

## УПРУГОПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОРОШКОВ-КОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМ ПОКРЫТИЕМ УГЛЕРОД – КАРБИДООБРАЗУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ

*Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н., инж. ГРИГОРЬЕВ С. В.,  
канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В., инженеры ЖУК А. Е., РУЛЬКЕВИЧ А. В.,  
канд. техн. наук ФОМИХИНА И. В.*

*Белорусский национальный технический университет,  
ГНУ «Институт порошковой металлургии». НАН Беларуси*

Разработка технологии, сочетающей нанесение нанопокровов на алмазные кристаллы (создание порошка-композиата) и введение в шихту цементирующей связки из Со и Ni, открывает возможность получения композиционного материала (КМ) для формообразующего инструмента (волокна для волочения проволоки). Поэтому актуальным становится изучение вопросов упругопластической деформации покрытий из углерода и карбидообразующих элементов, нанесенных на порошковые частицы Со и Ni, в условиях реакционного спекания материала. Получение тонкопленочных (~20 нм) покрытий в виде конденсата смеси (Si + C) на частицах алмазных порошков магнетронным распылением комбинированного катода кремний – графит и последующая обработка конденсата плазмой тлеющего разряда формируют пленки SiC с аморфной структурой. Покрытие SiC большей толщины (>100 нм) возможно при реакционном спекании конденсата при низких температурах (650–800 °С) с образованием аморфно-кристаллической структуры, присутствие которой обеспечивает стойкость алмаза к графитации [1]. Если структура мате-

риала формируется при спекании гранул из порошков-композиатов и связки с введением дисперсной фазы, которая распределяется в объеме материала матрицы в зерне и окружена одинаково ориентированными структурными составляющими, то она относится к дисперсным, а если фаза распределена по границам зерен и окружена металлом с различной ориентацией, то структура относится к агрегатным [2]. Разновидностью агрегатной структуры является каркасная структура, в которой дисперсная фаза в виде пленок или покрытий толщиной (>100 нм) формируется за счет реакционного спекания графита и карбидообразующего элемента. Тип структуры КМ определяется технологией обработки порошковых материалов (рис. 1). Существование каркасной структуры зависит от стабильности карбидных MeC фаз в металлах при рабочих температурах, которые определяются термодинамическим потенциалом  $\Delta Z$ , возможностью растворения упрочняющего каркаса в металле матрицы. Сравнивая численные значения теплоты образования соединений из элементов в стандартных условиях, можно говорить о стабильности соединений в металле.

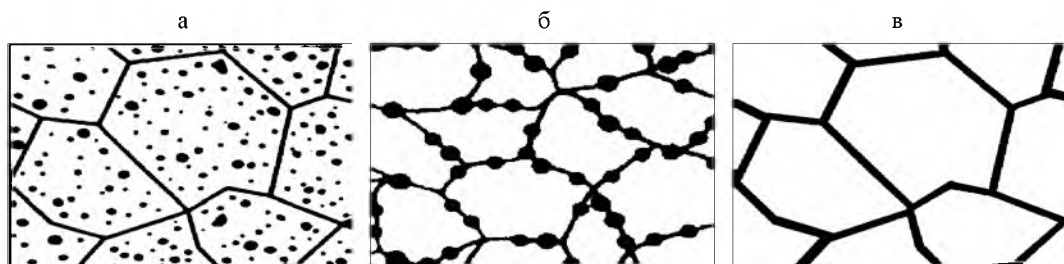


Рис. 1. Типы структур дисперсно-упрочненных композиционных материалов: а – дисперсная; б – агрегатная; в – каркасная

При создании высокотемпературных КМ с каркасной структурой учитывают, что объемный коэффициент термического расширения частиц определяется как утроенный линейный:  $\beta \approx 3\alpha$ . Расширение частиц при нагреве создает упругие растягивающие напряжения, величина которых определяется модулем нормальной упругости матрицы, вызывает упругопластическую деформацию графитового каркасного покрытия, что приводит к уплотнению последнего. Повышение активности графита под действием растягивающих напряжений приводит к образованию тонкой пленки карбида при низких температурах. Последующий нагрев в режимах реакционного спекания способствует протеканию диффузии углерода через тонкую пленку карбида.

В работе приведены результаты экспериментальных исследований морфологий поверхности слоистых покрытий графита и карбидообразующих элементов (Ti, W, Co) на частицах никеля и кобальта, определения химического и фазового состава, особенностей их изменения при нагреве в dilatометре при температурах спекания.

**Методика и результаты исследований.** Тонкопленочные покрытия получали магнетронным распылением моно- и комбинированных катодов. Материалом монокатодов являлись высокоплотный графит и титан, комбинированных катодов: кобальтовый сплав – никель и вольфрам – графит. В комбинированных катодах активная эрозионная зона располагалась на поверхности кобальтового сплава и вольфрама. Распыление высокоплотного графита проводили с дополнительным охлаждением катода и порошков, размещенных в перемешивающем устройстве, при выключенной магнитной системе за счет подачи холодного аргона при повышенном давлении.

Температурные режимы обработки определяли с помощью данных, полученных при dilatометрических испытаниях, проводимых на dilatометре Netzsch 402 E со скоростью нагрева 5 град/мин. Морфологию поверхности порошков оценивали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Miра. Химический состав покрытий определяли с использованием атомно-силового микроскопа микроспектральным анализом. Фазовый состав порошков с покрытиями определяли на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0.

Кобальтовый сплав в виде порошка и материала катода имел высокотемпературную  $\alpha$ -модификацию твердого раствора, в котором протекало  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение мартенситного характера при температуре 388–400 °С. Микроструктура после нормализации при 1200 °С представляет мелкозернистую (6–7-й балл) пластинчатую структуру с неравномерным распределением упрочняющей фазы сложных карбидов вольфрама и хрома. В местах выделения фаз образуются зерна круглого очертания размером 4–5-й балл. Сплав ЭП 131 обладает высоким запасом пластичности ( $\epsilon_{\max} = 42\%$ ), интенсивно упрочняется (коэффициент упрочнения 1,5–2,0). Для измельчения зерна до 8–9-го баллов и повышения дисперсности карбидов проводили высокоскоростную деформацию ( $\epsilon = 30\%$ ) сплава при нагреве до 850 °С (рис. 2).

Порошок из сплава ЭП 131 получали размолом в атриторе в течение 30 ч. Оценка процессов формирования слоистых покрытий, состоящих из графита и карбидообразующих элементов (Ti, W, Co), осуществлялась при последовательном нанесении на поверхность частиц кобальта и никеля покрытия.

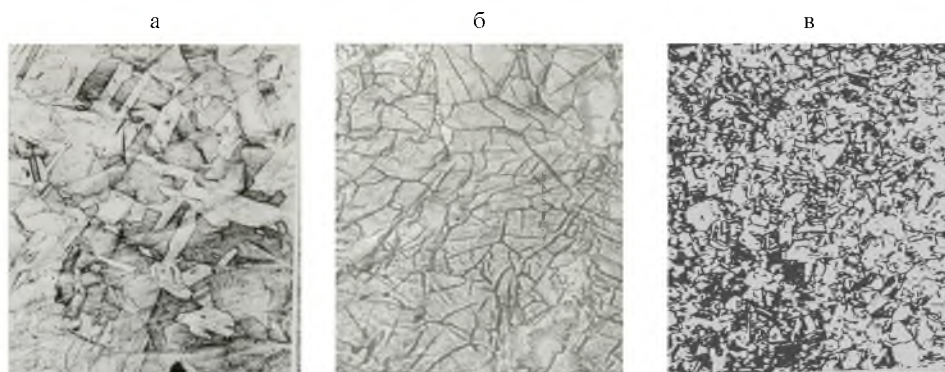


Рис. 2. Структура сплава ЭП 131 после: а – нормализации; б – деформации ( $\epsilon = 4\%$ ); в – взрывной обработки ( $\epsilon = 30\%$ , 850 °С)

Состав, количество слоев и время распыления катодов приведены в табл. 1, где Co показан как кобальтовый сплав ЭП 131.

Таблица 1

Порошок, наносимые слои и время распыления

Порошок	Слой				
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
Ni	Co/1ч	Ti/1ч	C/3ч	W/2ч	Co/1ч
Co (ЭП 131)	W/1ч	C/2ч	W/2ч	C/1ч	Co/1ч

Режимы распыления охлаждаемых катодов выбирали из условия, обеспечивающего стехиометрический состав карбидов (избыток C в пределах 1,5 %) [2, 3]. В табл. 2 приведены режимы распыления моно- и комбинированных катодов. Распыление комбинированных катодов осуществляли при низком давлении аргона (0,3–0,5 Па), высокой индукции магнитного поля (0,74 Тл) размещением перемешивающего устройства в зоне с низким энергетическим уровнем эмиссионного потока, что обеспечивало раздельный синтез карбидов [4].

Таблица 2

Режимы распыления и параметры катодов

Катод	Рабочий газ	U, кВ	I <sub>раз.</sub> , А	I <sub>кат.</sub> , А	p, Па
C	Ar	0,6	0,6	0,7	0,35
Ti	Ar	0,4	0,6	0,7	0,30
W + C	Ar	0,7	0,5	0,6	0,50
Co + Ni	Ar	0,6	0,6	0,6	0,30

Спеченный в дилатометре образец из порошка никеля с покрытием испытывали на сжатие на прессе без нагрева со степенью деформации ~80 %, разрушения образца не происходило. Для исследования морфологии поверхностей излома спеченного образца проводили его охрупчивание охлаждением в жидком азоте и разрушение на прессе. Состояние поверхностей изучали на сканирующем микроскопе.

Морфология излома спеченного образца порошка Ni со слоистым покрытием и результаты микрорентгеноспектрального анализа приведены на рис. 3.

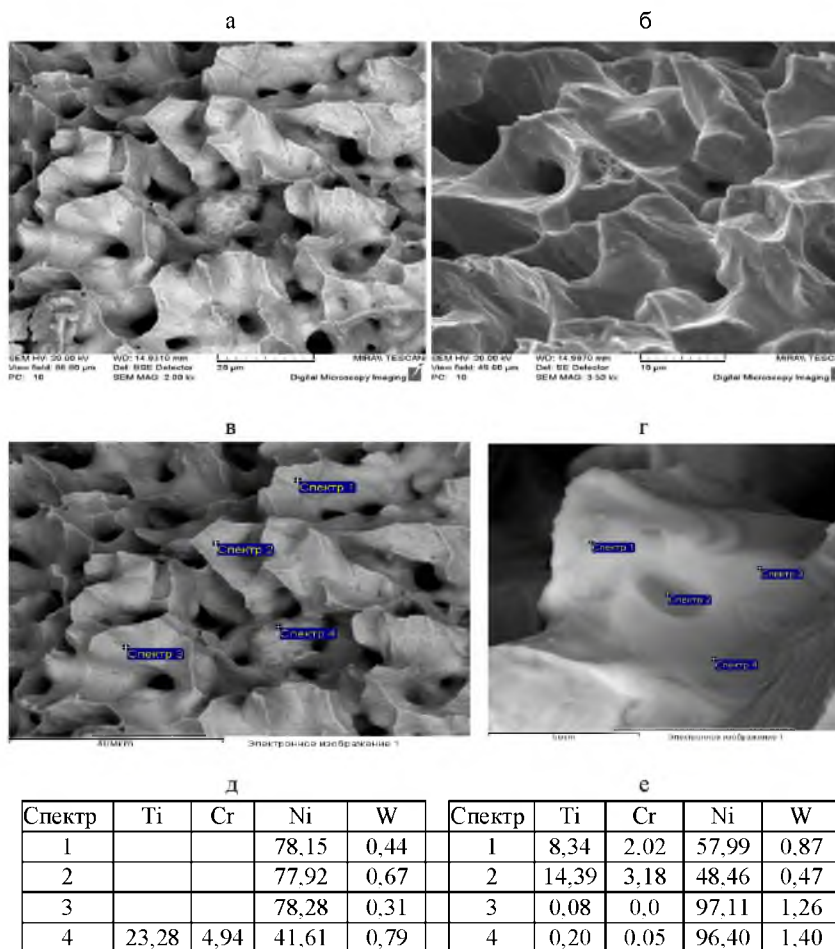


Рис. 3. Морфология поверхностей излома спеченного образца порошка Ni со слоистым покрытием (а, б) в обратно рассеянных и отраженных электронах с данными микрорентгеноспектрального анализа (в–е)

По данным микрорентгеноспектрального анализа, выполненного на участках 1 и 2 (рис. 3в, г), видно, что поверхность спеченных никелевых образцов полностью покрыта каркасным слоем состава W–C и Ti–C. Порошок-композит с каркасным покрытием уплотняли в капсуле дилатометра с принудительным запирающим уплотненным порошком дисилицидом молибдена, который размещали в начале и конце капсулы.

В процессе нагрева при 1300 °С делали выдержку в течение 1 ч, что приводило к активации графита и взаимодействию с Ti, W, Co с образованием карбидов как внутри покрытия, так и в зоне контакта с кобальтовым сплавом. Внутренний и наружный слои покрытия порошка никеля состояли из кобальтового легированного сплава ЭП 131.

Характер поверхностей излома подчеркивает повышенную пластичность материала (никеля) с покрытием, что выражается в наличии линий скольжения на поверхности излома. В зоне

контакта кобальтового сплава с графитом при нагреве до 1300 °С образуются карбиды кобальта и вольфрама – кобальта.

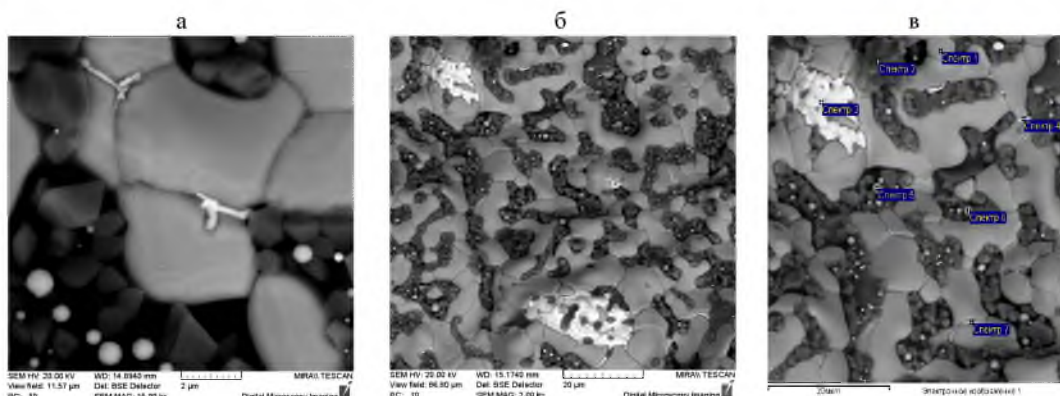
На порошки кобальтового сплава (состав и некоторые свойства приведены в табл. 3) нанесли многослойное покрытие (табл. 2). Анализ характеристик ЭП 131 показывает, что он представляет собой высоколегированный сплав, обладающий высоким запасом пластичности, и относится к эрозионно-стойким материалам.

Испытание кобальтового образца осуществляли в условиях, аналогичных для никелевого образца. Охлаждение в жидком азоте переводило структуру образца в квазихрупкое состояние, что позволило разрушить образец и исследовать морфологию поверхности разрушения (рис. 4). Размер частиц порошка кобальта составляет от 1 до 5 мкм. Примесь железа частично растворяется в SiC, что разрушает каркасную структуру.

Таблица 3

Состав и механические свойства сплава ЭП 131

Свойства, обработка	$\lambda_s, 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$C_p, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{ } ^\circ\text{C)}$	$\alpha, \text{ Вт/(м}\cdot\text{ } ^\circ\text{C)}$	$T_{пл}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$\sigma_{max}, \text{ МПа}$	$E, \text{ ГПа}$	$J_{1С}, 10^4 \text{ н/м}$	$K_{1С}, \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$
Нормализация, 1200 °С	~12	460	73	1480	1100	2,56	10,7	16–18
Деформация, $\varepsilon = 30\%$ при 850 °С	~12	460	73	1480	1300	2,56	12,4	20–23
Состав, %	Co–55	Si–0,5	Cr17–19	W13–15	Ni10–12	Fe–2	Ce < 2	C < 0,05



Спектр	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W	C + O
1				7,89		17,12	38,36	8,87	24,23	Ост.
2	4,08	15,57	1,59	16,93	2,57	1,68	3,54	0,81	1,37	Ост.
3				4,13		6,33	17,98	2,17	65,60	Ост.
4				6,69		11,48	28,28	4,89	44,06	Ост.
5	0,42	0,39		10,21	1,57	19,42	49,83	10,62	2,18	Ост.
6				8,35	0,81	15,32	33,34	7,58	22,84	Ост.
7				7,34		13,22	30,68	6,15	38,94	Ост.

Рис. 4. Морфология излома спеченного образца из порошка Co со слоистым покрытием (W–C, W–C, сплав ЭП 131) после спекания в дилатометре и испытания на сжатие в жидком азоте (а, б, в) с данными микрорентгеноспектрального анализа (г)



По данным микрорентгеноспектрального анализа видно, что поверхность спеков полностью покрыта слоем W–C переменного состава аморфно-кристаллического состояния, присутствует фаза Co–W–C (рис. 5).

**Обсуждение результатов исследований.** Осаждение конденсата смеси атомов Si + C толщиной до 20 нм на кристаллы алмаза и частицы порошка сплава ЭП 131 и никеля формирует аморфную структуру SiC покрытия при обработке плазмой тлеющего разряда ввиду высокой теплопроводности матрицы и размещения порошка в зоне плазменной тени. На рис. 4 отчетливо просматривается наличие тонких покрытий на частицах кобальта. На поверхности образца имеется покрытие, повышенная пластичность которого выражается в наличии линий скольжения на поверхности частиц. Очаги разрушения (мостики отрыва) находятся на поверхности мелких частиц. Нагрев способствует деформации графита и формированию в нем растягивающих напряжений, что повышает активность материала при его взаимодействии с карбидообразующими элементами. Высокий коэффициент линейного термического расширения кобальтового сплава  $\lambda = 10,7$  при 23–100 °C и  $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 800 °C вызывал объемное расширение частиц и напряженное состояние в слоистом покрытии,

что сказалось на изменении формы каркасного покрытия. Реакционное спекание в покрытии сопровождалось уменьшением объема соединяемых компонентов и появлением нанопористой структуры. Осадка спеченной заготовки с  $\varepsilon \sim 80 \%$  приводила к разрушению карбидов и образованию частиц изометрической формы.

Анализ морфологии поверхностей исследованных порошков с покрытием показал, что имеются трудности при получении порошков-композиатов с качественным покрытием, поскольку попадание частиц при перемешивании в зону эмиссионного потока относится к случайным величинам и подчиняется нормальному закону Гаусса. Для данного гранулометрического состава порошков скорость перемешивания не играет существенной роли. Частицы округлой формы имеют повышенную сыпучесть, что облегчает перемешивание. Увеличение длительности процесса распыления до 3 ч и толщины покрытия свыше 100 нм, размещение напыляемых поверхностей порошка на расстоянии 150–200 мм в зоне темного фарадеевского пространства, где распыляемые потоки обладают низкой энергией, позволяет конденсировать кремний и графит или смесь кремния и графита без взаимодействия компонентов, реакционное спекание которых протекает по принципу отдельного синтеза.

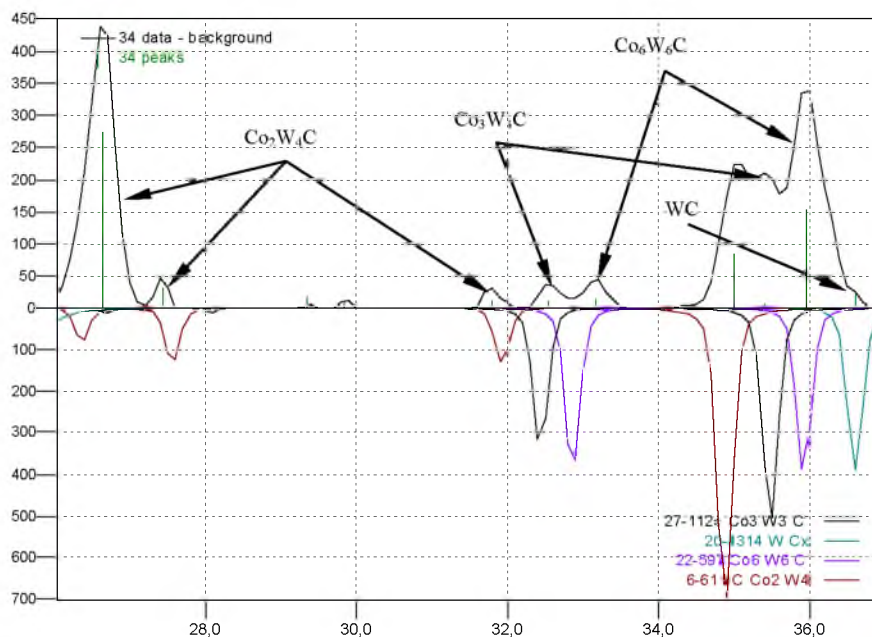


Рис. 5. Рентгенограмма порошка кобальта со слоистым покрытием

## ВЫВОД

Представленные результаты позволили установить следующие закономерности:

- при распылении графита и карбидообразующих элементов и осаждении конденсата на частицах порошков никеля и кобальта формируется каркасная структура покрытий, образование карбидов в которой протекает по принципам раздельного синтеза с формированием аморфно-кристаллического строения при низкотемпературном нагреве;

- осадка спеченного образца на прессе с высокой степенью деформации приводит к интенсивной пластической деформации частиц, о чем свидетельствуют изменение их формы и наличие линий скольжения; происходят сжатие и разрушение каркаса с образованием карбидов, заполняющих нанопоры по границам зерен;

- установлено, что очаги разрушения (мостики отрыва) находятся на поверхности мелких частиц;

- выявлено, что формование деталей пластической деформацией из порошков-компози-

тов следует проводить на начальных этапах технологии до реакционного процесса спекания компонентов, что способствует образованию упрочненной структуры композиционного материала со значительным запасом пластичности. Такие порошки-композиты могут быть использованы в качестве связки при получении композиционных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.

2. **Структурообразование** карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.

3. **Моделирование** и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1204–1209.

4. **Нанесение** слоистых нанопокровов на порошки алмаза и получение материалов на основе этих порошков / В. Н. Ковалевский [и др.] // Порошковая металлургия. – Минск, 2006. – С. 86–93.

Поступила 31.05.2011

УДК 621.785.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ СРЕД

*Кандидаты техн. наук ГАЛЫНСКАЯ Н. А., КУХАРЕВА Н. Г.,  
инж. ПЕТРОВИЧ С. Н., канд. техн. наук БАБУЛЬ Т., инж. ОБУХОВИЧ З.*

*Белорусский национальный технический университет,  
Институт прецизионной механики (Варшава, Польша)*

Статистический анализ показывает, что главной причиной выхода из строя машин является не их поломка, а износ подвижных сопряжений и рабочих органов под влиянием сил трения. При трении происходят коренные изменения приповерхностного объема материала соприкасающихся подвижных сопряжений, которые и определяют процесс износа. В связи с этим в ряде случаев поверхностное упрочне-

ние путем нанесения термодиффузионных покрытий может являться весьма эффективным способом решения данной проблемы. Одним из способов поверхностного упрочнения, нашедшим применение в промышленности, является борирование в порошковых смесях. В процессе борирования в поверхностных слоях упрочняемого изделия формируется зона боридов железа, обладающая высокой твердостью