

## Вибір зміцнюючих фаз для формування композицій з заданими фізико-хімічними властивостями

І. М. Гречанюк, В. Г. Гречанюк\*

Науково-виробниче підприємство "Елтехмаш", Вінниця, Україна

\*Київський національний університет будівництва і архітектури, Україна,

e-mail: [eltechnic@bk.ru](mailto:eltechnic@bk.ru)

*Розглянуто шляхи підвищення фізико-хімічних і механічних характеристик конструкційних матеріалів. Показано, що зростання механічних характеристик додатковим легуванням вже вичерпує себе, оскільки введення великої кількості легуючих елементів призводить до зниження опору руйнуванню, різко зменшуються електро- і теплопровідність. Покращити характеристики можна, створивши нові композиційні матеріали (КМ). Показано, що як зміцнюючі фази при отриманні КМ методом електронно-променевого випаровування-конденсації найчастіше використовуються оксиди і карбіди.*

**Ключові слова:** композиційні матеріали, електронно-променево випаровування-конденсація, зміцнююча фаза, фізико-хімічні і механічні властивості.

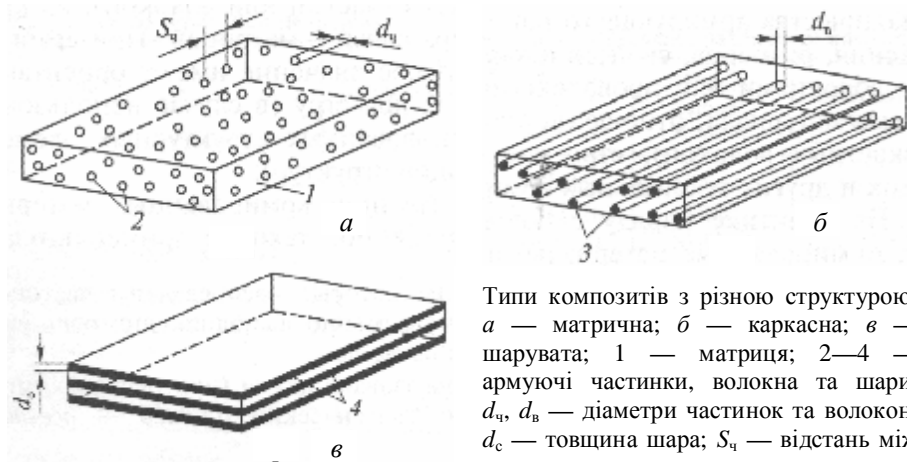
Інтенсивний розвиток найважливіших галузей техніки висуває все більш високі вимоги до конструкційних матеріалів взагалі і на основі міді, зокрема. У подібних матеріалах необхідно забезпечити цілий ряд важко сумісних між собою властивостей, наприклад високі фізичні та хімічні характеристики: електропровідність, корозійну стійкість, жароміцність тощо. Шляхи підвищення фізико-хімічних та механічних характеристик металів викладені в ряді робіт [1—7].

Бочвар А. А. у роботі [1] пропонує для підвищення міцності використовувати сплавлення компонентів, що входять в твердий розчин на базі ґратки основного металу; отримання високодисперсної суміші фаз загартуванням сплаву на пересичений твердий розчин з наступною уточнюючою відпусткою або старінням; введенням у сплав компонентів, що утворюють в процесі кристалізації нову, більш тверду фазу у вигляді сітки по межах основної фази або скелетоподібного каркаса в дендритній структурі.

Додаткове зміцнення в кожному із зазначених випадків може бути досягнуто застосуванням термомеханічної обробки, яка деформує стійку структуру [8]. Одночасна дія всіх зазначених факторів зміцнення реалізується за температури, що не перевищує  $(0,3—0,4)T_{пл}$ .

При підвищенні температури до  $(0,5—0,6)T_{пл}$  різко слабшає зміцнююча дія через утворення твердих розчинів. Зміцнення за допомогою дисперсних виділень зберігається до  $(0,6—0,7)T_{пл}$  і лише додаткові зміни складу і будови фаз, що виділяються, та легування матричного твердого розчину дозволяють підняти робочу температуру сплавів до  $(0,7—0,8)T_{пл}$ .

Відомо, що складне легування має забезпечити підвищення стабільності твердого матричного розчину і зміцнюючих фаз за рахунок уповіль-



Типи композитів з різною структурою: *a* — матрична; *б* — каркасна; *в* — шарувата; 1 — матриця; 2—4 — армуючі частинки, волокна та шарів;  $d_ч$ ,  $d_в$  — діаметри частинок та волокон;  $d_с$  — товщина шара;  $S_ч$  — відстань між частинками.

нення дифузійних процесів, здатних порушити тонку гіперфазну структуру сплаву [9]. Разом з тим очевидно, що резерви подальшого підвищення механічних характеристик додатковим легуванням вже вичерпують себе. Більш того, введення великої кількості легуючих елементів викликає негативні наслідки: знижується температура солідуса сплавів, утворюються скупчення крихких фаз, що призводять до зниження опору руйнуванню, різко зменшуються електро- і теплопровідність. Усунення розриву між вимогами сучасної техніки до конструкційних матеріалів і можливостями класичних сплавів досягається шляхом створення та застосування композиційних матеріалів (КМ). Композиційні матеріали на основі міді знайшли застосування, перш за все, для виготовлення електричних контактів [10—13].

За структурними особливостями КМ можна розділити на групи, що розрізняються морфологією фаз або геометрією компонентів і характеризуються матричною, каркасною, шаруватою або комбінованою структурою [14] (рисунок). При проектуванні КМ необхідно враховувати, що компоненти, які входять до їх складу, найчастіше утворюють термодинамічно нерівноважні системи, котрим характерна наявність розвиненої мережі внутрішніх меж розподілу та градієнтів хімічних потенціалів елементів.

Розрізняють термодинамічну і кінетичну сумісності КМ. Під термодинамічною сумісністю розуміють здатність компонентів перебувати в стані термодинамічної рівноваги, при цьому структура КМ тривалий час зберігає стабільність. Кількість таких КМ є обмеженою, їх складові практично нерозчинні одне в одному в широкому інтервалі температур, наприклад Cu—Mo, Cu—W.

Однак більшість КМ складаються з хімічно взаємодіючих компонентів, для яких спрямованість протікання реакцій і можливі фазові стани можна визначати за діаграмою стану. Для багатьох КМ важливо забезпечити кінетичну сумісність, тобто здатність складових знаходитись в стані метастабільної рівноваги, яка контролюється такими факторами, як швидкості дифузії та хімічної реакції, наявність адсорбції тощо.

Використання як армуючих та зміцнюючих фаз тугоплавких металів та сполук, які не взаємодіють активно з матричним металом і не розчиняються в ньому до температури плавлення, дозволяє зберегти тривалу працездатність матеріалів до  $(0,5—0,95)T_{пл}$ .

Зміцнюючі фази КМ повинні бути досить тугоплавкими ( $T_{пл} > 1000$  °С), твердими, високодисперсними (з питомою поверхнею більше  $10$  м<sup>2</sup>/г), не підлягати коалісценції в процесі отримання та експлуатації, мати низьку швидкість дифузії в металеву матрицю, відрізнятися малою розчинністю в ній, не мати поліморфних перетворень, не окиснюватися, добре змочуватися металом матриці, тобто мати хорошу сумісність або відповідну міжфазну енергію на границі з основою [15]. Подібними властивостями володіють тугоплавкі сполуки: оксиди, карбіди, бориди, нітриди [16]. Ефективне зміцнення реалізується лише при певних параметрах зміцнюючої фази: розмірах частинок  $\alpha_n \leq 0,1$  мкм і відстані між ними  $\lambda = 0,01—0,3$  мкм. Об'ємний вміст зміцнюючої фази при цьому не перевищує, як правило,  $10—15\%$ .

Для отримання композиційних матеріалів, що використовуються в якості теплоізоляційних покриттів, було застосовано метод електронно-променевого випаровування-конденсації у вакуумі металевих і неметалевих матеріалів [17, 18]. В якості зміцнюючої фази рекомендовано застосовувати оксиди, які є термічно стабільними стопорами для дислокації. Даний вибір також продиктований найбільшою теплою утворення оксидів у порівнянні з нітридами, карбідами, боридами.

Використовуючи так зване фізичне осадження пари компонентів, що випаровуються з автономних джерел (тиглів) при інтенсивному електронно-променевому нагріванні, введенням в метали тугоплавких неметалічних фаз отримано листові композиції товщиною  $1—2$  мм [19, 20]. Специфікою зазначеного методу є надвисокі швидкості осадження ( $\geq 10$  мкм/хв для металевої фази) і підвищені температури конденсації ( $600—1000$  °С).

Однак, незважаючи на багаторічні дослідження товстих вакуумних конденсатів, вони, як окремі конструкційні матеріали, не знаходили промислового застосування. Перші системні дослідження поведінки тугоплавких карбідів і боридів: TiC, ZrC, TiB<sub>2</sub> и ZrB<sub>2</sub> і їх сумішей ZrC + ZrB<sub>2</sub> и TiB<sub>2</sub> + ZrB<sub>2</sub> були проведені методом прямого і реактивного електронно-променевого випаровування при двох швидкостях конденсації:  $0,03$  і  $0,33—0,4$  мкм/хв [21]. Розрізняють пряме випаровування, коли матеріалом, що випаровується, є сама тугоплавка сполука, і реактивне або активоване реактивне випаровування, де метал (наприклад, Si) або нижча сполука (наприклад, SiO) випаровуються в присутності реактивного газу з певним парціальним тиском (наприклад, O<sub>2</sub>), утворюючи сполуку у вигляді конденсату (наприклад, SiO<sub>2</sub>), або Ti випаровується в присутності N<sub>2</sub>, утворюючи TiN. Було встановлено, що склад конденсату залежить від складу заготівки, що випаровується, й температури осадження при прямому електронно-променевому випаровуванні вихідної заготівки. Цього не відбувається в процесі активованого реактивного випаровування, оскільки заготівкою, що випаровується, є метал, а не сполука. Склад конденсату в цьому випадку залежить від співвідношення потоків пари металу й газу.

Випаровування тугоплавких сполук TiC, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> призводить до зміни їх фазового складу: появи вільного цирконію, титану, карбону в конденсатах відповідних карбідів; моноборидів, вільного цирконію, титану та бору в конденсатах відповідних боридів. Підвищення швидкості осадження викликає збільшення ступеня розкладання відповідних тугоплавких сполук.

Збільшення температури підкладки сприяє зближенню фазового складу конденсатів та вихідних матеріалів. Сполука ZrB<sub>2</sub> конденсується у вигляді однієї фази при температурах підкладки вище 1000 °С. Якісно подібні закономірності зміни фазового складу отримані при випаровуванні карбіду ніобію [22]. З підвищенням температури нагріву вихідної заготовки склад карбідної фази в конденсаті зміщується в бік збагачення ніобієм від NbC<sub>0,83</sub> за температури 2450 °С і до NbC<sub>0,70</sub> — за 3430 °С. У конденсатах NbC, отриманих за температури підкладки вище 700 °С при швидкостях осадження ~0,5 мкм/хв, переважною фазою є NbC. Присутня також фаза Nb<sub>2</sub>C [23].

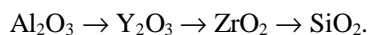
Необхідно зазначити, що термодинамічна умова конгруентного випаровування знижується для карбідних сполук в ряду [24] ZrC<sub>1-x</sub> → HfC<sub>1-x</sub> → NbC<sub>1-x</sub> → TiC<sub>1-x</sub>; для боридів — в ряду TiB<sub>2-x</sub> → ZrB<sub>2-x</sub>.

Чим вище температура конденсації, тим більше фазовий склад конденсатів відповідає фазовому складу сполук, що випаровуються.

Закономірності випаровування найбільш широко застосовуваних оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> вивчені в роботах [25, 26]. Конденсати із зазначених матеріалів товщиною 20—200 мкм отримували на попередньо підігрітих до температури 250—1300 °С підкладках з листового молібдену прямим електронно-променевим випаровуванням попередньо спресованих і спечених на повітрі при температурі не нижче 1300 °С циліндричних штабиків відповідних оксидів. Швидкість осадження варіювалася від 0,3 до 5 мкм/хв. Встановлено, що фазовий склад конденсатів оксидів алюмінію та ітрію незалежно від швидкості конденсації і температури осадження завжди відповідає фазовому складу вихідних (які випаровуються) матеріалів.

Фазовий склад конденсатів діоксиду цирконію і особливо діоксиду силіцію суттєво залежить від технологічних умов їх отримання: глибини вакууму, динаміки натікання повітря в простір робочої камери, швидкості осадження, яка визначається питомою потужністю, що вкладається на одиницю площі матеріалу, який випаровується. Чим більше питома потужність, яка накладається на одиницю площі при випаровуванні вихідних матеріалів діоксидів цирконію та силіцію, тим вищий ступінь їх дисоціації. У конденсатах відповідних оксидів виявлені: для ZrO<sub>2</sub> — фаза ZrO, для SiO<sub>2</sub> — фаза SiO. Стехіометричний склад у конденсатах ZrO<sub>2</sub> і SiO<sub>2</sub> при швидкостях осадження останніх більше 0,5 мкм/хв може бути досягнутий програмованим напуском кисню в парову хмару. Подібний технологічний прийом широко застосовується при осадженні теплоізоляційних покриттів з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, на лопатки газотурбінних двигунів [27].

У порядку стійкості до дисоціації при швидкостях осадження вище 0,3 мкм/хв розглянуті оксиди можна розташувати наступним чином:



Отримати конденсати нітридів прямим електронно-променевим випаровуванням неможливо. Синтезувати їх можна тільки за допомогою реактивного електронно-променевого випаровування.

Таким чином, показано, що як зміцнююча фаза при отриманні КМ методом електронно-променевого випаровуванні-конденсації найчастіше використовуються оксиди і карбіди. З підвищенням температури нагріву заготовки, що містить NbC, склад карбідної фази в конденсаті зміщується в бік збагачення ніобієм. Чим більше питома потужність, яка накладається на одиницю площі при випаровуванні діоксидів цирконію та силіцію, тим вищий ступінь їх дисоціації.

1. *Бочвар А. А.* Металловедение. Изд. 5-е. — М. : Metallurgizdat, 1956. — 495 с.
2. *Кислый П. С.* Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарук, М. С. Боровикова. — Киев : Наук. думка, 1985. — 270 с.
3. *Порошковая металлургия и пыленные покрытия* / Под ред. Б. С. Митина. — М. : Металлургия, 1987. — 791 с.
4. *Тучинский Л. И.* Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. — М. : Металлургия, 1988. — 206 с.
5. *Косторнов А. Г.* Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов.— К. : Наук. думка, 2002. — Т. 1. — 569 с.
6. *Косторнов А. Г.* Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов.— К. : Наук. думка, 2003. — Т. 2. — 548 с.
7. *Материаловедение. Технология конструкционных материалов* / Под ред. В. С. Чередниченко. — М. : Омега-Л, 2008. — 751 с.
8. *Бернштейн М. Л.* Термомеханическая обработка металлов и сплавов.— М. : Металлургия, 1961. — Т. 1. — 596 с.
9. *Электронно-микроскопическое исследование структуры жаропрочных сплавов и сталей* / Под ред. С. Т. Кишкина и Э. В. Поляк. — М. : Металлургия, 1969. — 181 с.
10. *Материалы в приборостроении и автоматике* : (Справ.) / Под. ред. Ю. М. Петина. — М. : Машиностроение, 1985. — 335 с.
11. *Дзецкер Н. Н.* Монтаж контактных соединений в электроустановках / Н. Н. Дзецкер, В. А. Книгель, Л. Г. Саргосян. — М. : Энергоатомиздат, 1995. — 197 с.
12. *Минакова Р. В.* Композиционные материалы для контактов и электродов / [Р. В. Минакова, М. Л. Грекова, А. П. Кресанова и др.] // Порошковая металлургия. — 1999. — № 7/8. — С. 32—52.
13. *Берент В. Я.* Материалы и свойства электрических контактов. — М. : Интекст, 2005. — 408 с.
14. *Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии* / Под ред. Г. Г. Гнесина и В. В. Скорохода. — К. : Наук. думка, 2008. — Т. 2. кн. 1. — 853 с.
15. *Портной К. И.* Дисперсно-упрочнённые материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. — М. : Металлургия, 1974. — 199 с.
16. *Композиционные материалы*: (Справ.) / Под. ред. Д. М. Карпиноса. — Киев : Наук. думка, 1985. — 590 с.
17. *Банша Р. В.* Применение технологии электронно-лучевого исследования в США // Материалы советско-американского симпозиума. — К. : Наук. думка, 1979. — С. 102—114.
18. *Мовчан Б. А.* Получение защитных покрытий с помощью электронно-лучевого испарения // Там же. — К. : Наук. думка, 2001. — С. 114—123.

19. *Елисеев Ю. С.* Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении / Ю. С. Елисеев, Н. В. Абраимов, В. В. Крымов. — М. : Высш. школа, 1999. — 524 с.
20. *Мовчан Б. А.* Новые материалы и покрытия, получаемые по электронно-лучевым технологиям / Б. А. Мовчан, Н. И. Гречанюк // Труды II Междунар. конф. по электронно-лучевым технологиям, ЭЛТ-88, Варна, Болгария, 31 мая—4 июня 1988. — С. 1005—1023.
21. *Мовчан Б. А.* Структура и свойства тугоплавких соединений, полученных электронно-лучевым испарением / [Б. А. Мовчан, А. В. Демчишин, Н. А. Чурсанов и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии : Материалы советско-американского симпозиума. — К. : Наук. думка, 1979. — С. 131—158.
22. *Самсонов Г. В.* Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор. — Киев : Наук. думка, 1974. — 455 с.
23. *Мушегян В. О.* Исследование структуры и физико-технологических свойств толстых конденсатов MeCaAl—оксид. Разработка теплозащитных металлокерамических покрытий: Дис. ... канд. техн. наук. — К., 1988. — 207 с.
24. *Физико-химические свойства окислов:* (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.
25. *Козенас Е. К.* Давление и состав пара над окислами химических элементов / Е. К. Козенас, Д. М. Чижиков. — М. : Наука, 1976. — 330 с.
26. *Современные теплозащитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей и оборудование для их получения* / [Н. И. Гречанюк, П. П. Кучеренко, И. Н. Гречанюк и др. ] // Міжвузівський зб. "Наукові нотатки". — Луцьк, 2011. — Вип. 31. — С. 92—99.

### **Выбор упрочняющих фаз для формирования композиций с заданными физико-химическими свойствами**

И. Н. Гречанюк, В. Г. Гречанюк

*Рассмотрены пути повышения физико-химических и механических характеристик конструкционных материалов. Показано, что улучшение механических характеристик дополнительным легированием в настоящее время исчерпывает себя, поскольку введение большого количества легирующих элементов приводит к снижению сопротивления разрушению, резко уменьшаются электро- и теплопроводность. Улучшить характеристики можно, создав и применив новые композиционные материалы (КМ). Показано, что в качестве упрочняющих фаз при получении КМ методом электронно-лучевого испарения-конденсации чаще всего используются оксиды и карбиды.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, электронно-лучевое испарение-конденсация, упрочняющая фаза, физико-химические и механические свойства.

### **The choice of hardening phases to form compositions with desired physical and chemical properties**

I. M. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk

*Considered the ways of increasing physical, chemical and mechanical properties of structural materials. It is shown that increasing the mechanical properties by additional doping today fraying since the introduction of large amounts of alloying elements lead to lower fracture resistance, dramatically reduced electrical and thermal conductivity. Improved performance is achieved through the development and use of composite materials (CM). It is shown that a strengthening phase in obtaining the CM by electron-beam condensing-evaporation commonly used oxides and carbides.*

**Keywords:** composite materials, electron-beam evaporation-condensation, firming phase, physic-chemical and mechanical properties.