova@niipmm.tsu.ru.

Коноваленко А.И. – канд. физ.-мат. наук, вед. инженер того же отдела НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-22. E-mail: zharova@niipmm.tsu.ru.

Проведен анализ влияния конструкции эжекционной форсунки на характеристики высокодисперсного порошка алюминия в условиях производства на предприятии ООО «СУАЛ-ПМ». Измерения дисперсных показателей пульверизата при распылении расплава алюминия эжекционной форсункой выполнены для 6 вариантов модифицированных форсунок. Представлены результаты определения медианного диаметра частиц (d_m) и содержания высокодисперсной фракции (z) (с диаметром частиц не более 10 мкм) в пульверизате. Показано, что наиболее эффективным способом модификации узла распыла являются профилирование конусной части защитной втулки и наложение ультразвуковых колебаний на корпус форсунки (снижение d_m на ~31,6 % и увеличение z на ~8,5 %).

Ключевые слова: эжекционная форсунка, расплав алюминия, распыливающий газ, факел распыла, пульверизат, высокодисперсная фракция порошка, медианный диаметр частиц, модификации конструкции форсунки.

The influence of the design of an ejection nozzle on characteristics of highly dispersed aluminum powder in industrial conditions at the LLC «SUAL-PM» enterprise is performed. Measurements of dispersed characteristics of the spray product when spraying the aluminum melt by the ejection nozzle are performed for six variants of modified nozzles. The results of determining the median diameter of particles (d_m) and content of a highly dispersed phase (z) (with the particle diameter no larger than 10 μm) in the spray product are presented. It is shown that the most efficient method of modifying the spray nozzle is profiling the cone part of a protective bush and imposition of ultrasonic vibrations on a nozzle case (a decrease in d_m by ~31,6 % and an increase in z by ~8,5 %).

Keywords: ejection nozzle, aluminum melt, spraying jet, spray torch, highly dispersed powder fraction, median particle diameter, modifications of the nozzle design.

Введение

Диспергирование расплавов газовыми струями является наиболее распространенным способом промышленного производства металлических порошков [1—9]. Для существующей технологии получения порошков алюминия промышленных марок АСД (газодинамическое распыливание струи расплава эжекционной форсункой) содержание высокодисперсной фракции порошка с

* Часть 1 см. в № 4, 2014 г.

диаметром частиц не более 10 мкм составляет ~18 % [10].

Усовершенствование технологии распыливания расплава алюминия сжатым газом с целью повышения ее эффективности (увеличение выхода высокодисперсной фракции и улучшение однородности дисперсного состава порошка) стало актуальной задачей порошковой металлургии [11]. Эффективность эжекционной форсунки для распыливания расплава оценивается максимальным выходом высокодисперсной (с диаметром частиц менее 10 мкм) фракции частиц алюминия, а именно ее содержанием в факеле распыла форсунки [12]. Важная характеристика дисперсной фракции — это медианный диаметр частиц (d_m), примечательный тем, что массовая доля частиц меньшего диаметра ($d \le d_m$) составляет 50 % от массы переработанного металла [12].

Повышение эффективности технологии возможно путем оптимизации режимных параметров процесса распыливания (температура, расход и давление подачи расплава алюминия и распыливающего газа) [10], а также модификацией конструкции эжекционной форсунки [13—16].

Целью настоящей работы являлось совершенствование существующей технологии диспергирования расплава алюминия в условиях реального производства на предприятии ООО «СУАЛ-ПМ» за счет внесения изменений в конструкцию форсуночного блока.

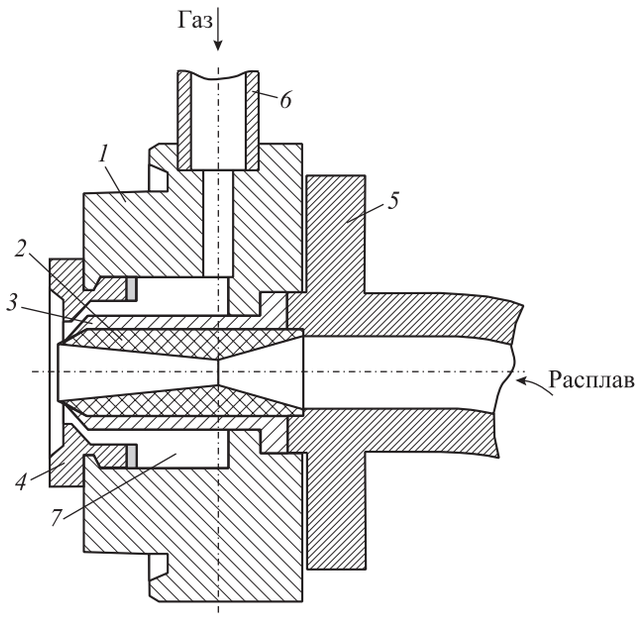

Рис. 1. Схема базовой эжекционной форсунки Φ_0
1 – корпус; ***2*** – ниппель; ***3*** – защитная втулка; ***4*** – крышка; ***5*** – металлопровод; ***6*** – патрубок; *7* – кольцевая полость

Анализ влияния конструкции эжекционной форсунки на дисперсность частиц пульверизата

В испытаниях на промышленной установке определяли дисперсный состав частиц в факеле распыла (пульверизата) и среднюю производительность установки. Эффективность работы эжекционной форсунки при распыливании расплава алюминия оценивали по результатам дисперсного анализа отобранных проб пульверизата, проводимого с использованием прибора «Analysette 22» фирмы FRITSCH (Германия).

При сравнительном анализе эффективность модифицированных форсунок оценивалась по отношению к характеристикам базовой форсунки Φ_0 (рис. 1), работающей при номинальных значениях режимных параметров:

Расход азота, $м^3/с$ 0,17
Температура азота, K 873
Температура расплава, K 1253
Средняя производительность пульверизационной установки, кг/ч 180

Основные геометрические характеристики базовой форсунки:

Диаметр отверстий в ниппеле, мм:
в минимальном сечении 4–7
в выходном сечении..... 10–14
Кольцевой зазор между ниппелем и крышкой, мм 0,5–0,8
Диаметр выходного отверстия в крышке, мм..... 17–19
Выступающая часть носика ниппеля над крышкой, мм 0,5–1,0
Угол конуса крышки, град 90
Угол внешнего конуса чехла ниппеля, град...46–52

При модификации конструкции эжекционной форсунки использовались результаты моделирования процесса диспергирования жидкости газовым потоком в условиях холодных продувок на пневмогидравлическом стенде [11]. Были ис-

следованы следующие модифицированные форсунки:

- $Ф_1$ — форсунка с закруткой газового потока (тангенциальная подача распыливающего газа);
- $Ф_2$ — форсунка с рассекателем в форме центрального тела;
- $Ф_3$ — форсунка с ниппелем, имеющим угловые точки в минимальном сечении (квадрат 3,5×3,5 мм);
- $Ф_4$ — форсунка с дополнительным вводом газа в канал подачи расплава;
- $Ф_5$ — форсунка с применением ультразвукового аппарата;
- $Ф_6$ — форсунка с вырезами в конусной части втулки.

Влияние закрутки потока распыливающего газа на дисперсность частиц пульверизата определялось по результатам испытаний форсунки $Ф_1$, конструкция которой аналогична базовой (за исключением корпуса). Конструкция корпуса изменена с целью обеспечения тангенциальной подачи газа через входной патрубок. Тангенциальная компонента скорости газа при вводе в кольцевую полость форсунки составляла 300—350 м/с, что представляет ~30 % от осевой компоненты скорости газа на выходе из форсунки.

Форсунка $Ф_2$ соответствует базовой, на выходе которой установлен каплевидный рассекатель на 4 пилонах сечением 2×4 мм. Расстояние от рассекателя с максимальным диаметром 10 мм до выходного сечения ниппеля форсунки составляло 17 мм. На пульверизационной установке форсунка $Ф_2$ проработала ~30 с, после чего произошла остановка из-за прекращения подачи расплава. Его причиной (по результатам визуального осмотра) было уменьшение разрежения вследствие зашлаковывания центрального тела рассекателя (рис. 2). Таким образом, конструкция форсуночного узла с установкой дополнительных деталей (в данном случае — рассекателя) не обеспечивает работоспособности пульверизационной установки.

В форсунке $Ф_3$, идентичной базовой, минимальное сечение керамического ниппеля выполнено с угловыми точками (в виде квадрата с площадью сечения, соответствующей площади круглого сечения базовой форсунки диаметром 3,95 мм).

В форсунке $Ф_4$ дополнительный ввод газа в канал подачи расплава осуществлялся из кольцевой полости форсунки через два отверстия диаметром 1,5 мм с углом наклона к оси симметрии форсунки 35° (рис. 3). При испытании форсунки $Ф_4$ дополнительный ввод газа привел к снижению уровня разрежения в канале подачи расплава, вследствие чего прекратилась подача расплава алюминия в форсунку. Низкий уровень разрежения был получен и при испытаниях в условиях холодных продувок форсунки $Ф_4$ на стенде ООО «СУАЛ-ПМ».

Влияние ультразвуковых колебаний на дисперсность пульверизата изучалось на базовой форсунке $Ф_0$ с использованием ультразвукового аппарата УЗТА-1/22-О для двух схем закрепления излучателя — на трубе подачи азота для форсунки $Ф_5$ (1) и непосредственно на корпусе для форсунки $Ф_5$ (2). Частота ультразвуковых колебаний составляла 18±2 кГц.

Форсунка $Ф_6$ была идентична базовой $Ф_0$ за исключением конструкции защитной втулки, на выходной кромке конусной части которой выполнены два симметрично расположенных полукруглых выреза радиусом 0,6 мм (рис. 4).

Рис. 2. Форсунка $Ф_2$ после испытаний на пульверизационной установке

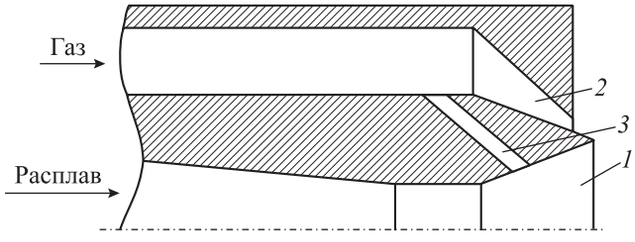

Рис. 3. Схема форсунки $Ф_4$ с дополнительным вводом газа в канал подачи расплава

1 – канал подачи расплава; ***2*** – канал подачи газа; ***3*** – дополнительные отверстия для подачи газа

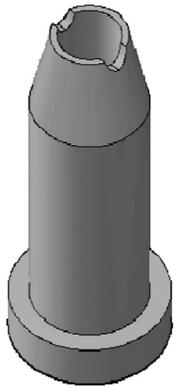

Рис. 4. Защитная втулка форсунки Φ_6

Влияние конструктивных параметров форсунок на дисперсные характеристики пульверизата

Форсунка	Медианный диаметр		Выход высокодисперсного пульверизата	
	d_m, мкм	Эффективность, %	z, мас.%	Эффективность, мас.%
Φ_0	24,2	–	18,1	–
Φ_1	19,3	20,2	18,6	0,5
Φ_3	23,3	3,7	18,5	0,4
Φ_5 (1)	–	–	20,09	1,99
Φ_5 (2)	16,5	31,8	26,2	8,1
Φ_6	16,6	31,4	26,6	8,5

Сравнительные данные результатов испытаний модифицированных форсунок по исследованию влияния их конструктивных параметров на дисперсные характеристики пульверизата приведены в таблице и на рис. 5.

Анализ полученных данных показал, что для форсунки Φ_1 достигнуто существенное снижение медианного диаметра частиц пульверизата на 20,2 % (от 24,2 до 19,3 мкм) при незначительном (на 0,5 %) повышении выхода высокодисперсной фракции порошка алюминия.

При использовании форсунки Φ_3 уменьшение величины d_m составило 3,7 % (от 24,2 до 23,3 мкм) при незначительном (на 0,4 %) росте содержания высокодисперсной фракции порошка. При испытаниях на пульверизационной установке форсунка Φ_3 отработала 4 ч, после чего произошло ее зашлаковывание. Аналогичная ситуация наблюдалась и для базовой форсунки Φ_0, что связано, по-видимому, с попаданием в канал подачи расплава посторонних примесей.

Применение ультразвукового аппарата обеспечивает повышение эффективности получения высокодисперсного порошка алюминия при закреплении колебательной системы аппарата непосредственно на корпусе форсунки Φ_5 (2). При этом воздействие механических колебаний ультразвуковой частоты приводит к существенному снижению медианного диаметра частиц пульверизата на 31,8 % (от 24,2 до 16,5 мкм) и увеличению выхода высокодисперсной фракции на 8,1 %.

Форсунка Φ_6 способствует значительному уменьшению диаметра d_m на 31,4 % (от 24,2 до 16,6 мкм) и росту z на 8,5 %.

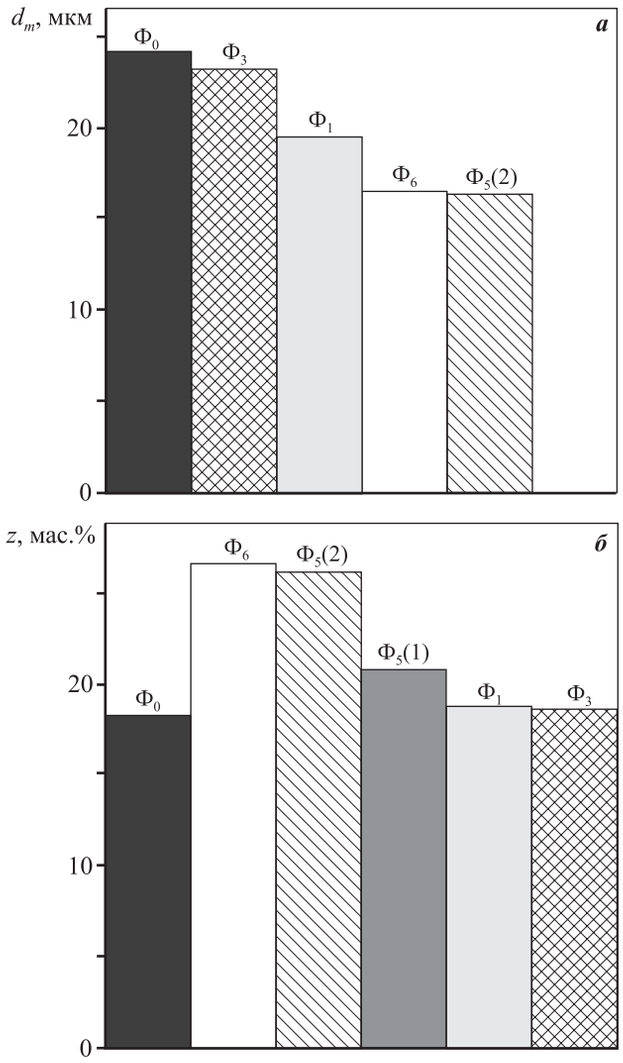

Рис. 5. Влияние конструктивных параметров на дисперсные характеристики пульверизата – медианный диаметр (***а***) и выход высокодисперсной (с диаметром частиц <10 мкм) фракции порошка алюминия (***б***)

Средняя производительность установки при испытаниях рассмотренных модификаций эжекционной форсунки соответствовала номинальному значению (см. выше).

Выводы

Результаты исследования влияния конструкции эжекционной форсунки на характеристики высокодисперсного порошка алюминия позволяют сделать следующие выводы.

1. Проведены измерения дисперсных характеристик пульверизата при распыливании расплава алюминия эжекционной форсункой в условиях промышленного производства высокодисперсного металлического порошка на предприятии ООО «СУАЛ-ПМ» при варьировании конструктивных параметров форсуночного узла.

2. Исследованы различные модификации эжекционной форсунки — с закрученным вводом распыливающего газа; с установкой рассекателя струи за форсункой; с профилем ниппеля, имеющим угловые точки в минимальном сечении; с дополнительным вводом газа в канал подачи расплава; при наложении ультразвуковых колебаний на элементы форсуночного узла; форсунка с вырезами в конусной части защитной втулки. Указанные модификации не нарушали регламент существующей технологии и не требовали принципиальных изменений технологического оборудования предприятия.

3. При использовании для распыливания расплава модифицированных конструкций форсунки получено уменьшение значения медианного диаметра частиц пульверизата на 3,7—31,8 % и повышение содержания высокодисперсной фракции в пульверизате на 0,4—8,5 %.

4. Показано, что установка конструкционных элементов (в частности, рассекателя) в области факела распыла и дополнительный ввод газа в канал подачи расплава приводят к снижению разрежения в зоне распыливания и, как следствие, к прекращению подачи расплава металла в форсунку.

5. Установлено, что наиболее эффективным способом модификации узла распыла являются профилирование конусной части защитной втулки [17] и наложение ультразвуковых колебаний на корпус форсунки (достигаются снижение d_m на ~31,6 % и увеличение выхода высокодисперсной фракции на ~8,5 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 2014/223 (код проекта 1567).

Литература

1. *Силаев А.Д., Фишман Б.Д.* Диспергирование жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1983.
2. *Сизов А.М.* Диспергирование расплавов сверхзвуковыми газовыми струями. М.: Металлургия, 1991.
3. *Teipel U.* Energetic materials. particle processing and characterization. Weinheim: Viley-VCH Verlag, 2005.
4. *Schwartz M.* New materials, processes and methods technology. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor and Francis, 2005.
5. *Gash A.E., Simpson R.L., Satcher J.H.* // Defense Appl. of Nanomat. / ACS Symp. Ser. 2005. Vol. 891. P. 198.
6. *Rao C.N.R., Мьller A., Cheetham A.K.* Nanomaterials chemistry: Recent developments and new directions. Weinheim: Viley-VCH Verlag, 2007.
7. *Cheng Zhi-Peng, Yang Yi., Li Feng-Sheng, Pan Zhen-Hua* // Trans. Nonfer. Metals Soc. China. 2008. Vol. 18. P. 378.
8. *Xiao Y., Qi L., Zeng X.* et al. // J. Mech. Eng. 2011. Vol. 47, № 15. P. 156.
9. *Андрюшкин А.Ю.* // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. № 2. С. 17.
10. *Архипов В.А., Евсевлеев М.Я., Жарова И.К.* и др. // Там же. 2014. № 4. С. 8.
11. *Архипов В.А., Бондарчук С.С., Евсевлеев М.Я.* и др. // Инж.-физ. журн. 2013. Т. 86, № 6. С. 1229.
12. *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1971.
13. Pat. 4178335 A (US). Method of production solid particles of metal / R.A. Metcatte, R.G. Bourdeau. 1979.
14. Pat. 4374074 A (US). Process for producing fibers with a specially fixed size of melts / Setsuo Veda, Tafashi Yasuda, Tokuyoshi Yamada, Shigeki Kobayashi.1983.
15. Pat. 5302182 A (US). Method of preparing particles with a controlled narrow distribution / B.V. Farmakovsky, I.V. Gorynin, K.V. Kalogina et al. 1994.
16. Pat. 5917113A (US). Process for producing spherical metal particles / Gozo Suzuki. 1999.
17. Заявка № 2013132256 на патент РФ. Эжекционная форсунка для распыления расплавов / С.В. Змановский, А.С. Патрушев, М.Я. Евсевлеев и др. Приоритет от 11.07.2013.

УДК 621.771.23 : 621.771.8
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-8-11

Механическое плакирование дисперсных систем Fe–Al и Fe–Cu при динамических нагрузках

© 2015 г. **Ю.В. Концевой, А.В. Долматов, Э.А. Пастухов, Т.Ф. Григорьева**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

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

Статья поступила в редакцию 20.05.14 г., доработана 05.08.14 г., подписана в печать 11.08.14 г.

Концевой Ю.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-44. E-mail: kuv.45@mail.ru.

Долматов А.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (343) 232-91-35. E-mail: dolmatov.imet@gmail.com; d.aleksey@gmail.com.

Пастухов Э.А. – чл.-кор. РАН, докт. хим. наук, проф., зав. этой лабораторией. Тел.: (343) 232-90-21.

Григорьева Т.Ф. – докт. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН (630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18). Тел.: (383) 233-24-10 (доб. *431). E-mail: grig@solid.nsc.ru.

Представлены результаты разработки устройства для механического плакирования порошков их соударением при колебательном движении. Экспериментальное плакирование произведено в системах Fe–Al и Fe–Cu. Показано значительное влияние механических свойств плакируемых металлов на качество и интенсивность плакирования, а также влияние глубины проникновения пластической деформации на параметры промежуточного слоя.

Ключевые слова: металлические порошки, плакирование, промежуточные слои, температура и степень деформации, глубина проникновения пластической деформации.

The results of the development of the facility for mechanical plating by their collision during the oscillatory motion. Experimental plating is performed in Fe–Al and Fe–Cu systems. Considerable influence of mechanical properties of plated metals on plating quality and intensity as well as the influence of the penetration depth of the plastic deformation on parameters of the intermediate layer are shown.

Keywords: metal powders, plating, intermediate layers, deformation temperature and degree, penetration depth of the plastic deformation.

Введение

Одной из технологических операций, обеспечивающей специальные свойства металлических порошков, является плакирование порошков [1]. Наиболее распространенный метод плакирования — напыление плакирующего материала на дисперсоиды [2—4]. Тем не менее заметное значение имеет механическое плакирование порошков. Наиболее распространенный способ механического плакирования — обработка в мельницах [5—7]. Однако при таком способе плакирования обрабатываемые дисперсоиды зачастую изменяют свою морфологию. В ИМЕТ УрО РАН разработаны способ и устройство механического плакирования порошков (УМПП), устраняющие указанный недостаток [8]. В этом способе используется сила соударения плакируемых и плакирующих дисперсоидов при их совместном колебательном движении в плакираторе.

Методика исследований

Внешний вид установки показан на рис. 1. Она представляет собой вибратор с кривошипно-шатунным приводом, создающий условия плавного регулирования частоты и амплитуды колебаний. На вибраторе установлен цилиндрический, герметично закрывающийся контейнер из нержавеющей стали с трубопроводами, предназначенными для создания заданной атмосферы испытаний. Для обеспечения высокоскоростного нагрева при термической обработке порошков после соударений используется индукционная установка трансформаторного типа ВЧИН-15.

В экспериментах по изучению служебных возможностей данного способа и влияния технологических характеристик процесса на качество плакирования применяли стальную дробь диаметром 1 мм и алюминиевый порошок с частицами сферической формы размером 0,01—0,16 мм, а также

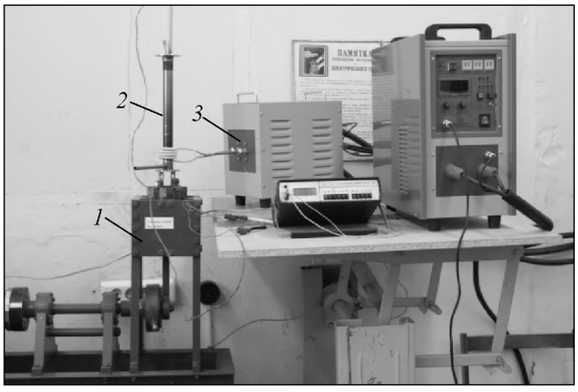

Рис. 1. Внешний вид установки для механического плакирования порошков

1 – виброустановка, ***2*** – контейнер с порошками (плакиратор), ***3*** – индукционный нагреватель ВЧИН-15

железный порошок с фракциями 0,03—0,05 мм и медный порошок с частицами 0,001—0,01 мм. Дисперсные массивы обрабатывали на УМПП при соотношении объемов стальной дроби и алюминиевого порошка 1 : 2, железного и медного порошков — при соотношении масс 1 : 2. Обработку порошков вели при частотах колебания контейнера 15, 30 и 50 Гц с амплитудой от 3 до 8 мм в течение 3, 5 и 15 мин. Нагрев порошковой массы осуществляли с помощью муфельной печи СУОЛ (скорость нагрева 2 и 20 град/с) и индукционного нагревателя ВЧИН-15 (скорость нагрева 50, 100 и 200 град/с).

При проведении экспериментов использовались следующие методики и инструменты.

Частоту колебаний контейнера находили через скорость вращения привода кривошипно-шатунного механизма, определяемую с помощью бесконтактного тахометра СЕМ-АТ-8.

Температуру нагрева при скоростях нагрева до 20 град/с измеряли посредством термопары, изготовленной из проволоки сечением 0,2 мм, а при скоростях нагрева 50, 100 и 200 град/с — определяли по ранее разработанной методике [9] через изменение сопротивления стенок контейнера-плакиратора во время нагрева материала.

Исследования поверхности дробинок проводили на стереомикроскопе MEIJI EMZ-13TR, а анализ микроструктуры шлифов — на оптическом микроскопе «Olympus GX-51», оснащенном системой анализа изображений.

Скорость движения соударяющихся дисперсоидов определяли теоретически по методике, представленной в работе [10].

Время контакта (τ) соударяющихся сферических тел, их максимальное сближение (a_{max}) при соударении и величины их деформации (p_{max}) (пластической и упругой) рассчитывали следующим образом [11]:

$$\tau = 4{,}53\left[\frac{(\delta_1+\delta_2)m_1m_2}{m_1+m_2}\right]^{2/5}\left(\frac{R_1+R_2}{v_0R_1R_2}\right)^{1/5}, \quad (1)$$

$$a_{max} = \left[\frac{15\pi v_0^2(\delta_1+\delta_2)m_1m_2}{16(m_1+m_2)}\right]^{2/5}\left(\frac{R_1+R_2}{R_1R_2}\right)^{1/5}, \quad (2)$$

$$\rho_{max} = 0{,}2515\left[\frac{v_0^2}{(\delta_1+\delta_2)^4}\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\left(\frac{R_1+R_2}{R_1R_2}\right)^3\right]^{1/5}, \quad (3)$$

где $\delta \equiv (1-\mu^2)/(E\pi)$; E — модуль Юнга; μ — коэффициент Пуассона; m_1, m_2 — массы соударяющихся дисперсоидов; R_1, R_2 — их радиусы; v_0 — скорость сближения дисперсоидов перед соударением.

Имея эти данные, расчетным путем определяли глубину и степень пластической деформации на каждой из сфер с учетом роста предела текучести материала при данной скорости деформации.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *а* представлена фотография стальной дробинки, покрытой алюминием при обработке в УМПП с частотой колебаний 30 Гц и амплитудой 7 мм в течение 5 мин. Видно, что покрытие полное и равномерно распределенное по поверхности дробинки — это подтверждает и фотография металлографического шлифа (рис. 2, *б*).

Несколько иной результат получен при такой же обработке стальной дроби и медного порошка даже при большей продолжительности обработки.

На рис. 3 видно, что покрытие меди на дроби представляет собой множество точек плакирования, но полного покрытия поверхности не успевает произойти даже за 15 мин, т.е. покрытие равномерное, но не полное. Кроме того, морфология точек покрытия показывает, что при таких режимах колебания и комнатной температуре порошок меди слабо деформируется и представляет собой полусферы. На основании этого в результате экспериментов была высказана гипотеза, что качество плакирования и режимы во

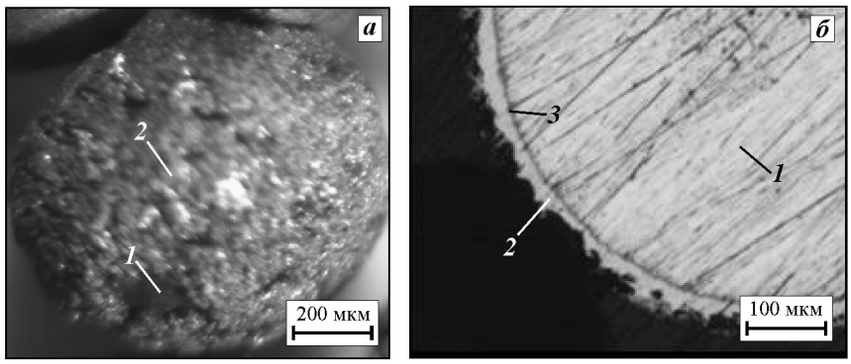

Рис. 2. Внешний вид (***а***) и микроструктура шлифа (***б***) плакированной дробинки диаметром 1 мм после 5-минутной обработки в УМПП совместно с алюминиевым порошком

1 – стальная дробинка, ***2*** – алюминиевое покрытие, ***3*** – интерметаллический слой Fe_2Al_5

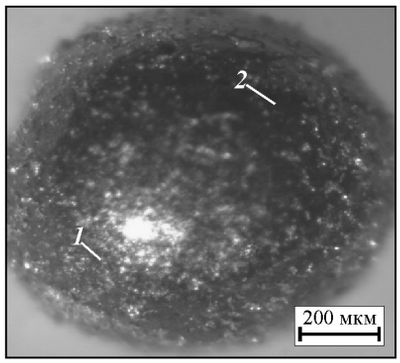

Рис. 3. Покрытие стальной дробинки после 15-минутной обработки в УМПП совместно с медным порошком

1 – Cu-покрытие, ***2*** – поверхность дроби

многом зависят от механических характеристик обрабатываемых материалов. Для проверки этой гипотезы было решено за счет повышения температуры порошков при обработке довести прочностные показатели меди до их значения у алюминия. С этой целью железный и медный порошки нагревали с помощью ВЧИН-15 до t = = 720÷750 °С. Во избежание окисления порошков нагрев проводили в атмосфере водорода. Нагретые порошки обрабатывали с ранее указанными характеристиками колебаний в течение 5 мин. В итоге были получены дисперсоиды железного порошка, полностью покрытые медью (рис. 4). Данный результат, на наш взгляд, подтверждает гипотезу о значительном влиянии механических характеристик плакируемых материалов на качество плакирования.

В ходе экспериментов было изучено также влияние скорости нагрева и условий деформации на структуру переходного слоя. Известно, что высокая скорость нагрева обеспечивает быстрое диффузионное взаимопроникновение контактирующих материалов. Так, в работе [9] при плакировании стального листа порошковым алюминием способом совместной их прокатки толщина слоя, содержащего интерметаллические соединения, составила 23—47 мкм при длительности нагрева 3 с (скорость нагрева 250 град/с) без термической выдержки. В нашем случае, при плакировании дисперсоидов за счет соударения частиц в процессе колебаний в одинаковых термических и химических условиях, проникновение в алюминиевый слой образовавшихся интерметаллических соединений произошло на глубину 2—3 мкм. Причина такого различия, на наш взгляд, состоит в том, что при прокатке проникновение пластической деформации идет на всю толщину обрабатываемого материала. При плакировании в УМПП, как показали расчеты по вышеприведенным формулам, проникновение пластических деформаций происходит лишь на глубину 1—2 мкм. Это согласуется с выводами [12] о существенном влиянии пластической деформации материала на «эффективный» коэффициент диффузии. Было установлено [12], что пластическая деформация, наряду со скоростью нагрева, оказывает доминирующее влияние на интенсивность диффузионных процессов. Аналогичным образом влияют глубина деформации и скорость нагрева на твердофазное взаимодействие железа и меди при диффузионном образовании твердого раствора.

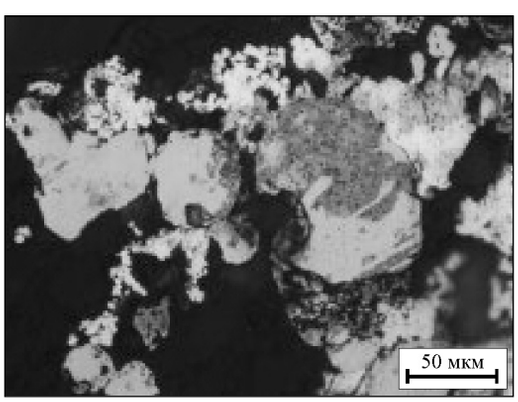

Рис. 4. Железный порошок с медным покрытием (время обработки в УМПП 5 мин)

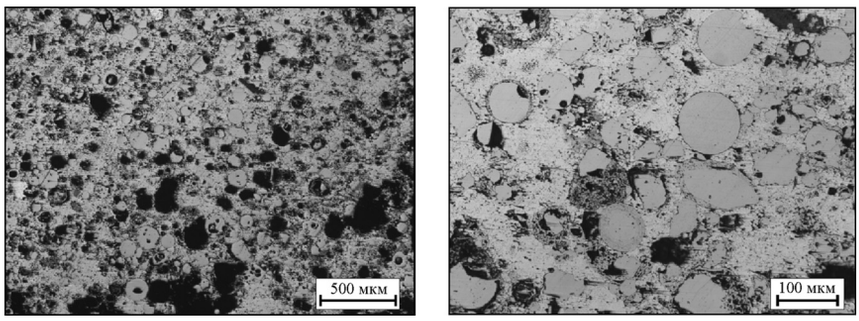

Рис. 5. Спек железомедной порошковой смеси

Эти сведения представляют большой интерес, поскольку свидетельствуют о том, что высокие скорости нагрева создают условия интенсификации диффузии, способствующие получению твердофазных композиционных сплавов при минимальной выдержке их при повышенных температурах, а глубина проникновения пластической деформации позволяет ограничивать толщину прослойки из твердофазного соединения контактирующих материалов.

При испытаниях работоспособности УМПП были выявлены некоторые недостатки в выборе материала корпуса порошкового контейнера-плакиратора. Поскольку стенки контейнера были выполнены из нержавеющей стали, а быстрый нагрев осуществлялся с помощью индукционного нагревателя, то, естественно, стенки нагревались в первую очередь и имели бóльшую, чем у порошка, температуру (950—980 °С). Это привело к образованию спеченных порошковых конгломератов на стенках контейнера. Стало очевидно, что стенки плакиратора необходимо изготавливать из керамики. Тем не менее полученные спеки показали, что при таком способе плакирования помимо основной операции плакирования порошковая смесь прекрасно перемешивается, создавая однородную шихту для производства композитов. Микроструктура шлифа такого спека представлена на рис. 5.

Заключение

Таким образом, разработан эффективный способ механического плакирования металлических порошков. Исследовано влияние технологических факторов процесса и механических характеристик плакируемых материалов на процесс плакирования. Установлено, что глубина проникновения деформации может быть использована как регулятор толщины интерметаллического соединения. Определены рекомендации при выборе материала для изготовления корпуса плакиратора. Показано, что обработка в плакираторе также обеспечивает качественное перемешивание порошков, создавая однородную порошковую смесь.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Урал-М» (г. Екатеринбург) при поддержке интеграционного проекта № 12-С-3-1005 ИМЕТ УрО РАН и ИХТТМ СО РАН «Изучение механизма формирования новых композиционных материалов методами радиационно-термического воздействия и экстремального механического нагружения».

Литература

1. *Мейлах А.Г.* // Сталь. 2014. № 2. С. 71.
2. *Шаронов Э.А., Ванновский В.В., Алексеев С.В.* // Тр. 6-й междунар. конф. «Пленки и покрытия — 2001» (Санкт-Петербург, 3—5 апр. 2001 г.). СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. С. 146.
3. *Руденская Н.А.* // Защита металлов. 2004. Т. 40, № 2. С. 173.
4. *Селиверстов И.А.* // Машиностроение: Вестн. нац. техн. ун-та «Киев. политехн. ин-т». 2009. № 57. С. 50.
5. *Zhang Qiaoxin, Shi Xiaoliang, Yang Hua, Duan Xing-long* // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. 2008. Vol. 23, № 3. P. 399.
6. *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008.
7. *Zuhailawati H., Yong T.L.* // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 505, № 1—2. P. 27.
8. *Концевой Ю.В., Игнатьева Е.В.* // Рациональное природопользование и передовые технологии материалов: Ежегод. произв.-практ. изд. ЦКП Урал-М. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2013. С. 75—78.
9. *Ватолин Н.А., Концевой Ю.В., Цхай Е.В.* // Сталь. 1996. № 12. С. 44.
10. *Концевой Ю.В., Пастухов Э.А., Игнатьев И.Э.* и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. № 2. С. 6.
11. *Гольдсмит В.* Удар. Теория и физические свойства соударяемых тел. М.: Стройиздат, 1965.
12. *Ватолин Н.А., Концевой Ю.В., Цхай Е.В.* // Металлы. 1997. № 1. С. 95.

УДК 621.763 : 669.295
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-12-18

Структура и свойства дисперсионно-твердеющего материала Ti–Nb–C со связкой

© 2015 г. **О.С. Манакова, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Научно-учебный центр (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.05.14 г., доработана 22.08.14 г., подписана в печать 29.08.14 г.

Манакова О.С. – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: manakova_ol@mail.ru.

Курбаткина В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: vvkurb@mail.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Проведено исследование влияния металлической связки на основе никеля на структуру и свойства керамического материала (Ti, Nb)C. Образцы изготавливали по технологии силового СВС-компактирования, после чего проводили термообработку в вакуумной печи при температуре 850 °С в течение 1 ч. Состав и структуру полученных образцов изучали методами РФА, СЭМ, ЕДС. В результате отжига происходит распад пересыщенных твердых растворов на основе карбида (Ti, Nb)C с образованием в связке наноразмерных фаз $NbCo_2$, Ni_3NbAl и Ni_2NbAl. При малом содержании связки (5 %) дисперсной фазой является твердый раствор β-(Ti, Nb), при 20 % – (Cr, Al). Определены свойства полученных материалов: плотность, пористость, твердость, прочность и жаростойкость. Связка уменьшает пористость материала с 9 до 2 %, что повышает механические свойства и жаростойкость. Дисперсионно-твердеющий материал системы Ti–Nb–C с 20 и 30 % связки рекомендован для применения в качестве конструкционной и функциональной керамики.

Ключевые слова: дисперсионно-твердеющие керамические материалы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), фазовый состав, структура, прочность, жаростойкость.

The influence of a metallic nickel-based binder on the structure and properties of the (Ti, Nb)C ceramic material is investigated. The samples are fabricated by technology of SHS forced compaction with the subsequent thermal treatment in a vacuum furnace at 850 °C for 1 h. The composition and structure of fabricated samples are investigated by XPA, SEM, and EDS. Supersaturated solid solutions based on carbide (Ti, Nb)C decompose after annealing with the formation of nanodimensional phases $NbCo_2$, Ni_3NbAl, and Ni_2NbAl in a binder. The β-(Ti, Nb) solid solution is a dispersed phase at a low binder content (5 %), and the (Cr, Al) solid solution—at 20 %. Properties of fabricated materials such as density, porosity, hardness, strength, and heat resistance are determined. A binder decreases the material porosity from 9 to 2 %, which increases the mechanical properties and heat resistance. The dispersion-hardened material of the Ti–Nb–C system with binder contents of 20 and 30 % is recommended for the application as a constructive and functional ceramics.

Keywords: dispersion-hardening ceramic materials, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), phase composition, structure, strength, heat resistance.

Введение

Композиционные керамические материалы и покрытия из них перспективны для использования в авиа- и машиностроении, металлургии и других отраслях промышленности благодаря высоким показателям жаростойкости, твердости, износостойкости, сравнительно низкой стоимости. Особый интерес в качестве электродных материалов представляют дисперсионно-твердеющие керамические материалы с эффектом одновременного дисперсного упрочнения карбидных зерен и металлической связки за счет выделения нанодисперсных избыточных фаз в пересыщенных твердых растворах. Жаростойкая упрочненная связка позволяет не только повысить эрозионную способность электродов, тем самым улучшив массоперенос при легировании, но и получить жаро- и износостойкие покрытия с высокими прочностными характеристиками за счет активного взаимодействия с подложкой.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных исследований состава, структуры и свойств СВС-материалов на основе TiC, легированных переходными металлами IV—VI групп (Zr, Nb, Ta, Mo) [1—9].

В работе [7] показано, что материалы системы Ti—Nb—C состоят из карбидной фазы (Ti, Nb)C и твердого раствора β-(Ti, Nb). После отжига наблюдаются нанодисперсные выделения β-(Ti, Nb) как в карбидном зерне, так и в твердом растворе, что свидетельствует об образовании пересыщенных твердых растворов в процессе СВС и возможности реализации дисперсионного твердения в данной системе. Разработанные ранее материалы, обладая твердостью на уровне 12—14 ГПа [7], имели недостаточные жаростойкость и прочность, что связано с высокой (~9 %) остаточной пористостью материалов.

Показано [8], что введение 20—30 % металлической связки в состав материалов Ti—Zr—C позволило почти в 8 раз снизить пористость образцов и тем самым повысить твердость в 2 раза, предел прочности на 100 МПа и жаростойкость в 1,2 раза. Таким образом, добавление металлической связки в керамические материалы на основе Ti—Nb—C должно улучшить их эксплуатационные характеристики. В качестве связки был выбран хорошо зарекомендовавший себя сплав на основе никеля, используемый при получении композиционного керамического материала СТИМ-5 [10]. Данная связка характеризуется хорошим смачиванием карбидов титана и ниобия, высокой жаропрочностью и износостойкостью благодаря образованию дисперсных выделений упрочняющей (γ′) фазы [6, 11, 12].

Целью данной работы являлось исследование влияния металлической связки на структуру и свойства СВС-керамического материала на основе двойного титанониобиевого карбида (Ti, Nb)C.

Методика исследований

Для приготовления образцов брали порошки титана марки ПТС (<60 мкм), ниобия — НбП (<40 мкм), никеля — ПНК (<71 мкм), кобальта — ПК-1 (<71 мкм), алюминия — АСД-1 (<20 мкм), хрома — ПХ-1С (<63 мкм) и сажи — П804Т (с удельной поверхностью 15 м^2/г).

Состав экзотермической шихты рассчитывали следующим образом:

$$(100 - Y)\%\cdot X + Y\%\cdot \text{Me}, \qquad (1)$$

где X — состав реакционной смеси в системе Ti—Nb—C (58,1 % Ti + 32,6 % Nb + 9,3 % C); Y — количество Me-связки в шихте.

Состав металлической связки, %: 64,0Ni + + 24,6Co + 6,4Al + 5,0Cr.

Исследуемые составы шихтовых смесей приведены в табл. 1.

Смеси готовили в планетарной мельнице марки МПП-1. Брикетирование проводили в цилиндрических пресс-формах диаметром 78 мм до относительной плотности 55—60 %, после чего осуществляли СВС- компактирование в песчаных реакционных пресс-формах [10] с последующим охлаждением в песке. Адиабатическую температуру горения ($t_{ад}$) рассчитывали по программе TERMO [10]. Экспериментальные значения температуры горения ($t_г$) получали микротермопарным методом с помощью вольфрамориниевой термопары (ГОСТ Р.8.585-2001). Скорость горения ($U_г$) определяли по данным видеосъемки. Отжиг синтезированных образцов проводили при температуре 850 °С в течение 1 ч в вакуумной печи.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) исходной шихты, продуктов горения, а также образцов после отжига и испытаний на жаростойкость выполняли на дифрактометре ДРОН-3.0 с CuK_α-излучением. Ошибка измерения параметров решеток составляла $5\cdot10^{-5}$ нм. Содержание различных фаз оценивали количественно методом измерения отношений интенсивностей аналитических линий [13].

Микроструктуру изучали методами оптической (НЕОФОТ-31) и сканирующей электронной (Hitachi S-3400N) микроскопии с системой микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) элементного состава — рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. В зависимости от содержания фазы (C) относительная ошибка (δ) при проведении количественного анализа составляла:

C, %	20—100	5—20	1—5	0,2—1,0
δ, %	2	4	10—20	50—100

Таблица 1. **Составы смесей**

№ состава	Формула состава
1	95 % X + 5 % Me
2	80 % X + 20 % Me
3	70 % X + 30 % Me

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 25281). За истинную плотность сложных карбидов брали результаты, полученные с помощью гелиевого пикнометра «AccuPyc II 1340». Твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999-75) измеряли на установке HVS-50. В испытаниях на трехточечный изгиб (ГОСТ 20019-74) использовалась универсальная испытательная сервогидравлическая машина марки LF-100 kN. Модуль упругости определяли графическим способом (ГОСТ 1497-84).

Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов при температуре 900 °С (ГОСТ 6130-71). Продолжительность эксперимента составляла 30 ч. Изменение массы образцов фиксировали с точностью 10^{-4} г.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты расчета адиабатической температуры горения смесей системы Ti—Nb—C с различным содержанием Ме-связки, а также экспериментальные значения температуры и скорости горения приведены в табл. 2. Как видно из представленных в ней данных, увеличение количества связки приводит к уменьшению температуры и скорости горения, что связано с потерей части энергии на ее прогрев и расплавление. Введение связки в количестве более 30 % нецелесообразно, так как происходит значительное снижение температуры горения, что затрудняет процесс СВС и переводит горение в нестационарный режим.

По данным металлографического анализа структура полученных сплавов Ti—Nb—C со связкой (рис. 1) представляет собой округлые зерна титанониобиевого карбида, окруженные прослойкой металлической связки. С повышением содержания связки в исходной смеси от 5 до 30 % размер карбидных зерен уменьшается от 13,0 мкм (состав *1*) до 1,0 мкм (состав *3*). Толщина прослойки связки снижается с 5,3 до 1,0 мкм.

Исследование состава и кристаллической структуры фаз образцов Ti—Nb—C со связкой при варьировании ее количества показало, что основной фазой является двойной титанониобиевый карбид (Ti, Nb)C. С возрастанием доли связки в образцах период решетки (Ti, Nb)C увеличивается с 0,4335 до 0,4348 нм (табл. 3), что обусловлено известным эффектом снижения дефектности нестехиометрического карбида титана за счет перехода атомов титана в связку [14, 15] и повышением концентрации Nb в карбидной фазе. Состав связки в продуктах синтеза также зависит от ее количества в исходной реакционной смеси.

Во всех образцах присутствует твердый раствор на основе TiNi с частичным замещением никеля кобальтом: Ti(Ni, Co) (см. табл. 3) [16]. Кроме того, в образце состава *1* с содержанием связки 5 % имеется твердый раствор β-(Ti, Nb), как и в материалах Ti—Nb—C без связки [7]. В продуктах синтеза состава *3*, помимо карбидной фазы и твердого раствора на основе TiNi, обнаружен твердый раствор на основе (Ni, Co, Al), что связано с большей долей этих элементов в смеси по отношению

Таблица 2. **Температура и скорость горения смесей Ti—Nb—C со связкой**

Содержание связки в смеси, %	$t_{ад}$, °С	$t_г$, °С	$U_г$, см/с
0	1994	–	–
5	1981	1902	0,56
20	1922	1766	0,51
30	1877	1727	0,48

Таблица 3. **Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti—Nb—C со связкой**

Фаза	Структ. тип	Состав *1*		Состав *2*		Состав *3*	
		Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм
(Ti,Nb)C	cF8/2	93	0,4335	87	0,4347	74	0,4348
Тв. р-р β-(Ti, Nb)	cI2/1	5	0,3281	–	–	–	–
Ti(Ni, Co)	cP2/1	2	0,3007	13	0,3005	19	0,2957
Тв. р-р (Ni, Co, Al)	cF4/1	–	–	–	–	7	0,3658

Таблица 4. **Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой после отжига**

Фаза	Структ. тип	Образец *1*		Образец *2*		Образец *3*	
		Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм
(Ti, Nb)C	cF8/2	93	0,4327	87	0,4344	74	0,4344
Тв. р-р β-(Ti, Nb)	cI2/1	5	0,3275	–	–	–	–
Ti(Ni, Co)	cP2/1	2	0,3003	10	0,3002	4	0,2991
ОЦК тв. р-р (Cr, Al)	cI2/1	–	–	3	0,2959	–	–
$NbCo_2$	hP12/1	–	–	–	–	5	$a = 0,4834$ $c = 0,7873$
Ni_3NbAl	hP13/1	–	–	–	–	8	$a = 0,5121$ $c = 0,8342$
Ni_2NbAl	cF16/3	–	–	–	–	9	0,5907

к титану. Концентрация титана недостаточна для полного взаимодействия с элементами связки (Ni, Co, Al) (см. табл. 3), что и приводит к образованию твердого раствора кобальта и алюминия в никеле.

Исследования отожженных образцов показали (табл. 4), что за исключением состава *1* продукты синтеза составов *2* и *3* претерпевают изменения и в связке формируются новые фазы.

Во всех образцах после отжига параметр решетки карбидной фазы уменьшается, что, по-видимому, связано с понижением в ней концентрации ниобия [14, 15], диффундирующего в связку с образованием интерметаллидных соединений (см. табл. 4).

После отжига продуктов синтеза параметр ре-

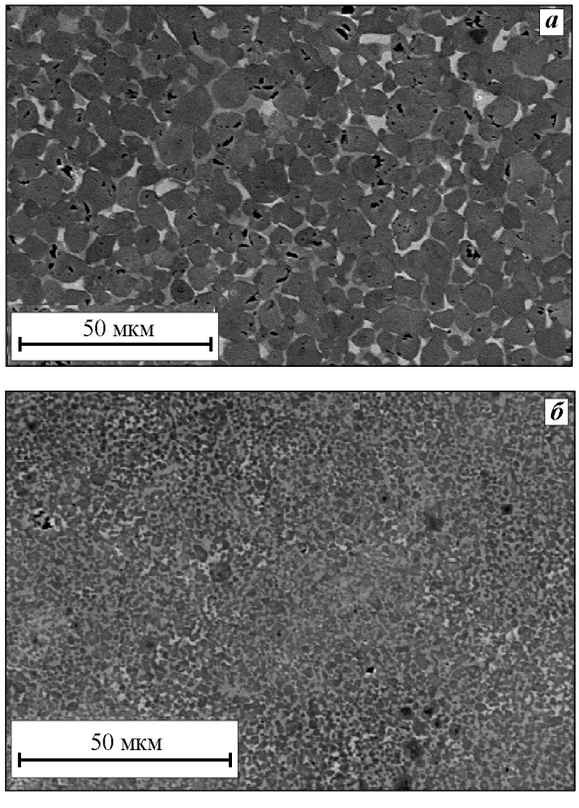

Рис. 1. Микроструктура компактных продуктов синтеза
а – состав ***1***; ***б*** – состав ***3***

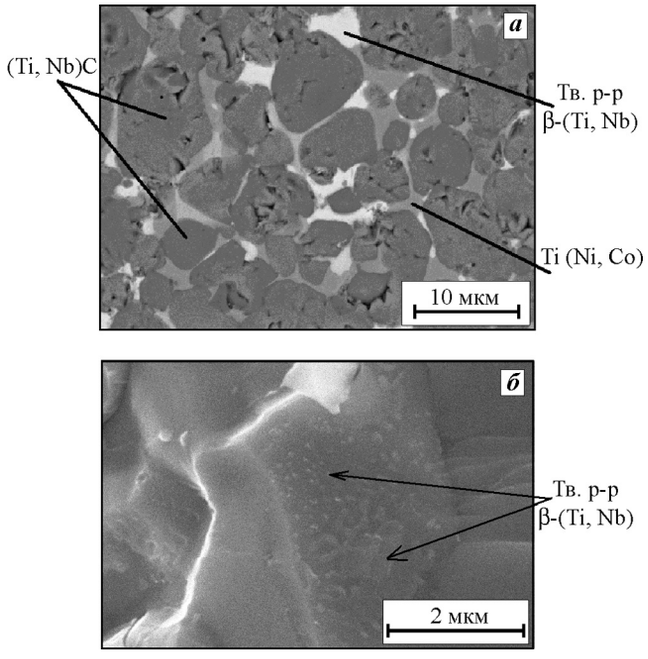

Рис. 2. Микроструктура продукта состава ***1*** после отжига
а – микроструктура шлифа
б – выделения β-(Ti, Nb) между карбидными зернами (излом)

шетки фазы Ti(Ni, Co) несколько уменьшается в случае составов *1* и *2*, а в составе *3* увеличивается с 0,2957 до 0,2991 нм.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено наличие нанодисперсных выделений фазы β-(Ti, Nb) в образце состава *1* (рис. 2).

В результате отжига в образце *2* отмечено образование ОЦК твердого раствора (Cr, Al) (сравни табл. 3 и 4). По данным РФА (см. табл. 4) и СЭМ с энергодисперсионным анализом (рис. 3), в связке продуктов синтеза состава *3* после отжига наблюдаются выделения наноразмерных (50—70 нм) избыточных фаз $NbCo_2$, Ni_3NbAl и Ni_2NbAl, приводящие к эффекту дисперсионного твердения.

Кроме того, для образца *3* характерной является внутризеренная неоднородность — кольцевая микроструктура карбидного зерна (см. рис. 3, *б*), когда присутствует большое количество карбидных зерен с темным центром (сердцевиной) и более светлыми краями. Подобная картина, в частности, наблюдается для систем Ti—C—Ni—Mo и Ti—W—C—Mo [6, 17—19]. По результатам энергодисперсионного анализа (см. рис. 3, *б*), концентрация титана в центральной темно-серой области больше (в 1,2 раза), чем в светлой, а ниобия — больше (в 1,3 раза) на периферии. Кольцевая структура карбидных зерен служит подтверждением того, что первоначально в волне горения формируется карбид титана [20]. Затем в зоне догорания происходит диффузия Nb в зерна TiC_x с образованием двойного карбида (Ti, Nb)C, кристаллизуется интерметаллидная связка. Избыточно растворенный в карбиде титана ниобий (при $t_г$) при отжиге диффундирует в связку с формированием наноразмерных интерметаллидных фаз. Градиент концентрации Nb и Ti в карбидном зерне усиливается.

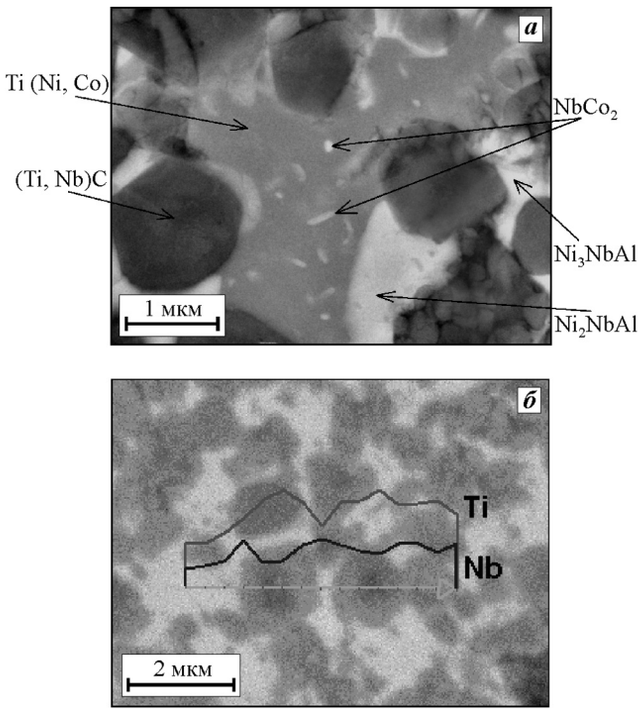

Рис. 3. Микроструктура продукта состава *3* после отжига

а – наноразмерные выделения в связке
б – распределение Nb и Ti в карбидном зерне

По технологии СВС-компактирования были получены образцы для измерения свойств: плотности ($\rho_{гидр}$), остаточной пористости (*П*), твердости (*HV*), предела прочности на изгиб ($\sigma^{изг}$) и модуля упругости (*E*). Результаты испытаний приведены в табл. 5. Видно, что с ростом доли связки плотность увеличивается. Пористость материалов с 20 и 30 % связки находится на уровне ~1 %. В случае состава *1* пористость на 1 % выше, так как 5 % связки недостаточно для заполнения всех пор карбидного каркаса. Оптимальное содержание связки, при котором обеспечиваются наилучшие значения прочности, составляет 20 %.

В работе также выполнены исследования жаростойкости продуктов синтеза в системе Ti—

Таблица 5. **Свойства компактных продуктов синтеза системы Ti—Nb—C со связкой**

Состав	Содержание связки в смеси, %	$\rho_{гидр}$, г/см^3	*П*, %	*HV*, ГПа	$\sigma^{изг}$, МПа	*E*, ГПа
1	5	5,4	2	16	506	563
2	20	5,6	1	19	814	607
3	30	5,9	1	19	645	572

Таблица 6. **Уравнения кинетики окисления сплавов Ti—Nb—C со связкой**

Состав	Термообработка	Уравнение	Ошибка аппроксимации, %	Скорость окисления, 10^{-5} г/(м^2·с)
1	–	$\Delta m/S = 5{,}29\tau^{0{,}705}$	1,2	19
	+	$\Delta m/S = 7{,}32\tau^{0{,}634}$	0,8	19
2	–	$\Delta m/S = 4{,}42\tau^{0{,}567}$	1,1	18
	+	$\Delta m/S = 2{,}89\tau^{0{,}676}$	1,6	20
3	–	$\Delta m/S = 2{,}28\tau^{0{,}579}$	0,7	16
	+	$\Delta m/S = 2{,}23\tau^{0{,}56}$	0,7	19

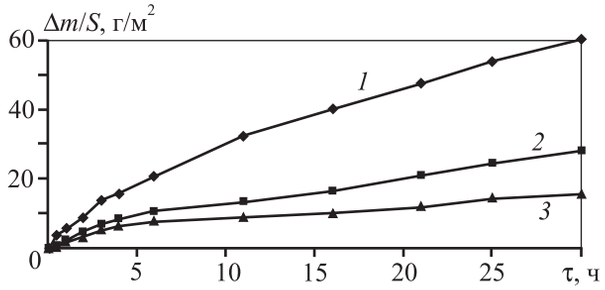

Рис. 4. Кинетика окисления компактных продуктов синтеза Ti–Nb–C со связкой при t = 900 °C
1–3 – номера составов

Nb—C со связкой. Лучший результат имеет сплав с 30 % связки: скорость окисления составляет 0,00016 г/(м^2·с). Это объясняется наибольшим содержанием жаростойких элементов, способных образовывать прочные оксидные пленки, препятствующие диффузии кислорода. Кинетические зависимости окисления образцов со связкой описываются параболическими уравнениями, что соответствует диффузионному механизму окисления (рис. 4 и табл. 6).

Сравнение с наиболее жаростойким материалом системы Ti—Zr—C с 20 % связки (привес за 2 ч окисления при 900 °C составил 45 г/м^2 [8]) показало, что продукты синтеза в системе Ti—Nb—C со связкой обладают повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению (привес за 2 ч окисления при 900 °C для образца с 30 % связки составил 3 г/м^2 (см. рис. 4)).

Таким образом, синтезируемые в системе Ti—Nb—C с 20 и 30 % связки дисперсионно-твердеющие материалы обладают удовлетворительными твердостью и жаростойкостью, а также малой пористостью, что позволяет рекомендовать их для применения в качестве конструкционной и функциональной керамики, например, в качестве электродов для нанесения защитных износостойких покрытий на ответственные детали и узлы, работающие при повышенных температурах.

Выводы

1. В процессе отжига происходит распад пересыщенных твердых растворов на основе карбида (Ti, Nb)C с образованием в связке наноразмерных фаз $NbCo_2$, Ni_3NbAl и Ni_2NbAl. При малом содержании связки (5 %) дисперсной фазой является твердый раствор на основе β-(Ti, Nb). Выделения твердого раствора на основе (Cr, Al) обнаружены в сплаве состава *2* с 20 % связки.

2. Продукты синтеза состоят из зерен карбида (Ti, Nb)C, окруженных прослойкой связки. С ростом содержания связки от 5 до 30 % размер зерен уменьшается с 13 до 1 мкм, а толщина прослойки — с 5,3 до 1,0 мкм.

3. Оптимальное количество связки, при котором достигается наилучшее сочетание твердости и прочности, составляет 20 %, а наименьшую скорость окисления 0,00016 г/(м^2·с) при 900 °C имеет сплав с 30 % связки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг. (проект № К2-2014-012) в части исследования кинетики окисления, а также в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К в сфере научной деятельности — исследования особенностей горения и твердорастворных превращений при структурообразовании продуктов синтеза.

Литература

1. *Nowotny H., Rogl P., Schuster J.C.* // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44, № 1. P. 126.
2. *Xiaobo Zhang, Ning Liu, Chunlan Rong, Jun Zhou* // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 3. P. 1187.
3. *Christiané Heiligers, Johannes H. Neethling* // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 453, № 1—2. P. 222.
4. *Xiaobo Zhang, Ning Liu* // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 561. P. 270.
5. *Won Tae Kwon, June Seuk Park, Shinhoo Kang* // J. Mater. Process. Technol. 2005. Vol. 166, № 1. P. 9.
6. *Левашов Е.А., Штанский Д.В., Вьюшков Б.В., Штанская Е.В.* // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 78, № 4. Р. 147.
7. *Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Подгорный Д.А.* // Цв. металлы. 2006. № 2. С. 60.
8. *Манакова О.С., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Кочетов Н.А.* // Пробл. чер. металлургии и материаловедения. 2012. № 3. С. 38.
9. *Young Kwan Kim, Jae-Hyeok Shim, Young Whan Cho* et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2004. Vol. 22, № 4—5. P. 193.
10. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В.* и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
11. *Moskowitz D., Terner L.L.* // Mater. Sci. Eng. A. 1988. Vol. 105/106. P. 265.
12. *Moskowitz D., Humenic M.* // Modern Developments in Powder Metallurgy. N.-Y.: Plenum Press, 1981. Vol. 14. P. 307—320.
13. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
14. *Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Додурова Т.А.* // Порошк. металлургия. 1986. № 2. С. 50.
15. *Pearson W.A.* Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 1964.
16. Интерметаллические соединения / Пер. с англ. Под ред. И.И. Корнилова. М.: Металлургия, 1970.
17. *Guopeng Zhang, Weihao Xiong, Qingqing Yang* et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. Vol. 43, № 4—5. P. 77.
18. *La Salvia J.C., Kim D.K., Meyers M.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 1996. Vol. 206, № 1. P. 71.
19. *Ettmayer P.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 1989. Vol. 19. P. 145.
20. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425.

УДК 621.762
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-19-26

Закономерности контактного взаимодействия карбида титана с Ni- и Ni–Mo-расплавами

© 2015 г. **В.А. Жиляев, Е.И. Патраков, В.В. Федоренко**

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

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.01.14 г., доработана 07.03.14 г., подписана в печать 13.03.14 г.

Жиляев В.А. – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

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

Федоренко В.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН.

Изучены закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования, реализующихся в условиях контактного взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni–(5÷25%)Mo-расплавами. Впервые установлено, что процесс растворения карбида TiC_x в расплавах на основе никеля является инконгруэнтным: при $x \geq 0,9$ в расплав преимущественно переходит углерод, при $x \leq 0,8$ – титан. Лимитирующей стадией процесса растворения является диффузия атомов металла в жидкой фазе. Выяснены закономерности образования карбида $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ (K-фазы) – основного продукта контактного взаимодействия в системе TiC/Ni–Mo. Установлено, что в условиях относительного избытка Ni–Mo-расплава K-фаза образуется преимущественно по механизму растворения–выделения, а в условиях его недостатка (в условиях пропитки карбидного массива) – по механизму растворения-осаждения. Состав автономных выделений K-фазы в зависимости от условий эксперимента (1450 °C, 0,5–25 ч) изменяется в пределах от $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ (a = 4,27 Å) до $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ (a = 4,29 Å). На стадии нестационарного растворения он определяется концентрацией молибдена в расплаве, на стадии стационарного растворения – отношением концентраций в нем титана и углерода.

Ключевые слова: карбид титана, Ni–Mo-расплав, взаимодействие, реакции, K-фаза, микроструктура.

Regularities of dissolution, phase formation, and structure formation, which are implemented in conditions of the contact interaction of titanium carbide of various compositions with Ni and Ni–(5÷25 %)Mo melts are investigated. It is established for the first time that the dissolution of carbide TiC_x in nickel-based melts is incongruent: carbon preferentially transfers into the melt at $x \geq 0,9$ and titanium at $x \leq 0,8$. The limiting stage of dissolution is atomic diffusion of metal in the liquid phase. Regularities of the formation of $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ carbide (C-phase)—the main contact interaction product in the TiC/Ni–Mo system—are revealed. It is established that the C-phase in conditions of the relative excess of the Ni–Mo melt is formed preferentially by the dissolution–isolation mechanism, while in its lack (in impregnation conditions of a carbide massif)—by the dissolution–precipitation mechanism. The composition of autonomous isolation of the C-phase depending on the experimental conditions (1450 °C, 0,5–25 h) varies in limits from $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ (a = 4,27 Å) to $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ (a = 4,29 Å). The composition at the unsteady dissolution stage is determined by the molybdenum concentration in the melt and at the steady dissolution stage—by the ratio of titanium and molybdenum concentrations in the melt.

Keywords: titanium carbide, Ni–Mo melt, interaction, reactions, C-phase, microstructure.

Твердорастворная природа [1, 2] кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) — карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV и V групп — предопределяет их повышенную химическую активность в контакте с расплавами на основе никеля [3, 4]. Следствием этого обстоятельства является тот факт, что оптимальное сочетание служебных свойств керметов на основе системы TiC—Ni, в отличие от твердых сплавов типа WC—Co, достигается лишь в некотором промежуточном (неравновесном) состоянии [5—12]. Поэтому актуальной задачей является изучение кинетики и механизма процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии карбида титана с Ni- и Ni—Mo-расплавами. К сожалению, специальных исследований, посвященных выяснению этих вопросов, до сих пор не проведено. Разработчики TiC-керметов ограничиваются, как правило, изучением взаимосвязи фазового состава, микроструктуры и свойств уже спеченного (частично или полностью) композита [13].

Состав и параметр решетки карбидов TiC_x

Фаза	Химический состав, мас.%					a, Å $\Delta a = \pm 0{,}001$ Å
	Me	$C_{общ}$	$C_{своб}$	O	N	
$TiC_{0,96}$	79,9	19,7	0,2	0,1	отс.	4,326
$TiC_{0,90}$	81,6	18,1	отс.	0,1	–	4,327
$TiC_{0,85}$	82,3	17,5	отс.	0,1	–	4,325
$TiC_{0,80}$	82,8	16,8	отс.	0,2	–	4,322
$TiC_{0,70}$	85,0	14,7	–	0,2	–	4,317
$TiC_{0,60}$	86,7	12,9	–	0,2	отс.	4,310
$TiC_{0,52}$	88,4	11,2	–	0,3	отс.	4,300

С целью восполнить этот пробел мы провели систематическое исследование кинетических особенностей и общих закономерностей контактного взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni—(5÷25 %)Mo-расплавами, результаты которого излагаются в настоящей статье.

Для проведения экспериментов были приготовлены две серии горячепрессованных образцов TiC_x с остаточной пористостью 0—2 и 10—12 % соответственно. Первые из них предназначались для изучения контактного взаимодействия с расплавами на основе никеля в условиях относительного избытка жидкой фазы (режим свободного растворения), а вторые — в условиях ее относительного недостатка (режим пропитки). Состав и значения параметра решетки использованных в работе образцов TiC_x приведены в таблице.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем.

Одинаковые по форме и размерам (∅10 мм, h = = 5 мм) таблетки карбида TiC_x и Ni(Mo)-сплава размещали попарно в соответствующих алундовых тиглях. Изотермические отжиги осуществляли в вакууме 10^{-1} Па при температуре 1450 °С в течение 0,1—25,0 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав контактирующих фаз и особенности микроструктуры композитов изучали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии на установке JCXA-733. По мере необходимости привлекали также методы химического и рентгенофазового анализа (дифрактометры типа ДРОН).

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

--⇒ — растворение карбида титана в расплаве;
→ — кристаллизация расплава при охлаждении системы;
↔ — взаимная диффузия в структуре типа ядро—оболочка;
Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;
₪ — эвтектика.

Система TiC/Ni

Согласно результатам РСМА начальные стадии растворения (t = 1450 °С, τ = 0,5 ч) плотных (пористость <2 %) образцов TiC_x в расплаве никеля могут быть описаны следующими реакционными схемами:

$$TiC_{0,96} + Ni \dashrightarrow TiC_{0,96-x}\ (x = 0{,}03 \div 0{,}05) + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 4{,}5\ \%) + ₪\ Ni/TiC + C; \quad (1)$$

$$TiC_{0,85} + Ni \dashrightarrow TiC_{\sim 0,85} + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 3{,}5\ \%) + ₪\ Ni/TiC; \quad (2)$$

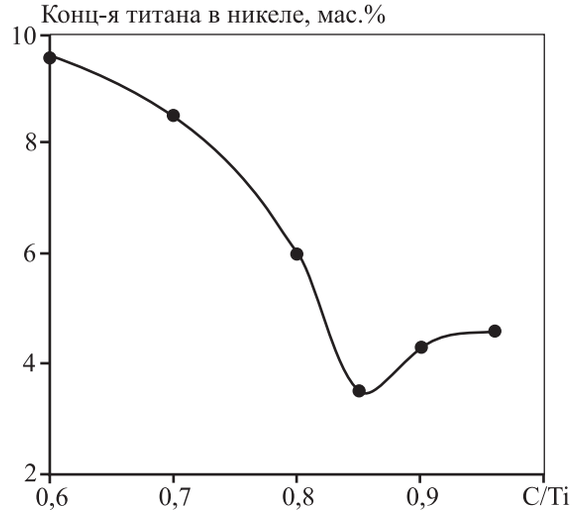

Рис. 1. Влияние состава карбида титана TiC_x на относительную скорость его растворения в никеле t = 1450 °С, τ = 0,5 ч

$$TiC_{0,60} + Ni \dashrightarrow TiC_{0,60+x}\ (x = 0,08\div0,12) + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 9,5\ \%) + \text{₪}\ Ni/Ni_3Ti. \quad (3)$$

Из приведенных данных видно, что если состав карбида близок к стехиометрии, то в расплав преимущественно переходит углерод, а если далек, — то титан. Карбид $TiC_{0,85}$ растворяется в никеле конгруэнтно, т.е. без заметного изменения состава. Относительная скорость его растворения, оцениваемая по количеству титана, перешедшего в расплав, является минимальной (рис. 1).

Со временем (τ = 1 ч) процесс взаимодействия в рассматриваемой системе развивается глубже:

$$TiC_{0,96} + Ni \dashrightarrow TiC_{0,96-x}\ (x = 0,05\div0,08) + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow TiC_{\sim0,7}\ (Ni \sim 1,5\ \%) + \text{₪}\ Ni/TiC + C; \quad (4)$$

$$TiC_{0,85} + Ni \dashrightarrow TiC_{0,85\pm0,02} + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 5,0\ \%) + \text{₪}\ Ni/TiC; \quad (5)$$

$$TiC_{0,60} + Ni \dashrightarrow TiC_{0,60+x}\ (x = 0,10\div0,15) + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 11,5\%) + \text{₪}\ Ni/Ni_3Ti. \quad (6)$$

Важно отметить, что первично кристаллизующийся из расплава карбид титана (реакция (4)) близок по составу к нижней границе области гомогенности (C ~ 15 %, a = 4,316 Å) и содержит до 1,5 % Ni. В металлической зоне образца присутствуют выделения свободного углерода (до 0,5 %).

Инконгруэнтный (в общем случае) характер растворения карбида титана в никеле и неквазибинарность системы TiC_x—Ni ($x \rightarrow 1$) хорошо согласуются с твердорастворной природой тугоплавких фаз внедрения [1].

Система TiC/Ni—Mo

Введение второго карбидообразующего элемента (молибдена) в рассматриваемую систему качественно изменяет механизм процессов фазо- и структурообразования.

Начальный этап взаимодействия компонентов в системе TiC/Ni—25%Mo (t = 1450 °C, τ = 0,1÷÷0,3 ч), как и в системе TiC/Ni, характеризуется преимущественным растворением углерода карбидной фазы в расплаве. Поэтому при охлаждении композиции из расплава кристаллизуются только первичные и эвтектические выделения фазы на основе гексагонального карбида Mo_2C:

$$TiC_{0,96} + Ni\ (Mo) \overset{0,1\ ч}{\dashrightarrow} TiC_{0,96-x} + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 0,5\ \%) + \text{₪}\ Ni/Mo_2C; \quad (7)$$

$$TiC_{0,96} + Ni\ (Mo) \overset{0,3\ ч}{\dashrightarrow} TiC_{0,96-x} + Ni\ (\ell),$$
$$Ni\ (\ell) \rightarrow Mo_2C\ (Ti \sim 2,5\ \%) + \text{₪}\ Ni/Mo_2C. \quad (8)$$

При более продолжительном взаимодействии (τ = 0,5 ч), когда в расплаве достигается предельное произведение активностей титана, углерода и молибдена, определяемое соотношением [14]

$$\Delta G_{Ti_{1-n}Mo_nC_x} = RT\ln(a_{Ti}^{1-n} a_{Mo}^{n} a_{C}^{x}),$$

в нем начинают формироваться кристаллы кубической (типа NaCl) фазы состава $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ (K-фаза). Вдали от границы раздела они образуются автономно по механизму растворения-выделения (рис. 2):

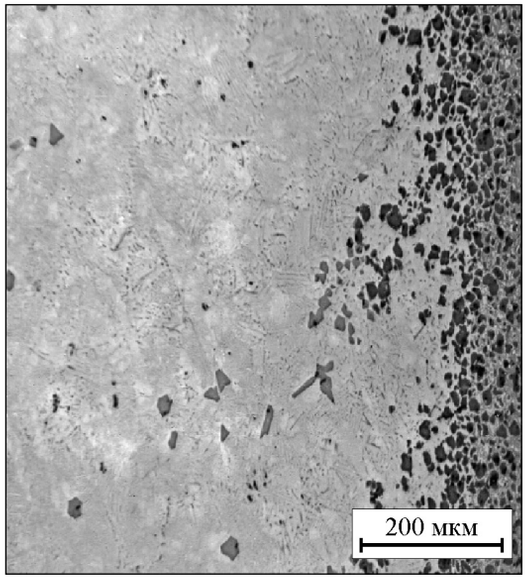

Рис. 2. Автономные выделения K-фазы в расплаве Система TiC/Ni–25%Mo, t = 1450 °C, τ = 1 ч

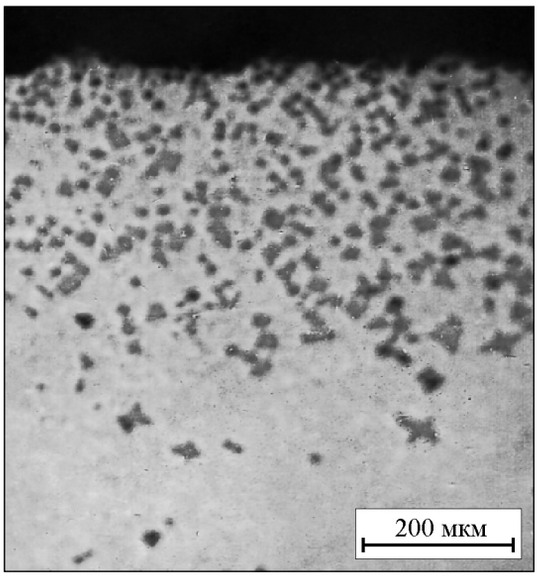

Рис. 3. Скопления К-фазы на поверхности расплава
Система TiC/Ni–25%Mo, t = 1450 °C, τ = 25 ч

$$TiC_{0,96} + Ni\ (Mo) \xrightarrow{0,5\ ч} TiC_{0,96-x} +$$

$$+ Ti_{0,45}Mo_{0,55}C_{0,7} + Ni\ (\ell), \qquad (9)$$

$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 4,0\ \%) + ₪\ Ni/(Ti, Mo)C.$$

Так как плотность частиц К-фазы ниже плотности расплава, они со временем «всплывают» и скапливаются на его свободной поверхности (рис. 3).

В области контактной границы (см. рис. 2, нижнюю часть) К-фаза выпадает непосредственно на зернах карбида титана по механизму растворения–осаждения. В результате осаждения К-фазы на зернах исходного карбида появляется радиальный градиент концентраций титана, молибдена и углерода, который является движущей силой диффузии, направленной в сторону выравнивания их составов.

Важно отметить, что выравнивание концентраций элементов по сечению зерна происходит в первую очередь по углероду (рис. 4):

$$TiC_{0,96} + Ni\ (Mo) \xrightarrow{1\ ч} Ti_{1-n}Mo_nC_{0,7} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow Ti_{0,5+n}Mo_{0,5-n}C_{0,7} + Ni\ (\ell), \qquad (10)$$

$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 5,0\ \%) + ₪\ Ni/(Ti, Mo)C.$$

С увеличением длительности экспозиции процесс взаимодействия постепенно переходит

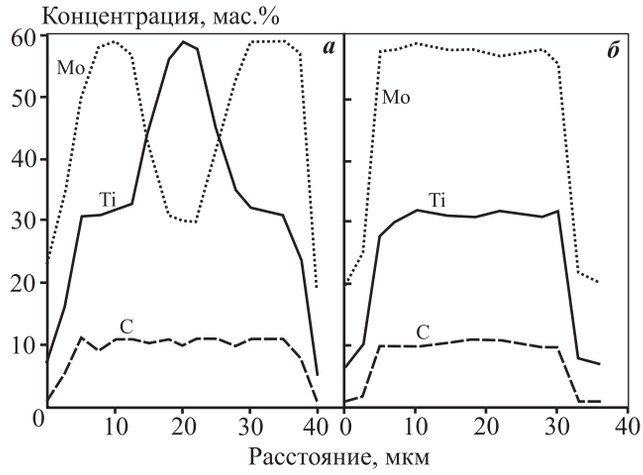

Рис. 4. Распределение элементов по сечению зерна TiC, покрытого К-фазой, (***а***) и отдельному зерну К-фазы (***б***)
Система $TiC_{0,96}$/Ni–25%Mo, t = 1450 °C, τ = 1 ч

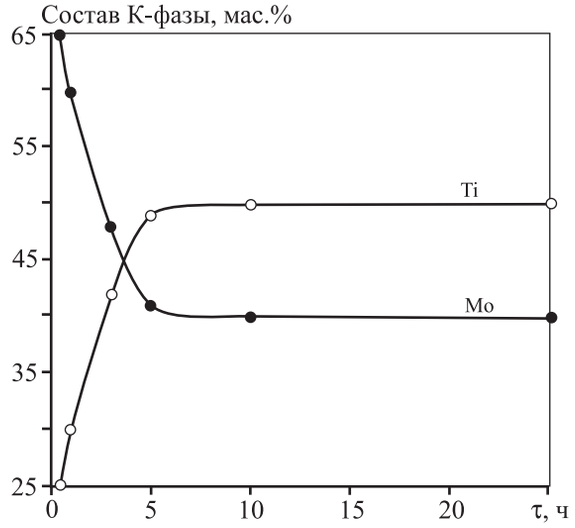

Рис. 5. Зависимость состава автономных выделений К-фазы в Ni–Mo-расплаве от времени
Система $TiC_{0,96}$ /Ni–25%Mo, t = 1450 °C

из нестационарного режима растворения, когда составы твердой и жидкой фаз меняются со временем (τ = 0,5÷5,0 ч), в стационарный, когда это изменение прекращается (рис. 5).

Так как на стадии нестационарного растворения атомное отношение C/Ti в К-фазе больше единицы, то по мере ее образования количество растворенного в расплаве углерода снижается, а титана, соответственно, растет. Этот процесс протекает тем быстрее, чем выше концентрация молибдена в исходном расплаве (рис. 6, кр. *1*).

При выходе на стадию стационарного (конгруэнтного) растворения атомное отношение C/Ti в

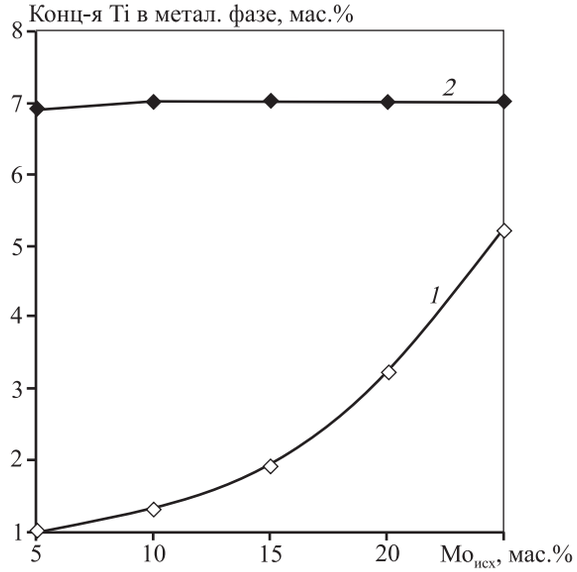

Рис. 6. Зависимость концентрации титана в металлической фазе от исходного содержания молибдена в Ni–Mo-расплаве
Система $TiC_{0,96}$ / Ni–Mo, t = 1450 °C, τ = 1 ч (***1***) и 25 ч (***2***)

карбиде титана (в частицах TiC_x, отделившихся от основного карбидного массива) и автономных выделениях К-фазы выравнивается (C/Ti ~ 0,85). Стабилизируется на уровне 7 % и количество титана, растворенного в металлической фазе (рис. 6, кр. *2*):

$$TiC_{0,96} + Ni\ (Mo) \xrightarrow{10-25\ ч} TiC_{0,85} + Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6} + Ni\ (\ell), \quad (11)$$

$$Ni\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti \sim 7\ \%) + ₪\ Ni/(Ti,Mo)C.$$

Данные, приведенные на рис. 7, подтверждают вывод о том, что карбид состава $TiC_{0,85}$ растворяется в Ni—25%Mo-расплаве конгруэнтно.

Зависимость состава автономных выделений К-фазы в расплаве от исходного состава карбида титана представлена на рис. 8. Легко заметить, что аномальный ход этой зависимости в области составов $TiC_{0,8}$—$TiC_{0,9}$ коррелирует с аналогичными особенностями на концентрационных зависимостях скорости растворения карбида титана в Ni- и Ni—Mo-расплавах (ср. рис. 1, 7 и 8). И это естественно, поскольку в их основе лежит одна и та же причина — существование конгруэнтно растворяющегося карбида, близкого по составу к $TiC_{0,85}$. С химической точки зрения очевидно,

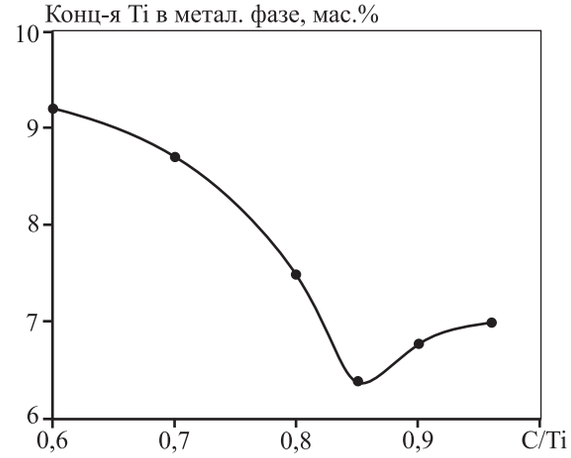

Рис. 7. Влияние исходного состава карбида титана на относительную скорость его растворения в Ni–25%Mo-расплаве (t =1450 °C, τ = 5 ч)

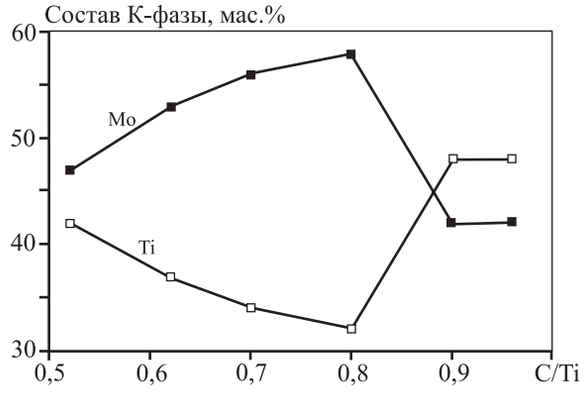

Рис. 8. Зависимость состава автономных выделений К-фазы от исходного состава карбида титана
Система TiC_x/Ni–25%Mo, t = 1450 °C, τ = 5 ч

что этот состав является наиболее подходящим для использования в качестве исходной основы TiC-керметов с Ni—Mo-связующей фазой. О правомерности такого заключения свидетельствуют, в частности, результаты работы [15], согласно которым состав сердцевины карбидных зерен в серийном мелкозернистом (~1 мкм) кермете TiC/Ni—Mo соответствует формуле $TiC_{0,81\pm0,02}$.

Зависимость состава автономных выделений К-фазы от исходной концентрации молибдена в расплаве приведена на рис. 9. Видно, что эта зависимость четко выражена на стадии нестационарного растворения карбида титана и практически отсутствует на стадии стационарного растворения.

Соотношение стадий нестационарного и стационарного растворения карбида титана в Ni—

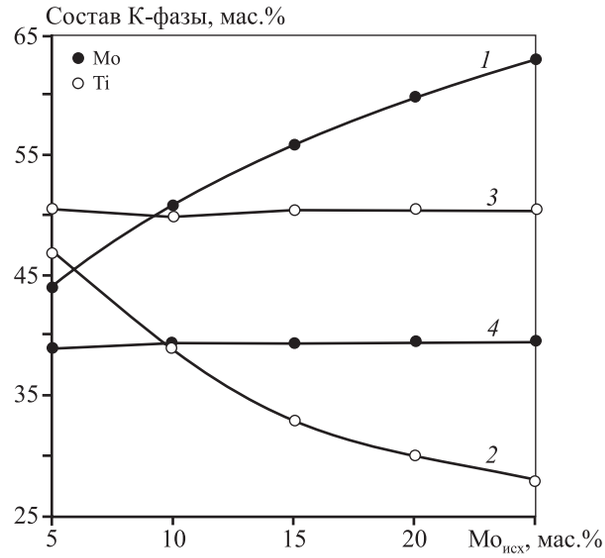

Рис. 9. Зависимость состава автономных выделений К-фазы от исходного содержания молибдена в Ni–Mo-расплаве
Система $TiC_{0,96}$/Ni–Mo, t = 1450 °C, τ = 1 ч (***1, 2***) и 25 ч (***3, 4***)

Mo-расплавах и, следовательно, пределы изменения состава автономных выделений К-фазы можно регулировать путем введения в систему TiC/Ni—Mo дополнительного углерода. Эффективность этого приема иллюстрируется ниже на примере композиций TiC/Ni—25%Mo и TiC/Ni—25%Mo—1%C, термообработанных при t = 1450 °C в течение 1 ч:

$$TiC_{0,96} + Ni\,(Mo) \dashrightarrow TiC_{0,96-x} + Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,7} + Ni\,(\ell), \quad (12)$$

$$Ni\,(\ell) \rightarrow Ni\,(Ti \sim 5{,}0\ \%) + ₪\ Ni/(Ti, Mo)C;$$

$$TiC_{0,96} + Ni\,(Mo, C) \dashrightarrow TiC_{\sim 0,96} + Ti_{0,3}Mo_{0,7}C_{0,7} + Ni\,(\ell), \quad (13)$$

$$Ni\,(\ell) \rightarrow Ni\,(Ti \sim 1{,}0\ \%) + ₪\ Ni/(Ti, Mo)C.$$

Сравнение реакций (12) и (13) показывает, что введение 1 % углерода в Ni—Mo-расплав резко снижает скорость растворения карбида титана. При этом стадия инконгруэнтного растворения практически исчезает. Важно отметить, что первичные выделения К-фазы содержат в этом случае максимальное количество молибдена. Его концентрация (~75 %) намного превышает предельную растворимость молибдена в карбиде титана даже при более высоких температурах (например, при t = 2000 °C она равна ~35 % [16]).

Суммируя вышеизложенное, можно констатировать, что при растворении плотных (пористость <2 %) образцов $TiC_{0,96}$ в относительном избытке Ni—Mo-расплава К-фаза образуется преимущественно по механизму растворения-выделения. Состав ее автономных выделений в зависимости от условий эксперимента (t = 1450 °C, τ = 0,5÷÷25,0 ч) изменяется в пределах от $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ (a = 4,27 Å) до $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ (a = 4,29 Å). На стадии нестационарного растворения состав К-фазы является функцией концентрации молибдена в расплаве, а на стадии стационарного растворения — функцией содержания в нем титана, точнее, отношения концентраций титана и углерода в жидкой фазе. Постоянство последнего определяет и постоянный состав К-фазы. Продолжительность стадии нестационарного растворения может быть сведена до минимума путем введения в расплав дополнительного углерода.

Уместно напомнить в связи со сказанным, что именно К-фаза является фактической основой TiC-керметов с Ni–Mo-связкой (объемная доля К-фазы в спеченных сплавах превышает 50 % [4]). Она существенно превосходит карбид титана по таким важным характеристикам, как стойкость к высокотемпературной деформации и крипу [17, 18], микротвердость (до 35 ГПа [4]), горячая твердость [19], схватываемость со сталями [20]. Кроме того, высокая степень дефектности К-фазы по углероду обеспечивает ее полную смачиваемость расплавами на основе никеля.

Качественно иная картина наблюдается при пропитке пористого (11 %) образца карбида титана расплавом Ni—25%Mo. На рис. 10 и 11 показаны соответственно общий вид пропитанной расплавом части карбида $TiC_{0,96}$ и профили концентраций молибдена и титана по сечению образца.

Видно, что характерной особенностью микроструктуры карбида $TiC_{0,96}$, пропитанного расплавом Ni–25%Mo, является ярко выраженный градиент концентраций титана и молибдена по сечению образца. По направлению к его центру содержание молибдена в оболочке TiC-зерен снижается от 60 до 7 %, а титана – соответственно растет. Состав сердцевины карбидных зерен при этом постоянен (80 % Ti и 19 % C). По мере продвижения вглубь образца форма карбидных зерен изменяется от округлой до ограненной, а толщина обо-

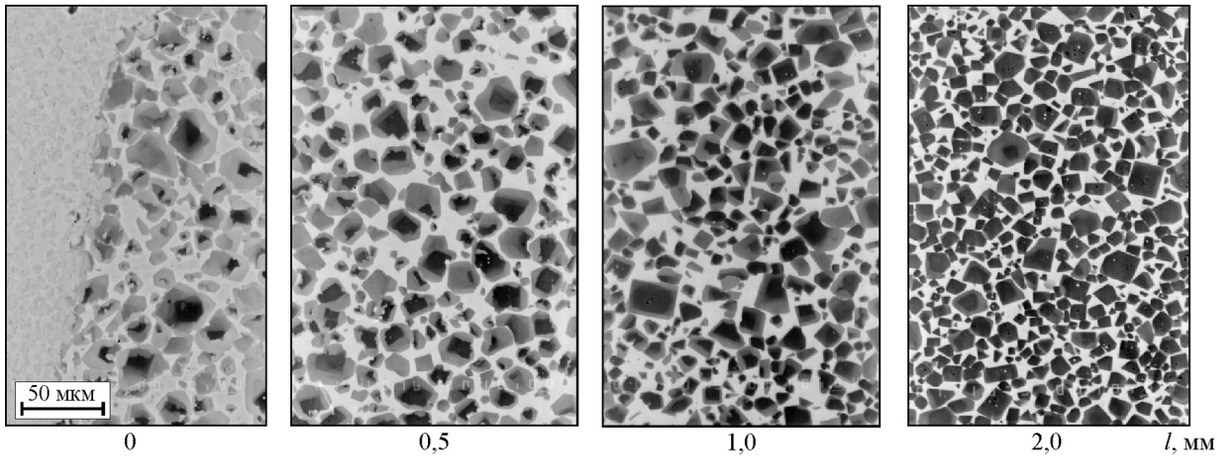

Рис. 10. Эволюция микроструктуры карбида $TiC_{0,96}$ по мере его пропитки расплавом Ni–25%Mo (t = 1450 °C, τ = 1 ч)
l – расстояние от контактной границы

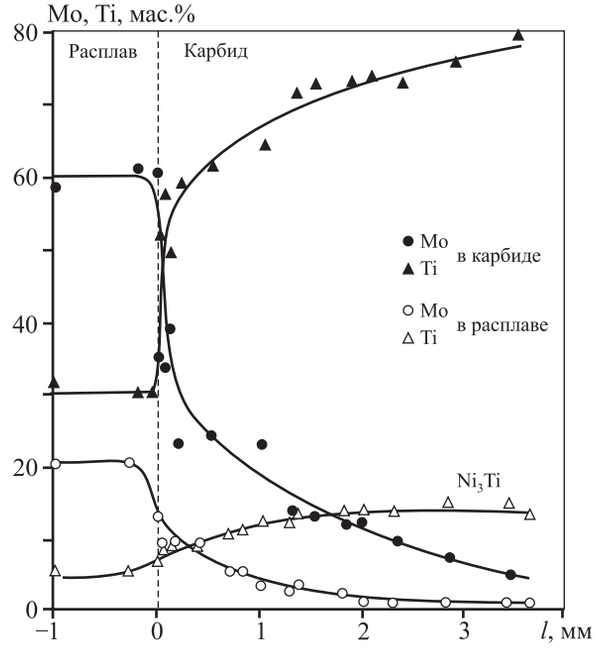

Рис. 11. Профили концентраций молибдена и титана по сечению образца $TiC_{0,96}$, пропитанного расплавом Ni–25%Mo (t = 1450 °C, τ = 1 ч)
l – расстояние от контактной границы

лочки K-фазы становится меньше. Закономерно изменяется и состав металлической фазы: содержание молибдена в ней снижается от 21 до 0,3 %, а титана – увеличивается соответственно от 5,5 до 13 % с дальнейшим формированием зоны выделений интерметаллида Ni_3Ti.

Обращает на себя внимание скачкообразное изменение состава K-фазы в карбидных зернах, находящихся непосредственно на контактной границе. Причиной этой аномалии является, по-видимому, то обстоятельство, что механизм растворения-осаждения функционирует здесь одновременно и в условиях относительного избытка жидкой фазы, и в условиях ее недостатка. Именно поэтому скорости выравнивания состава оболочки и сердцевины карбидных зерен, находящихся по обе стороны контактной границы, столь резко различаются (см. рис. 10, 11).

Дополнительный эксперимент по всесторонней пропитке мелких (0,1—0,3 мм) кусочков того же карбида $TiC_{0,96}$ равным объемом того же расплава Ni—25%Mo подтвердил предположение о том, что в условиях избытка жидкой фазы диффузионное выравнивание состава оболочки K-фазы и сердцевины карбидных зерен происходит очень быстро. Так, уже после выдержки образца при температуре 1450 °C в течение 1 ч первоначально формирующаяся структура карбидных зерен типа ядро—оболочка (K-структура) полностью вырождается — кусочки карбида представляют собой гомогенную фазу состава, %: 50 Ti, 38 Mo, 11 C, 1 Ni — в окружении твердого раствора на основе никеля, %: 83 Ni, 9 Mo и 7,5 Ti. Процесс формирования K-структуры карбидных зерен продолжается до тех пор, пока молибдена в расплаве, по мере его продвижения вглубь образца, практически не останется.

Следствием рассмотренного процесса, который лимитируется, очевидно, диффузией молибдена и титана в жидкой фазе, являются следующие специфические эффекты:

— уменьшение скорости растворения карбида титана в расплаве по мере его продвижения вглубь

образца (средний размер сердцевины карбидных зерен по направлению к центру образца растет);

— снижение скорости осаждения К-фазы на зернах карбида титана (уменьшается ее толщина, и совершенствуется огранка);

— подавление процесса диффузионной гомогенизации состава двухфазных карбидных образований (межфазная граница К-фаза/карбид титана становится все более четкой).

Выводы

Проведено систематическое исследование кинетических особенностей и общих закономерностей контактного взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni—(5÷25 %)Mo-расплавами. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что процесс растворения карбида TiC_x как в чистом никеле, так и в Ni—(5÷÷25 %)Mo-расплавах сопровождается изменением его химического состава: при $x \geq 0,9$ в расплав преимущественно переходит углерод карбидной фазы, а при $x \leq 0,8$ — титан. Карбид состава $TiC_{\sim 0,85}$ растворяется в этих расплавах конгруэнтно. Лимитирующей стадией процесса растворения является диффузия атомов металла в жидкой фазе.

2. Выявлены закономерности образования важнейшей фазовой составляющей TiC-керметов — кубического (типа NaCl) карбида $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ (К-фазы). Показано, что в условиях относительного избытка жидкой фазы К-фаза образуется преимущественно по механизму растворения-выделения. Непосредственная диффузия молибдена в карбид титана не реализуется. Состав автономных выделений К-фазы в зависимости от условий эксперимента (t = 1450 °C; τ = 0,5÷25,0 ч) изменяется в пределах от $Ti_{0,4}Mo_{0,6}C_{0,7}$ (a = 4,27 Å) до $Ti_{0,7}Mo_{0,3}C_{0,6}$ (a = 4,29 Å). На стадии нестационарного растворения он определяется концентрацией молибдена в расплаве, а на стадии стационарного растворения — отношением концентраций в нем титана и углерода.

3. Продемонстрировано, что в условиях пропитки пористого (11 %) карбида $TiC_{0,96}$Ni—25%Mo-расплавом К-фаза осаждается непосредственно на зернах карбида титана с последующим диффузионным выравниванием состава сердцевины и оболочки карбидных зерен. Состав К-фазы по мере продвижения расплава в глубь образца изменяется в пределах от $Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,7}$ до $Ti_{0,95}Mo_{0,05}C_{0,7}$. Процесс формирования К-структуры карбидных зерен продолжается до тех пор, пока молибдена в жидкой фазе практически не останется.

Литература

1. *Жиляев В.А.* // Материаловедение. 2012. № 3. С. 3.
2. *Жиляев В.А.* // Там же. № 4. С. 3.
3. *Жиляев В.А., Федоренко В.В.* // Тугоплавкие соединения. Киев: ИПМ АН УССР, 1981. С. 51.
4. *Жиляев В.А., Патраков Е.И.* // Порошк. металлургия. 1989. № 8. С. 47.
5. *Третьяков В.И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
6. *Moskowitz D., Plummer H.K.* // Proc. Int. Conf. on Sci. Hard Mater. (Jackson, Wyo, 1981). N.-Y., London, 1983. P. 299.
7. *Doi H.* // Proc. 2-nd Int. Conf. on Sci. Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston, 1986. P. 489.
8. *Chun D.I., Kim D.Y., Eun K.Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, № 8. P. 2049.
9. *Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W.* // J. Alloys and Compd. 1995. Vol. 230, № 1. P. 53.
10. *Andrén H.-O.* // Mater. Chem. Phys. 2001. Vol. 67, № 1-3. P. 209.
11. *Yanaba Y., Takahashi T., Hayashi K.A.* // J. Jap. Soc. Powder & Powder Metall. 2004. Vol. 51, № 5. P. 374.
12. *Li P., Ye J., Liu Y.* et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 35. P. 27.
13. *Peng Y., Miao H., Peng Z.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 78.
14. *Филиппов С.И.* Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967.
15. *Allison C., Williams W.S.* // Proc. 2-nd Int. Conf. on Sci. Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston, 1986. P. 293.
16. *Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В.* Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы. Киев: Наук. думка, 1985.
17. *Kurishita K., Matsubara R., Shiraishi J.* et.al. // Trans. Jap. Inst. Met. 1986. Vol. 27, № 11. P. 858.
18. *Kurishita K., Shiraishi J., Matsubara R.* et.al. // Ibid. 1987. Vol. 28, № 1. P. 20.
19. *Thümmler F., Holleck H., Prakash L.* // High Temp. - High Pressures. 1982. Vol. 14, № 2. P. 129.
20. *Третьяков В.И., Емельянова Т.А., Машевская В.И.* и др. // Сб. тр. ВНИИТС. 1978. № 18. С. 63.

УДК 621.762.4.045, 621.762.52
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-27-31

Исследование структуры (Ti, Al)-композитов, полученных холодным прессованием порошков и твердофазным спеканием

© 2015 г. **Н.А. Панькин, А.Ф. Сигачев, Ю.С. Носов, М.А. Окин, В.А. Юдин**

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Статья поступила в редакцию 27.02.14 г., доработана 04.07.14 г., подписана в печать 10.07.14 г.

Панькин Н.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела Мордовского гос. ун-та им. Н.П. Огарева (430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68). Тел.: (8342) 29-05-97. E-mail: panjkinna@yandex.ru.

Сигачев А.Ф. – вед. инженер этой кафедры. E-mail: siaf@mail.ru.

Носов Ю.С. – магистрант этой кафедры. E-mail: ge0rg87@mail.ru.

Окин М.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: okinma@mail.ru.

Юдин В.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент той же кафедры. E-mail: uva201@mail.ru.

Методами металлографии, электронной растровой микроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы титан-алюминиевые композиционные материалы. Они были получены одноосным прессованием при давлении 520 МПа смеси порошков титана (ПТМ-1) и алюминия (ПА-4) и последующим твердофазным спеканием на воздухе при температуре 600 °С. Концентрация алюминия изменялась от 5 до 50 мас.%.

Ключевые слова: композиционный материал, прессование, спекание, пористость, твердость, фазовый состав, структура.

Titanium–aluminum composite materials are investigated by metallography, electron scanning microscopy, and *X*-ray diffractometry. They are fabricated by uniaxial compaction of a mixture of powders of titanium (PTM-1) and aluminum (PA-4) at a pressure of 520 MPa with the subsequent solid-phase sintering in air at 600 °C. The aluminum concentration varied from 5 to 50 wt.%.

Keywords: composite material, compaction, sintering, porosity, hardness, phase composition, structure.

Введение

В настоящее время широко исследуются и находят применение многокомпонентные (многоэлементные, многофазные, конструкционные и т.д.) материалы. Среди них можно выделить системы на основе титана и алюминия, обладающие набором уникальных физико-механических, химических и эксплуатационных свойств [1—12]. Большинство научных работ посвящено изучению (Ti, Al)-материалов, полученных при высоких термических воздействиях на исходные компоненты (сплавление, СВС-прессование, жидкофазное спекание и т.д.). Использование данных методов позволяет получать однородные по фазовому и элементному составам материалы, но требует значительных затрат энергии и применения дорогостоящего оборудования. В ряде случаев неоднородность (по элементному и фазовому составам) не является существенным препятствием для последующего использования этих материалов. Например, на основе (Ti, Al)-систем изготавливаются композиционные катоды для генерирования многокомпонентной плазмы, которая применяется при модификации твердых тел созданием на их поверхности уникальных покрытий. При этом элементный состав получаемой пленки должен быть близким к составу распыляемого катода. Для этого структурные элементы последнего должны быть меньше размеров катодных пятен вакуумной дуги (около 100 мкм) [8]. Такую дисперсную структуру можно обеспечить путем холодного прессования порошковых смесей (соответствующих фракций) с последующим их спеканием [13, 14].

Цель настоящей работы — исследование структуры (Ti, Al)-композитов, полученных холодным прессованием смеси порошков титана и алюми-

ния и последующим твердофазным спеканием на воздухе.

Методика эксперимента

Исходными материалами для получения композитов служили смеси предварительно отожженных в вакууме порошков титана (ПТМ-1 по ТУ 14-22-57-92) и алюминия (ПА-4 по ГОСТ 6058-73), приготовленные на смесителе МР-6. Размер частиц этих порошков не превышал 100 мкм (рис. 1), что является положительным фактором для создания композиционных катодов [8]. Содержание алюминия (C_{Al}) в исходной смеси изменялось от 5 до 50 мас.%.

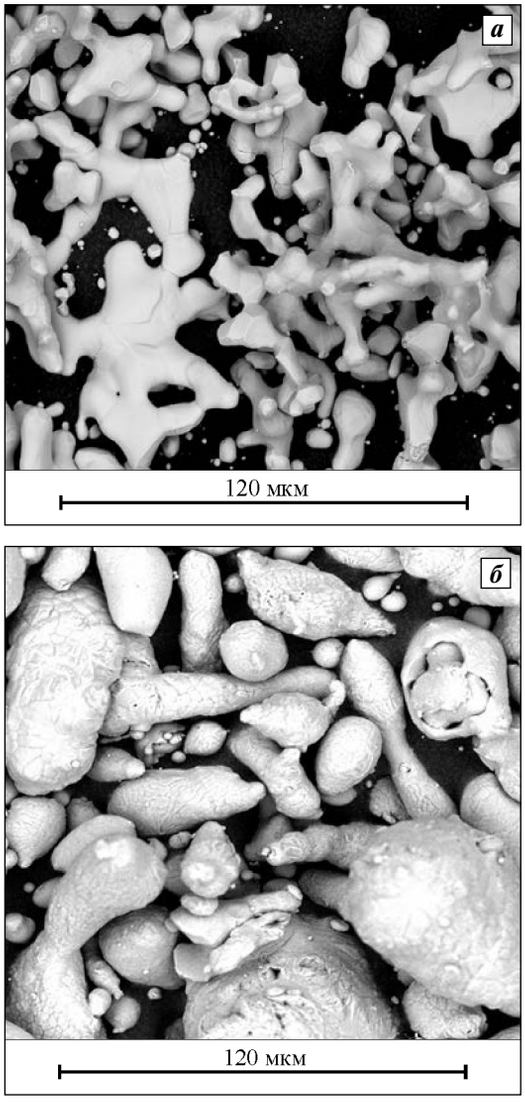

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошков титана (***а***) и алюминия (***б***)

Формование порошков в образцы цилиндрической формы диаметром 12,6 мм и высотой 3 мм проводили на машине для механических испытаний «Shimadzu AG-X100kN» при комнатной температуре (20 ± 2 °С). Давление одноосного одностороннего прессования составляло 520 МПа, что превышало пределы текучести титана и алюминия [13, 15]. Выдержка длилась 30 мин и превышала время достижения стабильности значений линейных размеров (вдоль оси прессования) после достижения рабочей нагрузки (порядка 10—12 мин). Скорость движения верхнего пуансона была 0,6 мм/мин.

Далее осуществляли твердофазное спекание на воздухе при температуре 600 °С в течение 2 ч.

Рентгеновскую дифракционную картину получали на дифрактометре ДРОН-6 с фокусировкой по Бреггу—Брентано в медном фильтрованном излучении. Анализ фазового состава проводили с помощью программы «Cards» (версия 3.0, НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург), которая работает с базой дифракционных данных PDF2. Микроструктуру исследовали с использованием металлографического (OLYMPUS GX-71) и сканирующего электронного (Phenom proX) микроскопов. Пористость материалов рассчитывали по формуле

$$П = (1 - \rho/\rho_0)\cdot 100\ \%,$$

где ρ — измеренная плотность; ρ_0 — истинная плотность (в нашем случае — расчет для беспористого образца). Плотность (Ti, Al)-композитов определяли гидростатическим взвешиванием на аналитических весах XS-204.

Результаты и их обсуждение

Анализ микроструктуры (Ti, Al)-композита (рис. 2) показал, что помимо зерен титана и алюминия имеется некоторое количество порового пространства. Увеличение содержания алюминия приводит к снижению пористости (рис. 3). Это связано с тем, что алюминий, вследствие большей пластичности [15], при прессовании заполняет пространство между зернами титана.

По данным растровой электронной микроскопии излома композита (рис. 4) в интервале концентраций от 5 до 15 мас.% Al обнаружено присутствие

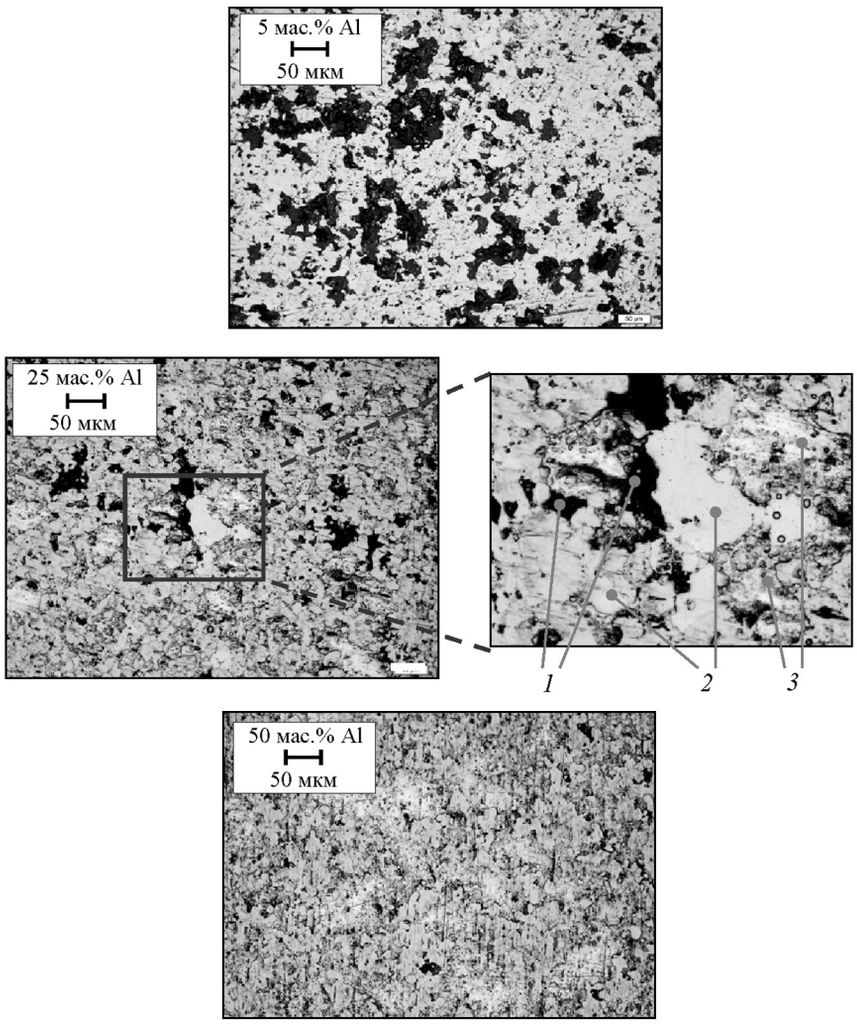

Рис. 2. Фотографии поверхности (Ti, Al)-композита
1 – поры, ***2*** – зерна титана, ***3*** – зерна алюминия

пластинчатых кристаллитов интерметаллида $TiAl_3$. При дальнейшем повышении C_{Al} происходит их замуровывание под слоем алюминия (см. рис. 4).

Рентгенографические исследования (рис. 5) указывают на присутствие в (Ti, Al)-композите трех фаз: α-титана (пространственная группа — P63/mmc), алюминия (пространственная группа — Fm3m) и интерметаллического соединения $TiAl_3$ (пространственная группа — I4/mmm). Интенсивность дифракционных линий соответствующих фаз (рис. 6, *а*) может быть взята в качестве оценки содержания кристаллитов соответствующего фазового состава в исследуемом композите. Первые две фазы являются исходными для используемых порошков (ПТМ-1 и ПА-4 соответственно). Интерметаллид $TiAl_3$ образуется вследствие диффузии атомов алюминия в кристаллическую решетку титана [3, 6, 7]. При этом протекает экзотермическая реакция

$$3Al + Ti \rightarrow TiAl_3$$

и происходит локальное разогревание системы Ti—Al. В области контакта Ti—Al с меньшим содержанием алюминия возможно появление фаз TiAl и Ti_3Al (на заключительной стадии) [3, 6, 7, 10, 11]. Так как спекание осуществлялось на воздухе, то в композитах образуются оксиды титана и алюминия (из-за большого сродства данных элементов к кислороду). Проведенными рентгенографическими исследованиями присутствие дифракционных линий фаз интерметаллических соединений TiAl и Ti_3Al, а также оксидов титана и алюминия не выявлено. Вероятно, их содержание не превышает пределов обнаружения используемых методов исследования.

Дифракционные линии α-Ti имеют большое уширение β, которое увеличивается с ростом содержания алюминия в (Ti, Al)-композите (см. рис. 6, *б*). Для рефлексов от Al-фазы наблюдается обратная зависимость $\beta = f(C_{Al})$ при существенно меньшей (относительно α-Ti) ширине линии. Рефлекс фазы $TiAl_3$ имеет максимум в области 25—35 мас.% Al

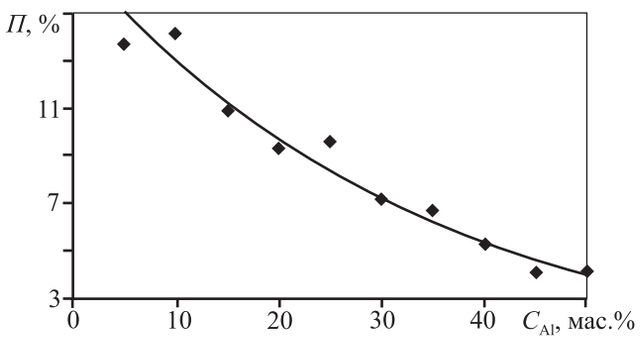

Рис. 3. Зависимость пористости (Ti, Al)-композитов от содержания алюминия в исходной смеси

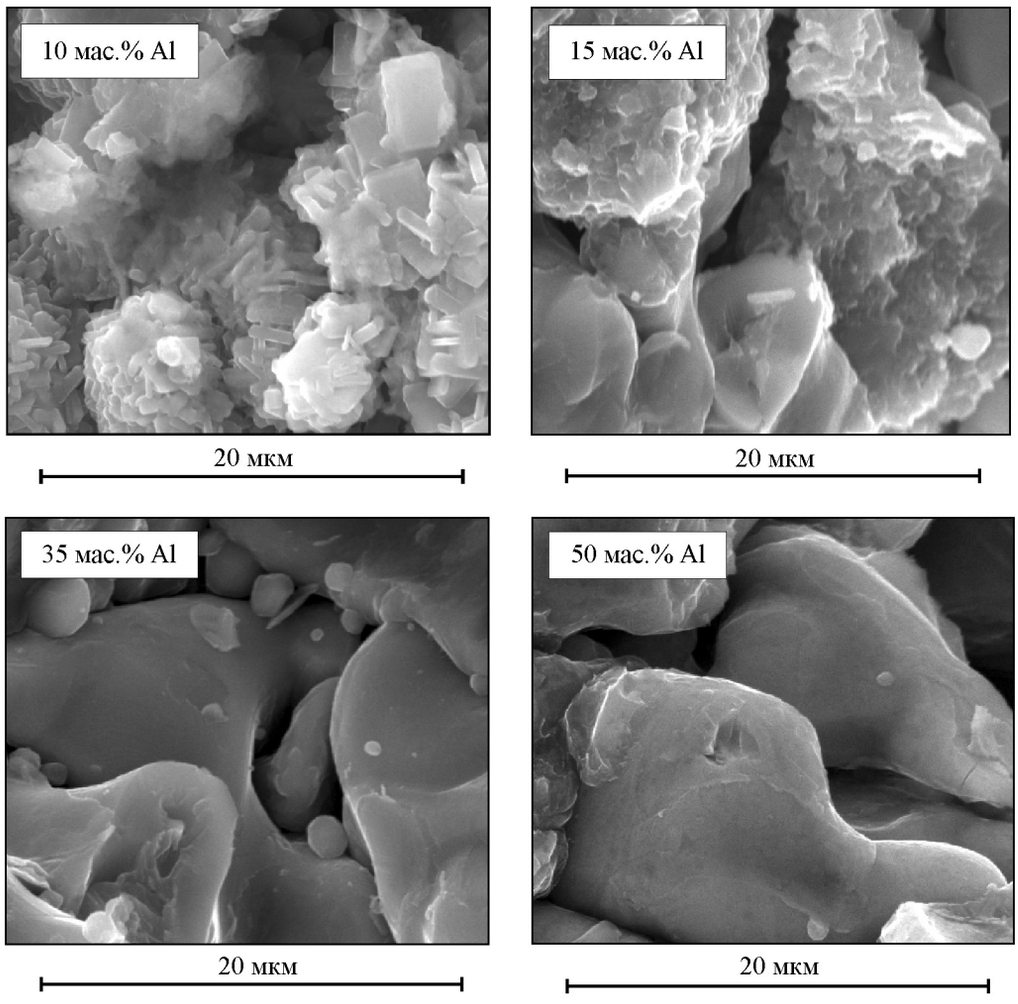

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии излома (Ti, Al)-композита

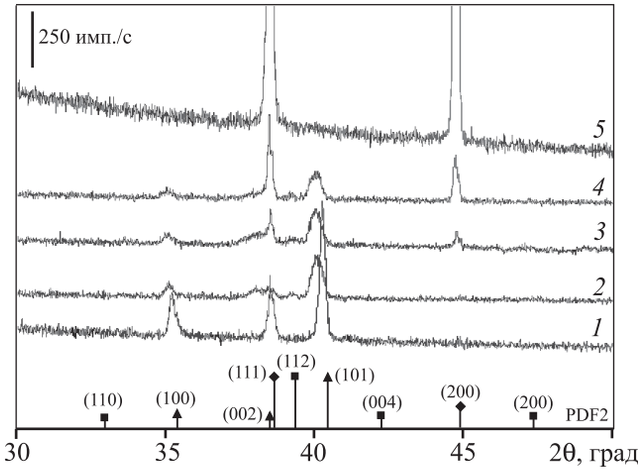

Рис. 5. Участки рентгеновской дифракционной картины от порошков и (Ti, Al)-композитов
1 – ПТМ-1; ***2*** – 5 мас.% Al; ***3*** – 25 мас.% Al;
4 – 50 мас.% Al; ***5*** –ПА-4
Внизу – данные PDF2: ▲ – α-Ti; ◆ – Al; ■ – $TiAl_3$

(см. рис. 6, *б*). Минимальные значения уширения соответствуют малым содержаниям алюминия в композите.

Отмечается смещение положения линий α-титана и алюминия в (Ti, Al)-композите относительно соответствующих рефлексов для порошков ПТМ-1 и ПА-4. Это указывает на наличие остаточных напряжений в исследуемом материале. Данный сдвиг происходит в область малых брегговских углов 2θ, и для титана он больше, чем для алюминия. Это, а также поведение ширины дифракционных линий, связано с термическим воздействием при твердофазном спекании. Используемая температура (600 °С) способствует протеканию в алюминии рекристаллизационных процессов и приводит к частичному снятию внутренних напряжений, но она меньше температуры отжига/рекристаллизации для титана.

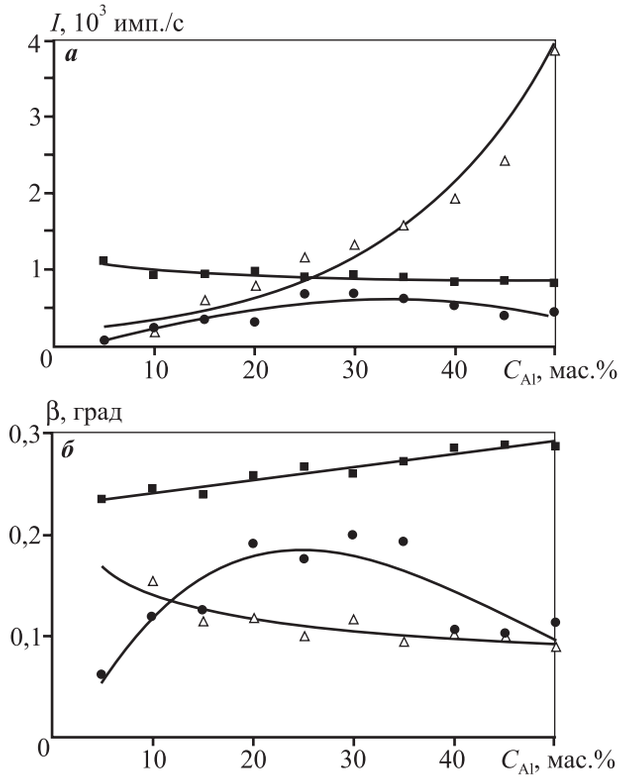

Рис. 6. Зависимости интенсивности (***а***) и ширины (***б***) дифракционных линий (101) титана (■), (111) алюминия (△) и (112) $TiAl_3$ (●) от содержания алюминия в исходной смеси

Выводы

1. (Ti, Al)-композит состоит из частиц титана, пространство между которыми заполнено алюминием и поровым объемом. Пористость прессованных образцов уменьшается при увеличении доли алюминия в композиционном материале. При малых концентрациях алюминия обнаружено присутствие пластинчатых кристаллитов интерметаллида $TiAl_3$.

2. Обнаружено присутствие трех фаз: α-титана, алюминия и интерметаллида $TiAl_3$, полученного вследствие диффузии атомов алюминия в решетку частиц титана. Различия в ширине и положении дифракционных линий титана и алюминия связаны с отжигом и протеканием рекристаллизационных процессов.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 11-ГК/2013 «Исследование теплопроводящих элементов конструкций силовых полупроводниковых приборов из металломатричных композиционных материалов» (Респ. Мордовия).

Литература

1. *Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Жоров А.Н., Рогозин В.Д.* // Физика и химия обраб. материалов. 2004. № 3. С. 50.
2. *Пачин С.А., Бурков А.А., Комарова В.С.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 6. С. 16.
3. *Максимова С.В.* // Автомат. сварка. 2009. № 3. С. 7.
4. *Курзина И.А., Козлов Э.В., Попова Н.А.* и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76, № 11. С. 1384.
5. *Прибытков Г.А., Андреева И.А., Коржова В.В.* // Физика и химия обраб. материалов. 2011. № 1. С. 18.
6. *Прибытков Г.А., Коростелева Е.Н., Гурских А.В., Коржова В.В.* // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. № 4. С. 16.
7. *Zhao X.A., So F.C.T., Nicolet M.A.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63, № 8. P. 2800.
8. *Фирсина И.А.* Разработка способов получения порошковых катодов Ti—Al, Ti—Al—Si для ионно-плазменного синтеза нитридных покрытий: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск: ИФПМ СО РАН, 2012.
9. *Амосов А.П., Латухин Е.И., Федотов А.Ф.* и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. № 1. С. 46.
10. *Veprek S.* // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 1.
11. *PalDey S., Deevi S.C.* // Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 342. P. 58.
12. *Аникин В.Н., Блинков И.В., Волхонский А.О.* и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. № 1. С. 44.
13. *Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Антипин Л.Н., Дрозденко В.А.* Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1973.
14. *Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.* Процессы порошковой металлургии. Т. 2. Формирование и спекание. М.: МИСИС, 2002.
15. *Бобылев А.В.* Механические и технологические свойства металлов. М.: Металлургия, 1987.

УДК 621.726
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-32-37

Прогнозирование эффективных модулей упругости пористых композиционных материалов

© 2015 г. **А.Ф. Федотов**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 17.03.14 г., доработана 16.04.14 г., подписана в печать 21.04.14 г.

Федотов А.Ф. – докт. техн. наук, профессор кафедры механики СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 332-42-33. E-mail: a.fedotov50@mail.ru.

Изложен метод расчета эффективных упругих модулей пористых композиционных материалов. Его отличительная особенность заключается в расчете упругих модулей композиционной твердой фазы через эффективные объемы осреднения деформаций компонентов. Приведены аналитические зависимости для расчета эффективных объемов осреднения деформаций твердой фазы и ее компонентов. Результаты расчета макроскопического модуля Юнга пористых композитов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: пористый композит, упругие модули, объем осреднения.

A method for computing effective elastic moduli of porous composite materials is described. Its distinctive feature is in the calculation of elastic moduli of the composite solid phase through efficient volumes of averaging deformations of the solid phase and its components. The results of calculation of the macroscopic Young modulus of porous composites are in good agreement with the experimental data.

Keywords: porous composite, elastic moduli, averaging volume.

Введение

Развитие современных отраслей промышленности во многом связано с разработкой и применением различных композиционных материалов, в том числе и пористых. Достоверная количественная оценка физико-механических, в частности упругих, свойств является одним из факторов обеспечения эксплуатационной надежности элементов конструкций из пористых материалов. При прогнозировании макроскопических или эффективных свойств пористых композитов последовательно решаются две задачи. Сначала определяются эффективные свойства многокомпонентной твердой фазы. Затем рассчитываются эффективные свойства собственно пористого материала. При этом пористые материалы рассматривают как двухфазные композиты с нулевыми материальными константами одной из фаз.

Известные методы механики микронеоднородных сред [1—4] не позволяют с высокой точностью описать упругие свойства композитов с произвольным содержанием и сильным отличием модулей упругости компонентов. Особенно это относится к пористым материалам, которые имеют максимально возможное отличие свойств компонентов. Асимптотический метод усреднения [5] позволяет точно рассчитать эффективные свойства композитов при любом различии свойств и любой геометрии компонентов. Однако «платой» за точность является сложность математического аппарата и проводимых построений, и этот метод доступен лишь небольшому числу специалистов. Численный метод конечных элементов дает возможность создать трехмерную представительную ячейку, отражающую реальную гетерогенную структуру, и с высокой точностью описать механические свойства композита. Однако при создании трехмерной структурной модели и ее дискретизации необходимо разрабатывать сложное программное обеспечение или использовать коммерческие программные комплексы, например «Ansys».

В работах [6, 7] разработан математически простой метод расчета эффективных механических свойств изотропных композитов. Его от-

личительная особенность заключается в расчете свойств композитов через эффективные объемы осреднения деформаций компонентов. Последние определяют из решения краевой задачи деформирования представительной ячейки двухфазного композита с рассмотрением варианта деформирования пористого материала. Тем самым учитывается случай предельно возможного отличия фазовых характеристик и максимальной концентрации деформаций в компонентах композита. В работе [6] в приближении плоской поверхности раздела фаз получены аналитические зависимости для расчета эффективных модулей сдвига и объемного сжатия. Результаты расчета по модели [6] находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

В настоящей работе рассматривается расчет методом эффективных объемов осреднения упругих постоянных пористых композитов.

Упругие постоянные в методе эффективных объемов осреднения деформаций

Для расчета упругих постоянных пористых материалов с композитной твердой фазой используются такие же зависимости и соотношения, что и для материалов с однородной по составу твердой фазой. При этом вместо гетерогенной твердой фазы рассматривается эквивалентная гомогенная твердая фаза с эффективными свойствами. Эффективные упругие постоянные гетерогенной твердой фазы будем определять методом эффективных объемов осреднения деформаций.

Упругие свойства изотропных материалов характеризуются двумя независимыми константами. В качестве базовых констант примем модуль Юнга и модуль сдвига. Ограничимся рассмотрением пористых композитов с двухкомпонентной твердой фазой. Эффективные свойства композитов с числом компонентов больше двух находятся путем последовательного приведения многокомпонентной композиции к бинарной. Через коэффициенты концентрации средних деформаций эффективный модуль Юнга (E_0) двухкомпонентной твердой фазы, состоящей также из изотропных компонентов, определится следующим образом [8]:

$$E_0 = c_1 E_1 K_{\varepsilon 1} + c_2 E_2 K_{\varepsilon 2}, \qquad (1)$$

где E_1, E_2 — модули Юнга компонентов; c_1, c_2 — объемные доли компонентов; $K_{\varepsilon 1}$, $K_{\varepsilon 2}$ — коэффициенты концентрации средних деформаций одноосного растяжения ε_x.

Коэффициенты концентрации средних деформаций представляют собой отношение средних по объемам компонентов (V_k) деформаций растяжения $\langle \varepsilon_x \rangle_{V_k}$ к средним деформациям растяжения $\langle \varepsilon_x \rangle_V$ в объеме композита (V):

$$K_{\varepsilon k} = \frac{\langle \varepsilon_x \rangle_{V_k}}{\langle \varepsilon_x \rangle_V}. \qquad (2)$$

Здесь и далее нижний индекс k характеризует различные компоненты ($k = 1, 2$).

Средние деформации $\langle \varepsilon_x \rangle_{V_k}$ и $\langle \varepsilon_x \rangle_V$ вычисляются путем осреднения микроскопических деформаций ε'_x по соответствующим объемам:

$$\langle \varepsilon_x \rangle_{V_k} = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \varepsilon'_x \, dV, \qquad \langle \varepsilon_x \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon'_x \, dV. \qquad (3)$$

Каждый компонент в средней деформации композита $\langle \varepsilon_x \rangle_V$ имеет свою эффективную долю и соответствующий эффективный объем $V_{\alpha k}$. Тогда суммарную деформацию в объеме композита V можно представить в виде суммы усредненной деформации композита $\langle \varepsilon_x \rangle_V$ в объемах $V_{\alpha k}$:

$$\langle \varepsilon_x \rangle_V V = \langle \varepsilon_x \rangle_V V_{\alpha 1} + \langle \varepsilon_x \rangle_V V_{\alpha 2}. \qquad (4)$$

Из условия однозначности суммы деформаций в объеме компонента следует, что сумма средней деформации растяжения композита $\langle \varepsilon_x \rangle_V$ в эффективных объемах осреднения компонентов $V_{\alpha k}$ будет равна сумме средних деформаций растяжения $\langle \varepsilon_x \rangle_{V_k}$ в объемах компонентов V_k:

$$\langle \varepsilon_x \rangle_V V_{\alpha k} = \langle \varepsilon_x \rangle_{V_k} V_k. \qquad (5)$$

Из зависимости (5) получим

$$\langle \varepsilon_x \rangle_{V_k} = \frac{V_{\alpha k}}{V_k} \langle \varepsilon_x \rangle_V = \frac{\alpha_{\varepsilon k}}{c_k} \langle \varepsilon_x \rangle_V, \qquad (6)$$

где $\alpha_{\varepsilon k} = V_{\alpha k}/V$ — доля эффективного объема осреднения деформаций растяжения k-го компонента. Из сравнения зависимостей (2) и (5) следует, что коэффициенты концентрации $K_{\varepsilon k}$ будут равны

$$K_{\varepsilon k} = \alpha_{\varepsilon k}/c_k. \qquad (7)$$

После подстановки (7) в (1) имеем

$$E_0 = \alpha_{\varepsilon 1} E_1 + \alpha_{\varepsilon 2} E_2. \qquad (8)$$

По аналогии с зависимостью (8) для модуля сдвига твердой фазы можно записать

$$\mu_0 = \alpha_{\gamma 1}\mu_1 + \alpha_{\gamma 2}\mu_2, \qquad (9)$$

где μ_1, μ_2 — модули сдвига компонентов; $\alpha_{\gamma k}$ — доли эффективных объемов осреднения деформаций сдвига k-го компонента. Доли эффективных объемов осреднения деформаций в (8) и (9) связаны соотношениями [6]

$$\alpha_{\varepsilon 1} + \alpha_{\varepsilon 2} = 1, \qquad \alpha_{\gamma 1} + \alpha_{\gamma 2} = 1. \qquad (10)$$

Зависимости (8) и (9) по структуре соответствуют известному соотношению Фойгта. В отличие от модели Фойгта в предлагаемой модели вместо объемных долей компонентов используются доли эффективных объемов осреднения. Количественно доли эффективных объемов осреднения деформаций представляют собой отношение суммы деформаций растяжения или сдвига в объеме соответствующего компонента к сумме деформаций растяжения или сдвига в объеме композита [6].

Пористый материал представляет собой двухфазный композит, состоящий из твердой фазы и пор. Поры имеют нулевые значения модулей упругости. Тогда на основании (8) и (9) для эффективных модулей Юнга (E) и сдвига (μ) пористого композита получим

$$E = \alpha_t E_0, \qquad \mu = \alpha_s \mu_0, \qquad (11)$$

где α_t, α_s — доли эффективных объемов осреднения деформаций растяжения и сдвига твердой фазы. В механике пористых материалов эффективные объемы осреднения α_t и α_s известны как функции пористости или относительной плотности. В дальнейшем параметры α_t и α_s также будем называть функциями пористости.

При расчете модулей упругости пористого материала потребуется вычислять коэффициент Пуассона композитной твердой фазы. Эффективный коэффициент Пуассона равен отношению средней поперечной деформации $\langle\varepsilon_y\rangle_V$ к средней продольной деформации $\langle\varepsilon_x\rangle_V$ твердой фазы композита:

$$\nu_0 = -\frac{\langle\varepsilon_y\rangle_V}{\langle\varepsilon_x\rangle_V}. \qquad (12)$$

После операции осреднения продольная $\langle\varepsilon_x\rangle_V$ и поперечная $\langle\varepsilon_y\rangle_V$ деформации распределены по объему твердой фазы однородно. По определению деформации в эффективных объемах осреднения равны соответствующим средним деформациям композита:

$$\varepsilon_{x1} = \varepsilon_{x2} = \langle\varepsilon_x\rangle_V, \qquad \varepsilon_{y1} = \varepsilon_{y2} = \langle\varepsilon_y\rangle_V. \qquad (13)$$

С учетом (13) и (10) средние деформации выразим через доли эффективных объемов осреднения:

$$\langle\varepsilon_x\rangle_V = \varepsilon_{x1}\alpha_1 + \varepsilon_{x2}\alpha_2, \qquad \langle\varepsilon_y\rangle_V = \varepsilon_{y1}\alpha_{y1} + \varepsilon_{y2}\alpha_{y2} \qquad (14)$$

и для коэффициента Пуассона получим

$$\nu_0 = -\frac{\varepsilon_{y1}\alpha_{y1} + \varepsilon_{y2}\alpha_{y2}}{\varepsilon_{x1}\alpha_{\varepsilon 1} + \varepsilon_{x2}\alpha_{\varepsilon 2}}, \qquad (15)$$

где α_{y1}, α_{y2} — доли эффективных объемов осреднения поперечных деформаций, для которых также выполняется условие (10). В (15) поперечная деформация ε_{yk} связана *с* продольной деформацией ε_{xk} законом Пуассона: $\varepsilon_{yk} = -\nu_k\varepsilon_{xk}$. Выражая ε_{xk} через ε_{yk}, после преобразований с учетом соотношений (10) и (13) получим следующую зависимость для расчета коэффициента Пуассона композитной твердой фазы:

$$\nu_0 = \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1\alpha_{\varepsilon 2} + \nu_2\alpha_{\varepsilon 1}}. \qquad (16)$$

Эффективные объемы осреднения и функции пористости

Эффективные объемы осреднения деформаций находят из решения краевой задачи упругого деформирования представительной ячейки композита. Для гипотетического случая плоской границы раздела фаз получены следующие аналитические зависимости эффективных объемов осреднения деформаций [6]:

$$\alpha_1 = \alpha_{01} + (1-\alpha_{01}-\alpha_{02})\frac{E_2}{E_2-E_1}\left(1 - \frac{E_1}{E_2-E_1}\ln\frac{E_2}{E_1}\right),$$
$$\alpha_2 = \alpha_{02} + (1-\alpha_{01}-\alpha_{02})\frac{E_1}{E_2-E_1}\left(\frac{E_2}{E_2-E_1}\ln\frac{E_2}{E_1} - 1\right). \qquad (17)$$

Здесь α_{01}, α_{02} — эффективные объемы осреднения деформаций, или функции пористости условно пористой твердой фазы композита [6]. При расче-

те модуля Юнга рассматриваются эффективные объемы осреднения деформаций растяжения: $\alpha_1 = \alpha_{\varepsilon 1}$, $\alpha_2 = \alpha_{\varepsilon 2}$. В качестве параметров α_{01} и α_{02} используются функции пористости при растяжении: $\alpha_{01} = \alpha_{t1}$, $\alpha_{02} = \alpha_{t2}$. При расчете модуля сдвига определяются эффективные объемы осреднения деформаций сдвига: $\alpha_1 = \alpha_{\gamma 1}$, $\alpha_2 = \alpha_{\gamma 2}$. Параметрами α_{01} и α_{02} являются функции пористости при сдвиге: $\alpha_{01} = \alpha_{s1}$, $\alpha_{02} = \alpha_{s2}$. Таким образом, эффективные объемы осреднения деформаций $\alpha_{\varepsilon k}$ и $\alpha_{\gamma k}$ определяются через функции пористости α_t и α_s.

В научной литературе для расчета модулей упругости пористых материалов приводятся различные функции пористости. С высокой точностью упругие свойства порошков и спеченных пористых материалов описываются модифицированной зависимостью Бальшина [9, 10]:

$$\alpha_s = \rho^n \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0}, \qquad n = \frac{2 - \rho - \rho_0}{1 - \rho_0}, \tag{18}$$

где ρ — относительная плотность; ρ_0 — начальная (насыпная) относительная плотность порошка. Относительная плотность ρ связана с пористостью θ соотношением $\rho = 1 - \theta$.

Выразим функцию пористости при растяжении (α_t) через функцию пористости при сдвиге (α_s). Для этого воспользуемся зависимостью для макроскопического модуля объемного сжатия K пористого материала [9, 10]:

$$K = \frac{4}{3}\mu_0 \frac{(1+\nu_0)\alpha_s}{2(1-2\nu_0) + (1+\nu_0)(1-\alpha_s)} \tag{19}$$

и уравнениями связи модуля Юнга с модулями сдвига и объемного сжатия:

$$E_0 = \frac{9K_0\mu_0}{3K_0 + \mu_0}, \qquad E = \frac{9K\mu}{3K + \mu}. \tag{20}$$

После преобразований получим

$$\alpha_t = \frac{6\alpha_s}{6 + (1+\nu_0)(1-\alpha_s)}. \tag{21}$$

Функция пористости при сдвиге (α_s) выражается через функцию пористости при растяжении (α_t) следующим образом:

$$\alpha_s = \frac{(7+\nu_0)\alpha_t}{6 + (1+\nu_0)\alpha_t}. \tag{22}$$

При расчете в зависимости (17) функций пористости α_{01} и α_{02} вместо относительной плотности ρ рассматривается объемная доля ее компонентов c_k. Начальная объемная доля компонентов принимается равной нулю: $c_{k0} = 0$.

Эффективные модули упругости пористого композита рассчитываются следующим образом. Сначала по зависимостям (17) вычисляются эффективные объемы осреднения деформаций. При расчете модуля сдвига в (17) принимается:

$$\begin{aligned} &\alpha_1 = \alpha_{\gamma 1}, \qquad \alpha_{01} = \alpha_{t1} = c_1^{\,3-c_1}, \\ &\alpha_2 = \alpha_{\gamma 2}, \qquad \alpha_{02} = \alpha_{t2} = c_2^{\,3-c_2}. \end{aligned} \tag{23}$$

При расчете модуля Юнга рассматриваются параметры деформации растяжения:

$$\begin{aligned} &\alpha_1 = \alpha_{\varepsilon 1}, \qquad \alpha_{01} = \alpha_{s1} = \frac{6\alpha_{t1}}{6 + (1+\nu_1)(1-\alpha_{t1})}, \\ &\alpha_2 = \alpha_{\varepsilon 2}, \qquad \alpha_{02} = \alpha_{s2} = \frac{6\alpha_{t2}}{6 + (1+\nu_2)(1-\alpha_{t2})}, \end{aligned} \tag{24}$$

где ν_1, ν_2 — коэффициенты Пуассона компонентов композитной твердой фазы.

При известных значениях эффективных объемов осреднения деформаций по зависимостям (8) и (9) определяются эффективные модули упругости композитной твердой фазы E_0 и μ_0. Затем по зависимостям (11) рассчитываются искомые эффективные модули упругости пористого композита. При этом в зависимостях (18) и (21) функций пористости α_s и α_t используется относительная плотность ρ, а в зависимости (21) — эффективный коэффициент Пуассона, рассчитанный по формуле (16).

Тестовые расчеты эффективного модуля Юнга

Проверку точности предлагаемого метода выполняли по экспериментальным данным упругих свойств пористых двухфазных композитов. Следует отметить, что число публикаций, в которых приводятся надежные результаты экспериментальных исследований влияния пористости на упругие постоянные композитов, весьма ограниченно.

На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные зависимости модуля Юнга пористого псевдосплава Fe—Cu в зависимости от объемного

содержания железа при значениях пористости θ = = 0,15 и 0,25. Опытные данные взяты из работы [11] и имеют очень большой разброс значений экспериментальных точек, обусловленный существенной неоднородностью структуры образцов. Компонентом 1 считали медь, компонентом 2 — железо. Модули Юнга принимали следующими [12]: E_1 = 129 ГПа, E_2 = 211 ГПа; коэффициенты Пуассона [13]: ν_1 = 0,28, ν_2 = 0,34. С учетом большого разброса экспериментальных данных результаты расчета показывают вполне приемлемую точность (см. рис. 1).

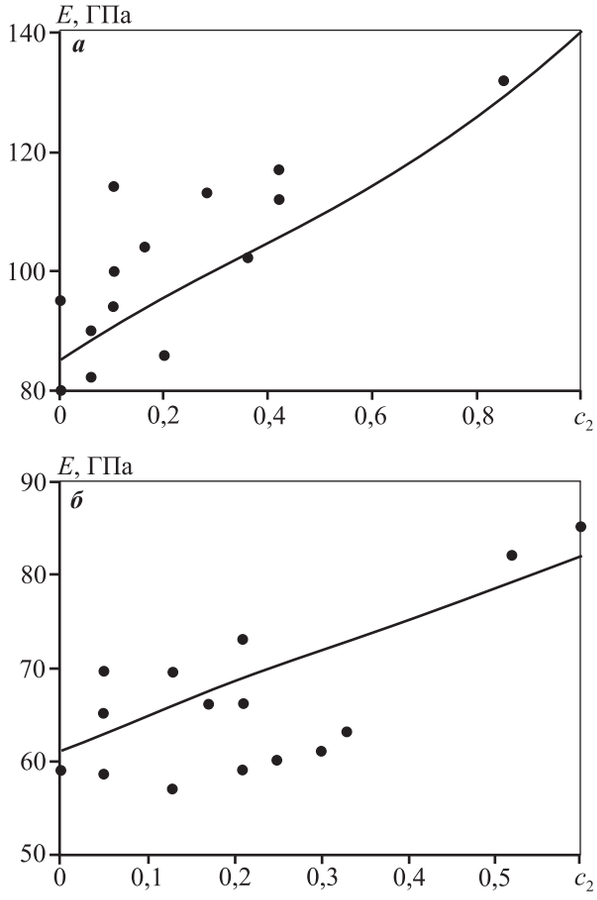

Рис. 1. Результаты расчета модуля Юнга пористого псевдосплава Fe–Cu при пористости θ = 0,15 (***а***) и 0,25 (***б***)
Точки – эксперимент [11]

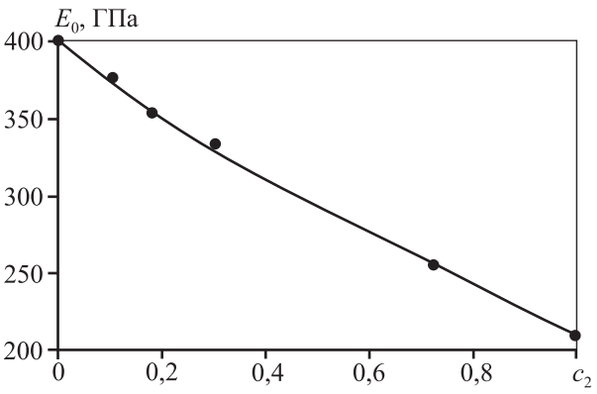

Рис. 2. Результаты расчета модуля Юнга спеченного композита Al_2O_3–ZrO_2
Точки – эксперимент [14]

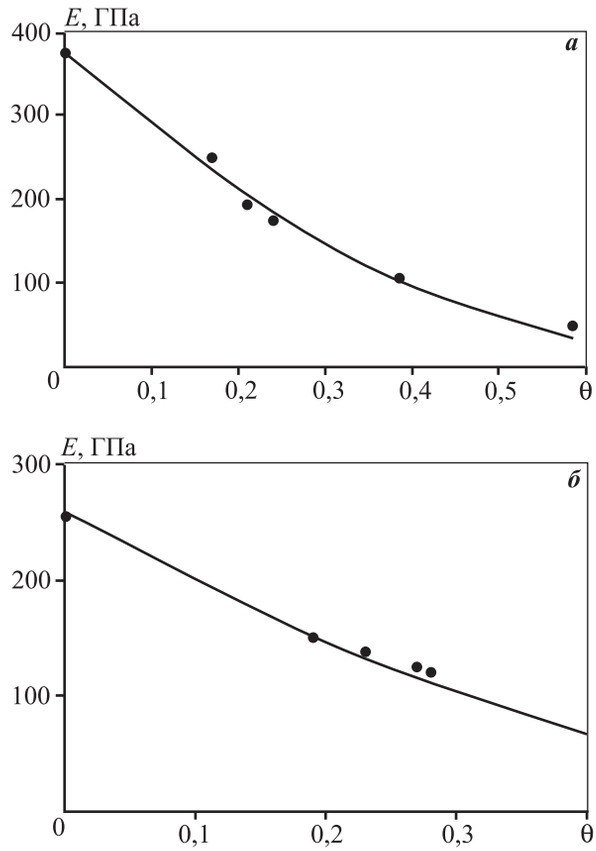

Рис. 3. Результаты расчета модуля Юнга пористого спеченного композита Al_2O_3–10,5об.% ZrO_2 (***а***) и Al_2O_3–72,6об.%ZrO_2 (***б***)
Точки – эксперимент [14]

Более точные экспериментальные данные получены в работе [14] для спеченного двухфазного композита Al_2O_3—ZrO_2. При расчетах компонентом 1 считали оксид алюминия Al_2O_3, компонентом 2 — диоксид циркония ZrO_2. Принимали следующие значения упругих постоянных [14]: E_1 = = 400 ГПа, ν_1 = 0,23 для Al_2O_3 и E_2 = 210 ГПа, ν_2 = = 0,31 для ZrO_2. Сначала была рассчитана зависимость эффективного модуля Юнга (E_0) композита Al_2O_3—ZrO_2 от объемного содержания диоксида циркония (c_2). Результаты расчета с высокой точ-

ностью описывают экспериментальные данные (рис. 2).

Затем были выполнены расчеты эффективного модуля Юнга пористых композитов состава Al_2O_3—10,5об.%ZrO_2 и Al_2O_3—72,6об.%ZrO_2 с различной пористостью. Здесь также результаты расчета находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (рис. 3).

Таким образом, предлагаемый метод и расчетные зависимости позволяют достаточно точно описать упругие свойства как композитной твердой фазы, так и пористых композитов.

Заключение

Для расчета макроскопических упругих модулей пористых композиционных материалов могут быть использованы такие же зависимости, что и для пористых материалов с однородной по составу твердой фазой. При этом гетерогенная твердая фаза заменяется на эквивалентную гомогенную твердую фазу с эффективными модулями упругости. Расчет эффективных модулей упругости композитной твердой фазы может быть выполнен методом эффективных объемов осреднения деформаций компонентов. Расчетные зависимости эффективных объемов осреднения через функции пористости учитывают вариант деформирования пористых материалов и, следовательно, максимально возможное отличие свойств компонентов композиционного материала. Предлагаемые зависимости функций пористости и эффективных объемов осреднения деформаций позволяют адекватно описать эффективный модуль Юнга как композитной твердой фазы, так и пористых композитов.

Литература

1. *Шермергор Т.Д.* Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977.
2. *Кристенсен Р.* Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
3. *Ванин Г.А.* Микромеханика композиционных материалов. Киев: Наук. думка, 1985.
4. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991.
5. *Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П.* Осреднение процессов в периодических средах. М.: Наука, 1984.
6. *Федотов А.Ф.* // Механика композ. материалов и конструкций. 2011. Т. 17, № 1. С. 3.
7. *Федотов А.Ф.* // Там же. 2012. Т. 18, № 4. С. 508.
8. *Сендецки Дж.* // Композиционные материалы. Механика композиционных материалов. Т. 2. М.: Мир, 1978. С. 61—101.
9. *Федотов А.Ф.* // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2010. № 4. С. 19.
10. *Fedotov A.F.* // Powder Metall. Metal Ceram. 2011. Vol. 50, № 5—6. P. 301.
11. *Поляков В.В., Егоров А.В., Турецкий В.А.* // Изв. АГУ. 2004. № 1. С. 119.
12. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справочник. М.: Металлургия, 1976.
13. *Бернштейн М.Л., Займовский В.А.* Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
14. *Pabst W., Ticha G., Gregorova E., Tynova E.* // Ceramics — Silikáty. 2005. Vol. 49, № 2. P. 77.

УДК 539. 213. 612. 17. 533
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-38-48

Применение сильноточных импульсных электронных пучков для модифицирования поверхности лопаток газотурбинных двигателей

Обзор

© 2015 г. **В.А. Шулов, А.Н. Громов, Д.А. Теряев, В. И. Энгелько**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

ОАО «Московское машиностроительное предприятие им. В.В. Чернышева» (ММП)

Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова, г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 20.05.14 г., доработана 30.01.15 г., подписана в печать 02.02.15 г.

Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры технологии производства двигателей летательных аппаратов МАИ (125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4). Тел.: (499) 158-44-24. E-mail: shulovva@mail.ru.

Громов А.Н. – техн. директор ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» (125362, г. Москва, ул. Вишневая, 7). Тел.: (495) 491-56-22. E-mail: zavod@avia500.ru.

Теряев Д.А. – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры МАИ. Тел.: (499) 158-44-24. E-mail: teryaev@mail.ru.

Энгелько В.И. – зам. ген. директора НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова (189631, г. Санкт-Петербург, Металлострой, дорога на Металлострой, 1). Тел.: (812) 462-78-45. E-mail: engelko@niiefa.spb.ru.

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии облучения сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) на физико-химическое состояние поверхностных слоев и эксплуатационные свойства лопаток газотурбинных двигателей из жаропрочных материалов. Показано, что СИЭП микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для модифицирования поверхности лопаток турбины и компрессора, обеспечивающим проведение высокоскоростной термообработки (закалки), перекристаллизации материала в поверхностных слоях 20–30 мкм, очистки и выглаживания поверхности. Эти процессы обуславливают увеличение усталостной прочности лопаток (на 10–30 %), жаростойкости (в 2–3 раза), сопротивления солевой коррозии (до 6 раз).

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка, лопатки компрессора и турбины, сканирующая электронная микроскопия, эксплуатационные свойства.

The experimental data on the influence of irradiation by heavy-current pulsed beams (HPEBs) on physicochemical state of surface layers and operational properties of gas-turbine engines made of heat-resistant materials are analyzed. It is shown that the HPEB of the microsecond duration is a highly efficient tool for modifying the surface of blades of the turbine and compressor, which provides the performance of high-speed thermal treatment (quenching), material recrystallization in surface layers of 20–30 μm, and surface cleaning and smoothing. These processes cause an increase in fatigue strength of blades (by 10–30 %), heat resistance (by a factor of 2–3), and resistance against salt corrosion (up to sixfold).

Keywords: electron-beam treatment, compressor and turbine blades, scanning electron microscopy, service properties.

Введение

Разработка и внедрение новых технологий для повышения долговечности и надежности лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) являются одной из важнейших проблем авиационного двигателестроения [1]. Именно турбинные и компрессорные лопатки, изготавливаемые из жаропрочных никелевых сплавов и сталей, как наиболее нагруженные компоненты двигателя определяют ресурс и надежность эксплуатации всего изделия. Электронно-лучевая обработка может быть отнесена к наиболее прогрессивным методам модификации поверхности различных деталей. Использование широкоапертурных электронных пучков позволяет осуществлять модифицирование химического и фазового составов тонких поверхностных слоев, а также изменять морфологию поверхности и структуру приповерхностных областей [2]. В процессе об-

работки меняется шероховатость поверхности, происходят оплавление и удаление материала поверхностных слоев за счет испарения, сублимации, абляции и плазмообразования [3].

В этой связи цель настоящей публикации — критический анализ результатов исследований, посвященных разработке основ технологических процессов модифицирования поверхности лопаток компрессора и турбины из жаропрочных сплавов с применением сильноточного импульсного электронного пучка (СИЭП), формируемого в ускорителе «Геза-ММП» [4, 5].

Рис. 1. Внешний вид установки «Геза-ММП»

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались лопатки турбины двигателя РД-33 и образцы из сплава ЖС26НК (мас.%: основа — Ni; 1,0 Ti; 5,6 Cr; 6,2 Al; 1,4 Mo; 10,0 Co; 1,2 V; 1,4 Nb; 12,5 W; 0,18 C; < 0,1 O, N; < 0,02 H; < 0,015 B; термообработка образцов и лопаток: отжиг при t = 1250 °C в вакууме в течение 3 ч, охлаждение со скоростью 50—60 град/мин, стабилизирующий отжиг при t = 1000 °C в вакууме длительностью 2 ч) с покрытием СДП-2 (мас.%: основа — Ni; 18—22 Cr 11,0—13,5 Al; 0,3—0,6 Y) толщиной 60 мкм, нанесенным на установке МАП-1 по методике ВИАМ (г. Москва) [6].

Кроме того, были исследованы лопатки компрессора двигателя РД-33 из стали ЭП866Ш ферритного класса с карбидным упрочнением (15Х16К5Н2МВФАВ-ш по ТУ14-1-2756-79), химический состав (мас.%) и режимы термообработки которых были следующие: основа — Fe; 1,7 Ni; 0,13 C; 15 Cr; 1,35 Mo; 4,5 Co; 0,6 Mn; 0,18 V; 0,2 Nb; 0,6 Si; 0,03 N; 0,02 S; 0,03 P; 0,65 W; закалка в струе аргона от 1100 °C; отпуск при t = 700 °C в течение 2,5 ч; отпуск при t = 650 °C, 2,5 ч. Технологический процесс изготовления лопаток компрессора из этой стали хорошо освоен в ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» (г. Москва) и включает 50 операций, основными из которых являются штамповка, фрезерование, вальцевание, шлифование, полирование, термообработка, виброшлифование и виброглянцевание. Выпускаемые по данной технологии лопатки полностью удовлетворяют требованиям разработчика и обеспечивают ресурс их эксплуатации в составе двигателя РД-33 в течение более 1000 ч при температурах до 600 °C.

Часть лопаток до облучения разрезали на электроэрозионном станке и исследовали методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и оптической металлографии. Кроме этого, измеряли микротвердость (H_μ) и шероховатость (R_a).

Обработку лопаток СИЭП проводили на ускорителе «Геза-ММП» (энергия электронов E = = 115÷125 кэВ; длительность импульса τ = 20÷÷80 мкс; плотность энергии в пучке w = 15÷÷90 Дж/см^2; площадь поперечного сечения пучка 50—100 см^2; неоднородность плотности энергии по сечению пучка — не более 10 %), внешний вид которого представлен на рис. 1.

Лопатки после облучения также разрезали, а из полученных образцов-свидетелей изготавливали поперечные шлифы, после чего изучали их вышеуказанными методами и определяли толщину и структуру модифицированного слоя в зависимости от плотности энергии и числа импульсов. После облучения мишени подвергали вакуумному отжигу (при t = 1250 °C — ЖС26НК и 650 °C — ЭП866Ш в течение 2 ч) для снятия остаточных напряжений и стабилизации структурно-фазового состояния, и весь цикл исследований повторяли. Далее были проведены сравнительные усталостные и коррозионные испытания серийных лопаток, а также лопаток, подвергнутых обработке СИЭП.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение лопаток и образцов из сплава ЖС26НК

Хорошо известно [7], что главным технологическим параметром при проведении процесса облучения СИЭП является плотность энергии (w) в импульсе. С ее ростом в приповерхностных слоях мишеней из жаропрочных никелевых сплавов протекают следующие процессы [7]: испарение органических примесных компонентов, испарение и плавление материала поверхностного слоя, кратерообразование и трещинообразование, плазмообразование и абляция. Эти процессы определяют физико-химическое состояние материала в поверхностном слое облучаемых мишеней, что приводит, в конечном счете, к модификации их свойств.

Влияние режимов облучения на физико-химическое состояние поверхностных слоев лопаток и образцов из жаропрочных никелевых сплавов проиллюстрировано в работах [7—9] и на рис. 2—4. Из приведенных в [7—9] данных можно заключить, что перераспределение химических элементов в перекристаллизованном слое при облучении с низкими плотностями энергии («режим плавления» — w = 20÷22 Дж/см^2) осуществляется строго в соответствии с величинами коэффициентов распределения примесей согласно основным положениям теории направленной кристаллизации: примесь с коэффициентом распределения $K_0 < 1$ оттесняется фронтом кристаллизации к поверхности (хром, углерод, алюминий, кислород), в то время как компоненты с $K_0 > 1$ (молибден, вольфрам, иттрий) должны концентрироваться в зоне границы раздела «перекристаллизованный материал — матричный сплав». Такие же элементы, как железо и кобальт, имеющие коэффициенты распределения, близкие к единице, распределяются достаточно однородно по толщине перекристаллизованного слоя. Этот процесс обычно проявляется при небольших скоростях кристаллизации (несколько см/мин). При обработке СИЭП мы имеем дело с очень высокими скоростями охлаждения (~10^7 К/с) и, соответственно, кристаллизации. Для правильной интерпретации зафиксированных в [7—9] методом ЭОС данных необходимо учитывать, что при обычных

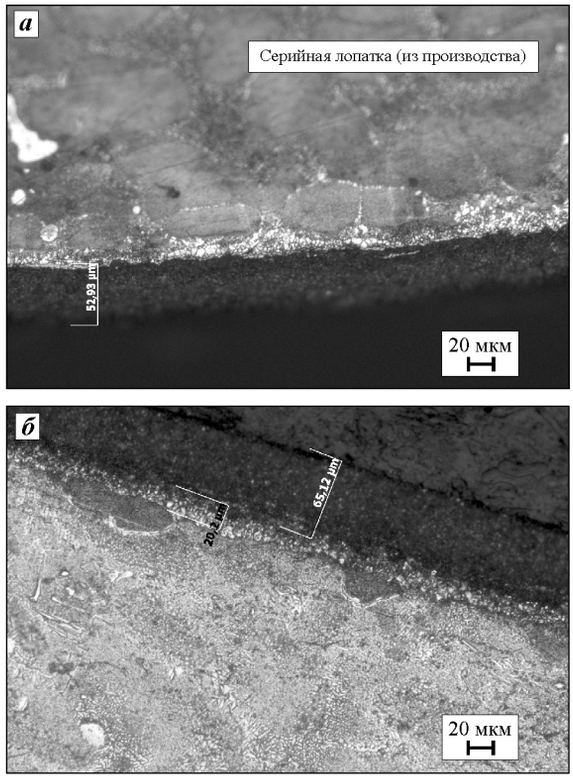

Рис. 2. Микроструктура в поверхностном слое серийных лопаток из сплава ЖС26НК с вакуумно-плазменным NiCrAlY-покрытием до (***а***) и после (***б***) облучения СИЭП (w = 40÷42 Дж/см^2, τ = 40 мкс) и вакуумного отжига (1250 °С, 2 ч)

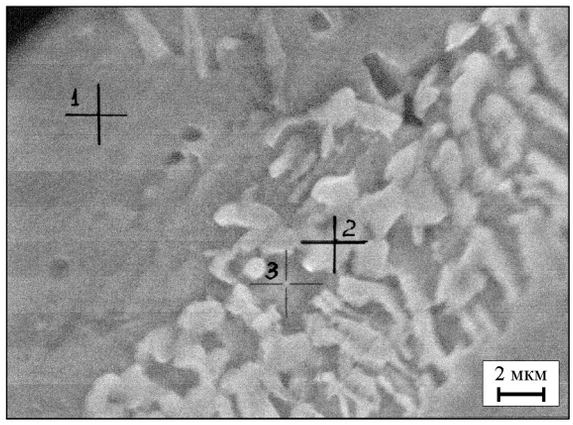

Рис. 3. СЭМ-микроструктура в поверхностном слое серийных лопаток из сплава ЖС26НК с вакуумно-плазменным NiCrAlY-покрытием после облучения СИЭП (w = 40÷42 Дж/см^2, τ = 40 мкс) и вакуумного отжига (1250 °С, 2 ч)

направленной кристаллизации и зонной плавке толщина расплавленной зоны (L_m) составляет несколько десятков мм, а при облучении СИЭП диапазон L_m не превышает 20—25 мкм. Поэтому протекание перераспределения элементов при

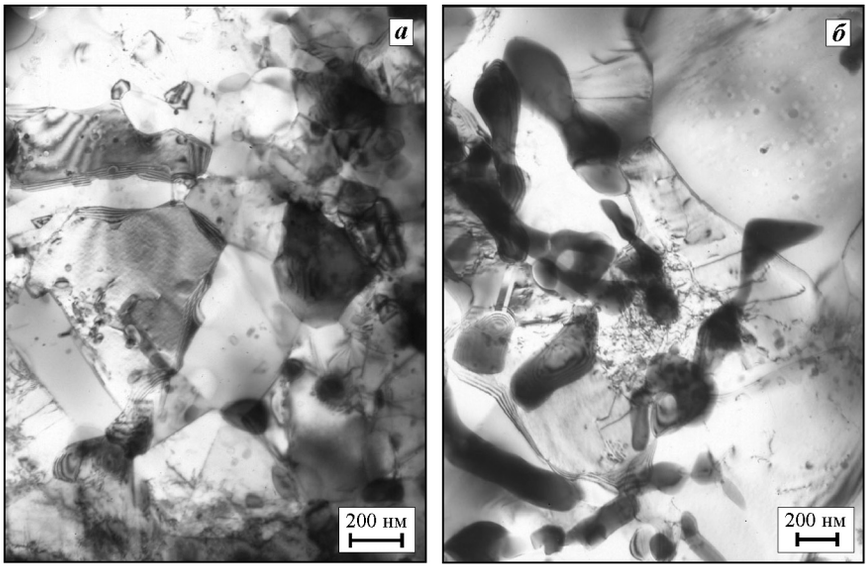

Рис. 4. ПЭМ-микроструктура в поверхностном слое серийных лопаток из сплава ЖС26НК с вакуумно-плазменным NiCrAlY-покрытием до (***а***) и после (***б***) облучения СИЭП (w = 40÷42 Дж/см^2, τ = 40 мкс) и вакуумного отжига (1250 °С, 2 ч)

кристаллизации материала расплавленной электронным пучком зоны представляется вполне реальным и качественно может быть описано уравнением направленной кристаллизации [7—9].

Конечно, при кристаллизации гетерогенных многокомпонентных никелевых сплавов ситуация будет значительно сложнее. В принципе уравнения направленной кристаллизации [7—9] могут быть использованы только для оценочных расчетов, поскольку при их выводе линии ликвидуса и солидуса на равновесной диаграмме состояния «состав—свойство» аппроксимировались линейными функциями. Последнее справедливо только для левого угла диаграммы состояния «никель — примесный элемент», причем концентрация примеси не должна превышать нескольких десятых или даже сотых долей процента. В этой связи полученные на данном этапе исследования результаты носят скорее качественный, чем количественный характер.

Результаты, представленные в [7—9], позволяют сделать заключение о том, что оптимальные режимы облучения образцов и лопаток из жаропрочных никелевых сплавов с покрытиями NiCrAlY могут быть достигнуты при плотностях энергии w = 40÷42 Дж/см^2, когда на поверхности отсутствует явление кратерообразования, сохраняется упрочняющая γ′-фаза, а в поверхностном слое покрытия увеличивается содержание электронной β-фазы на основе NiAl. Кроме того, при реализации этого режима облучения снижается шероховатость поверхности от R_a = 2,01÷2,12 до 0,32÷0,61 мкм, а распределение химических элементов по глубине и по поверхности становится однородным.

Обработка СИЭП позволяет частично, а в некоторых случаях и полностью, избавиться от основного недостатка вакуумно-плазменной технологии нанесения защитных покрытий, используемой в авиационной промышленности, — высокой неоднородности физико-химического состояния покрытия из-за наличия капельной фракции в плазме. Присутствие капельной фракции в плазме в процессе осаждения также приводит к снижению адгезии покрытия и формированию относительно высокой пористости, что является основной причиной его деградации и преждевременного разрушения. Многократная перекристаллизация материала покрытия толщиной 15—20 мкм (см. рис. 2—4) обеспечивает получение почти беспористого поверхностного слоя (большие мезопоры в исходном покрытии не могут быть удалены с помощью обработки СИЭП), а формируемые в процессе плавления и кристаллизации термические напряжения могут приводить к отслаиванию покрытия, если система «подложка—покрытие» обладала до облучения низкой адгезией. Таким образом, обработка СИЭП может выступать и в качестве метода контроля качества адгезии покрытия к подложке (рис. 5).

Результаты усталостных испытаний показали, что при оптимальных режимах облучения (w = 40÷42 Дж/см^2, τ = 40 мкс) и финишной термообработки (1250 °С, 2 ч) предел выносливости образцов и лопаток из сплава ЖС26НК с покрытием NiCrAlY не снижается по сравнению с деталями, полученными по серийной технологии, а в некоторых случаях может быть даже повышен на 10—20 % [7—9]. Более того, с точки зре-

Рис. 5. Внешний вид лопатки РД-33 из сплава ЖС26НК с выкуумно-плазменным NiCrAlY-покрытием (СДП-2) после облучения СИЭП (w = 40÷42 Дж/см^2, τ = 40 мкс)

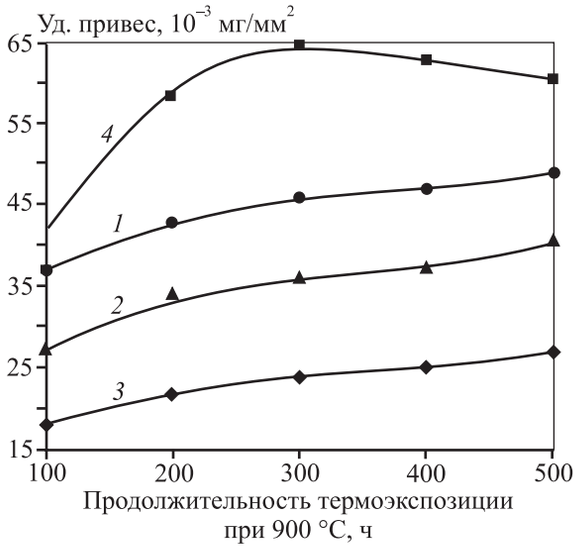

Рис. 6. Кинетические кривые окисления (t = 900 °С) образцов из сплава ЖС26НК с вакуумно-плазменным покрытием NiCrAlY (СДП-2), подвергнутых электронно-лучевой обработке (w = 30÷42 Дж/см^2, τ = 20÷40 мкс) и вакуумному отжигу (1250 °С, 2 ч)
w, Дж/см^2: ***1*** – 30, ***2*** – 35, ***3*** – 42; ***4*** – исходное состояние

ния улучшения усталостных свойств это свидетельствует о высокой эффективности обработки СИЭП турбинных лопаток только после проведения финишного отжига. Вакуумный отжиг ($P_{ост}$ < < 10^{-5} мм рт. ст.) облученных СИЭП образцов и лопаток из жаропрочных никелевых сплавов приводит к улучшению усталостных свойств, если продолжительность термообработки составляет 2 ч, а температура термоэкспозиции достигает рабочей температуры 1250 °С.

Результаты испытаний на жаростойкость представлены на рис. 6. Полученные данные позволяют заключить, что электронно-лучевая обработка при w = 40÷42 Дж/см^2 и финишная термообработка (t = 1250 °С, 2 ч) обеспечивают повышение жаростойкости при 900 °С более чем в 3 раза.

В то же время облучение с низкими плотностями энергии и отсутствие отжига могут привести даже к снижению жаростойкости. Последнее связано с коррозионным растрескиванием, протекающим в покрытии при высокой температуре. Облучение при 40—42 Дж/см^2 и финишный отжиг способствуют образованию стабильной структуры с оптимальным содержанием β-NiAl-фазы [7—9].

Изучение лопаток компрессора из стали ЭП866Ш

Некоторые результаты исследования влияния режимов облучения на перераспределение химических элементов в тонких поверхностных слоях лопаток компрессора из стали ЭП866Ш приведены в работах [9, 10]. Из полученных данных было сделано заключение о том, что перераспределение элементов при облучении с низкими плотностями энергии («режим плавления» — w = 20÷ ÷22 Дж/см^2, τ = 20 мкс) осуществляется, как и для лопаток из сплава ЖС26НК, в соответствии с величинами коэффициентов распределения примесей. Примесь с коэффициентом распределения K_0 < 1 оттесняется фронтом кристаллизации к поверхности (хром, углерод, кислород), в то время как компоненты с K_0 > 1 (молибден, вольфрам) должны концентрироваться в зоне границы раздела «перекристаллизованный материал — матричный сплав». Такие же элементы, как никель и кобальт, имеющие коэффициенты распределения, близкие к единице, распределяются достаточно однородно по толщине перекристаллизованного слоя.

Облучение мишеней СИЭП при повышенных плотностях энергии в импульсе (w > 24÷ ÷26 Дж/см^2) приводило, наряду с плавлением материала в поверхностном слое, к формированию на поверхности микронеоднородностей, имеющих форму кратеров (рис. 7). Были зафиксированы области перекристаллизованного материала с низкой шероховатостью (R_a ~ 0,1 мкм), а также отдельные кратеры различной формы и глубины. Химический состав в поверхностных слоях таких перекристаллизованных областей, свободных от

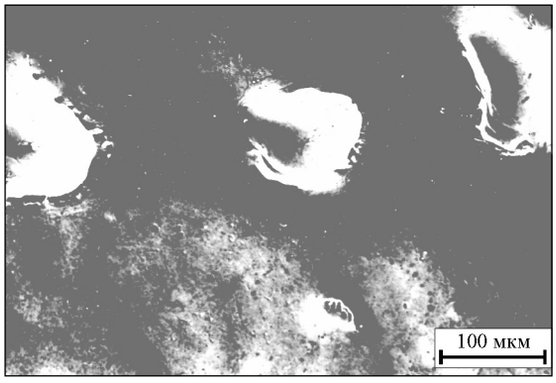

Рис. 7. Поверхность образцов из стали ЭП866Ш после облучения на ускорителе «Геза-ММП» E = 115÷120 кэВ; n = 3 имп.; τ = 20 мкс; w = 32÷36 Дж/см^2

кратеров, существенно отличался от элементного состава, фиксируемого с поверхности аналогичных образцов, прошедших обработку «в режиме плавления» [9, 10].

Было показано, что с увеличением плотности энергии в импульсе наблюдалось интенсивное испарение легколетучего хрома. Таким образом, при облучении с плотностью энергии w > 24÷÷26 Дж/см^2 («режим кратерообразования») в приповерхностных областях протекают два параллельно-последовательных процесса, лимитирующих перераспределение элементов: оттеснение примесных компонентов фронтом кристаллизации к поверхности в соответствии с величиной коэффициента распределения и ленгмюровское испарение в вакууме [6].

В этом случае зафиксированные экспериментальные результаты о массопереносе в тонких поверхностных слоях обусловлены:

— выходом на поверхность хрома и углерода и их интенсивным испарением (или сублимацией);

— оттеснением фронтом кристаллизации кислорода, молибдена и вольфрама в матричные слои.

Химический состав в кратерах, формируемых при сильноточном облучении, не может быть предсказан в рамках классических моделей перекристаллизации, что связано с различными механизмами образования этих микронеоднородностей. Результаты изучения химического состава поверхностных слоев образцов, обработанных СИЭП и подвергнутых диффузионному вакуумному отжигу при температуре эксплуатации 650 °С, показали [9, 10], что термообработка приводит к некоторому выравниванию концентраций элементов по глубине, причем их концентрационные профили становятся более однородными, что, скорее всего, объясняется интенсивно протекающими диффузионными процессами.

Анализируя результаты исследования влияния СИЭП-облучения и последующего отжига на химический состав приповерхностных слоев мишеней из стали ЭП866Ш, были сделаны следующие выводы [9, 10]:

— облучение при низких плотностях энергии («режим термообработки» — w < 20 Дж/см^2) малоэффективно, так как элементный состав поверхностных слоев при этом практически не меняется;

— облучение при w = 20÷22 Дж/см^2 («режим плавления») и диффузионный отжиг приводят к увеличению содержания хрома в поверхностных слоях лопаток, более однородному распределению элементов по глубине и очистке поверхности от примесей С и О. Это обеспечивает повышение основных служебных свойств деталей из стали ЭП866Ш, прежде всего сопротивления окислению и солевой коррозии, а также (в меньшей степени) усталостной прочности;

— при w > 24÷26 Дж/см^2 («режим кратерообразования») возрастает вероятность фиксации неоднородных концентрационных профилей при ска-

Таблица 1. **Влияние СИЭП-облучения на фазовый состав, остаточные напряжения, текстуру и параметр решетки материала поверхностного слоя лопаток и образцов из стали ЭП866Ш (CuK_α-излучение с монохроматором)**

Режим облучения		Фазовый состав (текстура)	Остаточные напряжения σ, МПа	Параметр решетки a, нм (±0,0003)
w, Дж/см^2	n, имп.			
–	–	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	–520±45	0,2911
18–20	3	α + $Cr_{23}C_6$ (310)	+310±90	0,2927
20–22	1	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	+250±40	0,2925
34–36	1	α + $Cr_{23}C_6$ (310)	+670±120	0,2929
34–36	5	α + γ + $Cr_{23}C_6$ (200)	+1080±140	0,2933

Таблица 2. **Влияние СИЭП-облучения на шероховатость поверхности лопаток и образцов из стали ЭП866Ш**

Режим облучения		R_a, мкм (±0,01)
w, Дж/см^2	n, имп.	
–	–	0,17–0,25
15	3	0,15–0,23
15	10	0,15–0,20
20	3	0,10–0,13
20	10	0,10–0,12
26	3	0,15–0,40
26	10	0,27–0,49
32	3	0,98–1,31
36	3	0,52–1,09

нировании электронного зонда по поверхности, что связано с возможностью формирования на ней микрократеров. Последнее крайне нежелательно, поскольку может привести к катастрофическому снижению рабочих характеристик изделий, эксплуатируемых при постоянных и знакопеременных нагрузках в агрессивных средах.

Наиболее важные результаты исследования влияния режимов облучения на фазовый состав и структуру поверхностных слоев лопаток представлены в [9, 10], табл. 1—3 и на рис. 8.

Анализ полученных данных показывает, что:

— в исходных образцах и лопатках поверхностные слои толщиной 20—40 мкм содержат α-фазу (феррит) и сложные карбиды (Cr, Me)$_{23}$C$_6$, большое количество микро-, мезо- и даже макропор, а также характеризуются более низкими, чем объемные слои, значениями микротвердости; при этом сформированные остаточные сжимающие напряжения достигают значений σ = –520±50 МПа, а плотность дислокаций распределена неоднородно как по поверхности, так и по глубине и изменяется в достаточно широких пределах от 10^9 до 10^{11} см$^{-2}$;

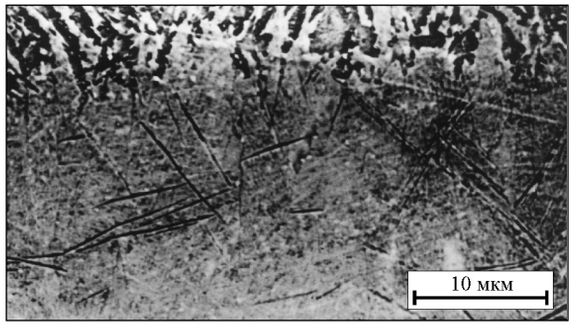

Рис. 8. Микроструктура материала в поверхностном слое лопаток из стали ЭП866Ш после СИЭП-облучения (w = 26÷28 Дж/см^2, n = 3 имп., τ = 20 мкс)

— в облученных мишенях, за счет протекания процесса высокоскоростной перекристаллизации, формируется плохо травящийся поверхностный слой толщиной 20—30 мкм;

— фазовый состав в этом поверхностном слое, в зависимости от плотности вложенной энергии (w) и числа импульсов (n), а именно с их ростом,

Таблица 3. **Влияние СИЭП-облучения на микротвердость ($H_μ$) и экзоэлектронную эмиссию (I_{eee}) поверхности лопаток из стали ЭП866Ш**

№	Режим облучения		$H_μ$, ед. HV				I_{eee}, имп./с	
			(±30)	(±25)	(±20)	(±20)	Кромка	Спинка
	w, Дж/см^2	n, имп.	P = 20 Н	50 Н	100 Н	200 Н		
1	–	–	310	350	370	390	220±30	150±20
2	20–22	1	260	350	370	390	250±30	280±20
3	20–22	4	255	340	370	390	270±20	280±30
4	32–34	4	230	320	370	380	330±60	370±80
5	45–48	4	220	300	350	380	400±70	420±50
*6**	20–22	4	280	300	330	340	100±10	80±10
*7**	32–34	4	230	290	320	330	130±10	120±10
8	20–22	5	250	345	375	385	275±15	270±20
9	20–22	7	260	350	370	390	280±20	290±30

*После СИЭП-обработки проводился стабилизирующий отжиг.

изменяется в направлении образования остаточного аустенита; кроме того, наблюдаются уширение и смещение рентгеновских линий в сторону малых углов, а также перераспределение интенсивности различных линий, что свидетельствует об увеличении в поверхностном слое плотности дислокаций, формировании остаточных растягивающих напряжений и текстурообразовании;

— после облучения в приповерхностных областях отмечено значительное уменьшение концентрации карбидной фазы, а параметр решетки α-фазы существенно возрастает, что особенно проявляется в образцах, облученных с высокими плотностями энергии несколькими импульсами;

— обработка поверхности мишеней электронным пучком при $w = 20 \div 22$ Дж/см^2 приводит к созданию в поверхностном слое толщиной более 30 мкм развитой дислокационной структуры с большим количеством дислокаций винтовой ориентации, дислокационных переплетений и мелких дислокационных петель, причем дислокационная структура в приповерхностных областях облученных мишеней, в отличие от необработанных пучком образцов, имеет ячеистый или предъячеистый тип, что обычно наблюдается при воздействии импульсного лазерного излучения на стали ферритного класса;

— облучение с низкими значениями плотности энергии в режиме плавления обеспечивает выглаживание поверхности, снижая исходную шероховатость образцов от $R_a = 0{,}25 \div 0{,}28$ мкм до $R_a = 0{,}10 \div 0{,}12$ мкм;

— облучение с высокими плотностями энергии $w \geq 24 \div 26$ Дж/см^2 сопровождается формированием поверхностных неоднородностей в форме кратеров диаметром 1—100 мкм и глубиной 0,1—10 мкм, волнообразного микрорельефа поверхности и микротрещин или даже сетки микротрещин с узлами в отдельных кратерах, что может вызывать увеличение шероховатости поверхности до $R_a = 0{,}85 \div 1{,}15$ мкм;

— уровень остаточных растягивающих напряжений в облученных образцах с ростом w от 20—22 до 34—36 Дж/см^2 увеличивается от $+250 \pm \pm 40$ МПа до $+1080 \pm 140$ МПа (последнее значение превышает предел прочности материала, что свидетельствует о неприменимости модели плосконапряженного состояния к модифицированным импульсным электронным пучком мишеням из стали ЭП866Ш);

— зависимости микротвердости (H_μ) и интенсивности экзоэлектронной эмиссии (I_{eee}) от плотности энергии в импульсе антибатны: с увеличением значений w микротвердость уменьшается, что обусловлено формированием остаточных растягивающих напряжений и растворением карбидов, а интенсивность экзоэлектронной эмиссии возрастает, подтверждая вывод о высокой чувствительности метода экзоэлектронной эмиссии к процессам фазообразования и дефектообразования.

Полученные на этом этапе данные структурных исследований хорошо согласуются с результатами изучения химического состава мишеней из стали ЭП866Ш, облученных СИЭП, дополняя их и обеспечивая возможность рассмотрения полной картины процессов, протекающих в поверхностном слое при воздействии СИЭП. При низких плотностях энергии $w < 16 \div 18$ Дж/см^2 за время действия импульса от 20 до 30 мкс происходит быстрый нагрев материала поверхностного слоя толщиной, сравнимой с глубиной проникновения электронов (проективный пробег, величина которого для энергии электронов 115—120 кэВ достигает в сталях 15—20 мкм), до температур ниже температуры плавления с последующим высокоскоростным охлаждением за счет теплопроводности («режим термообработки»). В этом случае скорость охлаждения для сталей, согласно результатам расчетов, достигает 10^7—10^8 К/с. Электронно-лучевая обработка при таких режимах может приводить к отжигу дефектов, снятию остаточных напряжений, очистке поверхности от органических загрязнений, разложению карбидных или интерметаллидных упрочняющих фазовых конгломератов с последующим их образованием уже на стадии охлаждения и, наконец, к формированию неравновесных структур, характерных для процессов высокоскоростной закалки. Поскольку в поверхностном слое облученных образцов и лопаток возникают остаточные растягивающие напряжения, что может привести к снижению эксплуатационных свойств мишеней, особенно усталостной прочности и сопротивления пылевой эрозии, необходимо осуществить финишную термообработку в вакууме

Таблица 4. **Влияние СИЭП-облучения и финишной термообработки на фазовый состав, остаточные напряжения, текстуру и параметр решетки материала поверхностного слоя лопаток и образцов из стали ЭП866Ш ($Cu K_\alpha$-излучение с монохроматором)**

Режим облучения		Фазовый состав (текстура)	Остаточные напряжения σ, МПа	Параметр решетки *a*, нм (±0,0003)
w, Дж/см^2	*n*, имп.			
–	–	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	−220±15	0,2911
18–20*	3	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	−50±20	0,2892
20–22*	1	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	−70±10	0,2901
34–36*	1	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	+250±90	0,2914
34–36*	5	α + $Cr_{23}C_6$ (нет)	+570±110	0,2929

*После СИЭП-обработки проводился стабилизирующий обжиг.

при температурах, близких к температуре второго отпуска исходных заготовок. Такая термообработка, кроме снятия остаточных напряжений, должна стабилизировать структуру материала в поверхностном слое и привести к упрочнению за счет завершения процесса формирования и коагуляции карбидов. С этой целью от образцов и лопаток, подвергнутых облучению, на электроэрозионном станке отрезались образцы-свидетели, которые отжигались в вакуумной печи ULVAK при температуре 650±30 °С в течение 2—6 ч. После завершения отжига весь цикл исследований повторялся для получения информации о завершении релаксационных процессов. Некоторые результаты исследования физико-химического состояния материала поверхностных слоев образцов и лопаток, прошедших электронно-лучевую обработку и стабилизирующий отжиг (отмечено звездочкой), представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что в процессе отжига в облученных при невысоких плотностях энергии мишенях интенсивно протекают релаксационные процессы отжига дефектов, карбидообразования и снятия остаточных растягивающих напряжений. Кроме того, для таких образцов характерно резкое снижение параметра решетки, что должно привести к упрочнению материала на нанометровом уровне.

Некоторые результаты усталостных испытаний модельных образцов и лопаток компрессора из стали ЭП866Ш приведены в работах [8, 9]. Эти данные, как и опубликованные ранее и посвященные влиянию режимов ионно-лучевой обработки на усталостные свойства металлических деталей, свидетельствуют, с точки зрения повышения их усталостной прочности, о достаточно высокой эффективности электронно-лучевой обработки только после проведения вакуумного отжига [6, 7]. Видно (табл. 5), что вне зависимости от режимов облучения СИЭП-обработка приводит к снижению усталостной прочности жаропрочной стали ЭП866Ш при повышенных температурах. Исходя только из полученных результатов высокочастотных усталостных испытаний можно сделать заключение о том, что эффективность

Таблица 5. **Результаты высокочастотных испытаний при *t* = 600 °С на воздухе образцов (*s*) и лопаток (*b*) из стали ЭП866Ш после электронно-лучевой и термической (650 °С) обработок**

№	Режим облучения		Мишени	Продолжительность отжига, ч	Усталостная прочность σ_{-1}, МПа
	w, Дж/см^2	*n*, имп.			
1	–	–	–	–	328±12
2	20–22	5	*s*	–	310±10
3	20–22	5	*s*	6	350±10
4	26–28	5	*s*	–	295±15
5	26–28	5	*s*	6	325±10
6	32–36	5	*s*	–	280±10
7	32–36	5	*s*	6	305±15
8	–	–	*b*	–	380±10
9	20–22	4	*b*	2	390±20
10	20–22	4	*b*	4	405±10
11	20–22	4	*b*	6	420±10
12	26–28	1	*b*	6	290±30
13	26–28	2	*b*	6	250±30
14	26–28	3	*b*	6	230±40

электронно-лучевой обработки, с позиций повышения предела выносливости, значительно ниже, чем ионно-лучевой обработки. Наибольший положительный эффект проявляется при облучении с небольшими плотностями энергии w = = 20÷22 Дж/см^2 и последующем отжиге при t = = 650 °С в течение 6 ч, когда в поверхностном слое после высокоскоростной кристаллизации завершается процесс формирования и коагуляции карбидов.

Сравнительные коррозионные испытания серийных и обработанных электронными пучками лопаток на жаростойкость проводили при их выдержке при рабочей температуре 600 °С на воздухе в течение 100—500 ч. Для количественной оценки этого эксплуатационного свойства использовали методики регистрации толщины (h_0) окисленного поверхностного слоя и определения удельного изменения массы объектов испытаний. При реализации первой методики из прошедших испытания лопаток вырезали образцы размером 15×7 мм по возможности с наиболее плоской поверхностью, которая была пригодна для изготовления малоуглового косого шлифа. Поверхности приготовленных косых шлифов травились ионами аргона в камере Оже-спектрометра в течение 30 мин, после чего выполнялся количественный Оже-анализ при регистрации Оже-спектров от точки к точке с шагом 10 мкм. В результате фиксировались не только толщины окисленных поверхностных слоев, но и концентрационные профили всех легирующих компонентов анализируемых материалов и, в частности, максимальные концентрации кислорода в поверхностных слоях. Во втором случае были определены удельные изменения массы исходных и облученных лопаток.

Некоторые результаты проведенных испытаний лопаток компрессора, представленные на рис. 9 и в табл. 6, свидетельствуют о возможности с помощью электронно-лучевой обработки увеличить сопротивление окислению лопаток из стали ЭП866Ш более чем в 2 раза. Анализ данных табл. 6 показывает, что с точки зрения повышения жаростойкости оптимальной плотностью энергии является величина w = 20÷22 Дж/см^2, когда количество формируемых кратеров невелико или они отсутствуют. Оптимальное же число импульсов по результатам коррозионных испытаний установить не удалось, однако, учитывая данные, полученные при изучении структуры поверхностных слоев лопаток, подвергнутых электронно-лучевой обработке, можно сделать заключение о том, что это число определяется завершением процесса стабилизации физико-химического состояния в приповерхностных областях толщиной 20—25 мкм, т.е. при n > 4 имп. Причинами улучшения жаростойкости изделий, обработанных СИЭП, согласно результатам исследования физико-химического состояния поверхностных слоев лопаток до и после облучения и отжига, являются: снижение шероховатости поверхности, формирование защитной пленки на основе оксида хрома, уменьшение параметров решетки и структурная

Таблица 6. **Результаты испытаний на жаростойкость лопаток из стали ЭП866Ш до и после СИЭП-обработки (E = 115÷120 кэВ; τ = 30 мкс)**

Условия испытаний		Режим облучения		Толщина окисленного слоя h_0, мкм
Время, ч	Температура экспозиции, °С	w, Дж/см^2	n, имп.	
500	600	–	–	45±5
500	600	20–22	5	15±4
500	600	26–28	5	50±5
500	600	32–36	5	55±5
500	600	50–52	5	50±5
500	600	20–22	1	18±4

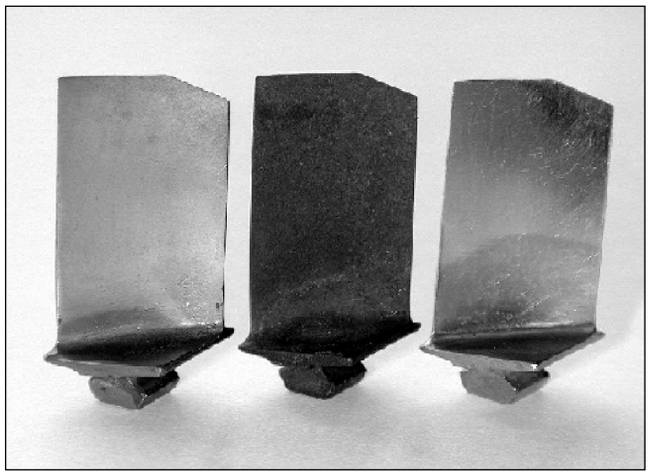

Рис. 9. Внешний вид лопаток из стали ЭП866Ш, прошедших коррозионные испытания в морской воде в условиях термоциклирования

В середине – необлученная лопатка; слева – подвергнутая СИЭП-обработке с w =18÷22 Дж/см^2, n = 5 имп.; справа – w =23÷24 Дж/см^2, n = 5 имп.

стабилизация материала в поверхностном слое. С другой стороны, образование кратеров и сетки поверхностных трещин, увеличение содержания дефектов в приповерхностных областях и разложение упрочняющих фаз приводят к заметному снижению жаростойкости. Отсюда вытекают очень жесткие требования к технологическим ускорителям с позиций однородности распределения плотности энергии по сечению пучка и от импульса к импульсу — неоднородность не должна превышать 10 %. Только при достижении такого уровня стабильности работы оборудования можно надеяться на стабильные результаты испытаний, а значит, и надежную эксплуатацию всего изделия.

Заключение

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для контроля адгезии покрытий к подложке и для модифицирования поверхности лопаток турбины из жаропрочных никелевых сплавов с жаростойкими покрытиями.

Установлено, что при облучении в поверхностных слоях лопаток протекают процессы: плавления, перераспределения элементов, кратерообразования, абляции, высокоскоростной кристаллизации из расплава, изменения фазового состава и дислокационной структуры, повышения плотности дислокаций, изменения размеров зерен, формирования остаточных растягивающих или сжимающих напряжений и др.

Показано, что с применением сильноточных импульсных пучков удается повысить усталостную прочность лопаток на 10—30 %, жаростойкость — в 2—3 раза, сопротивление солевой коррозии — до 6 раз.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ.

Литература

1. *Сулима А.М., Шулов В.А., Ягодкин Ю.Д.* Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин. М.: Машиностроение, 1988.
2. *Пайкин А.Г., Львов А.Ф., Шулов В.А.* и др. // Пробл. машиностроения и автоматизации. 2003. № 3. С. 41.
3. *Белов А.Б., Крайников А.В., Львов А.Ф.* и др. // Двигатель. 2006. № 1. С. 6.
4. *Белов А.Б., Крайников А.В., Львов А.Ф.* и др. // Там же. № 2. С. 8.
5. *Шулов В.А., Громов А.Н., Быценко О.А.* и др. // Физика и химия обраб. материалов. 2014. № 1. С. 12.
6. *Каблов Е.Н.* Литые лопатки газотурбинных двигателей (Сплавы, технология, покрытия). М.: МИСиС, 2001.
7. *Шулов В.А., Пайкин А.Г., Крайников А.В.* и др. // Упр. технологии и покрытия. 2009. № 2. С. 37.
8. *Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А.* и др. // Там же. 2010. № 9. С. 22.
9. *Шулов В.А., Пайкин А.Г., Новиков А.С.* и др. Сильноточные электронные импульсные пучки для авиационного двигателестроения / Под общ. ред. В.А. Шулова, А.С. Новикова, В.И. Энгелько. М.: Артек, 2012.
10. *Шулов В.А., Новиков А.С., Теряев Д.А.* и др. // Упр. технологии и покрытия. 2012. № 10. С. 25.

УДК 621.791.927.55
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-49-54

Физико-химические свойства покрытий, получаемых дозвуковым и сверхзвуковым плазменным напылением порошков металлов и их композиций

© 2015 г. **С.А. Ильиных, И.В. Кирнос, В.А. Крашанинин, Б.Р. Гельчинский**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.02.14 г., доработана 14.07.14 г., подписана в печать 17.07.14 г.

Ильиных С.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-96. E-mail: sergil1957@mail.ru.

Кирнос И.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. этого института. Тел.: (343) 232-91-71. E-mail: tf-plazma@mail.ru.

Крашанинин В.А. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. этого института. Тел.: (343) 267-88-97. E-mail: krash_55@mail.ru.

Гельчинский Б.Р. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией этого института. Тел.: (343) 232-91-60. E-mail: brg47@list.ru.

Исследованы алюмоцинковые покрытия на стальных образцах, полученные с использованием дозвуковой и сверхзвуковой низкотемпературной плазмы. В качестве материала для напыления выбраны порошки алюминия, цинка, алюмоцинка, никель–алюминия и никель–титана. Приведены экспериментальные данные измерений прочности сцепления покрытия с подложкой, его пористости, твердости и микротвердости. Показано, что структура покрытия характеризуется высокой степенью дисперсности, которая определяет комплекс эксплуатационных характеристик. Результаты изучения физико-химических свойств покрытий, нанесенных при различных скоростях напыления порошковых материалов, свидетельствуют, что основным фактором, отвечающим за качество покрытий, является скорость полета частиц.

Ключевые слова: напыление, плазма, плазмотрон, газ, структура, покрытие, микротвердость.

Aluminum–zinc coatings on steel samples fabricated using the subsonic and supersonic low-temperature plasma are investigated. Powders of aluminum, zinc, aluminum–zinc, nickel–aluminum, and nickel–titanium are selected as the deposited material. The experimental data on measurements of cohesion strength of the coating with the substrate, its porosity, hardness, and microhardness are presented. It is shown that the coating structure has high degree of dispersity, which determines a complex of service properties. The results of studying the physicochemical properties of coatings deposited at various deposition rates of powder materials evidence that the main factor responsible for the coating quality is the flight velocity of the particles.

Keywords: deposition, plasma, plasmatron, gas, structure, coating, microhardness.

Введение

Защитные и износостойкие покрытия обеспечивают возможность создания новых композиционных изделий, сочетающих высокую долговечность (износостойкость, коррозионную стойкость и другие специальные свойства) с достаточной надежностью, повышают эксплуатационную стойкость деталей машин и инструментов в большей мере, чем при их термической обработке, а также позволяют восстанавливать изношенную поверхность и, следовательно, снижают потребности в запасных частях. Благодаря покрытиям достигаются особые свойства рабочей поверхности (например, стойкость к различного рода механическим, термическим и химическим воздействиям, теплопроводность, заданный коэффициент трения и т.д.), экономятся дефицитные и дорогостоящие металлы, использующиеся для объемного легирования.

Задача нанесения защитных покрытий с большой эффективностью может быть решена с помощью плазменных технологий, характеризуемых экономичностью, сравнительной простотой управления энергетическими параметрами плазмы, применением в качестве рабочих газов воздуха, регулируемым термическим воздействием на обрабатываемую деталь [1—12].

Выбор защитного материала, позволяющего значительно продлить срок службы металлоконструкций и тем самым снизить эксплуатационные затраты, является в настоящее время актуальной задачей. Особенно важно обеспечение надежности покрытия в тех случаях, когда металлоконс-

трукции функционируют в сложных условиях (насыщенная вредными веществами промышленная зона, контакт с нефтепродуктами, морская вода, регионы Севера и т.п.). Поэтому к их техническому состоянию и безопасности предъявляются высокие требования [13, 14].

Цель данной работы — исследовать возможности нанесения плазменных покрытий порошков металлов и их композиций на стальные образцы с использованием дозвуковой (Д) и сверхзвуковой (С) низкотемпературной плазмы, всесторонне изучить функциональные и физико-механические свойства получаемых Д- и С-покрытий и сформулировать практические рекомендации для разработки соответствующих технологических процессов.

В качестве исследуемых материалов для нанесения покрытий были выбраны следующие порошки: алюминиевый, цинковый, алюмоцинковый (50 % Al, 50 % Zn), никель-алюминиевый ПН70Ю30 (70 % Ni, 30 % Al), никель-титановый ПН55Т45 (55 % Ni, 45 % Ti) (производство НПО «Тулачермет»; ГОСТ 28844-90: Покрытия газотермические упрочняющие и восстанавливающие; размер частиц 40—100 мкм).

Условия напыления покрытий

Поверхности образцов напылялись в двух режимах: дозвуковом при подаче воздуха с расходом 150 дм^3/мин и сверхзвуковом при расходе воздуха 270—300 дм^3/мин и газа (пропан—бутан) 5—7 дм^3/мин; расстояние от плазмотрона до образца составляло 150—200 мм. В первом варианте напыления (Д) использовалась плазменная установка «Киев-7», а во втором (С) — разработанная собственная оригинальная установка, позволяющая выполнять напыление со скоростью газовой фазы до 1200 м/с, что обеспечивает разгон частиц покрывающего материала к моменту встречи с подложкой до 800 м/с.

Изучение прочности сцепления покрытия с основой

Для определения адгезии покрытия с основой был выбран известный клеевой метод. Подложки стальной основы изготавливали в виде квадратов размером 20×20×4 мм, к которым строго по центру микроплазменной сваркой прикрепляли цилиндрические прутки с наконечниками большего диаметра для захватов. На обработанную поверхность подложки напыляли исследуемое покрытие, к которому, в свою очередь, эпоксидной смолой приклеивали ответную пластину.

После отвердевания клея образцы подвергали испытанию на разрыв. При этом отношение нагрузки, при которой происходит отрыв плас-

Физико-механические свойства покрытий

Покрытие	Толщина, мкм	Прочность сцепления, МПа	Плотность, г/см^3	Пористость, %	Микротвердость, МПа
Дозвуковой режим напыления					
Al	25–50	25–30	2,45	5–8	528, 623, 1120
Zn	20–50	20–25	6,5	3–5	624, 787
Al–Zn	15–50	20–30	6,0	3–5	667, 1432
ПН70Ю30	30–70	40–45	–	5–10	520, 545
ПН55Т45	30–40	–	–	–	1169, 1686
Сверхзвуковой режим напыления					
Al	25–50	30–35	2,65	1–2	677, 1520, 2130
Zn	15–50	26–30	6,9	2–3	713, 891, 975
Al–Zn	30–50	30–35	6,8	2–3	730, 753, 3360, 6400, 4580
ПН70Ю30	40–50	>45	–	–	584, 383, 428
ПН55Т45	30–50	>45	–	–	702, 900, 1920, 1802

Примечание. Характеристики покрытий ПН70Ю30 и ПН55Т45 определяли для сравнения с покрытиями Al, Zn и Al–Zn.

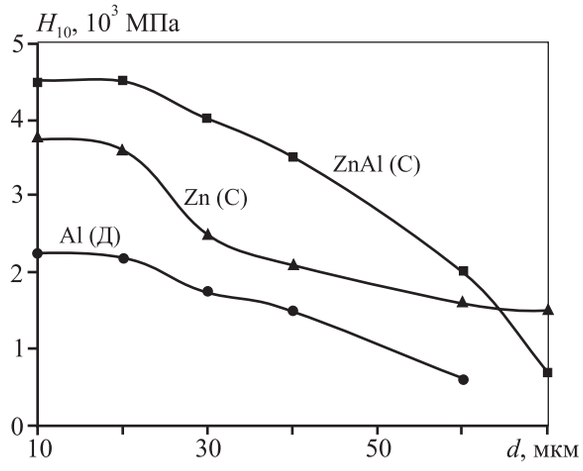

Рис. 1. Изменение микротвердости в зависимости от расстояния от границы раздела «подложка—покрытие» исследуемых образцов

тины, к площади напыленного образца характеризует прочность сцепления покрытия с основой. Результаты испытаний показаны в таблице. При нанесении Д-покрытий расход воздуха составлял 150 дм^3/мин, С-покрытий — 270 дм^3/мин (воздух) и 5—7 дм^3/мин (газ).

Определение микротвердости покрытий

Микротвердость (H_μ) порошковых покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10 и 20 г (ГОСТ 9450-76). Проводили несколько измерений на нескольких образцах. Разброс значений H_μ связан, по-видимому, с образованием оксидов. По результатам измерений построены зависимости (рис. 1) изменений микротвердости по толщине покрытий исследуемых образцов: ZnAl(C), Zn(C), Al(Д). Значительное локальное повышение показателя H_μ у некоторых образцов, а также увеличенный в 2—4 раза его уровень в интервале d = 0÷25 мкм покрытий, по сравнению с микротвердостью компактного материала, объясняются наклепом деформированных частиц покрытия. Высокие значения микротвердости наблюдаются до середины покрытия, к верхней его границе H_μ снижается.

Изучение пористости покрытий

Общепринятой методикой определения пористости является гидростатическое взвешивание образцов (ГОСТ 18893-73). Однако особенности структуры напыленных покрытий, а также малые размеры образцов обуславливают большие погрешности результатов (100 % и более). В связи с этим используется модифицированный вариант данной методики, обеспечивающий снижение ошибки измерений до 5—20 % для образцов толщиной 50—70 мкм.

Повышение точности показаний достигается главным образом применением для подвески проволоки (медной или платиновой) диаметром 0,03—0,1 мм и многократным взвешиванием образца, насыщенного жидкостью, через интервалы 15—30 с. Этот прием позволяет устранить ошибку, связанную с испарением жидкости с поверхности образца во время взвешивания. Истинное значение массы образца, насыщенного жидкостью ($m_н$), находят экстраполяцией кривой зависимости $m_н$ от времени к нулевому моменту времени. Плотность материала покрытия устанавливают пикнометрическим методом (ГОСТ 2211-65). Результаты определения пористости покрытий представлены в таблице.

Металлографические исследования Al-, Zn- и Al—Zn-покрытий

Для металлографических исследований покрытий были вырезаны узкие продольные полоски шириной ~5÷7 мм. Осмотр их внешнего вида проводили при увеличениях 10$^\times$—300$^\times$ на приборах МБС-10, БМ-51-2, «Epignost». Образцы для металлографического анализа запрессовывали в пластмассу, изготовление шлифа начиналось со шлифовки на наждачной бумаге без обработки на наждаке. Для оценки толщины и поверхностных дефектов покрытия микрошлифы просматривали без травления. В последующем образцы травили для выявления структуры покрытия: 1—2 %-ным раствором HNO_3 в этиловом спирте — для Zn и реактивом Келлера — для Al. Для просмотра границ «покрытие — основной металл» в последнюю очередь определяли микроструктуру основного металла 4 %-ным раствором HNO_3 в этиловом спирте. Микрошлифы исследовали при увеличениях 100$^\times$—2000$^\times$ на микроскопе «Neophot-21», максимальное 2000$^\times$ — для просмотра границ покрытия с основным металлом

Для сравнения на рис. 2 приведены фотографии микроструктур образцов Al(Д) и Al(С). У первого поверхность покрытия рыхлая и пористая. На границе с основным металлом оно более плотное, равномерное по структуре, отмечается прослойка 2—4 мкм, отличающаяся от структуры покрытия и основного металла. Минимальная толщина покрытия — 10 мкм, максимальная — 75 мкм.

Покрытие второго образца — Al(С) — равномерное по толщине, менее пористое, плотное, особенно на границе с основным металлом, имеются единичные небольшие рыхлоты. Микроструктура — высокой степени дисперсности, толщина — 150 мкм.

То же характерно и для других образцов, полученных с использованием дозвуковой и сверхзвуковой плазмы.

У алюминиевых покрытий поверхность светло-серая с отдельными блестками, у цинковых и алюмоцинковых — блестящая.

Глубинные слои цинковых покрытий не содержат пор и других дефектов. Покрытия по всей толщине плотные, микроструктура по всему сечению равномерная и очень дисперсная. У алюмоцинковых и алюминиевых покрытий поверхность рыхлая и пористая в случае дозвукового напыления, тогда как при сверхзвуковом — наблюдаются лишь единичные небольшие рыхлоты. Металл в изломе покрытий Al(С) плотный, без дефектов, а микроструктура имеет точечное строение, близкое к аморфному.

Покрытия из композиционных материалов

Композиционные материалы на основе никеля (ПН70Ю30 и ПН55Т45) применяли для сравнительного анализа с порошковыми алюминиевыми, цинковыми и алюмоцинковыми покрытиями. Их микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Анализ микроструктуры покрытия ПН70Ю30 (рис. 3, *а*) показывает, что на границе напыленного слоя наблюдается слабо выраженная переходная прослойка шириной 20—30 мкм. Состав напыления по высоте существенно не изменяется и представляет собой смесь твердых растворов Ni_3A1 (H_μ = = 520÷545 МПа) и NiAl (H_μ = = 383÷428 МПа).

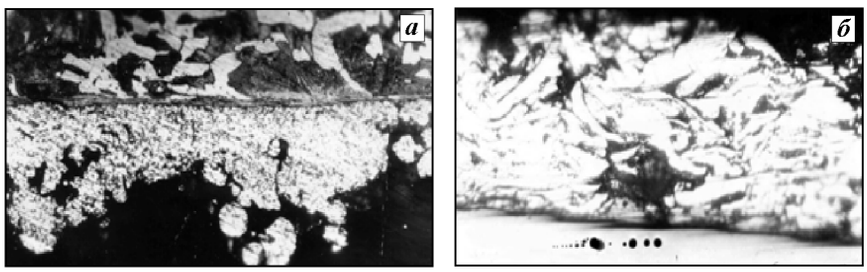

Рис. 2. Микроструктура покрытий (× 400)
а – Al(Д); ***б*** – Al(С)

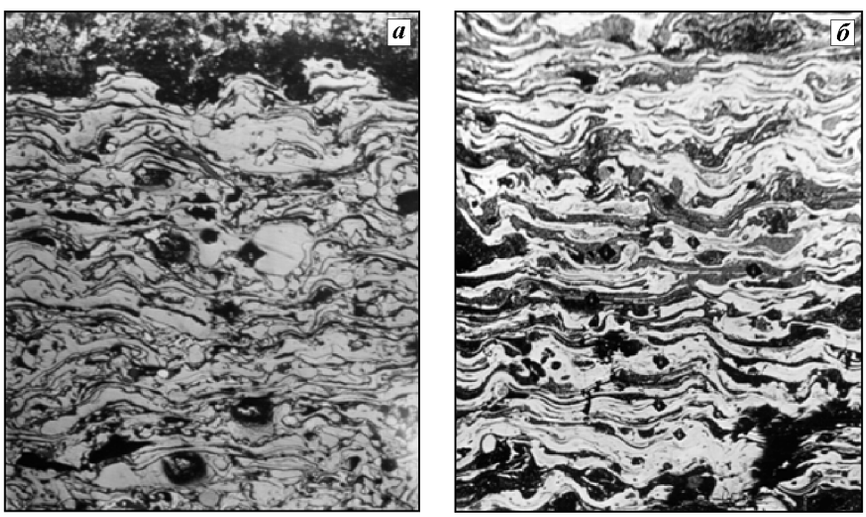

Рис. 3. Микроструктура покрытий ПН70Ю30 (***а***) и ПН55Т45 (***б***)
Увеличение 200×

У покрытия ПН55Т45 (рис. 3, *б*) граница напыленного слоя волнистая со слабо выраженной переходной прослойкой шириной 20—50 мкм. Покрытие состоит из эвтектической смеси (H_μ = = 735, 825 МПа) и титанида никеля (H_μ = 1169, 1686 МПа).

Покрытия имеют тонкую плотную структуру с высокой прочностью сцепления с подложкой. При испытаниях напыленных образцов на изгиб (>90°) растрескивания и отслоения покрытий не происходило.

Микротвердость этих покрытий приведена в таблице.

Рентгенографические исследования Al-покрытий, полученных сверхзвуковым напылением

Исследование проводилось на автоматизированном дифрактометре типа ДРОН-3 (CuK_α-излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). В качестве внешнего стандарта использовался кремний (α = = 0,543106(2) нм).

Изучение фазового состава проводили на двух образцах из стали (Ст. 45), покрытых алюминием марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73). Результаты представлены на рис. 4 и 5.

Образец Al(C)-1 был напылен без предварительного прогрева подложки, а обр. Al(C)-2 — с ее прогревом факелом плазмы (с расстояния 250 мм в течение 10 с) с целью получения ясно выраженной оксидной пленки. На рис. 4 и 5 (в нижней части) представлены рентгенограммы главных отражений для эталонных образцов — алюминия, оксида железа (гематита) и магнетита (Fe_3O_4), имеющего структуру шпинели ($Me_2Me_1O_4$). В верхней части рис. 4 и 5 показаны рентгенограммы напыленных образцов. На рис. 5 при углах $2\theta = 35{,}6^\circ$ и $56{,}9^\circ$ видны отражения нового соединения типа шпинели состава $Fe_xAl_yO_4$. Концентрация этого соединения составляет ~ 30 %. На образце Al(C)-1 (см. в верхней части рис. 4) отражения шпинели также проявляются, но с концентрацией не более 8 % — возможно, в данном случае при напылении образца окисление поверхности прошло в меньшей степени.

Параллельные исследования металлографии алюмосодержащих покрытий показывают, что вблизи стальной подложки (примерно на половине общей толщины нанесенного слоя) формируется плотное бездефектное покрытие, отличающееся исключительной дисперсностью (даже при увеличении 2000× нет следов зерновой или иной микроструктуры). В связи с этим при РФА не обнаружено спектра железа даже при удалении видимой части плотного покрытия. На некоторых фотографиях микроструктуры отмечается наличие чрезвычайно тонких пленок на границе «подложка—покрытие», фазовый состав которых нам определить не удалось.

Установлено, что этот корневой подслой (или участок) отличается аномально высокой твер-

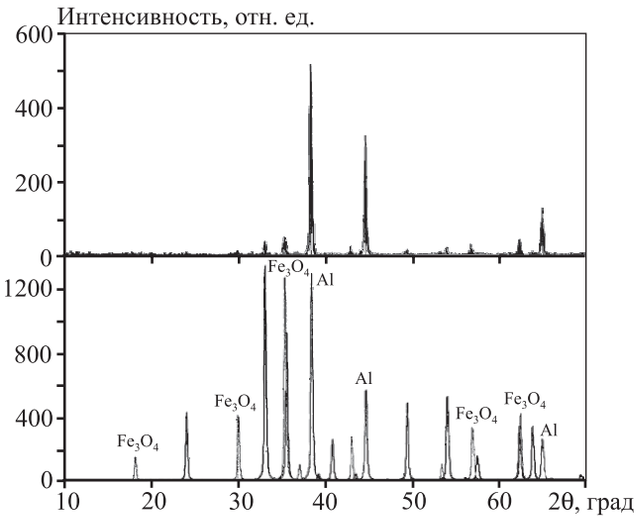

Рис. 4. Рентгенограмма образца Al(C)-1

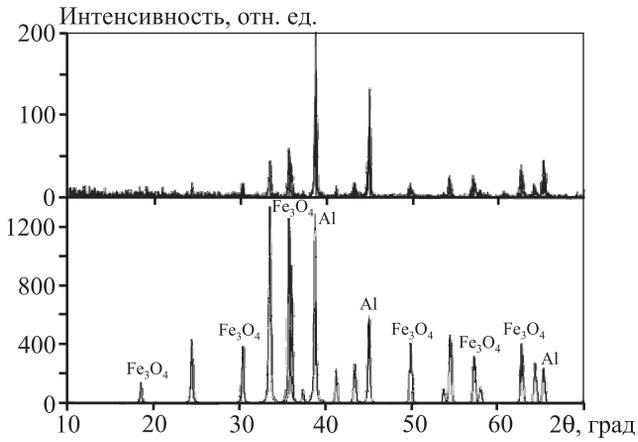

Рис. 5. Рентгенограмма образца Al(C)-2

достью, а весь плотный слой чрезвычайно пластичен и сохраняет свою плотность при провоцирующих изгибах, а адгезию — даже при разломе подложки.

По данным металлографических исследований можно предположить, что на образцах с менее окисленной поверхностью подложки происходит формирование интерметаллида Fe_xAl_y или же он образуется несколько выше подслоя шпинели, так как после механической обдирки верхнего «рыхлотного» слоя следующий слой сдирается твердосплавным шабером с большим трудом.

Заключение

Освоено в эксплуатации разработанное в условиях экспериментального стенда оборудование,

позволяющее выполнять напыление со скоростью газоплазменной фазы до 1200 м/с, что обеспечивает разгон частиц покрывающего материала к моменту встречи с подложкой до 800 м/с. Эти показатели соответствуют параметрам лучших мировых аналогов.

Получаемые с применением сверхзвукового напыления покрытия, по сравнению с дозвуковыми, имеют меньшую пористость (т.е. бóльшую плотность), более равномерную структуру по толщине, а следовательно, меньшую дефектность при некотором увеличении микротвердости. Строение их микроструктуры близко к аморфному. Плотная часть покрытия отличается аномально высокой дисперсностью и существенно более высокими прочностными показателями.

Рентгенограммы, полученные облучением образцов, не содержат спектра железа, что также говорит о плотности покрытий.

Анализ физико-химических свойств покрытий, полученных при различных скоростях напыления порошковых материалов, показывает, что основным фактором, определяющим качество покрытий, является скорость полета частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (программа ОХНМ РАН, грант № 12-Т-3-1028) и РФФИ (грант № 13-08-12111 офи-м).

Литература

1. *Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев О.А., Синдеев В.И.* Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. М.: Мир, 2004.
2. *Хасуй А., Моригаки О.* Наплавка и напыление / Пер. с яп. Под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. М.: Машиностроение, 1985.
3. *Пузряков А.Ф.* Теоретические основы технологии плазменного напыления. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
4. *Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И.* Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986.
5. *Кундас С.П., Марковник Д.В., Иванов Д.Г.* и др. // Упр. технологии и покрытия. 2008. № 3. С. 41.
6. *Ильиных С.А., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р.* и др. // Тр. XIII Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ (Новосибирск, 28 июня—1 июля 2011 г.). Новосибирск, 2011. С. 223.
7. *Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К.* Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987.
8. *Gulyaev I.P.* // J. Phys. Conf. Ser. 2013. Vol. 441, № 1. P. 012033.
9. *Gulyaev I.P., Solonenko O.P.* // Exp. Fluids. 2013. Vol. 54, № 1. P. 1.
10. *Kai Yang, Xiaming Zhou, Chenguang Liu* et al. // J. Therm. Spray Technol. 2013. Vol. 22, № 5. P. 548.
11. *Корсунов К.А.* // Успехи прикл. физики. 2013. Т. 1, № 6. С. 724.
12. *Корсунов К.А., Брожко Р.Н.* // Там же. № 2. С. 161.
13. *Кудинов В.В.* Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
14. *Борисенко А.И., Вященко К.А.* Повышение антикоррозионных свойств защитных покрытий. Л.: Наука, 1983.

УДК 621.762; 537.523.4
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-55-61

Использование алюминидов титана для создания электроискровых покрытий

© 2015 г. **С.А. Пячин, Т.Б. Ершова, А.А. Бурков, Н.М. Власова, В.С. Комарова**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН

Статья поступила в редакцию 12.02.14 г., доработана 18.07.14 г., подписана в печать 24.07.14 г.

Пячин С.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. лабораторией Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). Тел.: (4212) 72-52-29. Факс: (4212) 22-65-98. E-mail: pyachin@mail.ru.

Ершова Т.Б. – докт. техн. наук, зам. директора по науке этого института. Тел.: (4212) 22-65-98. E-mail: secretar@im.febras.net.

Бурков А.А. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. этого института. E-mail: burkovalex@mail.ru.

Власова Н.М. – канд. техн. наук, науч. сотр. этого института. Тел.: (4212) 22-69-56. E-mail: vlasova64@yandex.ru.

Комарова В.С. – мл. науч. сотр. Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Ким-Ю-Чена, 65). Тел.: (4212) 70-30-20. E-mail: komarova@itig.as.khb.ru.

В качестве легирующих электродов для создания электроискровых покрытий использованы алюминиды титана ($TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al), полученные методами порошковой металлургии. Интерметаллидные покрытия наносили на стальные подложки в среде аргона или азота. Микроструктуру и состав полученных покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Установлено, что в созданных покрытиях присутствуют исходные фазы Ti–Al-интерметаллидов, однако соотношение между концентрациями Ti и Al, по сравнению со стехиометрическим, смещается в сторону алюминия. При осаждении алюминидов титана в азоте дополнительно в поверхностных слоях образуется нитрид титана. Термические и триботехнические испытания показали, что Ti_3Al-покрытие, нанесенное в азоте, обладает высокой износостойкостью и жаростойкостью.

Ключевые слова: интерметаллиды, алюминиды титана, электроискровое легирование, покрытие, микротвердость, жаростойкость.

Titanium aluminides ($TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al) fabricated by powder metallurgy are used as alloying electrodes for the formation of electrospark coatings. Intermetallic coatings are deposited on steel substrates in the argon or nitrogen medium. The microstructure and composition of fabricated coatings are investigated by scanning electron microscopy, X-ray structural analysis, and electron probe microanalysis. It is established that initial phases of Ti–Al intermetallic compounds are present in fabricated coatings, but the ratio between Ti and Al concentrations shifts towards aluminum compared with the stoichiometric one. When depositing titanium aluminides in nitrogen, titanium nitride is additionally formed in surface layers. Thermal and tribotechnical tests showed that the Ti_3Al coating deposited in nitrogen possesses high wear resistance and heat resistance.

Keywords: intermetallic compounds, titanium aluminides, electrospark alloying, coating, microhardness, heat resistance.

Введение

В настоящее время повышенное внимание уделяется получению сплавов на основе интерметаллидов, в частности алюминидов титана, обладающих уникальной комбинацией прочностных свойств, малой плотности, высокой коррозионной стойкости, жаростойкости и жаропрочности, что делает их весьма привлекательными для различных областей машиностроения [1]. Интерметаллидные сплавы имеют особое значение как перспективные конструкционные материалы, но их все чаще используют для создания защитных покрытий [2—5].

Среди потенциальных методов нанесения интерметаллидных покрытий отдельно можно выделить технологию электроискрового легирования (ЭИЛ), которая обладает рядом преимуществ и основана на переносе металлов с анода на катод при импульсном воздействии электрических разрядов и перемешивании металлов в расплавленном состоянии, что позволяет формировать однородный по составу поверхностный слой с высокой адгезией с подложкой [6, 7]. Однако ограничение по толщине, шероховатость электроискровых покрытий и необходимость экспериментально

подбирать оптимальные режимы нанесения для каждой пары электродных материалов сдерживают широкое применение данного метода. Тем не менее электроискровое легирование весьма перспективно для создания интерметаллидных покрытий, что подтверждается результатами различных исследований. В работах [8, 9] показана возможность нанесения методом ЭИЛ сплава железа с алюминием в форме присадочной проволоки на поверхность хромсодержащей стали, а также осаждения интерметаллидного FeAl-сплава на аустенитную нержавеющую сталь 316L. Данные покрытия имели удовлетворительную коррозионную стойкость. Наноструктурное электроискровое покрытие на основе Al и Al_3Ni было получено с использованием эвтектического сплава алюминия и никеля, изготовленного литьем в кокиле [10]. Также методом ЭИЛ на стали 30 и 20Х13 были нанесены интерметаллидные сплавы никеля, алюминия и титана [11]. Установлено, что покрытие на основе сплава 79%Ni—20%Al обладает высокими жаростойкостью и сплошностью.

Для создания легирующих электродов широко применяют методы порошковой металлургии, позволяющие значительно сократить расходы на изготовление материалов без потери функциональных свойств [12]. Кроме того, посредством компактирования ультрамелкодисперсных порошков металлов с последующим спеканием можно получить сплавы с размером кристаллических зерен менее 100 нм.

Цель данной работы заключалась в синтезе алюминидов титана с различными стехиометрическими соотношениями методами порошковой металлургии и последующем использовании данных материалов в качестве легирующих электродов для нанесения электроискровых покрытий. Необходимо было выяснить условия формирования интерметаллидных покрытий, изучить их структуру и состав, а также стойкость при механических и термических испытаниях.

Методы получения и исследования материалов

В качестве исходных материалов для синтеза алюминидов титана использовали стружку технического титана ВТ1-0 и алюминиевую пудру ПАП-1. Титан размалывали в атмосфере аргона до среднего размера частиц 9 мкм. Средний размер частиц алюминия составлял 25 мкм.

Порошковые материалы смешивали в молярных отношениях 3Т : Al, Ti : Al, Ti : 3Al в шаровой мельнице РМ 400 в течение 4 ч в атмосфере аргона при частоте вращения 250 об/мин и соотношении масс измельчающих тел и обрабатываемого материала соответственно 13 : 1. Смеси были спрессованы и спечены при температуре 1100 °С в течение 4 ч в вакууме 10^{-2} Па с последующим охлаждением в печи. Интерметаллиды были получены в форме брусков размером 4×4×40 мм, что позволяло использовать их непосредственно в качестве легирующих электродов — анодов.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, основу полученных сплавов составляли необходимые фазы: $TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al — только в последних двух материалах присутствовало небольшое количество непрореагировавшего титана (рис. 1). Внутренняя структура алюминидов титана представляла собой каркас из сплавленных частиц диаметром 100—200 мкм, внутри которых различимы более мелкие зерна. Границы кристаллитов покрыты тонким слоем оксидов, образовавшихся из-за остаточного кислорода в порах спрессованных образцов. Наличие пор хоть и снижало прочность сплавов, однако способствовало увеличению скорости электроэрозионного разрушения интерметаллидов и, как следствие, повышало количество перенесенного вещества с анода на катод.

Покрытия были нанесены с помощью электроискровой установки IMES-40, разработанной в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Частота следования разрядных импульсов составляла 1 кГц, а длительность разрядов — 0,1—0,2 мс. Амплитуда импульсов тока была 110±10 А, межэлектродное напряжение — 30±5 В. Частоту колебаний вибратора выбирали из диапазона 100—300 Гц таким образом, чтобы исключить «схватывание» электродов при остывании расплавленных металлов в области разряда. В качестве подложек-катодов применялись пластины из стали 35 размером 10×10×5 мм. Покрытия осаждали при обдуве поверхности катодов аргоном или азотом.

Для контроля переноса вещества с анода на катод электроды взвешивали через каждую мину-

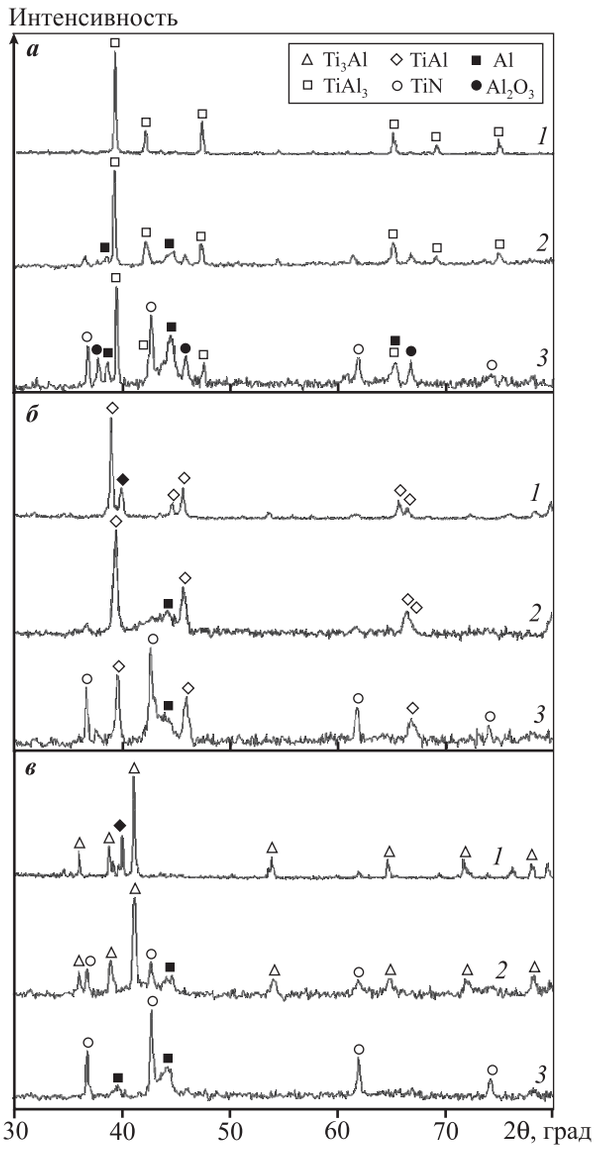

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы электроискровых покрытий на основе $TiAl_3$ (***а***), TiAl (***б***) и Ti_3Al (***в***)

1 – исходный сплав; ***2*** – покрытие, полученное в аргоне; ***3*** – покрытие, полученное в азоте

ту электроискровой обработки на весах «Vibra HT» с точностью 10^{-4} г. Микроструктуру покрытий исследовали с применением оптического микроскопа МИМ-10 и растрового электронного микроскопа EVO 40HV. Микрозондовый элементный анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY 350, встроенного в электронный микроскоп. Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CuK_α-излучении. В целях идентификации линий рентгенограмм применялся программный пакет PDWin (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Для измерения микротвердости по методу Виккерса использовали микротвердомер ПМТ-3М с нагрузкой 0,49 Н. Износостойкость и толщину покрытий определяли с помощью трибометра «Calotester CSM Instruments» по схеме «вращающийся шар — плоскость» с применением порошка оксида алюминия в качестве абразивного материала. Стойкость полученных образцов к высокотемпературной газовой коррозии исследовали на дериватографе 1000-Q посредством нагрева и изотермической выдержки образцов при t = 800 °С.

Кинетика массопереноса

Кинетические кривые изменения масс электродов при нанесении разных Ti—Al-интерметаллидов показаны на рис. 2. Видно, что масса анода уменьшается из-за разрушения под действием разрядов, а масса катода растет за счет осаждения анодного материала. Скорости электрической эрозии алюминидов титана отличаются: Ti_3Al подвержен наибольшему разрушению, а TiAl более стоек к воздействию разрядов. Интерметаллиды переносятся на катод также по-разному. По абсолютному значению наибольшего привеса катода удалось достичь при нанесении $TiAl_3$ в аргоне. Однако если сравнивать относительный параметр — коэффициент массопереноса k, равный отношению максимального привеса катода к соответствующему значению убыли анода, для разных алюминидов, то можно заметить, что TiAl переносится с меньшими потерями массы (см. таблицу). В противоположность ему, сплав Ti_3Al плохо закрепляется на поверхности стального катода (k < 20 %). Значения коэффициента k при нанесении покрытий в аргоне примерно в 2 раза выше, чем в случае использования азота.

Один из известных недостатков электроискрового легирования — это ограничение продолжительности осаждения металлов из-за накопления дефектов в поверхностных слоях и их разрушения при длительном электроискровом воздействии, что проявляется в снижении массы катода после определенного времени обработки. Выполненные исследования показали, что наиболее оптимальное удельное время нанесения интерметал-

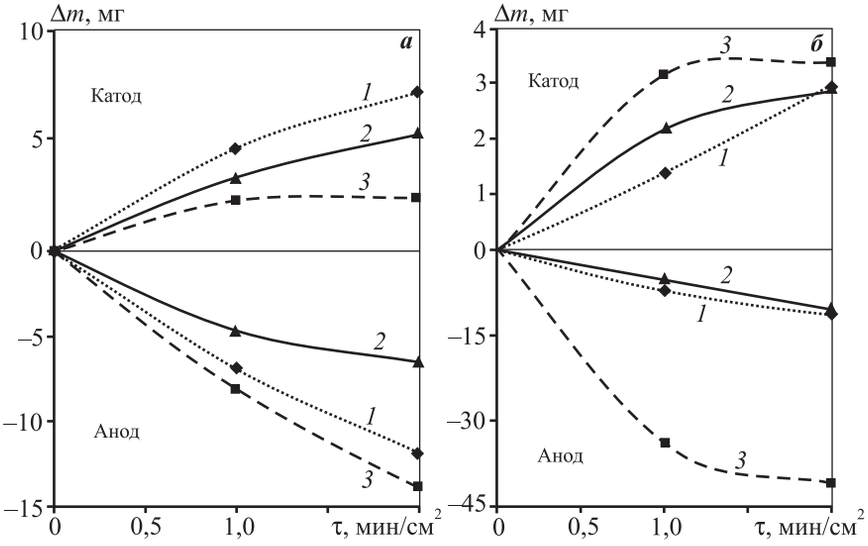

Рис. 2. Кинетика изменения масс электродов при электроискровом осаждении интерметаллидов на сталь 35 в аргоне (***а***) и азоте (***б***)
1 – $TiAl_3$, ***2*** – TiAl, ***3*** – Ti_3Al

Характеристики интерметаллидных покрытий, нанесенных в разных газах

Покрытие	Коэффициент массопереноса k, %		Средняя толщина покрытия, мкм		Микротвердость, ГПа		Износостойкость, 10^2 Н·м/мм^2	
	Аргон	Азот	Аргон	Азот	Аргон	Азот	Аргон	Азот
$TiAl_3$	58	30	31	29	3,0	5,4	4,4	4,7
TiAl	71	28	49	43	8,8	8,2	3,3	2,9
Ti_3Al	18	9	17	19	9,7	10,7	4,5	8,6

Примечание. Микротвердость стальной основы составляет 2,2 ГПа, а износостойкость стальной подложки без покрытия равна $3{,}0 \cdot 10^2$ Н·м/мм^2.

лидных покрытий составляет 1,5—2,0 мин/см^2. За этот период средняя толщина осажденных слоев достигает 17—49 мкм (см. таблицу).

Микроструктура и состав покрытий

Анализируя рентгеновские дифрактограммы электроискровых покрытий на основе алюминидов титана (см. рис. 1), можно заметить, что фазовые составы нанесенных в аргоне слоев близки к составам исходных интерметаллидных сплавов. На рентгенограммах покрытий, осажденных в азоте, дополнительно наблюдаются линии нитрида титана TiN. По микроструктуре поверхностные слои из алюминидов титана отличаются как друг от друга, так и от стальной основы. Особенно это характерно для покрытий, полученных в азоте, СЭМ-изображения поперечных сечений которых в режиме отраженных электронов представлены на рис. 3. Наиболее типичные концентрации элементов, измеренные в различных точках сечений методом микрозондового анализа, также приведены на рис. 3 вместе со спектрами характеристического рентгеновского излучения.

Исследования показали, что основу покрытия $TiAl_3$ составляет сплав титана и алюминия с малым количеством железа (не более 10 ат.%). Соотношение между атомными концентрациями Al и Ti близко к исходному 3 : 1 (рис. 3, спектр *3*). В покрытии имеются участки с пониженной плотностью (темные области на рис. 3, *а*), на которых концентрации алюминия и кислорода более высоки по сравнению с титаном и железом (рис. 3, спектр *1*). Вероятно, они представляют собой места сосредоточения оксида алюминия, который обнаружен посредством рентгенофазового анализа (РФА). Данные области, как правило, вытянуты и, по-видимому, представляют собой окисленные границы между перенесенными частицами исходного сплава. Более плотные участки (светлые области на рис. 3, *а*), распределенные равномерно по всему объему покрытия, содержат азот, близкий по содержанию к титану (рис. 3, спектр *2*), что указывает на присутствие в данных областях TiN.

Покрытие TiAl является достаточно однородным. Можно заметить, что граница между основой и осажденным слоем не так ярко выражена из-за интенсивного перемешивания элементов анода с материалом стальной подложки (см. рис. 3, *б*). На это указывает тот факт, что концентрация железа в покрытии больше, чем в $TiAl_3$-покрытии, и достигает 30—39 ат.%. По данным РФА, интерметаллид TiAl присутствует в поверхностном слое как отдельная фаза. Тем не менее концентрационное соотношение между Ti и Al, по сравнению

со стехиометрическим, смещено в сторону алюминия, содержание которого в 2,0—2,5 раза выше, чем титана (рис. 3, спектр *4*). Недостаток титана и отсутствие азота внутри осаждаемого слоя позволяют предположить наличие эрозии во время электроискровой обработки поверхностных участков, содержащих хрупкий нитрид титана, что косвенно подтверждается 3-кратным снижением скорости привеса катода при продолжительности осаждения TiAl свыше 1 мин/см^2 (см. рис. 2, *б*).

Основу покрытия из Ti_3Al составляет тройной сплав Ti—Al—Fe (рис. 3, *в*, спектр *5*), в котором концентрация титана в 2—3 раза выше, чем алюминия, и в 1,5—2,0 раза больше концентрации железа. Азот наблюдается лишь в верхних слоях осажденного слоя (рис. 3, спектр *б*). На рентгеновской

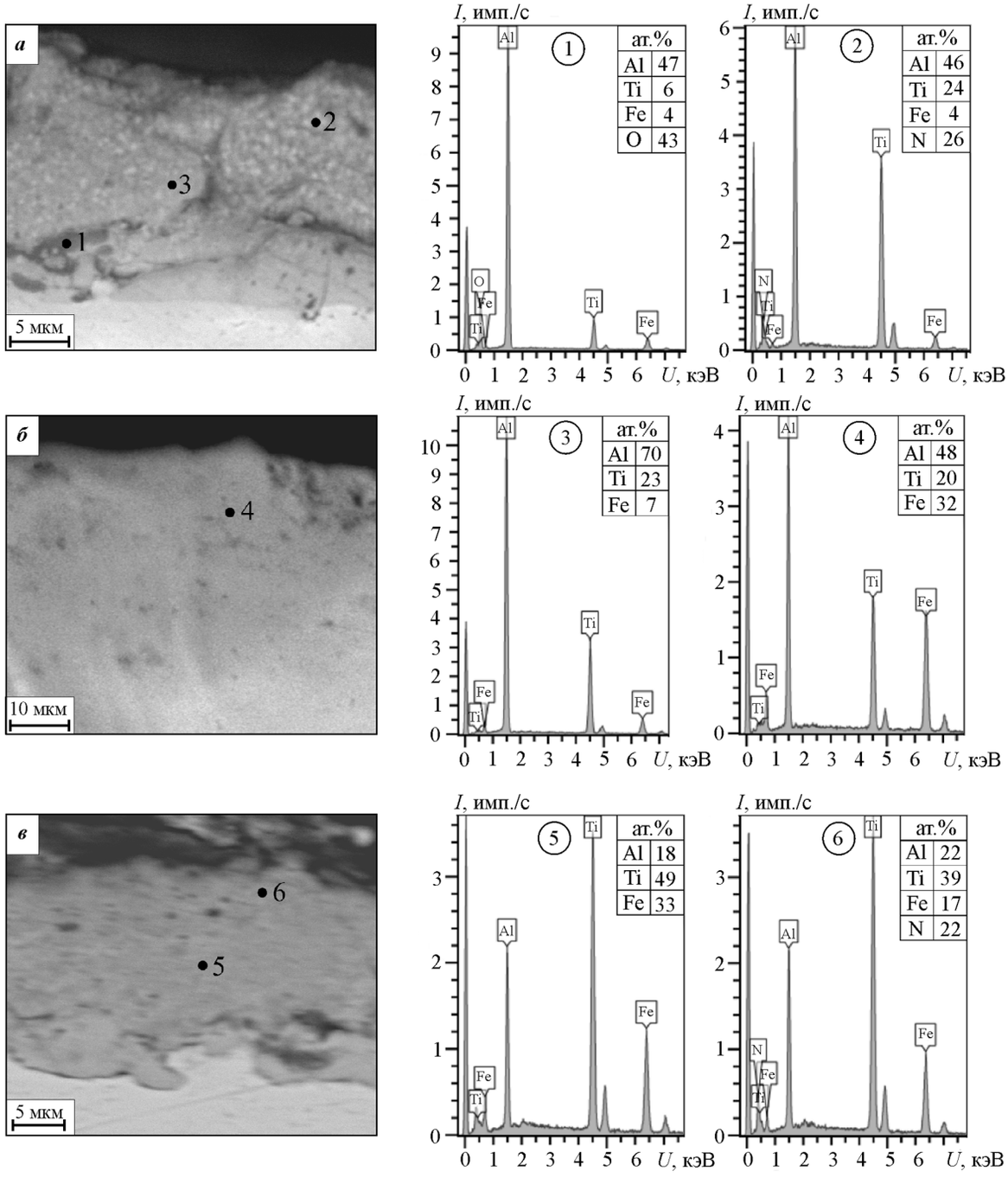

Рис. 3. Слева – СЭМ-изображения сечений образцов с покрытиями, полученными в азоте при нанесении $TiAl_3$ (***а***), TiAl (***б***) и Ti_3Al (***в***); справа – EDX-спектры и элементный состав в указанных на фотографиях слева точках

дифрактограмме покрытия, полученного в азоте, в отличие от нанесенного в аргоне, линии интерметаллида Ti_3Al не наблюдаются, зато присутствуют рефлексы нитрида титана (см. рис. 1, *в*). В осажденном слое встречаются поры. Граница между основой и покрытием различима, но она чрезвычайно изогнута, что является следствием конвективного перемешивания металлов разной плотности.

Результаты испытаний полученных покрытий

Микротвердость покрытий оценивали путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамидки в участки поверхностей полученных образцов. При этом глубина отпечатков индентора в среднем была равна 4 мкм и не превышала толщины покрытий. Результаты измерений микротвердости осажденных слоев представлены в таблице. Видно, что у всех интерметаллидных покрытий она выше по сравнению со сталью 35, на которую они наносились. Наибольшую микротвердость имеет Ti_3Al-покрытие, а наименьшую — $TiAl_3$, что вполне закономерно и соответствует твердости исходных сплавов. Прочностные характеристики модифицированных слоев из одного и того же интерметаллида не отличались существенно в зависимости от состава газа, за исключением покрытия из $TiAl_3$ — при осаждении в азоте микротвердость была в 1,8 раза выше, чем в аргоне.

Стойкость полученных интерметаллидных покрытий к микроабразивному износу оказалась не столь высока, как ожидалось (см. таблицу). Она была близка к износостойкости стальной подложки либо незначительно (в 1,5 раза) ее превышала. Анализ поверхности сфероидальных кратеров, образовавшихся во время трения, свидетельствует о том, что основным механизмом разрушения интерметаллидных покрытий при триботехнических испытаниях является абразивный износ за счет срезания металла частицами корунда. Только Ti_3Al-покрытие, осажденное в азоте, показало удовлетворительное сопротивление износу за счет насыщения поверхности нитридом титана.

Проверкой образцов с интерметаллидными покрытиями на коррозионную стойкость путем нагрева в воздушной среде установлено, что их массы увеличиваются непрерывно в течение высокотемпературной выдержки, но с разной скоростью (рис. 4). Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, прирост массы происходит главным образом вследствие образования оксида Fe_2O_3 (рис. 5). Алюминий и титан окисляются значительно медленнее из-за возникновения оксидной пленки, затрудняющей диффузию кислорода, поэтому концентрации оксидов Al_2O_3 и TiO_2 малы. Отсутствие рефлексов алюминидов титана на дифрактограммах большинства покрытий после испытания на жаростойкость объясняется присутствием на поверхности окисленного слоя, толщина которого превышает глубину проникновения рентгеновского излучения.

Среди исследуемых образцов покрытия из TiAl и $TiAl_3$, полученные в аргоне, оказались менее стойкими к термическому нагреву. Покрытия Ti_3Al и TiAl, осажденные в азоте, обладают наибольшей жаростойкостью и снижают скорость окисления стали в 10—15 раз, что, по-видимому, объясняется повышенным содержанием нитрида титана и низкой скоростью его окисления до рутила [13]. Для получения более высокой стойкости образцов к газовой коррозии необходимо уменьшить концентрацию железа в осажденных поверхностных слоях. Таким образом, формирование нитрида титана при нанесении алюминидов титана в азоте благоприятно влияет как на коррозионную стойкость, так и на сопротивление износу интерметаллидных покрытий.

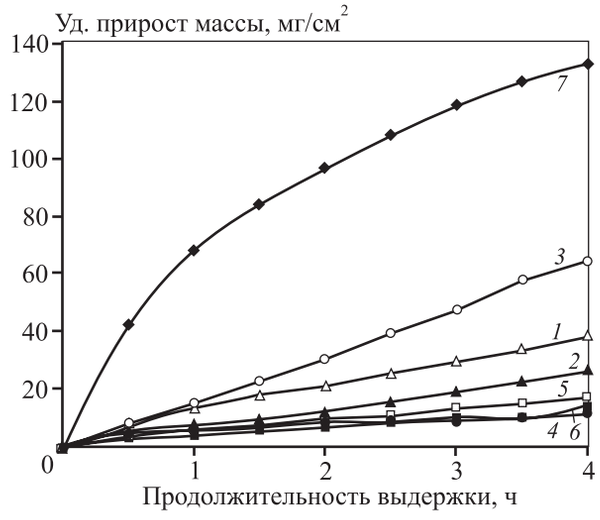

Рис. 4. Результаты термических испытаний (t = 800 °C) образцов с интерметаллидными покрытиями

1 – $TiAl_3$, аргон; ***2*** – $TiAl_3$, азот; ***3*** – TiAl, аргон; ***4*** – TiAl, азот; ***5*** – Ti_3Al, аргон; ***6*** – Ti_3Al, азот; ***7*** – сталь 35

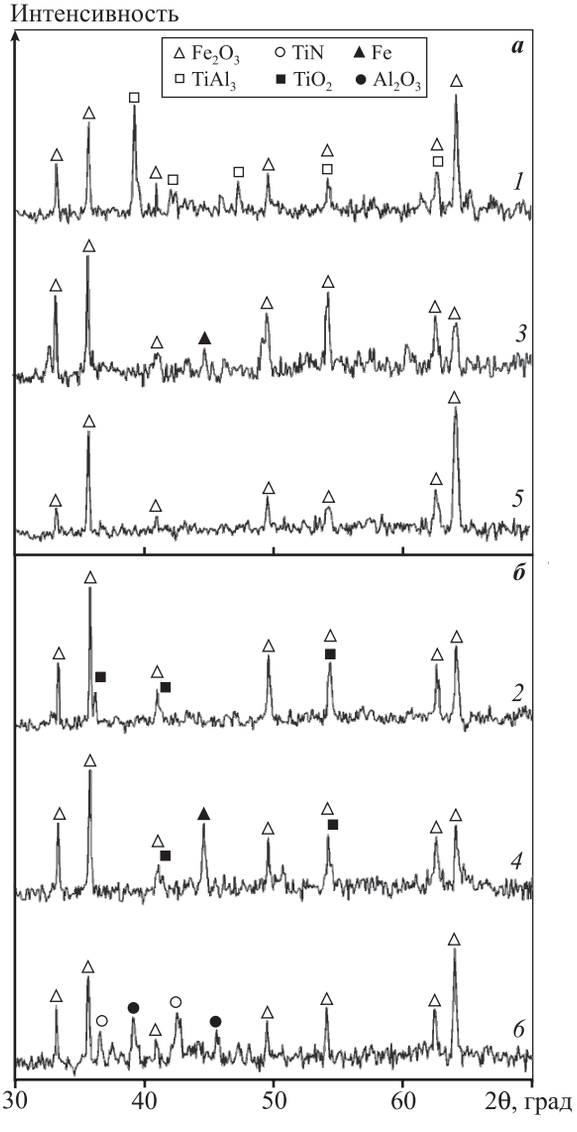

Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов с интерметаллидными покрытиями, полученными на стали 35 в аргоне (***а***) и азоте (***б***), после испытания на жаростойкость

1, 2 – $TiAl_3$; ***3, 4*** – TiAl; ***5, 6*** – Ti_3Al

Выводы

1. Методами порошковой металлургии получены алюминиды титана $TiAl_3$, TiAl и Ti_3Al, которые использованы для нанесения электроискровых покрытий на подложки из стали 35. Средняя толщина интерметаллидных покрытий составила 17—49 мкм. По данным РФА, состав интерметаллидного сплава, как правило, сохраняется при переносе его с анода на катод, однако в покрытиях, по сравнению с исходным алюминидом, концентрация алюминия несколько выше, а титана — ниже. При осаждении в азоте в поверхностных слоях дополнительно формируется нитрид титана, количество которого в покрытии возрастает с увеличением содержания титана в интерметаллиде.

2. Испытания показали, что нанесение Ti_3Al-покрытия в азоте обеспечивает повышение износостойкости стальной подложки в 3 раза, а жаростойкости — в 10 раз. При высокотемпературном нагреве деградация покрытий происходит за счет окисления железа, поэтому требуются дополнительные меры по снижению его проникновения из основы в осаждаемый слой.

Авторы благодарят Л.П. Метлицкую и Н.М. Потапову за помощь в подготовке и исследовании образцов. Работа выполнена в рамках реализации Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток».

Литература

1. *Ильин А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.
2. *Budilov V., Kireev R., Kamalov Z.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375–377. P. 656.
3. *Setsuhara Y., Ohsako H., Makino Y., Miyake S.* // Surf. Coat. Technol. 1994. Vol. 66. P. 495.
4. *Kurzina I.A., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P.* et al. // Ibid. 2007. Vol. 201. P. 8463.
5. *Guo B., Zhou J., Zhang S.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 9301.
6. *Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р.* // Электрон. обраб. материалов. 1977. № 3. С. 12.
7. *Верхотуров А.Д.* Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995.
8. *Jamnapara N.I., Frangini S., Avtani D.U.* et al. // Surf. Eng. 2012. Vol. 28, № 9. P. 700.
9. *Frangini S., Masci A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 184. P. 31.
10. *Heard D.W., Brochu M.* // J. Mater. Process. Technol. 2010. Vol. 210. P. 892.
11. *Ерёмина К.П., Астапов И.А., Химухин С.Н.* и др. // Упрочн. технологии и покрытия. 2013. № 10. С. 8.
12. *Николенко, С.В. Верхотуров А.Д.* Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005.
13. *Avasarala B., Haldar P.* // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 56. P. 9024.

УДК 621.791.9
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-62-65

Методика расчета коэффициента отслоения вакуумных износостойких покрытий и его корреляция с адгезионной прочностью, полученной на скретч-тестере

© 2015 г. **А.В. Даньков, В.В. Береговский, И.Ф. Арутюнова, Н.В. Комаров**

ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва

Статья поступила в редакцию 27.02.14 г., доработана 29.04.14 г., подписана в печать 13.05.14 г.

Даньков А.В. – мл. науч. сотр. Института технологии поверхности и наноматериалов (ИТПН) ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» (109088, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4). E-mail: dankov-alexey@yandex.ru.

Береговский В.В. – канд. техн. наук, зам. ген. директора ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», директор ИТПН. Тел.: (495) 675-89-83. E-mail: beregovsky@cniitmash.ru.

Арутюнова И.Ф. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИТПН ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». Тел.: (495) 675-89-83. E-mail: ir.arutyunova@yandex.ru.

Комаров Н.В. – ст. науч. сотр. ИТПН ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». Тел.: (495) 675-89-83. E-mail: vcth-plasma@mail.ru.

Рассмотрена методика, повышающая точность определения коэффициента отслоения покрытий и упрощающая исследование адгезионной прочности ионно-вакуумных покрытий. При отработке технологии нанесения, определении толщины и корректировке состава покрытий наиболее простым и эффективным является метод определения площади поверхности отслоения покрытия от основы после алмазного индентирования на твердомере Роквелл при нагрузке в 150 кгс. В основу метода положен немецкий стандарт DIN German-VDI 3198 для CVD- и PVD-покрытий. Приведена методика расчета площади поверхности отслоения покрытия после индентирования с использованием компьютерных программ «Adobe Photoshop CS3» и «kaloSOFT Version 3.54e». Выявлена корреляция коэффициента отслоения с адгезионной прочностью покрытия TiN с основой из WC.

Ключевые слова: адгезионная прочность, коэффициент отслоения, износостойкие покрытия, PVD-покрытия, скретч-тестер.

A procedure increasing the accuracy of determining the delamination coefficient of coatings and simplifying the investigation into the adhesion strength of ion-vacuum coatings is considered. When developing the deposition technology, determining the thickness, and correcting the coating composition, the method of determining the surface area of coating delamination from the base after diamond indentation using a Rockwell hardness meter at a load of 150 kgf is simplest and most efficient. The method is based on the DIN German-VDI 3198 German Standard for CVD and PVD coatings. A procedure for calculating the surface area of coating delamination after indentation using Adobe Photoshop CS3 and kaloSOFT Version 3.54e is presented. A correlation of the delamination coefficient with the adhesion strength of the TiN coating with the WC base is revealed.

Keywords: adhesion strength, delamination coefficient, wear-resistant coatings, PVD coatings, scratch-tester.

Одним из важных критериев качества покрытия является его адгезионная прочность с материалом основы. Для оценки этого показателя используются: клеевой метод на стандартной разрывной машине с применением тестового элемента; штифтовой метод, заключающийся в определении величины разрушающей нагрузки при вытягивании штифта усилием, направленным по нормали к торцевой плоскости штифта, на которую нанесено покрытие; метод царапания и др. [1—4].

Предлагаемая методика оценки адгезионной прочности представляет собой экспресс-метод оценки нанесенного покрытия, который основан на стандарте DIN German-VDI 3198 [5, 6]. Метод не требует специального оборудования и основан на определении площади отслоения покрытия после алмазного индентирования поверхности образца. Для корреляции качественной и количественной оценки адгезионной прочности использовали прибор скретч-тестер системы «Nanovea».

Исследование проводили на сменных многогранных пластинах из WC с покрытием TiN средней толщиной 3,2 мкм. Индентирование осуществляли на твердомере ТК-2М при нагрузке 150 кгс по шкале HRC в соответствии с ГОСТ 9013. Далее

образец помещался на предметный столик микроскопа МСП-2. Добивались такого разрешения (кратности), при котором вся изучаемая область — лунка и отслоение — была полностью видна на мониторе компьютера, к которому микроскоп был подключен посредством цифровой камеры. Диаметр лунки, оставшейся после воздействия индентора твердомера, определяли при помощи программы «kaloSOFT Version 3.54e», которая является приложением к прибору «kaloMAX NT» для измерения износостойкости и толщины покрытий. Затем находили площадь проекции лунки ($S_л$), для этого выполняли следующий алгоритм:

Включали программу «kaloSOFT» при помощи ярлыка (рис. 1, *а*). В верхней панели программы нажимали значок в виде двух кругов (Layer thickness on flat surfaces), после чего в открывшемся окне записывали диаметр шара (Ball diameter/mm) и фокусировались на образце с приемлемым разрешением (кратностью). В верхней панели программы выставляли разрешение (кратность) полученного изображения (рис. 1, *б*).

На изображении тремя точками задавался диаметр окружности лунки. Наведя курсор на центр окружности и зажав при этом правую клавишу мыши, можно было передвигать получившийся диаметр. Таким же образом можно было менять размер данной окружности, поместив курсор на ее сторону и зажав правую кнопку мыши (рис. 2, *а*). После этого в верхней панели программы выводилось значение диаметра получившейся окружности, по которому рассчитывалась площадь проекции лунки:

$$S_л = \pi(d_л/2)^2 \text{ [мкм}^2\text{]}. \quad (1)$$

Величина $S_л$ принималась равной средней площади лунки, определенной по трем отпечаткам (изображениям). Отображаемое на мониторе изображение образца сохранялось в буфере обмена компьютера при помощи нажатия клавиши

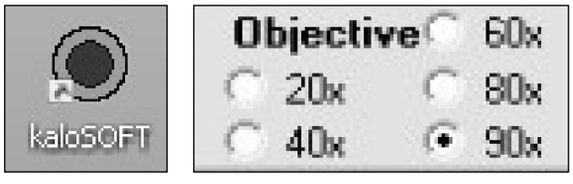

Рис. 1. Ярлык программы «kaloSOFT» (***а***) и панель разрешения изображения (***б***)

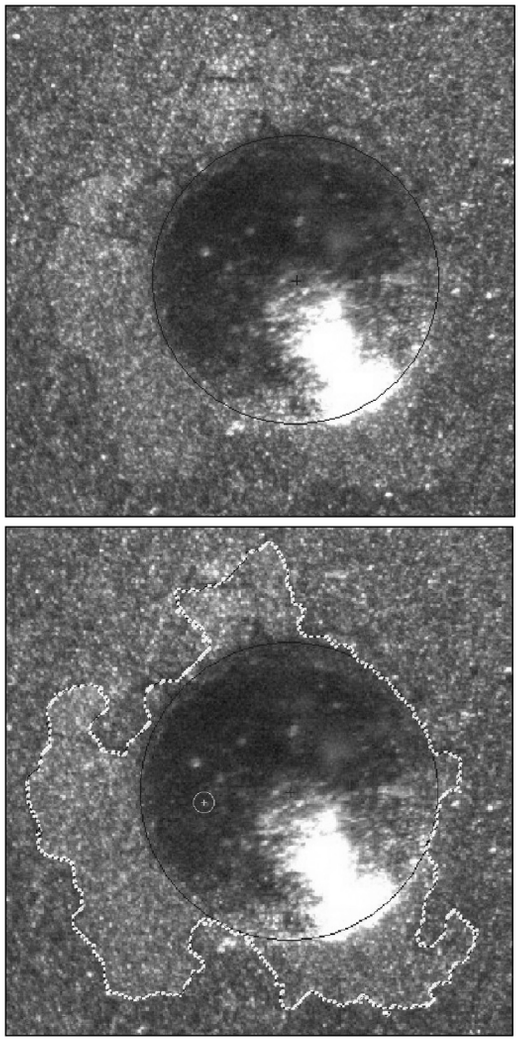

Рис. 2. Программное определение площади отслоения
а — заданный диаметр окружности лунки
б — выделенная область отслоения

«PrtScr» клавиатуры. Далее в запущенной программе «Adobe Photoshop CS3» создавался новый слой с помощью сочетания клавиш «Ctrl» + «N» с предлагаемыми настройками, и при помощи сочетания клавиш «Ctrl» + «V» вставлялось ранее сохраненное изображение.

Для повышения информативности снимка в верхней панели программы «Photoshop» во вкладке «Изображения» → «Коррекция» открывалось меню «Яркость/Контрастность». Для упрощения задачи определения границы отслоения авторами методики рекомендуется уменьшить яркость до –100 и увеличить контрастность до 80.

На панели инструментов выбирался инструмент «Быстрое выделение». Отрегулировав размер инструмента (Brush) и зажав правую клавишу

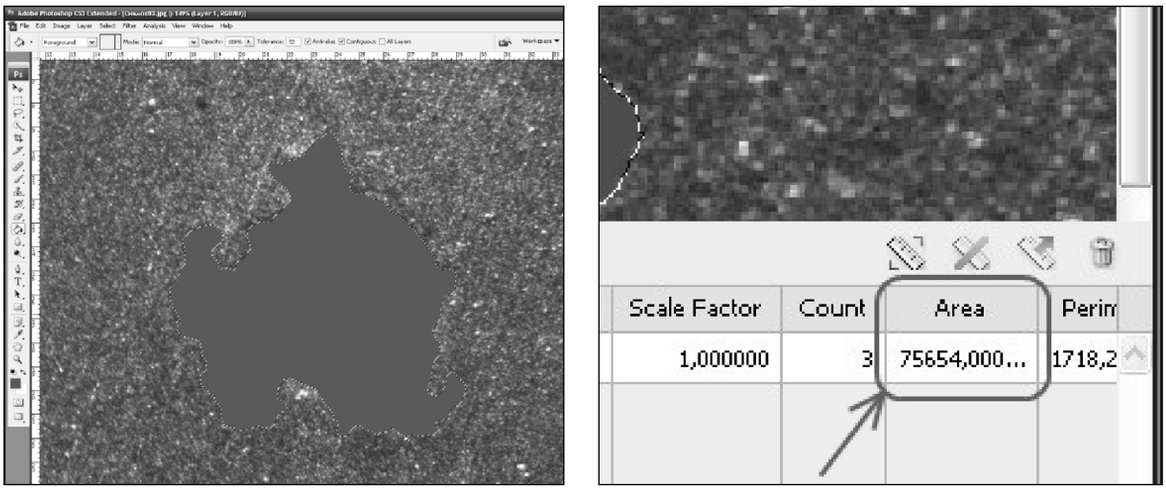

Рис. 3. Заливка области отслоения (***а***) и площадь области отслоения в pix^2 (***б***)

мыши, выделялась область отслоения (рис. 2, *б*). Если в выделенной области присутствуют фрагменты покрытия, то на клавиатуре зажимают клавишу «Alt» и тем же инструментом удаляют ненужное выделение. Для более точного определения площади отслоения необходимо добиться максимального соответствия выделенной области и изображения отслоения. Не снимая выделения, в нижней правой панели создавался новый слой с помощью кнопки «Создать новый слой». Из панели инструментов или с помощью горячей клавиши «G» выбирался инструмент «Заливка». Выбрав основной цвет заливки в панели инструментов (Set foreground color) и кликнув на выделенной области левой клавишей мыши, производилась заливка (рис. 3, *а*).

В верхней панели программы «Photoshop» во вкладке «Анализ» выбиралось меню «Записать измерение» или нажималось горячее сочетание клавиш «Shift» + «Ctrl» + «M». В открывшемся снизу меню находится колонка «Площадь» (Area) (рис. 3, *б*). Полученное число соответствует площади выделенной области $S_{л+о}$ в квадратных пикселях (pix^2) — площадь лунки и отслоения.

На изображении, полученном при помощи микроскопа, в нижнем левом углу находится шкала кратности (масштаб изображения), которая была выставлена в программе «kaloSOFT». Для точного перевода размерности из pix^2 в мкм^2 изображение увеличивалось при помощи панели «Навигатор» и выделялся фрагмент шкалы посредством инструмента «Прямоугольная область». При этом ширина выделения должна равняться одному пикселю, а длина — соответствовать одному делению шкалы программы «kaloSOFT» (рис. 4). В открытом журнале измерений (Анализ → Запись измерений), нажав на кнопку «Записать измерение» (Record Measurements), в столбце «Площадь» (Area) отображалось численное значение длины деления шкалы в пикселях. Записывались соответствующие значения длины шкалы на изображении в мкм ($L_{шм}$) и в пикселях ($L_{шп}$).

Площадь отслоения вычислялась по формуле

$$S_о = \frac{S_{л+о} L_{шм}^2}{L_{шп}^2} - S_л \ [\text{мкм}^2], \qquad (2)$$

где $S_{л+о}$ — площадь выделенной области.

Полученные данные измерений использовались для определения коэффициента отслоения [7, 8]:

$$K_о = S_о / S_л, \qquad (3)$$

где $S_о$ — площадь отслоения покрытия вокруг лунки, оставшейся от индентора; $S_л$ — площадь проекции лунки.

Вычисленные средние значения $K_о$ были оформлены в виде сводной таблицы и применялись для

Рис. 4. Шкала масштаба изображения и выделенная область

корреляции качественного и количественного методов оценки адгезионной прочности покрытия TiN с основой из WC [8, 9]. Для определения количественной оценки адгезии использовали скретч-тестер системы «Nanovea», производивший царапание изучаемой поверхности алмазным индентором [10].

Корреляция коэффициента отслоения с прочностью сцепления

K_o (ср.)	0,8	0,55	0,4	0,31	0,23	0,11	0,07	Без отсл.
$\sigma_{сцеп}$ (ср.), МПа	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0

Заключение

Методика оценки адгезионной прочности покрытий по их площади отслоения с определением коэффициента K_o с помощью прибора «kaloMAX NT» и компьютерных программ «kaloSOFT» и «Photoshop» позволяет повысить точность измерения и использовать ее при отработке технологии нанесения покрытий, определении толщины покрытия и корректировке его состава. Корреляция результатов качественного и количественного метода дает возможность проводить их сравнительный анализ с данными по адгезионной прочности, полученными по другим методикам.

Основные отличительные черты предлагаемой методики следующие:

— определение площади отслоения покрытия с использованием компьютерных программ, что позволяет на современном уровне точно и быстро получить результат;

— сопоставление относительной оценки адгезионной прочности (измерение площади отслоения) и абсолютной (определение прочности сцепления на скретч-тестере) для использования результатов корреляции при экспресс-анализе;

— применение современного прецизионного оборудования для исследования свойств вакуумных износостойких покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы», госконтракт № 12.527.11.0001 от 10.05.2012 г.

Литература

1. *Гринченко В.Т., Капралова Н.А., Кудряшев Н.И., Левин А.М.* // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1992. Т. 28, № 8. С. 1630.
2. *Piekoszenwski J., Krajewski A., Senkara J., Stanis J.* // Vacuum. 2003. Vol. 70. P. 307.
3. *Sheng Zhu, Wlosinski W.* // J. Mater. Proc. Technol. 2001. Vol. 109. P. 277.
4. *Schmidbauer S., Hahn J., Richter F.* // Surf. Coat. Technol. 1993. Vol. 59. P. 325.
5. VDI 3198:1992-08. Coating (CVD, PVD) of Cold Forging Tools. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1991.
6. *Riester L., Bell T.J., Fischer-Cripps A.C.* // J. Mater. Res. Vol. 16, № 6. P. 1660.
7. *Циркин А.В.* // Разработка конструкций многослойных покрытий для повышения работоспособности торцовых фрез: Дис. ... канд. техн. наук. Ульяновск: УлГТУ, 2004.
8. *Табаков В.П.* Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М.: Машиностроение, 2008.
9. *Табаков В.П., Смирнов М.Ю., Циркин А.В.* Работоспособность торцовых фрез с многослойными износостойкими покрытиями. Ульяновск: УлГТУ, 2005.
10. *Блинков И.В., Волхонский А.О., Кузнецов Д.В.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 4. С. 56.

УДК 669.586.5
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-66-70

Влияние температуры цинкового расплава на толщину и структуру покрытия при высокотемпературном горячем цинковании сталей с высоким содержанием кремния

© 2015 г. **О.С. Бондарева, А.А. Мельников**

Самарский государственный аэрокосмический университет (СГАУ) им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 02.03.14 г., доработана 14.07.14 г., подписана в печать 18.07.14 г.

Бондарева О.С. – аспирант кафедры технологий металлов и авиационного материаловедения СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). Тел.: (846) 267-46-40. E-mail: osbond@yandex.ru.

Мельников А.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (846) 267-46-40. E-mail: melnickov.alex@yandex.ru.

Представлены результаты экспериментов по получению цинковых покрытий при высокотемпературном горячем цинковании образцов из стали 09Г2С. Микроструктура и фазовый состав покрытия изучены методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что при температурах цинкования 535–565 °С толщина покрытия уменьшается и достигает минимума при 555 °С. Проанализировано соотношение фаз в покрытии при разных температурах. Отмечено, что толщина покрытия минимальна, когда его фазовый состав не содержит ζ-фазу в чистом виде. Даны рекомендации по выбору температуры процесса для горячего цинкования стали с высоким содержанием кремния.

Ключевые слова: высокотемпературное горячее цинкование, цинковое покрытие, кремнистые стали.

The experimental results on the fabrication of zinc coatings during high-temperature hot-dip zinc-plating the samples made of steel 09G2S are presented. Coating microstructure and phase composition are investigated by scanning electron microscopy and energy dispersive electron probe microanalysis. It is established that the coating thickness decreases at zinc-plating temperatures of 535–565 °C and reaches the minimum at 555 °C. The ratio of phases in coating at various temperatures is analyzed. It is noted that the coating thickness is minimal when its phase composition does not contain pure ζ-phase. Recommendations for selecting the process temperature of steel with a high silicon content are given.

Keywords: high-temperature hot-dip zinc-plating, zinc coating, silicon steels.

Введение

Горячее цинкование в расплаве цинка широко используется для нанесения защитных покрытий на стальные изделия. Как известно, цинковое покрытие формируется на стали в результате реактивной диффузии, т.е. с прохождением химических реакций образования интерметаллидных фаз. Строение и состав покрытия зависят от многих факторов [1—7]. Система Fe—Zn исследовалась неоднократно. Впервые диаграмма равновесного состояния Fe—Zn была предложена еще в 1951 г. [1]. Затем она была пересмотрена в 90-х годах прошлого века [2, 3] и приобрела вид, показанный на рис 1.

Этот вид диаграммы был подтвержден в 2001 г. [4]. Согласно последним данным, на железе, погруженном в расплавленный цинк, при обычной температуре цинкования (450—490 °С) могут образоваться следующие фазы: α-железо, насыщенное цинком (до 42 ат.% Zn); Г-фаза (68,7—77,4 ат.% Zn); $Г_1$-фаза (78,4—82,8 ат.% Zn); δ-фаза (86,2—91,9 ат.% Zn); ζ-фаза (94—95,3 ат.% Zn) и η-фаза — практически чистый цинк.

Из всех фаз наибольший интерес представляют δ- и ζ-фазы — основные составляющие цинкового покрытия. Фаза δ — плотная, без пор и трещин, а ζ-фаза обычно имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Иногда ζ-фаза бывает очень тонкодисперсной, ее кристаллы принимают форму расходящихся дендритов и внедряются в вышележащий слой η-фазы. Такие особенности строения делают ζ-фазу очень хрупкой, что снижает прочность покрытия. Кроме этого, рост

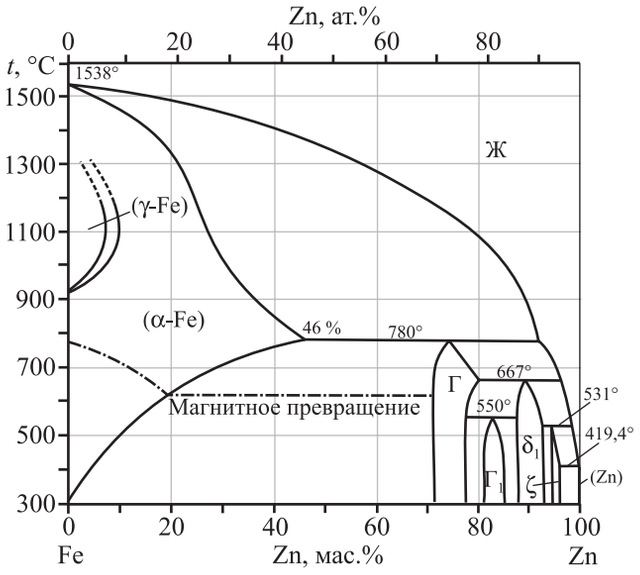

Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–Zn

ζ-фазы определяет общую толщину цинкового покрытия.

Вероятность образования тех или иных слоев железоцинковых соединений зависит, прежде всего, от температуры процесса, состава подвергаемого цинкованию металла, а также других факторов [5].

Температура — это ключевой параметр при горячем цинковании. Она оказывает определяющее влияние на толщину, строение и фазовый состав покрытия. Зависимость толщины покрытия от температуры цинкования на сталях различного состава изучалась неоднократно. Особенный интерес представляет технологический процесс так называемого высокотемпературного цинкования, позволяющего получать более тонкие покрытия, состоящие преимущественно из δ-фазы — наиболее плотной фазы, обеспечивающей наилучшее качество изделий. Работ, посвященных высокотемпературному цинкованию, не много. В основном они проводились за рубежом. В исследовании [6] сравниваются покрытия, образующиеся в температурном диапазоне 520—550 °С и при $t = 450$ °С, при цинковании низкоуглеродистой стали (0,042 % С, 0,2 % Mn).

Фазовый состав покрытия также зависит от содержания кремния в цинкуемой стали. Работа [7] посвящена изучению покрытия, образующегося в модельном эксперименте на сплаве Fe—0,1мас.%Si при $t = 450 \div 530$ °С.

Значительное влияние кремния на процесс цинкования известно уже более 70 лет [8, 9]. На сталях с содержанием кремния 0,1 %, а также >0,3 % формируется толстое, неравномерное, плохо сцепленное с основой покрытие, поэтому такие стали получили название реактивных. Механизм влияния кремния на структуру образующегося покрытия при обычных температурах цинкования достаточно хорошо изучен и подробно описан с помощью теории фазовых равновесных состояний в системе Zn—Fe—Si [10]. Одним из практических решений проблемы реактивности является технология микролегирования расплава цинка «Технигальва», разработанная в 80-х годах прошлого века [11]. Однако ее эффективность ограничивается сталями, содержащими <0,2 % Si. Другим решением проблемы реактивности может быть применение повышенных температур расплава при горячем цинковании. При этом исследований, посвященных высокотемпературному цинкованию сталей с высоким содержанием кремния (0,7—1,0 %), также практически нет.

Разработка технологии высокотемпературного цинкования применительно к высококремнистым сталям — перспективная и актуальная задача. Конструкционные стали, легированные кремнием, используются в строительстве, а также для производства высокопрочных болтов и других метизов. При цинковании таких изделий нужна минимальная толщина покрытия, так как в противном случае требуются дополнительные операции по повторной нарезке резьбы, которые приводят к скалыванию покрытия, потере коррозионной стойкости и, следовательно, браку всего изделия.

Основной целью данной работы было изучение влияния повышенных температур цинкования на толщину и микроструктуру покрытия на высококремнистых сталях (09Г2С) и поиск оптимальных технологических параметров цинкования изделий из таких сталей.

Методика эксперимента

Для исследования из листовых полуфабрикатов стали 09Г2С были вырезаны образцы размером 150×150×3 мм. Содержание кремния в образцах было определено на оптико-эмиссионном анализаторе «Foundry-Master XPR» и составило 0,767 %. Затем каждая партия образцов прошла предварительную химическую подготовку поверх-

ности по обычной заводской технологии по схеме: обезжиривание, промывка, травление, промывка, флюсование, сушка.

Цинкование происходило в экспериментальной ванне оцинкования в диапазоне температур расплава 535—565 °С с шагом в 10 °С и временем выдержки 2 мин. Расплав цинка содержал добавки никеля (0,03 %) и алюминия (0,002 %).

Микроструктуру и толщину цинкового покрытия образцов изучали металлографическим методом при помощи оптического металлографического микроскопа «Axiovert 40 MAT» и электронного микроскопа «TESCAN Vega SB».

Так как толщина получаемых покрытий достаточно мала (60—200 мкм), определение фазового состава отдельных слоев покрытия методом рентгеновской дифракции по обычной методике дает большую погрешность. Более точно результаты получают применением скользящего пучка или методом последовательного стравливания слоев. В нашей работе идентификацию фаз проводили методом определения локального элементного состава в этих слоях покрытия с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Подобная методика использовалась в ряде работ, в частности в [7, 12]. Суть данного метода сводится к определению атомного соотношения железа и цинка в выбранном микрообъеме покрытия с помощью прибора, объединяющего электронный микроскоп «TESCAN Vega SB», энергодисперсионный рентгеновский детектор и многоканальный анализатор спектра «INCAx-act». По найденному атомному соотношению железа и цинка и диаграмме состояния системы Fe—Zn можно сделать вывод о фазе, соответствующей этому соотношению.

Результаты эксперимента

Результаты исследований показали, что в диапазоне температур цинкового расплава 535—565 °С толщина (h) цинкового покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума при t = 555 °С (рис. 2), составляя около 60 мкм, что почти в 3 раза меньше, чем при t = 535 °С.

Структуры покрытий после цинкования при высоких и стандартных (450—460 °С) температурах принципиально отличаются. Покрытие при t = 458 °С имеет явные границы фаз и представлено в основном крупными кристаллитами ζ-фазы с порами и трещинами (рис. 3, *а*). При t = 555 °С покрытие плотное, однородное, без пор и четко выраженных границ фаз (рис. 3, *б*).

Микрофотографии, приведенные на рис. 4, иллюстрируют строение покрытия, полученного в исследуемом диапазоне температур 535—565 °С. Можно видеть, что толщина покрытия уменьшается с ростом температуры. Микроструктура покрытия на всех образцах не имеет пор, разнотолщинности, отслаивания и других дефектов строения.

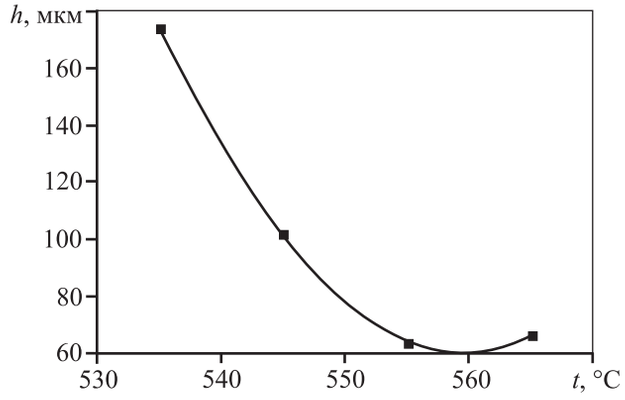

Рис. 2. Зависимость толщины покрытия на стали 09Г2С от температуры цинкования

Точки – эксперимент

Таблица 1. **Содержание в покрытии Fe, ат.%**

Место анализа	Температура цинкования, °С			
	535	545	555	565
Рядом с основой	7,88	9,21	7,90	10,48
Середина	6,43	6,52	7,96	8,60
Внешний край покрытия	6,32	6,52	7,20	7,35

Таблица 2. **Области гомогенности фазовых составляющих в Fe–Zn-сплавах**

Фаза	Соединение	Fe, ат.%	Zn, ат.%
η	Тв. раствор	0–4,7	95,3–100
ζ	$FeZn_{13}$	4,7–7,1	94,1–95,3
δ	$FeZn_{10}$	8,1–13,8	91,9–86,2
Γ_1	Fe_5Zn_{21}	18,9–24,0	81,1–76,0
Γ	Fe_3Zn_{10}	18,0–31,0	82,0–69,0
α	Тв. раствор	68,0–100,0	0–42,0

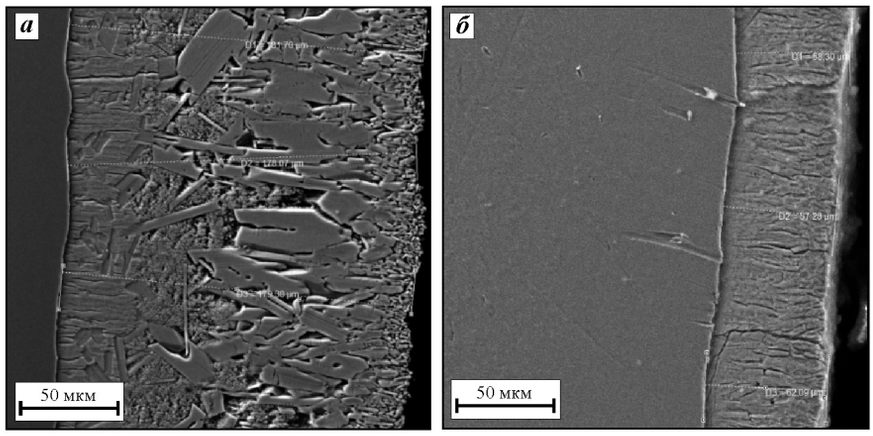

Рис. 3. Микроструктура цинкового покрытия при температурах 458 °С (***а***) и 555 °С (***б***)

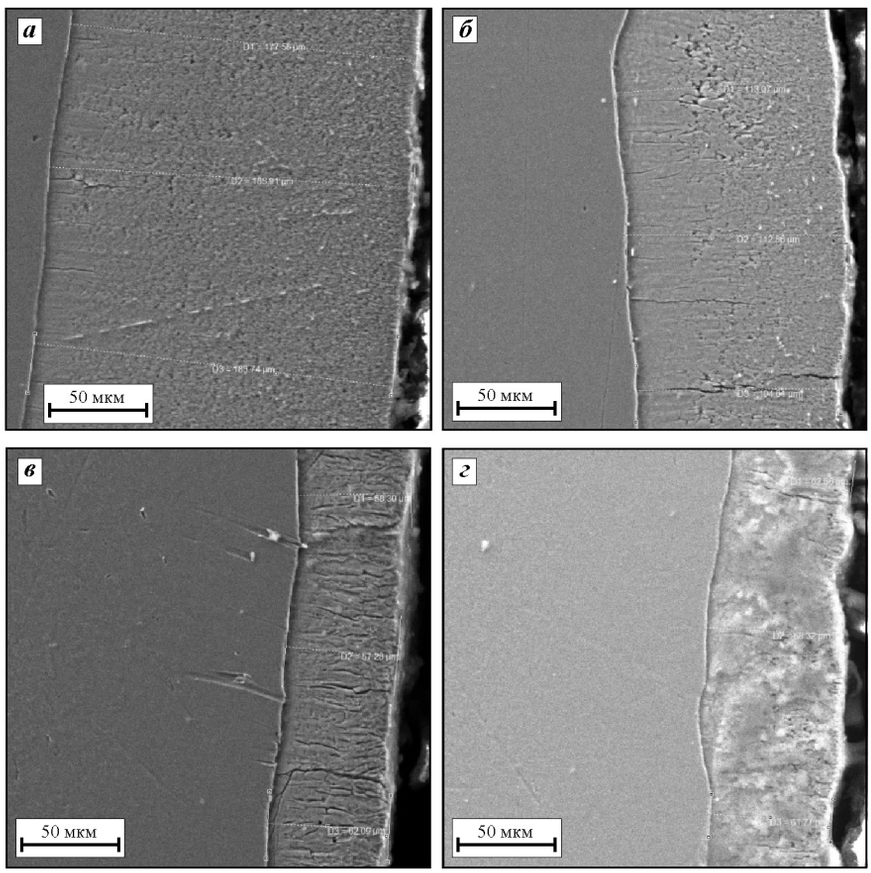

Рис. 4. Микроструктура покрытия при высокотемпературном цинковании *t*, °С: 535 (***а***), 545 (***б***), 555 (***в***), 565 (***г***)

Определение фазового состава покрытия проводилось с использованием результатов энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, осуществляемого путем сканирования пучка электронов по полосе шириной 5 мкм в трех зонах: у внешнего края покрытия, в его середине и рядом со стальной основой.

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Полученные результаты микроанализа сравнивались с диапазоном химического состава интерметаллидных Fe—Zn-фаз, представленным в табл. 2 [10], и делался вывод о фазовом составе исследуемого покрытия.

Как показали результаты измерений, толщина цинкового покрытия на образцах не постоянна и уменьшается с ростом температуры. Толщина каждой фазы составляет часть от толщины всего покрытия. Для выявления сравнительного соотношения отдельных фаз в покрытии определялась относительная величина их толщины при каждой температуре. Полная толщина покрытия на каждом образце была принята за единицу (далее — условная толщина покрытия). Фазовый состав приведен не к абсолютному значению толщины покрытия, а к относительным величинам. Это позволило построить зависимость соотношения фаз в покрытии, полученном при разных температурах, при изменении общей толщины всего покрытия. Результаты приведены на рис. 5 и в табл. 1.

Фаза ζ имеет область гомогенности в узком диапазоне содержания железа (4,7—7,1 ат.%). Фаза δ существует в диапазоне 8,1—13,8 ат.% Fe. При концентрациях Fe от 7,1 до 8,1 ат.% покрытие, видимо, состоит из смеси фаз δ и ζ.

На основе полученных результатов можно сделать выводы, что при температуре цинкования 535 °С первая четверть покрытия состоит из смеси δ- и ζ-фаз, а далее — из чистой ζ-фазы.

При *t* = 545 °С около четверти покрытия пред-

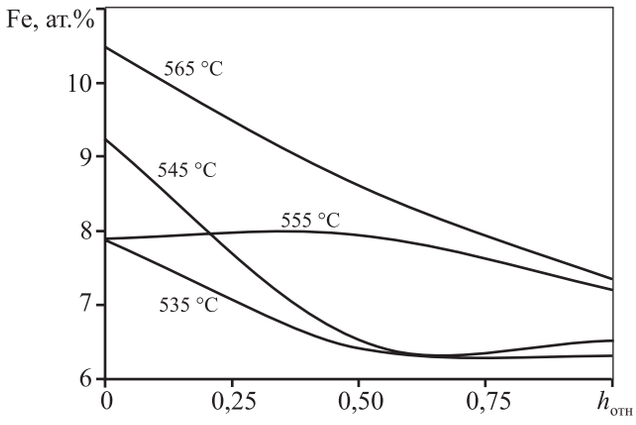

Рис. 5. Изменение концентрации железа в покрытии по условной толщине покрытия от стальной основы к краю покрытия

ставляет собой δ-фазу, затем следует небольшая промежуточная зона из смеси фаз, а более половины покрытия занимает ζ-фаза.

При температуре 555 °С покрытие полностью состоит из смеси фаз.

Строение покрытия при $t = 565$ °С следующее: на три четверти оно состоит из δ-фазы, а одна четверть представлена ζ-фазой.

Таким образом, покрытие имеет наименьшую толщину при $t = 555$ °С, когда оно полностью состоит из смеси фаз и чистая хрупкая ζ-фаза в нем отсутствует. Практическое применение такого режима высокотемпературного горячего цинкования для нанесения покрытия на метизы показало, что оно обеспечивает получение качественных тонких цинковых покрытий на высококремнистых сталях. Температуру расплава цинка 555± ±2 °С можно рекомендовать в качестве оптимальной для горячего цинкования сталей с высоким содержанием кремния.

Выводы

1. Исследования показали, что в диапазоне температур цинкового расплава 535—565 °С толщина цинкового покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума при 555 °С, составляя около 60 мкм, что почти в 3 раза меньше, чем при 535 °С.

2. Структура покрытия после высокотемпературного цинкования не имеет пор, разнотолщинности, отслаивания и других дефектов строения, характерных для покрытия на таких же сталях, полученного при стандартных температурах цинкования 450—460 °С.

3. Изучение фазового состава покрытий, полученных при разных температурах цинкового расплава, позволило сравнить соотношения в них δ- и ζ-фаз. При минимальной толщине покрытие состоит из смеси δ- и ζ-фаз и не содержит ζ-фазу в чистом виде.

4. Для получения цинковых покрытий минимальной толщины на сталях с высоким содержанием кремния рекомендуется поддерживать температуру расплава цинка 555±2 °С.

Литература

1. Цинкование: Справочник / Под ред. Е.В. Проскуркина. М.: Металлургия, 1988.
2. *Frank E., Dubois M., Kim J.S.* Zinc-based steel coating systems. San Antonio, Texas: Minerals, Metals & Materials Society, 1998
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997.
4. *Su X.P., Tang N.-Y., Toguri J.M.* // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 325, № 1-2. P. 129.
5. *Maass P., Peissker P.* Handbook of Hot-dip Galvanization. 1-st ed. Germany: Wiley-VCH, 2011.
6. *Verma A.R.B., Van Ooij W.J.* // Surf. Coat. Technol. 1997. Vol. 89, № 1-2. P. 143.
7. *Peng B., Wang J., Su X.* et al. // Ibid. 2008. Vol. 202, № 9. P. 1785.
8. *Wang, J., Tu H., Peng B.* et al. // Mater. Charact. 2009. Vol. 60, № 11. P. 1276.
9. *Foct J., Perrot P., Reumont G.* // Scr. Metall. Mater. 1993. Vol. 28, № 10. P. 1195.
10. *Tang N.-Y.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2008. Vol. 29, № 4. P. 337.
11. *Taylor M., Murphy S.* // Proc. Decade of Technigalva «Intergalva 97» (Birmingham, UK, 8—11 June 1997). Birmingham: EGGA, 1997.
12. *Reuter M.* // Stahlbau (Germany). 2001. Bd. 70, № 7. S. 478.

УДК 669
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-71-76

Оценка износостойкости электроискровых покрытий, полученных с использованием электроэрозионных порошков быстрорежущей стали

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

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

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

Статья поступила в редакцию 05.06.2014 г., доработана 16.10.14 г., подписана в печать 22.10.14 г.

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

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

Агеев Е.В. – докт. техн. наук, доцент, рук-ль науч.-образ. центра «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» ЮЗГУ. E-mail: ageev_ev@mail.ru.

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

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

Представлен анализ характеристик износостойкости электроискровых покрытий, нанесенных с использованием электродного материала из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали. Электроды для электроискрового легирования изготовлены методом горячего прессования (с пропусканием высокоамперного тока в вакууме при температуре 950 °С в течение 3 мин) порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущей стали марки Р6М5. Электроискровые покрытия с применением этих электродов формировали на образцах из стали 30ХГСА с помощью установки UR-121. Коэффициент трения и скорость износа поверхности образца и контртела измеряли на автоматизированной машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания «шарик–диск».

Ключевые слова: отходы быстрорежущей стали, электроэрозионное диспергирование, порошок, электроискровое легирование, характеристики износостойкости.

Characteristics of wear resistance of electrospark coatings deposited using the electrode material made of electroerosion powders of high-speed steel are analyzed. Electrodes for electrospark alloying are fabricated by hot compaction (with the passage of a high-amperage current in vacuum at 950 °C for 3 min) of the powder fabricated by electroerosion dispersing of waste of high-speed steel R6M5. Electrospark coatings with the application of these electrodes were formed on the samples made of steel 30KhGSA using an UR-121 installation. The friction coefficient and wear rate of the sample surface and counterbody were measured using a computer-aided automated friction machine «Tribometer» (CSM Instrument, Switzerland) according to the standard «ball–drive» testing layout.

Keywords: high-speed steel waste, electroerosion dispersing, powder, electrospark alloying, wear characteristics.

Введение

В настоящее время для получения на металлических поверхностях покрытий многофункционального назначения одним из перспективных является метод электроискрового легирования (ЭИЛ). Основными электродными материалами в основном служат спеченные твердые сплавы, стоимость которых, ввиду присутствия дорогостоящего вольфрама, относительно высока. Для решения данной проблемы в качестве электродного материала предлагаются порошки быстрорежущих сталей (БРС).

Анализ исследовательских работ в области БРС [1–7] показывает, что в большинстве из них рассматриваются вопросы экономии содержащегося в сталях вольфрама, что весьма актуально из-за дефицита, дороговизны и непрерывного расширения сфер его применения. С экономией вольфрама тесно связаны мероприятия по сбору отходов БРС и их переработке.

Метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) в настоящее время — один из наиболее перспективных для получения порошков из практи-

чески любого токопроводящего материала и отличается относительно невысокими энергетическими затратами, безвредностью и экологической чистотой процесса, отсутствием механического износа оборудования, возможностью непосредственного измельчения кусков твердого сплава различной формы за одну операцию, достижением преимущественно сферической формы частиц размером от нескольких нанометров до сотен микрометров [8–14].

Исходя из вышесказанного следует, что рассмотрение проблемы переработки и повторного использования отходов БРС требует решения ряда взаимосвязанных научных задач теоретического и экспериментального характера, что и определяет актуальность и научную ценность исследований в данном направлении.

Для разработки технологий повторного применения порошков БРС, полученных из отходов, и оценки эффективности их использования необходимо проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Целью настоящей работы являлась оценка износостойкости электроискровых покрытий, полученных с помощью электродного материала из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали.

Методика исследований

Для переработки отходов БРС использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [15]. Процесс ЭЭД представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами. Под действием разрядов происходит ионизация рабочей жидкости в промежутке, через который начинает протекать электрический ток, т.е. образуется канал разряда — сравнительно узкая цилиндрическая область, заполненная нагретым веществом (плазмой), содержащим ионы и электроны. Длина канала и его диаметр очень малы, и поэтому плотность энергии в нем достигает больших величин, а температура в этом локальном объеме — десятков тысяч градусов.

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

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

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

Коэффициент трения и интенсивность износа поверхности образца и контртела измеряли на автоматизированной машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания «шарик–диск». Эти испытания позволяют использовать модель Герца, соответствуют международным стандартам ASTM G99-959 DIN50324 и могут служить для оценки износостойкости образца и контртела.

Образец устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм из стали «Stainless Steel AISI 420» (твердость по Виккерсу 5000–8000 HV). С помощью регу-

лировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны поверхности износа. Еще один датчик компенсировал силу трения и позволял определить значение коэффициента трения в заданный момент времени.

Подготовка к испытанию включала:

а) три вида калибровки:

— скорости вращения мотора;

— тангенциального смещения датчика;

— радиуса кривизны поверхности износа;

б) установку параметров испытания с помощью специального программного обеспечения (программа «Instrum X for Tribometer»). Задавалась следующая необходимая для испытания информация:

— частота опроса датчика;

— данные об окружающей среде (температура, влажность);

— величина нагрузки, при которой будет проводиться испытание, Н;

— линейная скорость, см/с;

— длина пробега, м, или количество циклов;

— информация о подложке (материал покрытия, материал подложки, вид предварительной очистки образца перед испытанием);

— информация о контртеле (материал покрытия, материал контртела, вид предварительной очистки контртела перед испытанием, размер, геометрия).

Испытания проводили на воздухе при нагрузке 5 Н и линейной скорости 10 см/с, с радиусом кривизны поверхности износа 5–9 мм, путь трения составлял 100, 200 и 500 м.

Интенсивность износа образца и статистического партнера (шарика) оценивали по формуле

$$W = V/(Pl), \qquad (1)$$

где W — интенсивность износа, $мм^3 \cdot Н^{-1} \cdot м^{-1}$; V — объем удаленного материала, $мм^3$; P — нагрузка, Н; l — путь трения, м.

Определив диаметр поверхности износа шарика с помощью оптического инвертированного микроскопа «Olympus GX 51» (Нидерланды), объем удаленного материала на шарике рассчитывали следующим образом:

$$V = \pi h^2 (r - {}^1\!/_3 h), \qquad (2)$$

где $h = r - [r^2 - (d/2)^2]^{1/2}$ — высота сегмента, мм; d — диаметр поверхности износа шарика, мм; r — радиус шарика, мм.

Объем удаленного материала образца определяли по сечению дорожки износа на поверхности образца с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра «Surtronic 25» (производство фирмы «Taylor Hobson», Великобритания):

$$V = sl_o, \qquad (3)$$

где l_o — длина окружности, мм; s — площадь поперечного сечения дорожки износа, $мм^2$.

Состояние поверхностей трения изучали с использованием оптического инвертированного микроскопа «Olympus GX 51», оснащенного системой автоматизированного анализа изображений «SIMAGIS Photolab», и электронно-ионного сканирующего микроскопа «Quanta 200 3D» (Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

Оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после проходов по исследуемой поверхности экспериментальных образцов (электроискровых покрытий на основе БРС и подложки из стали 30ХГСА) представлено на рис. 1.

Установлено (см. рис. 1, *а–в*), что после многократных проходов конртела (шарика) по исследуемой поверхности экспериментальных образцов с ЭИЛ-покрытиями из БРС на соответствующем пути трения происходит налипание продуктов изнашивания образца на контртело (l = 100÷÷200 м), а также, помимо налипания, частичный износ контртела (l = 500 м).

В случае, когда испытуемой была поверхность подложки из стали 30ХГСА (рис. 1, *г–е*), наблюдалось интенсивное изнашивание контртела (l = = 100, 200 и 500 м).

Результаты трибологических испытаний образцов при различных путях трения показаны на рис. 2. Видно, что у образцов с ЭИЛ-покрытиями на основе БРС, по сравнению с образцами из стали 30 ХГСА, коэффициент трения (μ) больше. Также отмечено, что при испытаниях трибологических образцов с БРС происходит скачок. В данном случае это связано с высокой шероховатостью (R_a =

= 2,14 мкм), а износ характеризуется сглаживанием твердых выступов поверхности образца.

Значения коэффициента трения (μ) и интенсивности износа (*W*), полученные при испытаниях, приведены в таблице.

Проведенный анализ характеристик износостойкости исследуемых образцов показал, что при испытаниях поверхности из стали 30ХГСА в паре с контртелом последнее изнашивается интенсивнее. Это связано с тем, что материал контрела — сталь «Stainless Steel AISI 420» — упрочнена карбидами хрома, которые при трении изнашивают само контртело и поверхность стали 30ХГСА.

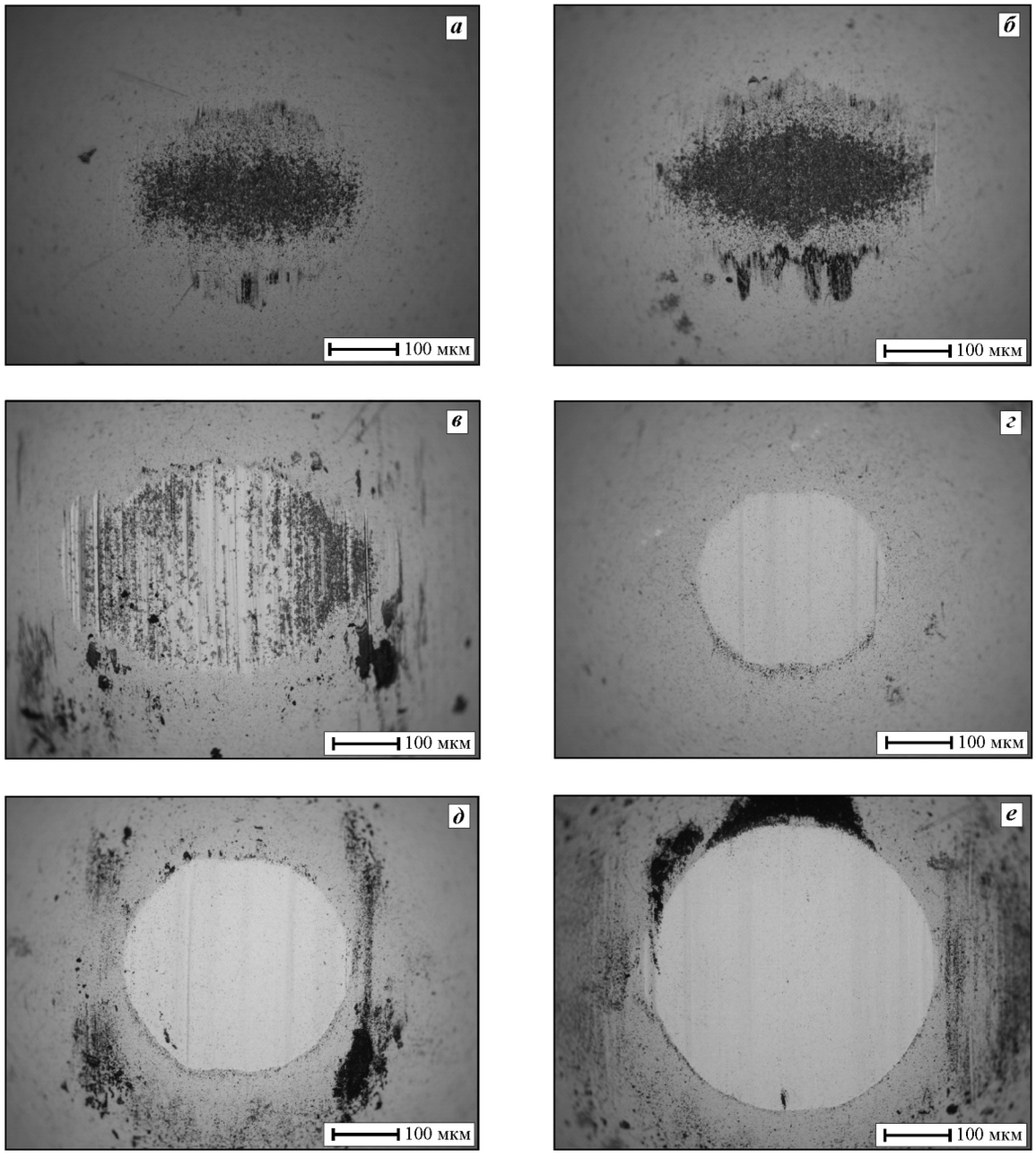

Рис. 1. Оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после проходов по исследуемой поверхности экспериментальных образцов
а–в – электроискровые покрытия на основе БРС; ***г–е*** – подложки из стали 30ХГСА
l, м: 100 (***а, г***), 200 (***б, д***), 500 (***в, е***)

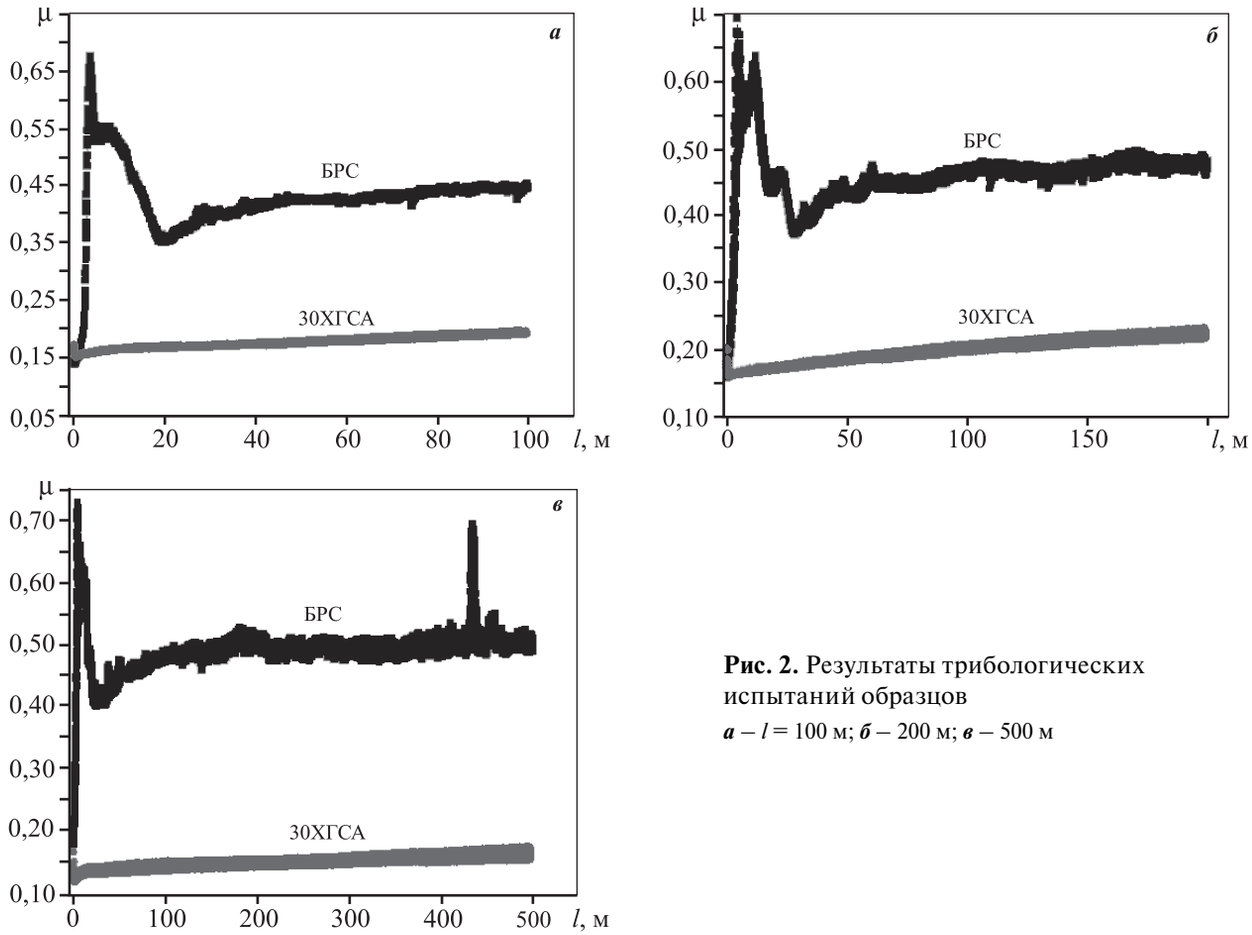

Рис. 2. Результаты трибологических испытаний образцов
а – l = 100 м; ***б*** – 200 м; ***в*** – 500 м

Трибологические характеристики исследуемых покрытий
(материал контртела – сталь «Stainless Steel AISI 420»)

l, м	Коэффициент трения (μ)					W, мм^3·Н$^{-1}$·м$^{-1}$	
	Начальный	Минимальный	Максимальный	Средний	Среднее отклонение	Контрело	Образец
Образцы из стали 30ХГСА							
100	0,145	0,143	0,633	0,426	0,061	$3{,}671\cdot10^{-6}$	$1{,}168\cdot10^{-6}$
200	0,184	0,176	0,611	0,457	0,046	$2{,}15\cdot10^{-7}$	$1{,}978\cdot10^{-7}$
500	0,207	0,191	0,629	0,486	0,034	$5{,}34\cdot10^{-7}$	$2{,}62\cdot10^{-7}$
Покрытия из БРС							
100	0,173	0,156	0,194	0,179	0,010	$3{,}788\cdot10^{-11}$	0
200	0,199	0,162	0,221	0,197	0,017	$3{,}24\cdot10^{-7}$	0
500	0,162	0,118	0,162	0,146	0,008	$1{,}595\cdot10^{-7}$	0

В случае контакта поверхности образцов с ЭИЛ-покрытиями из БРС с таким же контртелом твердые выступы (шероховатость) на поверхности этих образцов являются ловушками для карбидов хрома, задерживают их и происходят сглаживание шероховатости и перенос материала образца на контртело.

Заключение

На основании выполненного анализа характеристик износостойкости на максимальном пути трения 500 м электроискровых покрытий, полученных с помощью электродного материала из электроэрозионных порошков быстрорежущей стали марки Р6М5, установлено следующее:

— среднее значение коэффициента трения образцов из стали марки 30ХГСА и электроискровых покрытий на основе БРС составляет 0,486 и 0,146 соответственно;

— интенсивность износа статистического партнера (контртела) при трении по стали 30ХГСА и ЭИЛ-покрытию с БРС составляет $5{,}34 \cdot 10^{-7}$ и $1{,}595 \cdot 10^{-7}$ мм^3/(Н·м) соответственно;

— интенсивность износа образцов из стали 30ХГСА и ЭИЛ-покрытий с БРС составляет $2{,}62 \cdot 10^{-7}$ мм^3/(Н·м) и 0 соответственно.

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

Литература

1. *Kremnev L.S.* // Steel Transl. 2009. Vol. 39, № 12. P. 1111.
2. *Li Z., Liu X., Zhao J.* et al. // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 131, № 1–3. P. 579.
3. *Uglov V.V., Kholmetskii A.L., Kuleshov A.K.* et al. // Ibid. 2002. Vol. 158–159. P. 349.
4. *Xu L., Xing J., Wei S.* et al. // Wear. 2007. Vol. 262, № 3–4. P. 253.
5. *Shtremel' M.A., Karabasova L.V., Chizhikov V.I., Vodeniktov S.I.* // Металловедение и терм. обраб. металлов. 1999. № 4. P. 16.
6. *Ghomashchi M.R.* // Acta Mater. 1998. Vol. 46, № 14. P. 5207.
7. *Li Y., Zhang G., Yao J.* et al. // Chin. J. Mater. Res. 2005. Vol. 19, № 6. P. 613.
8. *Агеев Е.В.* // Загот. пр-ва в машиностроении. 2011. № 2. С. 42.
9. *Агеев Е.В.* // Упроч. технологии и покрытия. 2011. № 2. С. 13.
10. *Агеев Е.В.* // Технол. металлов. 2011. № 7. С. 30.
11. *Ageeva E.V.* // J. Nano- and Electron. Phys. 2013. Vol. 5, № 4. P. 04038.
12. *Ageev E.V.* // Ibid. 2014. Vol. 3. P. 03001-1.
13. *Ageeva E.V.* // Ibid. P. 03011-1.
14. *Ageev E.V.* // Ibid. P. 03049-1.
15. Пат. 2449859 (РФ). Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Е.В. Агеев. 2012.