

Образование сверхтвердых кристаллических микростержней карбида хрома в системах Ni–Cr–C

В. П. Вальчук⁺, Д. С. Змиенко*, В. В. Колесов[#], Л. А. Чернозатонский⁺¹⁾

⁺Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва, Россия

*Государственная Корпорация “Росатом”, 119017 Москва, Россия

[#]Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 марта 2018 г.

Получены Ni–Cr–C материалы с высокой твердостью, определяемой присутствием в них областей из микростержней Cr₃C₂ с рекордной микротвердостью, достигающей 3200 кг/мм². Их самоорганизация в порошке из Ni, Cr и углеродных, с высоким процентным весовым содержанием, микрочастиц происходит при его спекании в 1300 °С температурном режиме и последующем резком охлаждении получившегося сплава. Предложена модель процесса образования таких микрокристаллических стержней, характеристики которых определялись методами твердомерии, электронной микроскопии, микрохимического и рентгеноструктурного анализа.

DOI: 10.7868/S0370274X18070123

Введение. Исследования углеродных структур в металлических матрицах привлекают внимание из-за необычных свойств таких материалов (например, в прочных сталях) как “дамасские” стали. Сравнительно недавно было обнаружено присутствие многослойных углеродных нанотруб (УНТ) [1]. Ранее [2, 3] методом порошковой металлургии были получены сплавы Fe–Ni–C с большим содержанием (до 5 % весовых частей) углерода при прогреве порошка до высоких температур и быстром охлаждении полученного материала. Мы надеялись получить “железобетон наоборот”, поскольку, как известно [4], железо и никель служат катализаторами роста УНТ, а быстрое охлаждение должно приводить к сохранению образовавшихся при высоких температурах углеродных структур. В металлической матрице таких сплавов были обнаружены фуллерены и УНТ.

В начале данной работы была надежда получить что-то подобное из порошка с заменой железной составляющей на хромовую, обычно придающую твердость материалу, поскольку применяли аналогичный процесс приготовления – высокий процент углерода (3–5 %), никель-катализатор, прогрев порошка и быстрое охлаждение полученного сплава. При спекании микрозернистых порошков никеля, хрома и графита в 1300 °С температурном режиме в течение 30–60 мин с последующим быстрым охлаждением в парах азота в полученных сплавах были обнаруже-

ны области скопления Cr₃C₂ микростержней с твердостью до 3200 ± 50 кг/мм², превышающую микротвердость ранее полученных материалов с кристаллами карбида хрома (самый твердый образец кристаллических Cr₃C₂ вискерсов имел микротвердость 2280 кг/мм² [5]).

Последовательность работы. Следуя методике [2, 3], предварительно приготовленная смесь из порошков никеля и хрома с добавлением размельченного высокочистого графита (размеры всех микрозерен ~ 1–30 мкм) подвергалась нагреву в муфельной печи до температуры 1300 ± 50 °С, выше температуры расплава Ni–C. Сначала был выбран состав порошка с 3 % весовым содержанием углерода и 25 % хрома (образец “А”), его нагрев осуществлялся в течение 60 мин. Образцы “В” и “С” других составов подвергались нагреву 40 и 30 мин, соответственно.

Для определения морфологии были сделаны сколы и шлифы получившегося материала, которые исследовались в металлографическом микроскопе Versamet-2 1000-кратного увеличения. Их электронная микрография делалась с помощью микроскопа JEOL JSM-700F, соединенного с системой дисперсионного рентгеновского анализа.

В образце “А” электронная микрография сколов четко показала присутствие микростержней (см. их характерный вид на рис. 1а). Далее был сделан шлиф на половине такого образца после его разреза алмазной пилой, и проведена серия измерений микротвердости на характерных областях трех фаз: самой

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

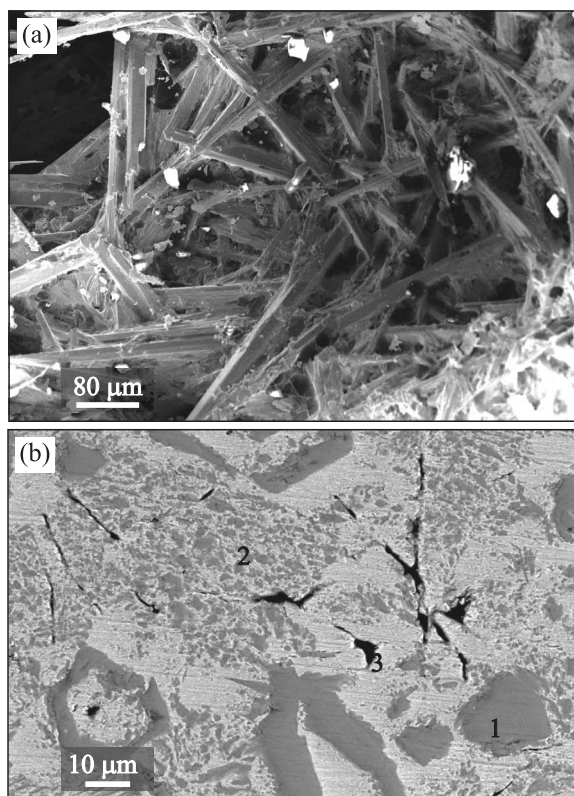


Рис. 1. Микрографии образца "А" (Ni-72%, Cr-25%, C-3%): области разлома с микростержнями карбида хрома сечением $\sim 10 \text{ мкм}^2$ – (а), шлифа с характерными областями фаз: 1 – твердой, состоящей преимущественно из микростержней, 2 – эвтектической, 3 – светлой, содержащей преимущественно никель – (б). Черные области содержат графит

твердой – 1, более мягкими – 2 и 3 (один из примеров поверхности шлифа приведен на рис. 1б). Измерения ее на шлифах всех образцов проводились на микротвердометре ПМТ-3 (стационарный по Виккерсу) при нагрузках 50 г (образцы "А" и "В") и 100 г (образец "С"). Первая фаза на снимке образца "А" (рис. 1б) оказалась существенно тверже двух других – средние значения микротвердости равны: 1-й фазы на 0.14 части исследуемой площади микрографии – 2274 кг/мм^2 – величина, сравнимая с твердостью кристалла карбида хрома [5], 2-й на 0.45 площади – 444 кг/мм^2 , 3-й, занимающей 0.38 поверхности снимка – 308 кг/мм^2 . При этом в узких микропорах на 0.023 площади "застрял" мягкий графит. Средняя твердость образца Н по области $\sim 1 \times 1 \text{ мм}$ оказалась около 600 кг/мм^2 (для примера на площади $80 \times 120 \text{ мкм}$ – микрографии рис. 1б – Н = 628 кг/мм^2).

Ранее было обнаружено, что в Ni-Cr-C сплавах подобного состава, полученных при 50-часовом на-

греве смеси, средняя твердость образцов увеличивалась с увеличением доли углеродной составляющей до 5%, но на образцах с большим процентным содержанием углерода опять уменьшалась [6]. Поэтому наши дальнейшие образцы приготавливались с 5% графитовой составляющей и увеличенной долей порошка хрома с целью получить больше областей фазы 1 с микростержнями. Кроме того, температурный режим ($1300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$) оставался тем же, поскольку ранее [6] наблюдали уменьшение твердости сплавов аналогичного состава при большей температуре нагрева.

В образце "В" (состав смеси порошков Ni-55%, Cr-40%, C-5%, время ее прогрева 40 мин) также обнаружился подобный образцу "А" состав фаз, но с большим количеством областей с микростержнями. Исследование твердости шлифов действительно показало более высокое значение. Первая фаза на участках, занимаемых 0.27 части поверхности $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, оказалась со средним (по трем измерениям в областях каждой фазы) значением микротвердости 2404 кг/мм^2 , вторая – 332 кг/мм^2 на 0.52 такой площади, и третья фаза с преобладанием никеля на 0.21 исследуемой площади $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ – 367 кг/мм^2 . Графитовой составляющей не было обнаружено. Средняя твердость образца оказалась равной $H \approx 900 \text{ кг/мм}^2$. На JEOL JSM-700F микроскопе, оснащенный системой дисперсионного рентгеновского анализа (energy dispersion X-ray – EDX), был проведен микрохимический анализ стержней на разломе образца "В". Анализ показал, что их состав соответствует карбиду хрома. Так, например, выделенный участок чистой поверхности стержня **011** соответствует составу C-17.90%, Cr-81.16% и Ni-0.94%, а участок **012** содержит больше углерода и никеля (C-20.41%, Cr-78.11% и Ni-1.47%), поскольку на стержне застыла ранее расплавленная аморфная C-Ni чешуйка (рис. 2а). При анализе ТЭМ микрографий областей разлома образца наряду с микростержнями сечениями 10 мкм^2 были обнаружены стопки стержней сечения $\sim 1 \text{ мкм}^2$ (рис. 2б). Их появление мы связываем с тем, что распад при нагреве никелевых частиц размером 10 мкм , представляющих собой конгломераты из спаянных частиц $\sim 1 \text{ мкм}$ диаметра (см. вставку на рис. 2б), приводил к каталитическому процессу роста стержней сечением $\sim 1 \text{ мкм}^2$ (см. далее).

Был проведен фазовый анализ на дифрактометре Empyrean Panalytical (Netherlands) в Bragg-Brentano геометрии с медным анодом (длина волны 0.15406 нм) порошка микростержней, вытравленных из образца "В". Он показал, что порошок в основ-

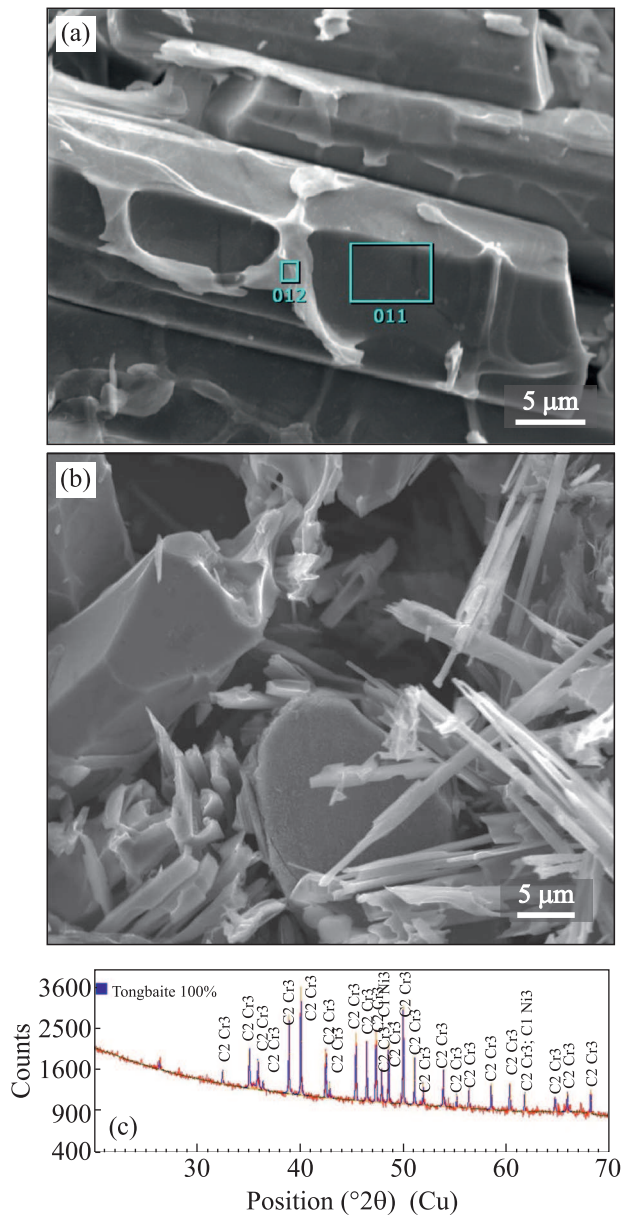


Рис. 2. (Цветной онлайн) Характеристики образца “В” (Ni-55%, Cr-40%, C-5%): микрография области разлома со стержнем сечением $\sim 10 \times 10 \text{ мкм}^2$ с метками мест микрохимического анализа – (а), микрография области разлома сплава “В” с микростержнями характерных $\sim 10 \times 10$ и $\sim 1 \text{ мкм}^2$ сечений, на вставке показана частица никеля первоначального порошка – (б), рентгеновский дифракционный спектр порошка вытравленных из образца микрокристаллитов, в нем более 90% пиков (оранжевый цвет) соответствуют кристаллитам Cr_3C_2 , а остальные – карбидам $\text{Ni}_{11}\text{Cr}_1$ и CNi_3 (< 5%) (эталонный спектр кристалла тонгбайта Cr_3C_2 [7] показан синим цветом) – (с)

ном состоит из кристаллитов карбида хрома (92%) и их спектр был сравнен со стандартным спектром

Cr_3C_2 (тонгбайт: ромбический кристалл с параметрами: $a = 5.52 \text{ \AA}$, $b = 11.48 \text{ \AA}$, $c = 2.82 \text{ \AA}$, элементарная ячейка объемом 178.70 \AA^3) [7]. Остальные пики соответствовали спектру C_1Ni_3 кристаллитов (< 5%).

Далее было увеличено процентное содержание хрома в первоначальном порошке (образец “С”: Ni – 50%, Cr – 45%, C – 5%). После его разреза был приготовлен шлиф, микрография которого представлена на рис. 3. Из-за проявления более высокой твердо-

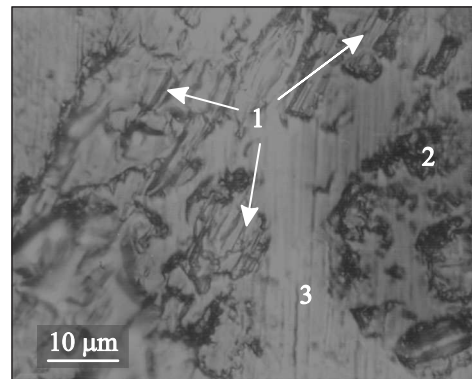


Рис. 3. Микрография образца “С” (Ni-50%, Cr-45%, C-5%): шлифа с характерными областями 1, 2 и 3-й фаз (стрелками показаны области фазы 1, содержащие микростержни Cr_3C_2 , в которых измерялась микротвердость)

сти в областях фазы 1 он был исследован при нагрузке 100 г на алмазный индентер прибора ПМТ-3. Микротвердость карбидной составляющей по этим областям, занимаемым 0.29 части исследуемой площади $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, оказалась равна $H = 3200 \pm 50 \text{ кг/мм}^2$, а средняя микротвердость матричной составляющей из 2-й и 3-й фаз $H = 572 \pm 50 \text{ кг/мм}^2$.

Оценка средней твердости $H \sim 1300 \text{ кг/мм}^2$ по большей площади дала значение, превышающее твердость известных материалов с вискерами карбида хрома, полученных другими методами [6, 7–9]. Электронно-микроскопическое исследование порошка, вытравленного из образца “С”, показало в основном присутствие микростержней двух характерных размеров, аналогичных обнаруженным в образце “В” (см. рис. 2б).

Модель процесса роста микростержней карбида хрома. Рост Cr_3C_2 микростержней может происходить по известной Sol-gel схеме [10]: их одномерность объясняется диффузией углерода через каплю никеля при температуре выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Такая жидкая никель-углеродная частица, соприкасаясь с твердой частицей хрома, вызывает

химическую реакцию с выделением под каплей кристаллизующегося энергетически выгодного Cr_3C_2 микростержня. Как известно, формирование карбида хрома, имеющего температуру плавления 1895°C , начинается без присутствия катализаторов только при температурах выше 1100°C . Поэтому зародыш микростержня появляется на частице хрома только после появления сильного потока углерода из расплавленной Ni-C частицы (застывшие чешуйки таких частиц обнаруживаются на микростержнях Cr_3C_2 – см. рис. 2а). Так происходит рост кристаллического стержня Cr_3C_2 , сечение которого определяется размером Ni-C капли. Его длина будет определяться скоростью роста, промежутком времени высокотемпературного нагрева смеси и полным “съеданием” близлежащих частиц хрома (ср., например, рост кремниевых вискерсов под частицами золота [12, 13]). В этом процессе сравнительно недолгое время удержания высокой температуры (30–60 мин) и резкое охлаждение приводит к “закалке” – сохранению формы таких микрокристаллов в микропорах, образовавшихся из-за потери материала (частиц графита и хрома). При плавном охлаждении микростержни должны были бы потерять свою форму из-за высокой диффузии окружающих их атомов, т.е. заполнения пор из-за спекания микростержней с окружающими Ni-C и Ni-Cr областями фаз 2 и 3 (см. рис. 1, 3). Следует ожидать, что выбор первоначальной никелевой составляющей в виде наночастиц может приводить к образованию в сплаве областей с нановискерами карбида хрома.

Заключение. Таким образом, в работе обнаружено, что в Ni-Cr-C материалах, приготовленных методом порошковой металлургии в определенных условиях, образуются области из микрокристаллических Cr_3C_2 стержней высокой, ранее не наблюдавшейся твердости. Такие новые высокотвердые спла-

вы найдут широкое применение в механических микроустройствах и различных областях современной промышленности, в которых используются никель-хромовые сплавы с высокими значениями твердости, температур плавления и высокой химической стойкостью.

Авторы благодарны за обсуждения и ценные замечания Д.А.Голдбергу и Т.С.Долотовой, а также В.А.Демину за помощь в оформлении.

1. M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, and D. C. Meyer, *Nature* **444**, 286 (2006).
2. V. P. Val'chuk, A. B. Ormont, and L. A. Chernozatonskii, *Phys. Lett. A* **200**, 171 (1995).
3. L. A. Chernozatonskii, V. P. Val'chuk, N. A. Kiselev, O. I. Lebedev, A. B. Ormont, and D. N. Zakarov, *Carbon* **35**, 749 (1997).
4. *Carbon Nanotubes*, ed. by M. Endo, S. Iijima, and M. S. Dresselhaus, Pergamon Press (2013).
5. R. Chattopadhyay, *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention*, Materials Park, OH: ASM International (2001), pp. 228–229.
6. P. Berthod, E. Souaillata, O. Hestina, and L. I. Aranda, *Int. J. Mater. Res.* **103**, 1302 (2012).
7. A. Garcia-Marquez, D. Portehault, and C. Giordano, *J. Mater. Chem.* **21**, 2136 (2011).
8. Y. Jin, Zh. Zhang, F. Ye, D. Liu, and J. Chen, *Mat. Chem. Phys.* **179**, 1 (2016).
9. R. Yang, Y. Jin, Zh. Zhang, F. Ye, D. Liu, and J. Chen, *J. Crystal Growth* **458**, 133 (2017).
10. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
11. D. J. Siegel, M. van Schilfhaarde, and J. C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086101 (2004).
12. Е. И. Гиваргизов, А. А. Чернов, *Кристаллография* **18**, 147 (1973).
13. E. I. Givargizov, *J. Crystal Growth* **20**, 217 (1973).