

УДК 621.9.025:671.152, 669.284, 621.762.4

М. В. Воробьева, В. В. Курбаткина, кандидаты технических наук;
В. В. Иванов, Е. Е. Едренникова, Д. А. Сидоренко

*ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет
«Московский государственный институт стали и сплавов»*

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СВЯЗОК НА ОСНОВЕ Fe–Co–Cu–Sn и Fe–Co–Cu–WC

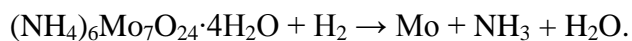
A procedure for the production of high-purity superdispersed molybdenum powders of controlled grain-size composition by hydrogen-nitrogen recovery of ammonium paramolybdate has been developed. An optimum regime of the recovery process has been proposed to ensure the production of narrow-fractional (the main fraction content is not less than 70%) molybdenum powders of 4–5 N (10–100 ppm) purity for making Fe–Co–Cu–Sn and Fe–Co–Cu–WC based binders dispersion-reinforced with nanoparticles. Peculiarities of the effect of superdispersed molybdenum particles on the production procedure, mechanical and tribological properties of Fe–Co–Cu–Sn and Fe–Co–Cu–WC based composite materials, obtained by powder metallurgy techniques, has been examined. It is shown that dispersion-strengthened binders fabricated by hot pressing feature high mechanical and tribological properties.

В связи с широким использованием алмазного инструмента в добывающей и обрабатывающей отраслях промышленности возрастает потребность в разработке технологий изготовления высокоэффективного алмазного инструмента. Алмазный инструмент состоит из корпуса и алмазосодержащего слоя, который можно рассматривать в качестве композиционного материала. Компонентами этого слоя являются металлическая матрица (связка) и зерна алмаза, равномерно распределенные в ней в виде включений. Связка алмазного инструмента предназначена для прочного закрепления алмазного зерна и удержания его во время резания обрабатываемого материала. В процессе работы алмазное зерно не должно вырываться, запрессовываться в матрицу или двигаться по кругу [1]. Важнейшие характеристики алмазного режущего инструмента – скорость резания и износостойкость – зависят от свойств и концентрации исходного алмазного сырья и физико-химических свойств связки.

Связка алмазного инструмента помимо истирающего воздействия испытывает ударные нагрузки и действие высоких температур. Эффективным способом улучшения механических и трибологических свойств связок является их упрочнение дисперсными частицами нанопорошков. Введение даже небольшого количества упрочняющих наночастиц позволяет значительно повысить физико-механические свойства связки без повышения температуры спекания [2]. Свойства дисперсно-упрочненных материалов зависят от природы и размеров упрочняющих частиц, их содержания и распределения по объему образца.

Цель настоящей работы – исследовать влияние частиц молибдена высокой чистоты на свойства композиционных материалов на основе Fe–Co–Cu–Sn и Fe–Co–Cu–WC.

Разработан оригинальный способ получения нанокристаллических порошков молибдена высокой чистоты и контролируемой дисперсности одностадийным водородно-азотным восстановлением парамолибдата аммония [3]. В основе процесса получения молибдена восстановлением его аммонийной соли водородом лежит следующая (представленная схематично) брутто-реакция:



Водородное восстановление ПМА рассмотрено как интенсификация процесса термического разложения. В результате одновременно с образованием оксидов молибдена (MoO_3 ;

Mo_9O_{26} ; Mo_4O_{11} ; MoO_2) происходит процесс их восстановления, который носит диверсификационный и трудно контролируемый характер. Присутствие азота в восстановительной атмосфере стабилизирует промежуточные оксидные фазы, что позволяет регулировать процесс получения целевой фазы – ультрадисперсного молибдена.

В целях оценки степени регулирования восстановления ПМА путем стабилизации состояния промежуточных оксидных фаз изучали гранулометрический состав образцов, полученных высокотемпературным (850–900 °С) восстановлением в средах H_2 и $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1$. Фракционный состав полученных порошков анализировали на лазерном микроседиментографе SKC 2000S. Интегральные характеристики фракционного состава экспериментальных образцов приведены на рис. 1.

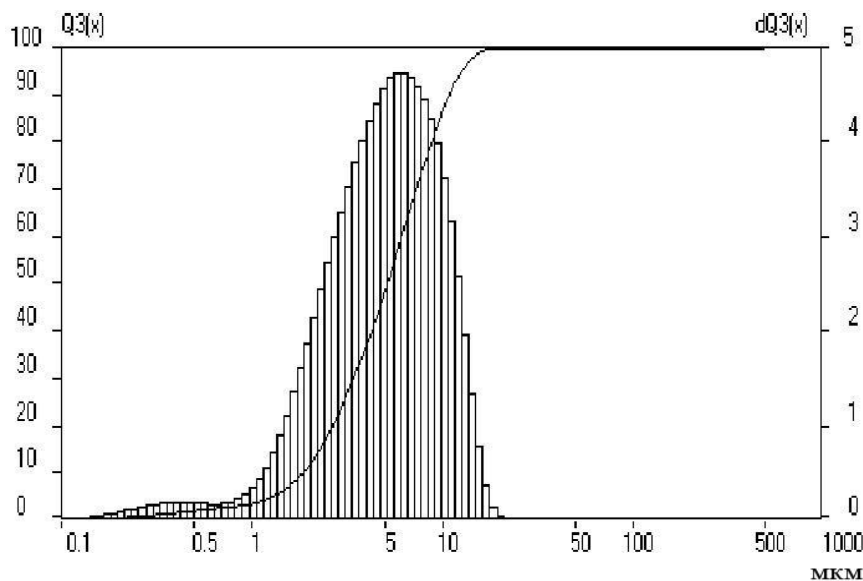


Рис. 1 Гранулометрический состав порошков, полученных восстановлением ПМА в среде $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1$

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие азота (до 50 %) в восстановительной атмосфере обеспечивает получение порошков узкого фракционного состава. Экспериментально определено, что изменение соотношения водорода и азота в восстановительной атмосфере позволяет регулировать подачу восстановителя в реактор и контролировать концентрацию паров воды в зоне реакции, минимизируя их влияние на укрупнение частиц. В условиях повышенного содержания паров воды превращение оксидов и рост зерен молибдена происходят не по псевдоморфному пути, а переносом через газовую фазу, что существенно влияет на крупность частиц. На основании полученных результатов показана возможность регулирования фракционного состава порошков и обоснованы оптимальные границы интервала варьирования состава смешанной водородно-азотной восстановительной среды.

Для выявления механизма реакций, оптимизации технологических параметров процесса исследовали кинетику процесса в интервале температур 250–950 °С при скорости подачи восстановителя 1–3 л/мин. Состав водородно-азотной атмосферы изменяли в пределах 1 : (0,5–1). Ход процесса восстановления (степень реагирования) контролировали по количеству выделяющейся воды и по снижению массы исходного порошка. Исследовали влияние скорости нагревания на динамику и ход восстановления в водородно-азотной атмосфере состава 1:1 при температуре 880–900 °С. В результате анализа кинетических зависимостей, описывающих степень восстановления от времени при различной температуре и скорости нагревания, выявили оптимальный температурный режим восстановления, обеспечивающий степень извлечения целевой фазы 90 %:

соотношение газовых компонентов восстановительной атмосферы $H_2:N_2 = 1 : (0,5-1)$; температура процесса – 900–950 °С;

скорость нагрева 15–20 °С/мин;

суммарное время нагрева и выдержки (продолжительность восстановления) – 4 часа.

Установлено, что варьирование условий восстановления существенно влияет на морфологию формирующихся порошков. В образцах, полученных высокотемпературным (880–900 °С) восстановлением в среде водорода и азота (1:1) наблюдается большое количество центров кристаллизации с образованием зерен Мо посредством псевдоморфного превращения (сохраняется начальная форма зерна MoO_2).

Экспериментально установили основные технологические параметры процесса восстановления (табл. 1), определяющие качественные характеристики получаемого металла (в порядке приоритета).

Таблица 1. Основные технологические параметры процесса восстановления

Фактор влияния		Характеристика процесса/продукта	
Температура	880–900 °С	Скорость нагрева	15–20 °С/мин
		Фракционный состав	5 мкм
		Чистота	< 50 ppm
Состав газовой смеси	1 : (0,5–1)	Фракционный состав	7–5 мкм
Скорость подачи реагентов	1 л/мин	Скорость нагрева	15–20 °С/мин
		Скорость нагрева	15–20 °С/мин

На основании анализа комплексного влияния технологических параметров процесса на качество получаемых порошков молибдена разработали оптимальный технологический режим и методику процесса восстановления, обеспечивающие получение ультрадисперсных порошков молибдена высокой чистоты (рис. 2).

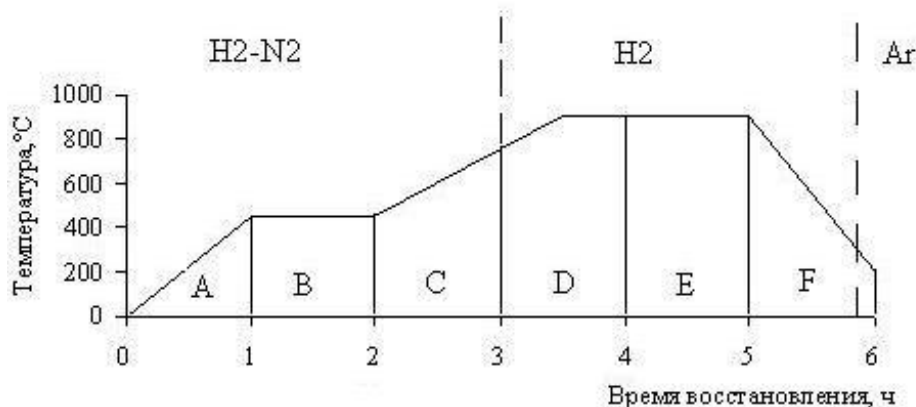


Рис. 2. Технологический режим процесса восстановления: А, В – «низкотемпературная» стадия азотно-водородного восстановления (образование низших оксидов молибдена, образование промежуточных оксинитридных фаз); С, D – основная стадия восстановления, распад нитридных фаз (скорость процесса контролируется по содержанию паров воды в газовой фазе); E – довосстановление (полное восстановление характеризуется снижением содержания паров воды до 1–2 об. %); F – охлаждение (при достижении температуры 200 °С замена атмосферы на Ar).

Характеристики полученных образцов порошков исследовали современными методами анализа: дифракцией рентгеновских лучей, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, атомно-силовой микроскопией, искровой масс-спектрометрией, электронной

оже-спектроскопией. Характерный вид полученного ультрадисперсного порошка молибдена приведен на рис. 3.

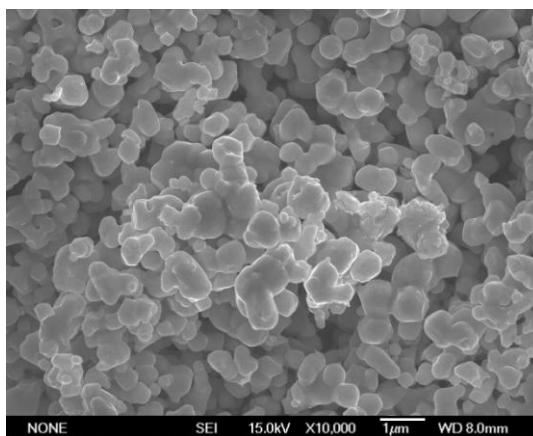


Рис. 3. Общий вид ультрадисперсного порошка молибдена

Поверхность частиц порошка имеет развитый рельеф; частицы объединены в агломераты и образуют сплошное однородное поле, характеризуются высокой дисперсностью с незначительным разбросом размеров – 80–100 нм; порошки монодисперсные (содержание основной фракции – не менее 70 %).

Полный примесный состав полученных порошков молибдена (табл. 2) определяли методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2(JEOL).

Таблица 2. Содержание примесей в порошке молибдена

Элемент	ppm мас.	Элемент	ppm мас.	Элемент	ppm мас.
Li	0,02	Zn	< 0,1	Pг	< 0,1
Be	< 0,006	Ga	< 0,07	Nd	< 0,6
B	0,006	Ge	< 0,05	Sm	< 0,6
F	0,2	As	< 0,05	Eu	< 0,3
Na	0,2	Se	< 0,1	Gd	< 0,7
Mg	0,4	Br	< 0,1	Tb	< 0,2
Al	0,7	Rb	< 0,1	Dy	< 0,7
Si	10	Sr	< 0,1	Ho	< 0,2
P	< 0,03	Y	0,6	Er	< 0,6
S	0,8	Zr	< 0,2	Tm	< 0,2
Cl	0,2	Nb	< 1	Yb	< 0,8
K	1	Tl	< 0,2	Lu	< 0,2
Ca	30	Ru	< 0,2	Hf	< 0,6
Sc	0,3	Rh	< 0,05	Ta	2
V	< 0,03	Pd	< 0,5	W	10
Cr	0,1	Ag	< 0,3	Re	< 0,6
Mn	0,05	Cd	< 0,9	Os	< 1
Te	< 0,8	In	< 0,2	Ir	< 0,7
I	< 0,1	Sn	< 0,2	Pt	< 1
Hg	< 1	Sb	< 0,1	Au	< 0,4
Fe	< 1	Cs	< 0,7	Pb	< 0,8
Co	< 0,04	Ba	10	Bi	< 0,4
Ni	< 0,05	La	< 0,1	Th	< 0,3
Cu	0,2	Ce	< 0,2	U	< 0,3

Масс-спектры с высоким масс-спектральным разрешением регистрировали на фотопластины UV-4. Для количественной интерпретации масс-спектров применяли микроденситометр MDM6 Joуse Loeb1, совмещенный с мини-ЭВМ NOVA4. При расчете содержания примесей использовали математическое обеспечение разработки MS&GC Lab. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется относительным стандартным отклонением 0,15–0,30. Содержание инертных газов и трансурановых элементов в порошке ниже их пределов обнаружения – 0,01 ppm. Результаты анализа приведены в массовых частях на миллион (1 ppm = 0,0001 %). По результатам анализа суммарное содержание металлических примесей в порошке составляет менее 0,005 %.

Полученные опытные партии ультрадисперсных порошков молибдена использовали для изготовления дисперсно-упрочненных наночастицами связок на основе Fe–Co–Cu–Sn и Fe–Co–Cu–WC. Для изготовления образцов использованы промышленно выпускаемые металлические связки (табл. 3).

Таблица 3. Состав связок

Связка	Состав, %				
	Fe	Co	Cu	Sn	WC
V21	64	12	21	3	-
MX 1660	35	15	30	-	20

Технологические параметры изготовления дисперсно-упрочненных образцов:

Давление холодного прессования – 2 т/см²

Температура горячего прессования – 850 °С для MX1660 и 860 °С – для V21

Время выдержки при температуре горячего прессования – 3 мин

Давление горячего прессования – 350 кг/см².

Исходные порошки связок и ультрадисперсные частицы молибдена смешивали в планетарной шаровой мельнице МПП-1 при заданном соотношении шаров к материалу в течение 10 мин.

На основе предварительно сплавленных композиций исследуемых систем изготовили образцы для определения прочности при изгибе (55×10×3 мм) и измерения твердости (25×20 мм). Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 25281-82 с использованием аналитических весов фирмы AND. После взвешивания на воздухе, образцы пропитывали вазелином и снова взвешивали. После этого измеряли массу пропитанного образца в дистиллированной воде. (с точностью 10⁻⁴ г). Плотность образцов рассчитывали по формуле

$$\gamma = \frac{m_1 \cdot \gamma_{\text{воды}}}{m_2 - m_3}, \quad (1)$$

где m_1 – масса образца соответственно на воздухе; γ ; m_2 – в вазелине; γ ; m_3 – с защитной пленкой вазелина в воде, γ ; $\gamma_{\text{воды}}$ – плотность воды при температуре измерения, г/см³.

Испытания на трехточечный изгиб проводили на машине марки FP10/1 фирмы «FRITZ HECKERT» по ГОСТ 20019-74. Предел прочности при поперечном изгибе (Н/мм²) рассчитывали по формуле (2)

$$y_{\text{изг}} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2)$$

где F – нагрузка, необходимая для изгиба и измеренная в момент разрушения образца, Н; l – расстояние между осями цилиндрических опор, мм; b – ширина образца, мм; h – высота (толщина) образца, измеренная в направлении, параллельном приложению нагрузки, мм.

Твердость измеряли твердомером Wolpert Rockwell Hardness Tester марки Wolpert 600 MRD по шкале В (ГОСТ 20017-74). В качестве индентора использовали шарик из карбида вольфрама диаметром 1/16 дюйма (1,5875 мм).

Результаты исследования структуры и свойств исходных связок и связок составов Fe–Co–Cu–Sn–Mo и Fe–Co–Cu–WC–Mo показали положительное влияние введения добавок ультрадисперсного порошка молибдена на процессы уплотнения, проходящие при холодном прессовании и спекании, что позволило оптимизировать содержание молибдена. При этом введение в связку МХ 1660 небольшого количества (до 0,1 %) ультрадисперсного порошка молибдена способствует повышению прочности на изгиб на 10 % при сохранении первоначальной пористости (на уровне 1%) и твердости (94 HRB). С дальнейшим повышением содержания молибдена до 1% твердость образцов повышается незначительно (с 94 до 98 HRB), однако пористость повышается в 2 раза и существенно снижается прочность (с 717 до 703 МПа). Введение в состав связки V21 6 % ультрадисперсного порошка молибдена обеспечивает значительно повышение твердости до 101 HRB и прочности – до 969 МПа (по сравнению соответственно с 89 и 888 МПа для исходного состава связки).

Таким образом, результаты стендовых испытаний показали, что дисперсное упрочнение связки частицами молибдена позволяет увеличить ресурс работы алмазного инструмента, используемого для резки широкого спектра материалов, в том числе твердых и высокоабразивных (мрамор, гранит, железобетон, огнеупорный кирпич и др.).

Литература

1. Metallurgy of diamond tools // Ind. Diamond Rev. – 1985. – N 5. – P. 248–250.
2. Зайцев А. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. Особенности влияния нанодисперсных добавок на процесс получения и свойства спеченного сплава Fe–Co–Cu–Sn // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 2. – С. 35–41.
3. Исследование процесса получения молибдена высокой чистоты восстановлением в азотно-водородных средах / В. В. Иванов, Н. Н. Ракова, М. В. Воробьева, Е. Е. Едренникова // Цветные металлы/ – 2008. – № 4. – С. 56–58.

Поступила 01.06.10

УДК 669.018.025

В. С. Панов, д-р техн.наук

*ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет
«Московский институт стали и сплавов»*

РЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ¹

Process of drawing of coverings of nitride of silicon on the hard-metal cutting tool is investigated. The optimum mode of drawing of a covering on which the experimental batch of cutters is prepared is established and tests for their firmness are conducted. On operation of turning of pig-iron sleeves of cylinders of diesel engines firmness of the tool with a covering has raised in 1,7–1,8 times in comparison with a covering from carbide of the titan.

Нитрид кремния – один из высокотемпературных материалов, обладающий комплексом ценных химических, физических и механических свойств: исключительной химической стойкостью к кислотам, солевым и ряду металлических расплавов, стойкостью к окислению, термоударам, жаропрочностью, высокой твердостью, низким коэффициентом термического расширения и высоким электросопротивлением. Эти свойства обуславливают целесообразность использования нитрида кремния в качестве защитного покрытия лопаток ракетных дви-

¹ В экспериментальной части принимала участие О. Б. Секридова