

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БОРА И ХРОМА МЕТОДОМ МЕТАЛЛОТЕРМИИ

*Канд. техн. наук, доц. КУХАРЕВА Н. Г., канд. техн. наук ГАЛЫНСКАЯ Н. А.,
инж. ПЕТРОВИЧ С. Н., канд. техн. наук ПРОТАСЕВИЧ В. Ф.*

Белорусский национальный технический университет

Впечатляющий перечень достоинств и перспектив нанотехнологий, основанный на результатах исследований в области наноструктурирования, и прогнозы специалистов по внедрению нанотехнологий в производство свидетельствуют о широком признании значимости новой области науки и высокой оценке ее потенциальных возможностей.

Наука о наноструктурах и связанные с ней нанотехнологии предполагают принципиально новые методы формирования материалов и изделий из таких структур. Мировой опыт достижений в области нанотехнологий свидетельствует о возможности использования новых подходов для создания наноструктурированных композиций, в частности с применением метода металлотермии.

Исследования, проведенные методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующих зондов, позволили установить, что порошковые смеси, полученные методами металлотермии, а также диффузионные карбидоупрочняемые композиции содержат наноструктурированные частицы площадью менее $0,01 \text{ мкм}^2$ в количестве 30...50 % (рис. 1).

Целью работы является исследование возможностей метода металлотермии для создания порошковых наноструктурированных композиций на основе бора и хрома и исследование их влияния на результаты последующей химико-термической обработки.

Методика проведения исследований. Процесс получения смесей проводили внепечным способом, инициируя реакцию восстановления с помощью запала [1, 2]. Восстановление насыщающей смеси после инициирования реакции проходит по принципу процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Вместо порошков чистых элемен-

тов применялись их оксиды, восстанавливаемые алюминием при нагреве [3]. Основное условие протекания реакции восстановления — это более высокое сродство к кислороду алюминия по сравнению с восстанавливаемыми им элементами. Для снижения температуры в алюмотермические смеси вводили окись алюминия Al_2O_3 , поглощающую часть теплоты, выделяющейся при реакции восстановления. В качестве активатора использовали галоидные соединения.

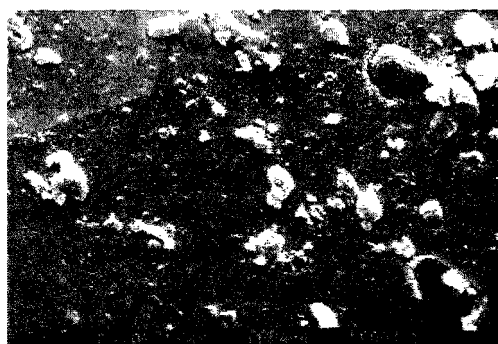


Рис. 1. Карбиды хрома в диффузионном карбидном слое на стали X12Φ1

Для получения смесей заданной активности или определенного назначения, повышения насыщающей способности смеси, легирования покрытий и других целей в исходную шихту можно вводить и другие порошковые вещества-стабилизаторы.

В работе использовали порошковые материалы в состоянии поставки фракции 0,1...0,4 мм. Для смешивания и усреднения фракций компонентов шихты в качестве смесителя использовали шаровую мельницу марки МБЛ. Перед загрузкой в рабочий контейнер шихтовый материал просеивали через сито с ячейкой размером 0,3 мм. Экспериментальные исследования по определению плотности упаковки

смеси в контейнер проводили с использованием рычажно-конического пластометра [4] и прибора Вика [5].

Для замера температур использовались вольфрам-рениевые термопары марки ВР-5/ВР = 20. Посредством запальной части инициировали реакцию восстановления. При прохождении фронта реакции участка, где установлена первая термопара, фиксировали температуру и время реакции. Далее переключали на режим работы вторую термопару, с которой также снимали показания температуры и фиксировали время прохождения фронта реакции. Зная промежуток времени, через который термопары показывали максимальные значения и расстояние между ними, определяли скорость протекания фронта реакции восстановления. После окончания реакции рабочий контейнер извлекали из камеры восстановления и помещали на площадку охлаждения. Затем смесь извлекали из рабочего контейнера, перемалывали ее, добавляли активатор и проводили режим химико-термической обработки.

Фракционное разделение смесей проводили с применением флотационного и ситового методов.

Микроструктурный анализ порошка проводили на стереографическом микроскопе МБС-1, позволяющем получать объемное изображение предмета в отраженном свете при увеличении в 100 раз.

Микроструктурный анализ зерен порошка всех фракций осуществляли с помощью электронного микроскопа с увеличением в 1000, 7800 раз, предварительно наклеивая зерна на специальные цилиндрики и помещая их в камеру исследования.

Рентгеноструктурный фазовый анализ порошков проводили на установке ДРОН-УМ1 с использованием медного излучения. Для определения количества хрома в смеси строили градуировочную кривую по результатам измерения интенсивности линий хрома – $44^{\circ}5'$ и окиси алюминия – $43^{\circ}5'$. Концентрация хрома изменялась от 5 до 95 %.

Результаты исследований и их обсуждение. Получение при использовании разработанных порошковых сред диффузионных слоев различного состава с комплексом свойств, значительно превышающих известные, дало основание предположить образование в полученном

при плавлении шихты конгломерате особенно-го фазового состава и структуры. С помощью разработанных методик изучено влияние исходного состава насыщающих порошковых сред на основе оксидов бора и хрома, железа и алюминия на их насыпную плотность, температуру и кинетику протекания металлургических реакций (рис. 2, 3). Как видно, температуры прохождения реакции восстановления соизмеримы с температурами образования наноструктур.



Рис. 2. Влияние содержания термитной добавки на термодинамические параметры процесса восстановления смеси на основе бора: 1 – скорость проплавления смеси; 2 – расход алюминия; 3 – температура прохождения реакции



Рис. 3. Влияние содержания железа на термодинамические параметры процесса восстановления смеси на основе бора (обозначения – на рис. 2)

Исследования показали, что различия в фазовом составе получаемых при насыщении диффузионных слоев не могут быть объяснены только изменением фазового состава смеси в процессе ее восстановления. Причину получения на поверхности сталей различных по составу

ву и свойствам диффузионных покрытий следует также искать в изменении фракционного и структурного составов восстановленных смесей либо присутствии в смесях наноконсолидированных или наноструктурированных композиций.

Проведены исследования гранулометрического состава борирующих порошковых сред (рис. 4). Выявлено, что характер фракционного распределения смесей не играет определяющей роли в формировании фазового состава покрытия. Так, двухфазный боридный слой образуется как в смесях № 2, 3, так и в смеси № 6 (табл. 1).

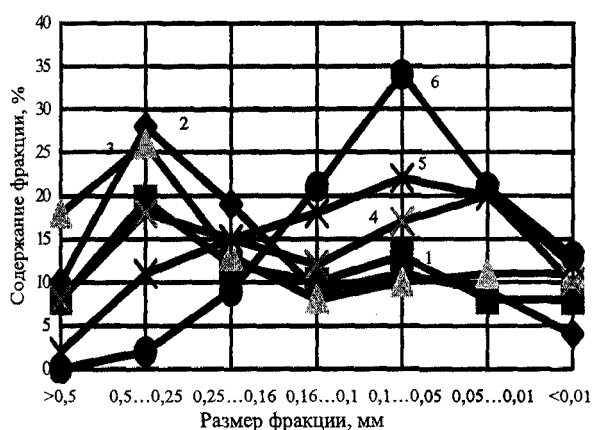


Рис. 4. Влияние состава смеси на ее фракционный состав: 1 – состав смеси $49\text{B}_2\text{O}_3 + 21\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $42\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $39\text{B}_2\text{O}_3 + 30\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – $35\text{B}_2\text{O}_3 + 35\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $28\text{B}_2\text{O}_3 + 42\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$; 6 – $18\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{Al} + 70\text{Al}_2\text{O}_3$

Рентгеноструктурный анализ отдельных зерен различных борирующих смесей указывает на наличие в них одних и тех же соединений:

оксида алюминия Al_2O_3 , двойного оксида $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и порошка алюминия, но в различных соотношениях. Соединений боридов алюминия и кристаллического бора не зафиксировано ни в отдельных зернах, ни в смеси в целом. По-видимому, в данных смесях формирование боридного слоя происходит за счет аморфного бора.

Все исследованные борирующие смеси состоят из зерен-агрегатов, образованных из различных по цвету зерен, и отдельных единичных зерен, различных по цвету и форме, структура которых носит явно выраженный наноструктурированный характер.

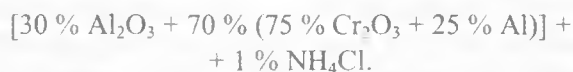
Установлено, что хромирующая смесь после восстановления состоит из отдельных зерен металлического хрома, зерен из смеси металлического хрома и окиси алюминия, и зерен твердого раствора окиси хрома в окиси алюминия, где растворено до 6 % окиси хрома, в то время как в традиционно используемых смесях это легирование отсутствует. Зерна внешне отличаются по форме и цвету. Серо-блестящие зерна (зерна хрома) имеют ямочную структуру поверхности, розово-красные зерна (зерна твердого раствора окиси хрома в окиси алюминия) – зернистую, состоящую из мелких зерен. Поверхности серо-матовых зерен и зерен-конгломератов, включающие две фазовые составляющие – хром и окись алюминия, содержат участки, отличающиеся по строению. Это объемы, состоящие из мелких Al_2O_3 и крупных шаровидных (хром) зерен, имеющих ямочную структуру.

Таблица 1

Составы порошковых насыщающих смесей и результаты насыщения стали У8 при температуре 950 °С в течение 5 ч при обработке в исследованных составах

№ смеси	Массовая доля компонентов, %	Соотношение		Толщина слоя		Фазовый состав смеси
		$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Fe}$	Fe_2B	FeB	
1	$49\text{B}_2\text{O}_3 + 21\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$	2,3	—	110	—	$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Al} > \text{Al}_2\text{O}_3$
2	$42\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$	1,5	—	210	80	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
3	$39\text{B}_2\text{O}_3 + 30\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$	1,27	—	230	110	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
4	$35\text{B}_2\text{O}_3 + 35\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$	1,0	—	Алитированный слой		$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}$
5	$28\text{B}_2\text{O}_3 + 42\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3$	0,6	—	Алитированный слой		$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al} > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
6	$18\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{Al} + 70\text{Al}_2\text{O}_3$	1,5	—	180	40	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
7	$36,4\text{B}_2\text{O}_3 + 28,6\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}$	1,27	7,3	200	140	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{FeB}$
8	$30\text{B}_2\text{O}_3 + 25\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Fe}$	1,27	2,0	225	125	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{FeB}$
9	$35,2\text{B}_2\text{O}_3 + 19,8\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\text{Fe}$	1,27	1,0	200	75	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Fe}$
10	$21,5\text{B}_2\text{O}_3 + 17\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3 + 31,5\text{Fe}$	1,27	0,68	150	—	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Fe}$
11	$19,6\text{B}_2\text{O}_3 + 5,4\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3 + 35\text{Fe}$	1,27	0,56	75	—	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Fe}$
12	$14\text{B}_2\text{O}_3 + 11\text{Al} + 30\text{Al}_2\text{O}_3 + 45\text{Fe}$	1,27	0,31	20	—	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Fe}$

С помощью рентгеноструктурного и микро-рентгеноспектрального анализов идентифицировали фазовый состав выделенных зерен, входящих в порошковую хромирующую смесь, оптимальный состав которой определялся исходя из требований ее высокой технологичности, максимальной насыщающей способности и регламентации фазового состава формирующегося из нее диффузионного слоя:



Содержание хрома в смеси после алюмотермической реакции складывается из двух составляющих – хрома металлического, не связанного с другими элементами, обнаруживаемого рентгеноструктурным методом, и хрома, входящего в состав твердого раствора $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

Дальнейшие микроструктурные исследования фракционного состава смесей показали, что однотипные по цвету зерна одинакового фракционного и фазового составов различны по строению. В качестве примера на рис. 5 и 6а, б представлены зерна окиси алюминия и хрома, содержащиеся в смесях, полученных методом алюмотермии, где отчетливо видно, что они состоят из наноструктурированных различным образом композиций. В то время как зерна этих же фазовых составляющих смесей, полученных традиционным методом и представленные на рис. 5 и 6в, г, не обладают такой структурой.

Образование в смесях наноконсолидированных и наноструктурированных зерен, очевидно, может быть объяснено высокими температурными параметрами прохождения реакций восстановления. Таким образом, можно утверждать, что полученные в результате алюмотермического восстановления порошковые среды для борирования и хромирования содержат наноструктурированные частицы в отличие от традиционно используемых сред. Именно в интервале размеров этих частиц природа «программирует» основные характеристики веществ и явлений [6].

Были проведены сравнительные испытания износостойкости боридных покрытий, полученных из синтезированных наноструктурированных порошковых металлотермических, а также из традиционных смесей, в условиях су-

хого трения и в присутствии агрессивных сред (раствор соляной кислоты).

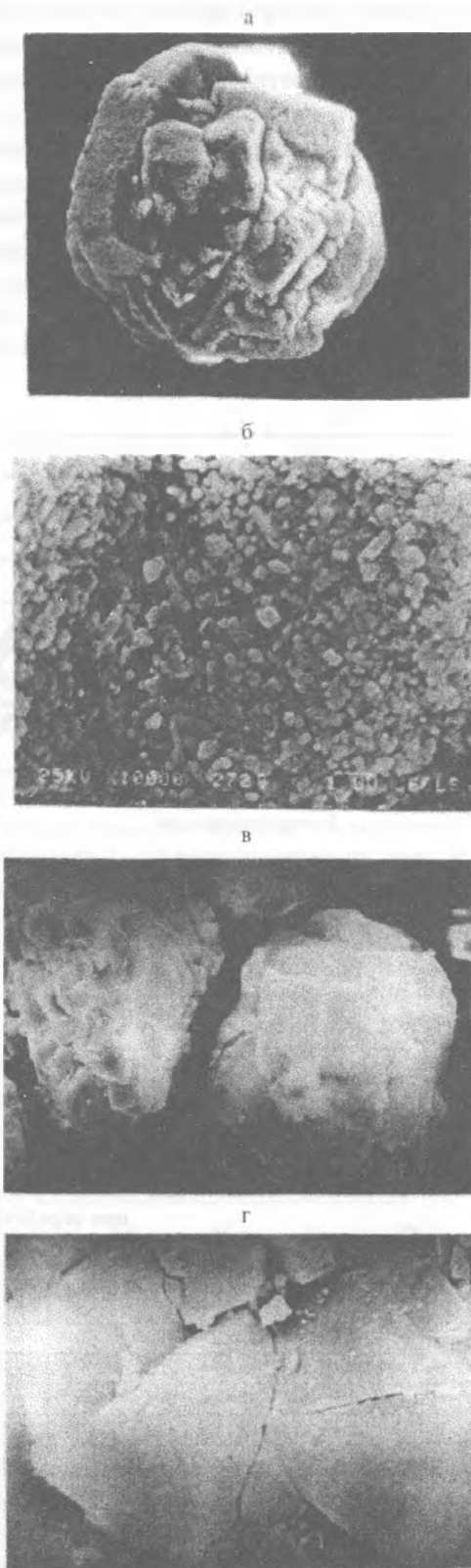


Рис. 5. Микроструктуры зерен Al_2O_3 : а, б – в металлотермических; в, г – традиционных смесях

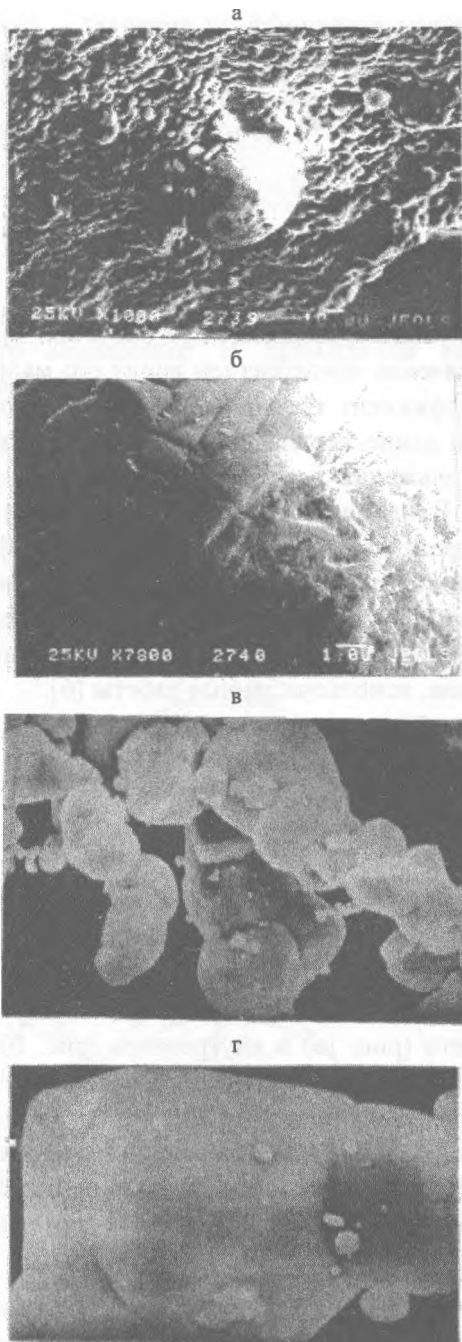


Рис. 6. Микроструктуры зерен SiC: а, б – в металлотермических; в, г – традиционных смесях

Установлено, что в условиях сухого трения скольжения при различных, а в агрессивной среде – при малых удельных нагрузках боридные покрытия, полученные из металлотермических наноструктурированных сред, изнашиваются в 2...11 раз менее интенсивно в зависимости от режимов испытаний, чем покрытия из традиционных насыщающих сред на основе карбида бора. Это объясняется не только их

меньшей хрупкостью, но и более однородной и равнопрочной структурой.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные составы бор- и хромсодержащих металлотермических смесей для получения насыщающих сред для химикотермической обработки.

2. Проведенные микрорентгеноструктурные исследования показали, что насыщающие бор- и хромсодержащие смеси после восстановления состоят из зерен-агрегатов и отдельных единичных зерен различных по цвету, форме и размерам. Микроструктурные исследования фракционного состава смеси, показали, что однотипные по цвету зерна одинаковых фракционного и фазового составов, полученные из традиционных и металлотермических смесей, представляют собой совершенно разные структурные образования. В последних зерна представляют собой наноструктурированные и наноконсолидированные композиции в отличие от зерен традиционных порошковых сред, а это в свою очередь может оказывать решающее влияние на формирование на поверхности сталей и сплавов, обрабатываемых в этих порошковых средах, диффузионных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками.

3. В условиях сухого трения скольжения при различных, а в агрессивной среде при малых удельных нагрузках износостойкость боридных покрытий, полученных из металлотермических наноструктурированных сред, в 2...11 раз в зависимости от режимов испытаний выше, чем износостойкость покрытий из традиционных насыщающих сред на основе карбида бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лакишев Н. П. Алюмотермия. – М.: Металлургия, 1978. – С. 54–55.
2. Самсонов Г. В., Подергин В. А. Металлотермические процессы в химии и металлургии. – Новосибирск: Наука, 1971. – С. 5–25.
3. Плипер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. – М.: Металлургия, 1972. – 347 с.
4. Лабораторный практикум по курсу «Процессы и аппараты строительных материалов». – Мн.: БПИ, 1979. – С. 20–24.
5. Цементы: Методы испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – С. 7–12.
6. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливатоса; Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.