

ISSN 0136-3549 ISSN 0136-3557

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

494

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА







494



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 620.178; 621.762; 537.311

СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Порошковая металлургия Ш

Таллин 1980



№ 494

TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.762:620.197

Д.С. Аренсбургер, Ю.Ю. Пирсо

# НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИЕ КАРЕИДЫ

Развитие многих отраслей современной техники в значительной степени зависит от успешного применения для ответственных деталей машин и конструкций защитных покрытий, которые предохраняли бы рабочие поверхности от различных видов износа и коррозии в агрессивных газовых и жидких средах.

Одним из методов защиты является эмалирование – представляющее собой процесс нанесения и последующего закрепления на металле покрытия, которое после термообработки прочно сцепляется с покрываемой поверхностью.

В данной работе выяснилась принципиальная возможность и условия припекания для получения покрытий из смеси порошков карбида хрома и никеля.

В последнее время появились данные о возможности снижения температуры спекания последних путем легирования никелевой связки сплава фосфором [I, 2]. На основе этих технических решений недавно предложено наносить карбидохромовые покрытия на стальную основу методом горячего прессования [3]. Коэффициенты термического расширения КХН-15 твердых сплавов и нержавеющей стали типа 18-8 составляют II.10<sup>-6</sup>град<sup>-1</sup> и 12.10<sup>-6</sup>град<sup>-1</sup> соответственно. Это исключает растрескивание покрытия при охлаждении и нагреве детали.

Известна работа [4], в которой исследованы свойства эмалевых покрытий для увеличения окалино- и износостойкости стальных деталей. В никель-хромовую основу эмалевых составов вводился кремний для улучшения равномерности покрытий и бор для снижения температуры плавления, которая в лучших составах не превышала II50 <sup>о</sup>С. Микротвердость покрытий из-

менялась от 700 до 1400 кг/мм<sup>2</sup>, а их износостойкость была до 14 раз лучше, чем у стекла. К сожалению, не существует диаграммы состояния сг-Ni-P-С и поэтому трудно судить о реальных температурах плавления сплава с конкретным составом. Температуру плавления покрытия определяли экспериментально. У исследуемых сплавов (приведенных ниже) температура плавления составляла 1200-1250 °С в зависимости от состава. Несомненно на температуру и свойства покрытий оказывает влияние температура и продолжительность отжига, а также дисперсность исходных компонентов. Эти факторы также являлись объектом исследования (табл. I).

26 Выполнение полного факторного эксперимента типа требует изготовления 64 опытных партий, что слишком трудоемко. Для сокращения объема экспериментальных работ использовали дробный факторный эксперимент типа 26-3, т.е. 8-опытную партию. Чтобы определить, насколько хорошо изучаемая поверхность отклика аппроксимируется гиперилоскостью, а также значимость коэффициентов регрессии математической модели, были поставлены две дополнительные партии опытов в центре факторного пространства. Однако применение дробной реплики приводит к потере информации, в частности, о взаимодействии цвух и более факторов. При интерпретации результатов оказалось, что полностью игнорировать взаимодействие факторов нельзя. Поэтому было поставлено дополнительно 8 партий опытов по тому же плану с обратными знаками, т.е. знаки в матрице планирования менялись плюс на минус и наоборот. В результате повышалась точность регрессионных уравнений.

<u>Методика проведения экспериментов</u>. Порошок карбида хрома (Сг – 85,8...86,8 %, С<sub>Общ</sub> – I2,8...I3,0 %, С<sub>СВОС</sub>. – 0,I %) и порошок никеля (электролитический) ПНЭ-I размалывали в шаровой мельнице в среде 5, IO и I5 % раствора двухзамещенного фосфорнокислого аммония в дистиллированной воде. Продолжительность размола – 0, 24 и 48 часов. Соотношение жидкости к весу смеси 2:I, т.е. на IOO г смеси взято 200 мл раствора. Приготовленная суспензия наносилась на образцы из стали 20, 45, 65 пульверизатором или кистью. Предварительно поверхность стали обезжиривали бензином, затем образцы высушивали при температуре 40-60 <sup>о</sup>С. После чего их помещали в графитовую лодочку и нагревали в водороде при температуре I220-I280 <sup>о</sup>С в течение 5-I5 минут. Прочность

Потеря веса прш износе 0,0I8 0,012 0,024 0,011 0,03I 0,0I2 600'0 0,014 0,016 0,010 0,024 0,019 0,012 0,006 0,009 0,012 0,02I IO 0,024 Свойства H Прочность при от-рыве Матрица планирования, исследуемые факторы и результаты экспериментов KTC/MM<sup>2</sup> I0,0 I2,3 6°41 7,3 I3,3 0.6 II ,2 6,8 5,4 8,8 9,6 9,8 9,3 4,8 4,9 6 OTXNIB, MMH Продолжи-тельность I2,5 20.02 5 X6 8 TeMHepa-Typa or-MMTa, oc I250 I280 I220 SX 5 H KTOD Содержа-ние фос-фора в смеси, % 5 2 15 X4 9 8 æ Продолжи-TEJEHOCTE pa smona . θ e m h **JBP** 24 X3 48 0 5 Содержа-ние ни-4 8 след B KeJIH B % CMeCH. I5,0 7.5 0 XX 4 C Содержа- С ние ут-лерода в стали, % с 0 M 0,20 04.0 0,45 XTX 3 Основной Верхний Обозна-чение фактора уровень уровень Нижний 2 北日 I3 I4 22 14 SI H IS 18 6 8

Таблица

Т в т

1

сцепления покрытий со стальной подложкой определяли разрывом двух образцов, между которыми был нанесен слой покрытия.



Фиг. 1. Микроструктура карбидохромового покрытия на стали.

Износостойкость покрытий определяли в машине Штауфера. Абразивной средой являлся кварцевый песок фракции 0, I -0,3 мм в воде. Концентрация абразива составляла 5 %. Величина износа определялась по потере веса после 6-часовых испытаний. Фотографии покрытий приведены на фиг. I. Видно, что покрытие толщиной 0,3-0,4 мм из сплава КХН прочно сцепляется с подложкой. Зерна сложного карбида (Fe,Cr)<sub>x</sub>C<sub>y</sub> окружены железо-никель-фосфорной эвтектикой.

<u>Прочность сцепления покрытий</u>. Согласно экспериментальным данным, зависимость прочности сцепления покрытий от технологических факторов и состава описывается уравнением

 $\sigma = 10,8 + <u>1.83</u> X<sub>1</sub> + 0,35 X<sub>2</sub> + <u>2.59</u> X<sub>3</sub> + 0,45 X<sub>4</sub> -$ 

- <u>0,64</u> X<sub>5</sub> - 0,13 X<sub>6</sub> (кгс/мм<sup>2</sup>). Значимые коэффициенты подчеркнуты. Из уравнения видно, что наибольшее влияние оказывает дисперсность компонентов (X<sub>3</sub>). Прочность сцепления покрытий, изготовленных из шихты, размолотой 48 часов, в среднем на 5 кг/мм<sup>2</sup> выше, чем у неразмолотой смеси. Очевидно, размолотая смесь более активна и лучше сцепляется со стальной поверхностью.

Вторым сильновлияющим фактором является марка стали (X<sub>I</sub>). Сталь, содержащая большее количество углерода, лучше сцепляется с покрытием. Это объясняется тем, что в высокоуглеродистых сталях диффузионные процессы протекают быстрее и сцепление получается более прочным.

С повышением температуры отжига (X<sub>5</sub>) прочность сцепления несколько понижается. Это можно объяснить увеличенным растворением карбида хрома в жидкой ванне. Очевидно, в результате этого возникает хрупкий слой фосфидов, что приводит к понижению прочности.

Остальные факторы: такие как содержание никеля в смеси (X<sub>2</sub>) и фосфора в растворе (X<sub>4</sub>), а также продолжительность отжига (X<sub>6</sub>) не оказывают существенного влияния на прочность сцепления покрытия со стальной подложкой.

<u>Износостойкость покрытий</u>. Величину износа, определяемую по потере веса (ΔG), можно описать следующим регрессионным уравнением:

 $\Delta G = 0, I2 - 0,005 X_T + 0,05 X_2 + 0,003 X_3 - 0,05 X_4 +$ 

+ 0,008 X<sub>5</sub> + 0,007 X<sub>6</sub> [2].

Из уравнения видно, что увеличение содержания никеля в смеси (X<sub>2</sub>) приводит к увеличению потери массы. Это связано, очевидно, с тем, что увеличение никеля понижает твердость покрытий, что ведет к уменьшению износостойкости. Увеличение содержания фосфора в растворе (X<sub>4</sub>) приводит к повышению износостойкости. По-видимому, повышенное количество фосфора способствует образованию твердых фосфидов, что приводит к общему повышению твердости покрытий.

Значимыми коэффициентами являются и температура (X<sub>5</sub>) и продолжительность отжига (X<sub>6</sub>). С увеличением этих факторов износостойкость покрытий уменьшается. Это объясняется повышенным разложением первичных карбидов в жидкой ванне, в результате чего общая твердость покрытий уменьшается, что и приводит к понижению износостойкости.

I. Марка стали (X<sub>I</sub>) не оказывает существенного влияния на качество покрытий. Поэтому можно рекомендовать применение малоуглеродистых сталей. В ходе отжига происходит их некоторое науглероживание.

2. Содержание никеля в смеси (X<sub>2</sub>) вредно сказывается на износостойкости покрытий, и существенно не повышает прочность сцепления. Ввиду этого можно рекомендовать минимальное количество никеля или вообще исключить его из состава смеси.

3. Дисперсность смеси (продолжительность размола X<sub>3</sub>) положительно влияет на прочность сцепления, но почти не оказывает влияния на износостойкость сплава. Поэтому можно рекомендовать умеренные режимы размола – около I2 часов.

4. Содержание фосфора в растворе (X<sub>4</sub>) приводит к повышению износостойкости покрытий. Поэтому можно рекомендовать повышенное содержание фосфора в растворе.

5. Повышенная температура (X<sub>5</sub>) и продолжительность отжига (X<sub>6</sub>) вредно влияют на износостойкость покрытия. Поэтому необходимо по возможности уменьшать температуру отжига и делать его кратковременным.

6. Износостойкость покрытий, изготовленных по оптимальным режимам в 6-10 раз больше, чем незащищенной стали.

#### Литература

I. HATCHT CHA # 3445203 OT OI.05.68 F. " Cemented chromium carbide containing small additions of phosphorus."

2. А.с. СССР № 273437 от 24.03.69 г. "Металлокерамический сплав".

3. Клименко В.Н., Маслюк В.А. Материалы XI Всесоюзной конференции по порошковой металлургии. Ереван, 1973, с. 31.

4. Антонова Е.А., Кузнецова Л.А., Иванова Л.А. Жаростойкие покрытия из порошков Cr, Ni, В и Si, получаемые на стали методом эмалирования.-Защита металлов, 1965, № 1, с. 104.

D. Arensburger, J. Pirso

# The Technology and Some Properties of Wear Resistance Carbide Layers

#### Summary

The article deals with the results of coating steel surfaces with chromium carbide layers. The influence of content and production parameters on the properties and abrasive wear resistance of carbide layers has been studied.



₩ 494

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 620.178.167:621.762

А.А. Аңдрушевич, П.К. Каллас, Л.И. Фрайман

# ГИДРОАБРАЗИВНОЕ ИЗНАНИВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ ЖЕЛЕЗОХРОМИСТЫХ СПІЛАВОВ

Гидроабразивный износ – процесс разрушения поверхности материала потоком жидкости, содержащим посторонние твердые частицы, весьма распространен при эксплуатации распыливающих устройств жидкого топлива, широко используемых в энергетике, химической промышленности и т.д.

Детали из обычных конструкционных сталей имеют незначительный срок службы, а их износ, вызванный ударами частиц, движущимися в потоке жидкости, происходит с большой интенсивностью, в основном путем микрорезания [I].

Резкое повышение износостойкости деталей может быть достигнуто при использовании материалов с поверхностной твердостью H<sub>м</sub>, превышающей твердость абразива H<sub>A</sub>. Кроме того, важное значение имеют структурные особенности материала, обусловленные способом его получения, наличием легирующих элементов, способом химикотермической обработки [I, 2].

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей гидроабразивного изнашивания спеченных железохромистых сталей в зависимости от их структуры и физико-механических свойств.

В связи с трудоемкостью испытания материалов в эксплуатационных условиях эксперименты по исследовению изнашивания гидроабразивной струей проводились на лабораторной установке, описание которой приведено в [3]. В качестве несущей среды использовалась вода при скорости протекания 80 м/с, абразив - кварцевый песок твердостью IIOO-I2OO КГС мм<sup>2</sup>

II

и зернистостью 0, I-0,3 мм. Износ определялся по потере массы образцов на аналитических весах с погрешностью О, І мг.

В качестве исходных компонентов были выбраны железный порошок ПЖМ2, высокохромистая сталь ПХЗО, медный порошок ШМС (фракция порошков ОІ6 по ГОСТу 18227-71). Выбор компонентов обусловлен необходимостью получения BHCOKON коррозионной стойкости спеченных сталей (хром), возможностью достижения высокой плотности заготовок (медь) и проведения химико-термической обработки [4, 5].

Образцы разме-DAMM 20x15x5 MM M3готавливались различной плотности по технологической схеме однократного прессования - спекания с последующим холодным цоуплотнением или горячим статическим прессованием и химикотермической обработкой. (табл. I).

Результаты испытаний на гидроабразивное изнашивание и физико-механические свойства материалов привелены в табл. І. Объемная относительная износостойкость определялась по формуле:

 $\varepsilon = \frac{K_{\vartheta}}{K},$ 



Фиг. 1. Структура поверхностного слоя материала № 3, х 100.

где К<sub>э</sub>и К - интенсивности изнашивания в мм<sup>3</sup>/кг сухого абразива эталонного (сталь 45 HV 200) и испытуемого материала соответственно.

Для сравнительной оценки износостойкости испытывались образцы прокатанной стали XI2, подвергнутые пементации, закалке и отпуску по тем же режимам.

	углах	006	6*0			1,9		I,85			2,15	
	идп з	300	2,4		2:05 235 75	5,I		4,I			4,65	
	Предел проч-	растяжении. кгс/мм <sup>2</sup>	5052			70-75		96-06			I50	
	TBepgocTb HV, 2	KL'C/MM	650-730			740-850		820-870			840-870	
-01	Относитель- ная плот-	ность Ө.	I6-06			9596		98-99			100	
and the second second second second second	Технология химико-термической обработки		Прессование, спекание, цемен- тация IIOO <sup>0</sup> C, 4 часа, закалка	C 980 C B MBCJO, OTHYCK HPM 2000C		Прессование, спекание, хол. доуплотнение, цементация, за-	калка и отцуск по тем же режи- мам	Прессование, спекание, горичее	прессование, цементация, закал-	ка и отпуск по тем же режимам	Цементация II00 °C, 4 часа, за-	RAJIRA C 980 °C B MACJO, OTHYCR TDM 200 °C
N T W T N	CocraB Mac.%		. Спеченная сталь:	XPOM - 12 Melts - 2 Xelieso -	остальное	. Спеченная сталь:	xpom - I2 Ments - 2 Xenteso -	. Спеченная	xpom - I2	Ments - 2 Xeneso - Octanishoe	. CTAJE XI2	
100	地田	Part in	H			2		3			4	

13

аблица I

E

Металлографические исследования спеченных высокохромистых сталей позволили выявить гетерогенную структуру поверхностного слоя, состоящего из прочной мартенситной матрицы и карбидных включений с незначительным количеством остаточного аустенита (фиг. I). Микротвердость карбидной фазы составила Н<sub>50</sub> = 1050-1200 кгс/мм<sup>2</sup>, матрицы - Н<sub>50</sub>=500 -660 кгс/мм<sup>2</sup>. Глубина карбидного слоя I-I,2 мм. Количество карбидной фазы поверхностного слоя изменяется от 70 до 85 % при изменении плотности образцов с 90 до 98 %. Диффузия хрома, вводимого в шихту в виде порошка ПХЗО, незначительна и происходит в узком приграничном слое с образованием в основном сложных карбидов (FeCr)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Анализ экспериментальных данных показывает, что основным фактором, определяющим прочность при растяжении спеченных сталей, подвергнутых поверхностной упрочняющей обработке, является плотность материала. Увеличение плотности, повышая механические свойства, приводит также к уменьшению интенсивности изнашивания независимо от угла атаки. Как и для твердых сплавов, износостойкость уменьшается C ростом угла атаки из-за меньшей пластичности по сравнению с эталонным материалом. Спеченная и кованая сталь уступает по износостойкости в 2-3 раза прокатанной стали аналогичного состава [6], вследствие влияния остаточной пористости. Поскольку изнашиванию подвергается поверхностный слой материала, то износостойкость определяется в основном его свойствами. Однако низкая относительная плотность основного материала не позволяет полностью использовать возможности упрочненного поверхностного слоя. По нашим OIIHтам, а также результатам работы [6], можно заключить, что для повышения износостойкости, объемная плотность материала не должна быть ниже 95 %.

Наблюдение изношенных поверхностей под сканирующим электронным микроскопом MSM-2 фирмы AKASHI показало, что пластичный материал сталь-45 твердостью HV200 кгс/мм<sup>2</sup> разрушается при угле атаки 30<sup>°</sup> преимущественно путем микрорезания (фиг. 2 а), при угле атаки 90<sup>°</sup> - по полидеформационному процессу разрушения (фиг. 2 б). Для спеченных железохромистых сталей, прошедших цементацию, закалку и отпуск, механизм изнашивания не зависит от угла атаки (фит. 2 в,г).



Поскольку карбиды по твердости не уступают абразиву и занимают большую долю поверхности материалов, то нет условий для появления микрорезания [7].

Изменение износостойкости спеченных материалов обусловлено структурными факторами. Исследованиями не установлена прямая связь между износом и твердостью. С точки зрения повышения износостойкости является целесообразным проводить холодное доуплотнение или горячее прессование после спекания.



Фиг. 3. Мазутная механическая форсунка с двухступенчатым спеченным распылителем.

На основании проведенных исследований в НИИ порошковой металлургии Белорусского политехнического института, изготовлены распылители мазутных механических форсунок из спеченного материала с содержанием (мас.%): Fe -86 + Cr --I2 + Cu -2 по рассмотренным технологическим вариантам (фиг. 3). Материалы распылителей имели следующие свойства:

I. Θ = 9I-92 %, HV 600-700 кгс/мм<sup>2</sup>, δ = 0,8-I мм (толщина карбидного слоя).

2.  $\theta = 94-95$  %, HV700-800 krc/mm<sup>2</sup>,  $\delta = 0,7-0,8$  mm. 3.  $\theta = 97-98$  %. HV900-1000 krc/mm<sup>2</sup>.  $\delta = 0,5-0,6$  mm.

В условиях эксплуатации более высокую износостойкость показали распылители из материала с остаточной пористостью I-3 %, имеющие максимальную твердость поверхностного слоя. Это можно объяснить тем, что мазут содержит примеси с твердостью 200-I200 кгс/мм<sup>2</sup>, причем доминируют более мягкие частицы с твердостью до 600 кгс/мм<sup>2</sup> [8]. Следовательно, при изнашивании в реальных условиях работы мазутных форсунок создается уровень контактных напряжений ниже, чем на лабораторной установке.

Долговечность спеченных распылителей на котлоагрегатах Березовской ГРЭС составляет 3000-4600 часов работы, что в 4,2-6,5 раза больше, чем у изготавливаемых механической обработкой из стали 45.

# Выводы

I. Изучено гидроабразивное изнашивание спеченных железохромистых композиций разной пористостью, подвергнутых химико-термической обработке. Для повышения износостойкости объемная плотность материала не должна быть ниже 95 %.

2. Холодное доуплотнение материала после спекания наряду с горячим прессованием значительно повышает износостойкость железоуглеродистых спеченных материалов.

3. В условиях эксплуатации более высокий срок службы имеют распылители из материала с минимальной остаточной пористостью и максимальной твердостью поверхностного слоя, превышающие стойкость распылителей из стали 45 в 4-6 раз.

### Литература

I. В а л ь д м а Л.Э. Эффективность применения безвольфрамовых спеченных твердых сплавов в гидроабразивной среде. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 407, с.3-15.

2. Тененбаум М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию. М., Машиностроение, 1976. 271 с.

3. В альдма Л.Э. и др. 0 методике исследования изнашивания материалов гидроабразивной струей. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 381, с. 33-38.

4. Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали. М., Металлургия, 1974. 216 с.

5. Химико-термическая обработка металлокерамических материалов. Под ред. О.В. Романа. Минск, Наука и техника, 1977. 272 с.

6. К у л у П.А. Влияние ковки и химико-термической обработки на свойства сцеченных железа и стали. - Порошковая металлургия, 1978, № 12, с. 22-26.

7. Каллас П.К., Пирсо Ю.Ю., Вальдма Л.Э. Особенности механизма гидроабразивного изнашивания карбидохромовых спеченных сплавов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 455, с. 67-77.

8. Вальдма Л.Э. и др. Абразивность топочного мазута. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 322, с. 79-86.

A. Andrushevich, P. Kallas, L. Fraiman

#### Hydroabrasive Wear of Sintered Iron-Chromium Alloys

#### Summary

The hydroabrasive wear of sintered iron-chromium alloys of various densities was studied. Pressing, double cold pressing or hot static pressing operations were used before chemico-thermal treatment of materials.

The industrial experiments of fuel oil sprayers of sintered steels revealed that materials with minimal porosity and maximum hardness of the surface layer were more perspective. № 494

 TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

 ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.762:621.785

П.А. Кулу, Р.Х. Пяарсоо, Х.Э. Паюнди

## КАРЕИДОХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЕЧЕННЫХ СТАЛЯХ

С целью повышения прочностных характеристик спеченных сталей в последнее время широкое применение нашли методы горячей ковки и штамповки.

Спеченные кованые углеродистые стали по своим свойствам (механическая прочность, износостойкость), несмотря на их высокую плотность, уступают аналогичным литым сталям [I]. Для увеличения износостойкости литих материалов используют легирование карбидообразующими или карбидосодержащими элементами. Однако в технологии порошковой металлургии уплотнение предварительно легированных сталей путем ковки ухудшает их уплотняемость, затрудняет их деформирование. В связи с этим, задачей данной работы являлось создание спеченных сталей и конструкций из них. B которых твердая и износостойкая поверхность сочеталась бы с мяткой. легкообрабатываемой основой. Для получения износостойких покрытий на спеченных сталях были выбраны слелующие способы:

- диффузионное хромирование в углеродосодержащей атмосфере, способствующей образованию карбидного слоя,

- нанесение карбидохромового слоя методом эмалирования с последукщим высокотемпературным отжигом.

Карбидохромовые покрытия были вибраны, во-первых, ввиду того, что среди карбидов только карбид хрома имеет такой же коэффициент термического расширения как сталь, во-вторых, они имеют низкую температуру плавления (в случае применения соответствующей связки) и хорошую смачиваемость стальной основой. Высокая износостойкость карбидохромовых покрытий обеспечивается наличием в их составе нерастворившихся первичных карбидов хрома.

Исходными материалами являлись чистое железо (с содержанием углерода 0,08 %) и спеченная сталь (с содержанием углерода 0,4 и 0,8 % после спекания), полученные горячей ковкой спеченных пористых заготовок (остаточная пористость 2-4 %). Эталонным материалом являлась литая сталь 45.

Исследованы различные технологические режимы и факторы получения покрытий с целью:

 определения оптимальной последовательности горячей ковки, термодиффузионного хромирования и нанесения карбидохромового покрытия,

- Выявления влияния содержания углерода в спеченной стали и атмосфере хромирования или отжига на состав и свойства покрытий.

Критерием качества покрытий являлась их эрозионная стойкость в абразивной струе. Износостойкость покрытий определялась по методике И. Клейса [2] на центробежном ускорителе ЦУК-ЗМ при скорости абразивных частиц - 80 м/с и углах атаки - 30 и 90°. Абразивом являлся кварцевый песок фракцией 0, I-0,3 мм.

По ранее проведенным экспериментам [3], оптимальной последовательностью ковки и хромирования с точки эрения максимальной уплотняемости являются: предварительное спекание - нагрев перед ковкой - ковка - диффузионное хромирование.

В табл. I приведены некоторые свойства спеченных кованых и хромированных сталей с различным содержанием углерода, подвергнутых разным видам термической обработки. На фигуре I приведена относительная износостойкость (по сравнению с литой сталью 45) спеченных кованых и хромированных сталей.

Толщина и состав, а с тем же свойства диффузионных покрытий зависят от содержания углерода как в спеченной стали, так и в атмосфере хромирования. Если значительной разницы в толщине и микротвердости диффузионных слоев при хромировании в водороде чистого железа или спеченных ста-

45,XH2	= 30 <sup>°</sup> 8 <sup>°</sup> 田 <sup>°</sup>	Сна Хно	40n, XH2	45	80п. Хпб	80п, XH <sub>2</sub>	45, XIIÓ	80n, Xnó	08п, ХН <sub>2</sub> -3	08п, Хиб-З	80п, ХН2-3	40r, XH <sub>2</sub> -3	40n, Xnó	40n, Xn6-3-0	40n, Xn6-3	
45, Xind	45, XH5, 006 =	CTA	1645 \$7	08n, Xnó	08п, ХН2-3	80n, XH2-3	40п, Хпб-3-0	80п, Хпб-З	40n, Xno-3	08n, XH2	eon, XH <sub>2</sub>	40п., Хпб	40п, ХН2-3	80п, Хпб	40n, XH <sub>2</sub>	

Фиг. 1. Относительная износостойкость порошковых (п) сталей, подвергнутых хромированию (Х) в водороде (H<sub>2</sub>) или в водороде с добавками пропан-бутана (пб), закалке (3) или отжигу (О).

лей не существует ( H<sub>µ</sub> в пределах I80-200 кг/мм<sup>2</sup>), то добавление пропан-бутана в атмосферу хромирования приводит к значительному увеличению твердости хромированного слоя. При этом микротвердость покрытия чистого железа повышается в 2 раза, для сталей с содержанием углерода 0,4-0,8 % - в I,5 раза. Это свидетельствует об образовании карбидного слоя на поверхности, что и было подтверждено структурными исследованиями.

Таблица І

Некоторые свойства спеченных хромированных сталей

Содержа-		bezakry	Н",	Есредн.		
ние угле- рода, %	Режим обработки	δ, мм	KTC/MM	30 <sup>0</sup>	90 <sup>0</sup>	
0,08	хром. в H <sub>2</sub> хром. закалка	0,08	. 187 150	0,8I 0,92	0,98 I,08	
	хром. в н <sub>2</sub> +0,5 % про- пан-бутана хром. закалка	0,07	379 495	0,92 I,3	0,62 0,8I	
0,4	хром. в H <sub>2</sub> хром. закалка	0,09	187 215	0,94 I,II	I,6 I,6	
•	иан-бутана хром. закалка хром. закалка, отпуск	0,07	240 319 319	I,2 I,84 I,26	I,34 I,I7 I,I3	
0,8	хром в H <sub>2</sub> хром. закалка хром. в H <sub>0</sub> +0.5 % про-	0,10	201 287	I,0I I,I6	I,45 I,26	
	пан-бутана хром. закалка	0,06	155 249	0,96 I,07	I,25 I,22	

Если спеченные кованые углеродистые стали по износостойкости уступают аналогичным литым сталям, то диффузионное хромирование первых в углеродосодержащей атмосфере позволяет получить спеченные стали, износостойкость которых в 2,5-3 раза больше литой стали 45 (фиг. I).

Для получения карбидохромового покрытия суспензия из карбида хрома и феррофосфора (85 % Сг<sub>3</sub>С<sub>2</sub> + 15 % Fe<sub>3</sub>P) наносилась на образцы. После этого образцы с покрытиями помещали в печь и нагревали в водороде с выдержкой при температуре 1230-1250 <sup>О</sup>С в течение 15 минут.

В таблице 2 приведены некоторые свойства (толщина б, микротвердость Н<sub>µ</sub> и относительная износостойкость є ) карбидохромового покрытия на сталях с различным содержанием углерода. Для сравнения приведены твердость и износостойкость твердых сплавов КХН-IO и КХН-30.

Таблица 2

Солержание	man (H	H <sub>µ</sub> ,	8 средн.			
углерода	δ, ΜΜ	KIC/MM2	300	900		
0,08	0,8	494	2,69	0,8		
0.4	0,5	53I	2,62	0,76		
0,8	I,2	301	I,69	0,6		
Твердый сплав КХН-30 Твердий оннов		HV 1250	3,55	0,89		
KXH-30		HV 750	2,66	0,73		

Некоторые свойства карбидохромового покрытия

Показано, что марка спеченной стали оказывает существенное влияние на качество покрытий, в первую очередь, с точки зрения сцепляемости с покрытием. Сталь, содержащая большее количество углерода лучше сцепляется с покрытием. Это связано с более быстрым протеканием диффузионных процессов в высокоуглеродистых сталях. С другой стороны, увеличение содержания углерода в стали приводит к ухудшению качества (внешнего вида) покрытия. Поэтому можно рекомендовать применение малоуглеродистых сталей. В ходе отжига происходит их некоторое науглероживание. Износостойкость покрытий на спеченных сталях мало отличается от износостойкости твердых сплавое типа КХН.

## Литература

I. Кулу П.А., Яковлев Б.И. Влияние технологических режимов ковки на свойства спеченных сталей. -Сб. УІ Международной конференции по порошковой металлургии в ГДР, Дрезден, 1977. с. 20-1 - 20-10.

2.КлейсИ.Р.Центробежный ускоритель ЦУК-3М для определения относительной износостойкости материалов при абразивной эрозии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1970, серия А. № 294, с. 23-33.

3. Кулу П.А. Влияние ковки на свойства спеченных железа и стали. - Порошковая металлургия, 1978, № 12, с.23--26.

P. Ku'u, R. Paarsoo, H. Pajundi

#### Chromium Carbide Coverings on Sintered Steels

#### Summary

To receive erosion-resistant coverings on sintered steels the following ways were applied:

1. Diffusion chroming in carbonized atmosphere.

2. Covering with chromium carbide by enamelling.

The influence of the carbon content in sintered steels as well as in the chromium-plating atmosphere on the properties (thickness, hardness and erosion resistance) of the coverings obtained has been studied. ₩ 494

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 620.178.167:621.762

Ю.Ю. Пирсо, П.К. Каллас

# ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ АБРАЗИВНЫХ ЧАСТИЦ НА МЕХАНИЗМ ИЗНАШИВАНИЯ КАРЕИДОХРОМОВЫХ СПЕЧЕННЫХ СПІЛАВОВ

Скорость абразивных частиц это фактор, наиболее сильно влияющий на интенсивность изнашивания различных материалов [I, 2]. Ввиду этого представляет интерес, каким образом скорость абразива оказывает влияние на механизм изнашивания.

Для исследований были выбраны карбидохромовые спеченные сплавы, которые относятся к группе твердых сплавов. Их структура состоит из твердых и хрупких карбидных зерен микротвердостью 2200-2700 кгс/мм<sup>2</sup> и относительно мягкой пластичной связущей фазы (H<sub>µ</sub> = 250-300 кгс/мм<sup>2</sup>). Макротвердость исследуемого сплава КХНІО (90 % Сг<sub>3</sub>С<sub>2</sub> и IO % Ni по массе) - I090 кгс/мм<sup>2</sup>. Чтобы оценить, каким образом удары абразивных частиц воздействуют на мелкие (4-5 мкм) и крупные (20-25 мкм) карбидные зерна, обследовали сплав с неравномерной структурой.

Испитания проводились в центробежном ускорителе ЦУК--3M [3], в котором образец был прикреплен при помощи специального держателя к ротору над выходом канала и вращался вместе с ним. Абразивом являлся кварцевый песок зернистостью 0, I-0, 3 мм. Для удаления пыли песок предварительно промывался. Одно и то же место нетравленного шлифа подвергалось многократному изнашиванию при угле атаки 30°. После каждого изнашивания это же место фотографировалось на оптическом микроскопе МИМ-7. Опыты проводились при скорости абразивных частиц 5 и 55 м/с.

Механизм изнашивания при скорости 5 м/с. Кинетика изнашивания приведена на фиг. І. Первые удары частиц песка не вызывают видимых изменений ни карбидной, ни связующей фазы.





Фиг. 1. Кинетика изнашивания сплава КХН10 частицами песка со скоростью 5 м/с, х 1350: а) исходная поверхность; б-з) последующие стадии изнашивания. После некоторого времени бомбардировки появляются первые повреждения на никелевой фазе. На никелевых прослойках видны следы пластической деформации и микрорезания (фиг. 2). Поскольку диаметр относительно круглых абразивных частиц на два порядка больше, чем толщина никелевых прослоек между карбидами, то прямое пластическое деформирование и микрорезание связки целыми абразивными частицами невозможно. Можно полагать, что следы микрорезания на никеле вызваны ос-



Фиг. 2. Следы повреждения на никелевых просдойках осколками частип песка, 1,5 x 1350.

колками частиц песка. По-видимому, даже при такой низкой скорости происходит раскалывание некоторых песчинок на контактных точках. Об этом свидетельствует появление тонкой абразивной пыли (I-3 мкм) после изнашивания на поверхности шлифа. Пыль удерживается на поверхности электростатическим полем, образуя слой из мелких микроскопических частиц, которые способны при ударе абразивной частицы внедряться в никелевую прослойку, пластически деформировать и царапать ее. Поэтому первые повреждения в никелевой фазе появляются после "инкубационного" периода, когда образовалось



Фиг. 3. Схема изнашивания спеченных твердых сплавов: 1 - абразивная частица; 2 - карбидное зерно; 3 - связка ; 4 - пылинка. достаточное количество мелких осколков песка и увеличивалась вероятность попадания пылинок между абразивной частицей и сплавом.

После "механического вытравливания" никелевой связки появляются микротрещины на межзеренных границах. Исходя из каркасного строения твердого сплава, удары абразивных частиц воспринимаются в основном карбидным каркасом, поскольку оно занимает львиную долю объема сплава (фит.3). Учитывая то, что модуль упругости карбидной фазы в 2 раза больше. чем у никеля. то наиболее высокие напряжения при ударе возникают именно в карбидной фазе. Эти импульсные напряжения вызывают в карбидных зернах только упругие деформации. Однако многочисленные удары приводят к разрушению межзеренных границ по усталостному механизму. Межзеренные границы между мелкими карбидными зернами являются наименее прочными элементами структуры сплава и после определенного количества циклов зарождается микротрещина, которая при последующих ударах развивается по межфазовым границам и карбидное зерно вырывается целиком или отцельными осколками. Выкрашиванию мелких карбидных зерен и XN осколков способствует предшествукцее удаление никеля. Ha оголенных карбидных зернах возникают при ударе дополнительные изгибающие моменты. Твердые сплавы обладают высокой прочностью на сжатие, но низкой - при разрыве и изгиde.

Усталостный процесс изнашивания подтверждается расчетами, проведенными по методике [4]. Согласно этой методике ориентировочное число ударов абразивных частиц п, необходимое для удаления одного карбидного зерна, определяется по формуле:

$$n = \frac{N_A}{N_M}$$

где N<sub>A</sub> - количество абразивных частиц в I кг абразива; N<sub>M</sub> - количество карбидных зерен, удаляемых I кг абразивных частиц.

При скорости частиц песка 5 м/с среднее количество ударов n = I,6·IO<sup>4</sup>, т.е. выкрашивание целого карбидного зерна происходит по усталостному процессу, поскольку n превышает IO<sup>8</sup> [2].

Крупные карбидные зерна, глубоко сидящие в сплаве, не могут быть вырваны из сплава. По-видимому. по этой же причине карбидохромовые спеченные сплавы с относительно крупной структурой могут быть более износостойкими, чем относительно мелкозернистые карбидовольфрамовые сплавы, при условии. что энергия абразивных частиц недостаточна ПЛЯ разрушения крупных карбидных зерен [5]. После удаления связки возможно растрескивание незащищенного OT СВЯЗКИ края крупного карбидного зерна за счет изгибающего момента (фиг. 3), а также развитие усталостных трещин и удаление осколков (фиг. I). На фигурах Іб-Із видно постепенное растрескивание края крупного карбидного зерна и удаление осколков.

Интересен факт, что на больших карбидных зернах после некоторого времени появляются мелкие лунки (фиг. I).Механизм возникновения этих повреждений неясен. Либо они тоже являются результатом разрушения локальных мест карбидных зерен за счет попадания пылинки между абразивом и сплавом при ударе, либо являются результатом усталостного процесса разрушения, который приводит к перераспределению дислокаций в тонком поверхностном слое карбида и вызывает возникновение зародышевых трещин.

<u>Механизм изнашивания при скорости 55 м/с</u>. При такой скорости энергия абразивных частиц столь высока, что первые же удары вызывают растрескивание крупных карбидных частиц, карбидного каркаса и пластическую деформацию связукщей фазы. Кинетика изнашивания приведена на фиг. 4. О нарушении карбидного каркаса свидетельствует появление на микрошлифе межзеренных границ. Появление межфазовых границ свидетельствует о сдвиге карбидных зерен в никеле.

На фиг. 4 видно, что выкрашивание крупных карбидных зерен происходит осколками. Среднее количество ударов n = =24 также показывает, что каждый осколок карбидного зерна выбивается одним ударом, т.е. происходит хрупкое разрушение вследствие высоких контактных напряжений. Такой же механизм наблюдался у других спеченных твердых сплавов при изнашивании в струе абразива и гидроабразива при скорости 80 м/с и подробно описан в работах [6, 7].









Фиг. 4. Кинетика изнашивания сплава КХН10 частицами цеска со скоростъю 55 м/с, х1350; а) исходная поверхность; б-г) последующие стадии изнашивания.

#### Выводы

I. Механизм изнашивания карбидохромовых спеченных сплавов зависит от скорости абразивных частиц, а также от структуры сплава.

2. При низких скоростях абразивной струи происходит микрорезание и полидеформация никелевых прослоек и последуищее усталостное растрескивание карбидного каркаса и карбидных зерен.  При больших скоростях абразивной струи превалирует хрупкое разрушение карбидного каркаса и карбидных зерен.

## Литература

I. Козырев С.П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации. М., Машиностроение, 1971. 240 с.

2. Тененбаум М.М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин. М., Машиностроение, 1966, ЗЗІ с.

3. Клейс И.Р. Центробежный ускоритель ШУК-ЗМ для определения относительной износостойкости материалов при абразивной эрозии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1970, сер. А. № 294, с. 23-33.

4. У у эмнйс Х.Х., Клейс И.Р. Исследование единичных следов удара и продукта износа при абразивной эрозии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1970, сер. А, № 294, с. 35-49.

5. В альдма Л.Э. Эффективность применения безвольфрамовых спеченных твердых сплавов в гидроабразивной среде. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 407, с.3-15.

6. Каллас П.К., Вальдма Л.Э. Характер изнашивания спеченных твердых сплавов в струях абразива и гидроабразива. - Сб. тезисов докл. научн.-техн. семинара.Направления развития инструментального производства в Х пятилетке. Таллин, 1978, с. 157.

7. В альдма Л.Э., Пырсо Ю.Ю. Характеризнашивания карбидохромовых спеченных сплавов в струе абразивных частиц. - Порошковая металлургия, 1975, № 8, с. 84--88.

J. Pirso, P. Kallas

# Influence of the Velocity of Abrasive Particles on the Wearing Mechanism of Chromium Carbide Sintered Alloys

#### Summary

The wearing mechanism of  $\operatorname{Cr}_{3}C_{2} \rightarrow \operatorname{Ni}$  hard alloys in the stream of quartz sand with the velocity 5 and 55 m/s. was studied. At low velocity plastic deformation and microcutting of binder phase occurred. Thereafter fatigue fracture of carbide phase proceeded. At higher velocity brittle fracture of carbide skeleton and carbide grains was dominant. № 494

#### TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.762

Я.П. Кюбарсепп, Л.Э. Вальдма

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СПЛАВОВ Тіс-сталь

Стойкость сталей против электрохимической коррозии хорошо известна [I, 2 и др.]. Известно, что заметная граница устойчивости безуглеродистых железохромистых сплавов наблюдается при II,8 вес. % Ср [3]. Электродный потенциал такой стали становится положительным, что делает его стойким в атмосферных условиях, в воде, в ряде кислот, солей и щелочей. Например, стали IOXI3 и 20XI3 стойкие в азотной кислоте и в щелочах, но разрушаются в растворах соляной и серной кислот.

Для карбида титана в ряде химически агрессивных сред установлена хорошая коррзионная стойкость. Это объясняется высокой прочностью связи Ті-С, которая обеспечивается сильной донорной способностью атомов титана и участием большой части его нелокализированных электронов в стабилизации конфигурации атомов углерода [4]. Карбид титана, как и карбиды других переходных металлов, стоек в восстановительных и слабоокислительных средах, но в сильно окислительных средах уступает по коррозионной стойкости титану.

Сравнивая коррозионную стойкость TiC и коррозионноустойчивых хромистых сталей, оказывается, что TiC имеет стойкость в средах, в которых нержавенщие стали малостойки, например, в растворах фосфорной, соляной [5] и серной кислот [4, 5]. С другой стороны, он нестоек в растворах азотной кислоты высоких концентраций, где нержавенщие стали относительно стойки [4]. Неизвестна коррозионная стойкость гетерогенных сплавов, состоящих из карбидных зерен и стальной коррозионностойкой связки. В большинстве литературных источников отсутствуют данные о коррозионной стойкости сплавов ТіС-сталь, а есть лишь советы по использованию того или иного материала, как износостойкого, для работы в коррозионных средах, например, для изготовления деталей гидроаппаратуры [6 и др.].

Стойкость сплавов ТіС-хромистая сталь против электрохимической коррозии нами была определена методом открытого сосуда [7]. Определялась потеря масси образцов (после удаления продуктов коррозии), отнесенная к единице поверхности в единицу времени К, в г/м<sup>2</sup> год. В соответствии с ГОСТом I3819-68 о коррозии судят по толщине разрушенного металла. Проникновение коррозии П, в мм/год:

$$\Pi = \frac{K}{d} \cdot 10^{-3},$$

где К - потеря массы, г/м<sup>2</sup> год; d - плотность материала, г/см<sup>3</sup>.

Коррозионная стойкость была определена на образцах размерами 20x15x5 мм сошлифованных до шероховатости поверхности Ra < 0,63 мкм. Каждый результат является средним для четырех образцов.

Особый интерес представляет коррозионная стойкость сплавов ТіС -сталь в воде, как в самой распространенной коррозионной среде. В таблице I показано влияние содержания хрома в стальной связке сплавов ТіС-Ге-Сг на стойкость против ржавления в водопроводной воде.

Оказывается, что у сплавов TiC -сталь также обнаруживается граница полной коррозионной устойчивости как и у хромистых сталей, однако эта граница находится при более высоком содержании Cr в стальной связке, чем это наблюдается у хромистых сталей. Как видно из табл. I,расположение этой границы зависит от содержания карбидной составляющей в сплаве, составляя соответственно 2I мас. % Cr при содержании в сплаве 40 мас.% TiC и 25 мас. %

Сг при содержании в сплаве 40 мас.» ПС и 25 мас. » Сг при 50 мас. % Тіс в сплаве. Для сплава с 35 мас. % Тіс эта граница находится приблизительно при 19 мас. % Сг в связке. Применение таких разных по содержанию хрома связок в сплавах с разным содержанием Тіс обеспечивает, как показывает простой расчет, приблизительно одинаковое содержание Сг по отношению к сплаву в целом(сталь
+ TiC ): ~I2,5 мас.% Сг. Это правило, очевидно, применимо только для сплавов, связка которых содержит небольшое количество углерода.

Такие результаты можно объяснить растворением части хрома в карбидных зернах и улетучиванием некоторой его части во время спекания в вакууме. В результате этого после спекания связка содержит хрома значительно меньше шихтованного. Состав связок спеченных нержавекщих сплавов TiC--высокохромистая сталь был исследован с применением химических и микрорентгеноспектральных методов анализа,

Таблица І

Влияние содержания хрома в связке сплавов Тіс-сталь на стойкость против коррозии в водопроводной воде при комнатной температуре. Продолжительность испытаний - 42 дня

Содер- жание	- Вид тер- мической	Ској	рость ии хро	корро ома в	озии Связі	К, Г, ке (1	/M <sup>2.</sup> Mac.?	год 1 %)	IPN (	содеј	p-
мас.%	ки	0	2	5	9	13	17	19	21	23	25
40	Зак.+отп.	723	799	323	240	176	100	81	0	-	-
	Отжиг	928	825	735	510	360	305	210	168	-	-
50	Зак.+отп.	986	1089	618	295	293	228	-	I59	88	0
	Отжиг	I096	II32	IIII	IOIO	767	557	-	303	200	200

При применении химического анализа карбиды и металлические составляющие были разделены электролитическим растворением стальной связки по методу [8]. Электролит и карбидный осадок подвергались химическому анализу на содержание элементов. По данным такого анализа, стальная связка нержавеющих сплавов 40 мас.% ТіС -сталь X2I и 50 мас.% ТіС -сталь X25 содержит около I4 мас.% Сг (после закалки). Микрорентгеноспектральный анализ на установке МS-46 "Самеса" показал несколько меньшее содержание хрома в связке: ~ II мас.%.

При коррозии в воде продукты коррозии по результатам рентгеноструктурных исследований на дифрактометре УРС--50 ИМ представляют собой смесь окиси-гидроокиси железа (Ш) FeHO<sub>2</sub> и <u>x</u> -гидрата окиси железа (Ш) <u>x</u> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Таблица 2

Коррозионные свойства в различных средах нержавемних сплавов ТіС-сталь и стали ЗОХІЗ. Продолжительность опнта - 20 дней

COCTAB CI	IJJABA	IO % HV	103	10% HN	03	20% H	N 03	60% H	403	20% NG	НОР	3% H <sub>2</sub> S	04
Содер- жание	Легиро- вание	Temnepar 20 <sup>o</sup> C	ypa	Temneps	Typa	Temie	parypa	a Temnepa	arypa	Temneps	Typa	Temuepa	Typa
Mac.%	Mac.% #	MM/TOR 0	I ITTE	им/тод с	rreg	MM/TOH	(ca.n.n	MM/FOR	балл	MM/FOR	ด้ลมม	MM/rog	(a.n.n
35 IS	3 % Cr	0,26	9	I,4I	0	0,303	9	0,25	9	0,117	9	42,5	IO
40 21	1 % Cr	0*30	9	I,82	8	0,274	9	0,42	9	0,126	9	4I,3	OI
50 ZE	1 % Cr	0,45	9	16*1	œ	0,500	9	0,66	2	0,100	ß	39,3	IO
Сталь 201	II3	0,003	2	0,26	9	0,003	~	0	н	0,051	ß	I2,9	IO
* CBASKa	легирована	тинкопод	ельно	ajie meht	. IMB.	or smh vir v		DIEKAEMOC	Tb.				

Изучению коррозионной стойкости в растворах азотной и серной кислот и едкого натра подвергались сплавы TiC – сталь, имекщие полную коррозионную стойкость в воде.В таблице 2 приведены характеристики коррозионных сред, условия испытания и оценка коррозионной стойкости в мм/год и в десятибалльной шкале (ГОСТ IЗ819-68) нержавекщих сплавов TiC -сталь. Для сравнения приведены аналогичные показатели для закаленной стали ЗОХІЗ.

В растворах азотной кислоты сталь ЗОХІЗ более стойка, чем сплавы ТіС-сталь. При этом, вместе с повышением количества карбидной составляющей в сплавах ТіС-сталь их коррозионная устойчивость несколько понижается. Это объясняется малой стойкостью ТіС в растворах азотной кислоты [5]. По этой причине при коррозии сплавов ТіС -сталь в растворах HNO<sub>3</sub> ТіС является анодом, а стальная связка катодом. Так как ТіС не пассивируется [5], то катодная составляющая (сталь) усиливает скорость растворения карбидов и коррозию сплава в целом.

В растворах  $H_2SO_4$  карбид титана играет, в отличие от коррозии в растворах  $HNO_3$ , роль катодной составляющей. Растворяется металлическая связка. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями, снятых с поверхности образцов продуктов коррозии: они представляют собой карбид титана. Повышенную скорость коррозии сплавов TiC -сталь по сравнению со сталью ЗОХІЗ можно объяснить тем, что в растворах  $H_2SO_4$  как неокислительной кислоты, катодные примеси, в данном случае TiC, приводят к росту скорости коррозии [7].

В 20 %-ном растворе едкого натра при комнатной температуре сплавы TiC -сталь и сталь ЗОХІЗ не корродируют. При 80 °С наблюдается умеренная скорость коррозии обоих материалов. Роль катодной составляющей в растворе NGOH играет TiC, поскольку, как было установлено рентгеноструктурными исследованими, его содержание в поверхностных слоях образцов после коррозии увеличивается.

С целью изучения кинетики коррозии была определена потеря масси в г/м<sup>2</sup> и прочность при изгибе в кгс/мм<sup>2</sup> образцов размерами 5х5х40 мм после коррозии в течение I, 2,

37

4, 7, II и 20 дней в растворах HNO<sub>3</sub> и NoOH (см. табл. 3).

Таблица З

Кинетика коррозии сплавов 40 мас.% ТіС-сталь X2I а) уменьшение массы  $\Delta m/S, r/m^2$ 

Среда	Темпе-	Пр	одолжи	тельн	ость 1	koppos	зии, д	цней
	ратура	0	I	2	4	7	II	20
20 % HNO <sub>3</sub> 20 % Naoh	20 <sup>0</sup> C 80 <sup>0</sup> C		I0,7 3,6	16,2 3,5	2I,8 3,I	29,7	40,5 4,I	77,I 42,3
б) проч	ность при	NSLN	de σ <sub>и</sub>	, KTC/I	MM <sup>2</sup>			

20	%	HNO <sub>3</sub>	20	C	I62	161	I64	I63	I57	I59	151
20	%	NaOH	80	oC	162	160	I62	159	157	I5I	I42

В растворе HNO<sub>3</sub> скорость коррозии стабилизируется в течение первых двух дней и далее рост пленки продуктов коррозии идет пропорционально времени. При коррозии в 20 %-ном растворе NGOH наблюдается продолжительный инкубационный период, после чего скорость коррозии повышается. В обоих коррозионных средах (растворы NGOH и HNO<sub>3</sub>) коррозия равномерная. Благодаря этому, прочность образцов практически не понижается, несмотря на рост поврежденного коррозией слоя сплава (см. табл. 36).

## Выводы

I. Полная стойкость сплавов ТС-хромистая сталь против ржавления в воде достигается при содержании в сплаве ~ 12,5 мас.% Сг (при низких содержаниях углерода в связке).

2. Гетерогенная структура сплавов ТіС -высокохромистая сталь, в которой одна составляющая имеет пониженную стойкость в данной коррозионной среде (например, растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>), приводит к увеличению скорости коррозии по сравнению со сталью ЗОХІЗ. 3. Если составляющие гетерогенного сплава ТіС-сталь относительно стойки в данной среде (растворы NaOH), то коррозионная стойкость сплавов мало отличается от стойкости стали ЗОХІЗ.

4. Поврежденный коррозией в растворах HNO<sub>3</sub> и NOOH поверхностный слой сплавов TiC -хромистая сталь является равномерным.

Литература

I. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов. М., Химия, 1967. 344 с.

2. Дятлов В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Справочник. М., Машиностроение, 1964, 352 с.

3. Томатов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд. АН СССР, 1959. 592 с.

4. К н я ж е в а В.М. и др. Коррозионно-электрохимические свойства и перспективы применения некоторых карбидов в качестве коррозионностойких материалов. - В кн.: Карбиды и сплавы на их основе. Киев, Наукова думка, 1976, с. 209-221.

5. К о п н л о в а В.П. Химическая устойчивость карбидов переходных элементов IУ, У и УІ групп. - ЖІХ, 1961, т. 34, № 9, с. 1936-1939.

6. M a l, M.K., T a r k a n, S.E. Steel bonded carbides as engineering materials. - Progress in Powder Metallurgy. Proceedings of Nat.Powder Met.Conf., New York, 1972, v. 28, p. 209-224.

7. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд. АН УССР, 1945. 402 с.

8. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Даляева Л.И., Кузнецова Н.Ф. Физико-химическое исследование взаимодействия компонентов в сплавах карбид титана-сталь. - Изв. вузов. Цвет. мет., 1976, № 2, с. 136-140.

J. Kubarsepp, L. Valdma

# Production and Properties of Corrosion Resistant Steel-bonded Titanium Carbide Hard-facing Alloys

### Summary

The corrosion resistance of chromium steel-bonded titanium carbide alloys in water, nitric acid, sulphuric acid and sodium hydrate solutions is investigated. A complete corrosion resistance of chromium steel-bonded titanium carbide alloys in water will be attained if the alloy contains ~12,5 mas. % Cr. Because of its heterogenous structure high chromium stainless hard-face alloys have a decreased corrosion resistance compared to that of stainless chromium steels. ₩ 494

### TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

### ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.762

Л.Э. Вальдма, Я.П. Кюбарсепп, Т.Б. Пост

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ ТІС-СТАЛЬ В ІИДРОАБРАЗИВНОЙ СТРУЕ

Несмотря на большую хрупкость, максимальная твердость TiC среди карбидов переходных металлов обеспечивает ему износостойкость при абразивном изнашивании на одном уровне с WC [I, 2]. Что же касается сплавов TiC -сталь, то в литературе часто отмечается, что они износостойки ввиду высокой твердости, однако работ, посвященных изучению их износостойкости, относительно мало [3, 4]. Разные авторы изучают износостойкость отличающихся по составу и способу изготовления сплавов в различных условиях, но к сожалению, отсутствуют данные об абразивной износостойкости материалов TiC -сталь многих составов в одних и тех же условиях.

В данной работе, которая является продолжением работы [6], приводятся результаты исследования гидроабразивной износостойкости различных по составу сплавов TiC -сталь при кратковременном воздействии абразива. На образец воздействует в течение I-I,5 минут со скоростью 80 м/с гидроабразивная струя. Интенсивность изнашивания (К) в этих опытах была определена по методике, изложенной в [5], как износ материала в гидроабразивной струе в мм<sup>3</sup> на I кг абразива (кварцевый песок зернистостью 0, I-0,3 мм). Концентрация абразива в воде - I %. Относительная износостойкость  $\varepsilon = K_{ателон}/ K$  (по отношению к эталону из стали 45).

Была исследована износостойкость более чем 70 сплавов TiC-Fe-Cr, TiC-Fe-Ni, TiC-Fe-Mo, TiC-Fe-Si. Чтобы получить представление о месте сплавов TiC-сталь среди других материалов, была изучена также износостойкость других твердых сплавов, а также сталей. В таблице I приведены некоторые результать по износостойкости сплавов TiC-сталь, а в таблице 2 данные по износостойкости некоторых твердых сплавов и сталей. Данные об износостойкости сплавов TiC--Ni-Co-Cr взяты из работы [7], а для сплавов Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni - из [8].

Результаты всех проведенных нами опытов обобщены на фиг. I. Несмотря на большой разброс экспериментальных точек, что связано с нанесением на один график данных о





сплавах с разным содержанием ТіС, разной структурой связки и способностью подвергаться термической обработке, можно сделать вывод, что при соотношениях H<sub>M</sub>/H<sub>A</sub> > I интенсивность изнашивания практически не зависит от твердости сплава. Когда твердость материала становится ниже тверлости абразива ( H, ≈ I200 кгс/мм<sup>2</sup>). интенсивность изнашивания быстро растет. Сплавы ТіС-сталь, имеющие твердость ниже твердости абразива, практически не имеют преимущества перед сталями (особенно при больших углах атаки) или лаже уступают им. Представленная на фиг. I закономерность в обцем не отличается от известных закономерностей, полученных другими исследователями при изучении износостойкости стандартных твердых сплавов, например, сплавов WC-Co [9].

Представляет интерес сравнение износостойкости сплавов ТіС -сталь с износостойкостью других твердых сплавов. Оказывается, что экспериментальные точки для СПЛАВОВ Тіс-Ni-Co-Cr (см. табл. 2) располагаются близко к кривым, полученным для сплавов ТіС-сталь на фиг. І. Очевидно, зависимость интенсивности изнашивания твердости описывается для всех карбидотитановых твердых сплавов приблизительно одной кривой. Если нанести на фиг. I экспериментальные точки для других твердых сплавов, то оказывается, что для карбидохромовых они располагаются значительно выше и для карбидовольфрамовых ниже приведенных на фиг. I средних кривых интенсивности изнашивания. Таким образом, износостойкость в гидроабразивной струе карбидотитановых твердых сплавов является промежуточной между карбидохромовыми и карбидовольфрамовыми тверднии сплавами (при одном уровне твердости).

По результатам в таблицах I и 2 можно сделать вывод, что термически упрочненные сплавы ТіС-сталь имеют по износостойкости преимущество перед карбидотитановыми сплавами, не упрочненными закалкой (при одном уровне твердости). Это преимущество наиболее заметно при больших углах атаки (60 и 90<sup>0</sup>). Например, при приблизительно одном и том же уровне твердости сплавы 50 мас.% ТіС-сталь Х9, 60 мас.% ТіС-сталь Н5 и 60 мас.% ТіС-сталь С2 имеют при угле атаки 90<sup>0</sup> износостойкость в I,4-I,6 раз выше, чем у сплава КТНКХ-30, содержащего 70 мас.% ТіС

ица I	Tonkocre E 	6	.I,I2	I,I2	I,44	I,22	2,66	3,06	3,29	0,95	I,23	I,0I	I,07
Табл тельная гидро-	ная износос лах_атани 60 <sup>0</sup>	00	I,52	I,62	2,04	I,69	3,32	3,8I	3,88	I,IO	I,7I	I,42	I.,37
<и относи закалки) в	Относитель - при ут 30°	4	3,59	3,68	4,91	5,I8	6,2I	7,5I	6,48	2,76	4,07	3,II	3,I2
нашивания <sup>1</sup> вль (после	нашивания К, ах_атаки 90 <sup>0</sup>	6	9,63	9,66	7,5I	8,86	4,06	3,53	3,29	II,34	8,76	I0,66	60°0I
ивность из ов ТіС-сті уе	ивность из кг_при угла 600	D	8,39	7,86	6,25	8,07	3,84	3,34	3,29	I2,44	7,98	19*6	9,92
интенол их сплав вной стру	NHTEHCI B MM <sup>3</sup> /1	4	3,92	3,83	2,87	2,72	2,27	I,88	2,17	5,IO	3,46	4,54	4,52
Виккерсу НV, тъ є тверди абразил	TBEPAOCT5 HV, KTC/MM <sup>2</sup>	S	I040	1070	II20	OIOI	I280	I340	I480	064	920	810	044
рдость по ] юсостойкос	сплава гирование язки, с.%	2	ນ	6	I3	21	6	I3	6	5	5	. 6	I3
Тъс	Состав содер- ле тіС, ма мас.%	I	40			CL	50		60	40		101 20 -42 , 1	

6	I,30 I,06	2,57 I,44	3,57 2,20	0,72 I,07	0,78	2,I9	3,05	3,25	0,63	0,63	0,63
8	2,I6 I,43	3,02 I,84	3,89 2,47	0,86 I,35	0,98	2,64	3,54	4,I9	0,78	0,76	0,73
4	3,85 3,02	5,87 3,87	7,77	2,26 3,28	2,48	5,62	5,86	7,70	I,80	2,06	I,56
6	8,33 IO,I8	4,I7 7,49	3,02 4,9I	I4,94 I0,08	I3,78	4,93	3,54	3,34	17,06	10°41	I7,05
5	5,90 8,92	4,20 6,9I	3,5I 5,I2	I5,85 I0,09	I3,90	4,83	3,60	3,04	I7,38	I8,04	I8,79
4	3,66 4,66	2,40 3,65	I,8I 2,95	6,22 4,30	5,68	2,50	2,23	I,83	7,85	6,83	9,02
3	060 060	1300 1120	I480 I290	670 720	660	I240	I380	I490	690	750	580
2	5 I3	5 I3	5 I3	НХ	e	\$	2	2	~	Q	6
273 284	Ni	air i	1.820 -	id tiqui	Si.	ile pr		10,00		MO	· 2.
I	50	60	70	40	20	50	60	70	40	1	103

Твердость по Виккерсу HV, интенсивность изнашивания К и относительная износостойкость є некоторых твердых сплавов и сталей в гидроабразивной струе

Материал	Твер- дость НV, кгс/мм	Интен шиван при у 30 <sup>0</sup>	сивност: ия К, в глах ата 60 <sup>0</sup>	ь изна- мм <sup>3</sup> /кг эки 90 <sup>0</sup>	Относ носос при у 30°	ительн тойкос глах а 60 <sup>0</sup>	ая из- ть є таки 90 <sup>0</sup>
	000	TO DA	74 70	TO 00	T	-	
Сталь 45	200	12,74	14,10	10,80	1	1	1
(нормализ.)			2 22 1		2121	修装了	
Сталь ХВГ	220	II,75	II,58	6,75	I,20	I,I0	I,60
(отж.)	San Alla		0 00 00	m he g	I los ils	00 01	
Сталь ХВГ	790	5,42	6,37	6,00	2,60	2,00	I,80
(3ak.)	19.31		189		IP T	180	
Сталь			12 18 3	1218.	71.21	St. St. X	12
I2XI8H9T	180	12,48	II,65	10,27	I,I3	I,I7	I,05
Сталь ЗОХІЗ	530	6,89	9,88	8,83	2,05	I,38	I,22
(3ak.)	12 21 1	0 0 1	- 9.2		pa ref	0.00	
BK-I5	I220	I.06	2,25	2,17	14.0	6,60	4.90
KXH-IO*	1250	4.08	10.9	12.00	3.6	I.20	0.9
KXH-30	880	5.73	I3.3	I4.60	2.5	I.00	0.7
KTHKX-30**	T340	2.11	5.77	5.78	6.9	2.20	I.9
КТНКХ-40	TT40	2.27	5.43	6.44	6.4	2.30	1.7
						,	

ж Твердый сплав Сг<sub>3</sub>С<sub>2</sub>-Ni жж Твердый сплав TiC-Ni-Co-Cr

(табл. 2). Объясняется это тем, что у термически упрочняемых сплавов ТіС - сталь определенный уровень твердости достигается при меньшем содержании карбидной составляющей в сплаве, чем в случае термически не упрочняемого сплава. Например, у закаленного сплава ТіС - сталь XIЗ твердость HV = I340 кгс/мм<sup>2</sup> достигается при 50 мас.% ТіС в сплаве, а для сплавов ТіС -сталь НІЗ и КТНКХ-30 при 70 мас.% ТіС. Так как вязкость и прочность сплава с 50 мас.% ТіС значительно выше, чем у сплава с 70 мас.% ТіС, то и выше способность первого сопротивляться ударному действию абразивной струи. Приведенные здесь результаты были подтверждены исследованиями, в которых было изучено влияние Ni, Mo, Si и

Си на различные свойства, в том числе на износостойкость сплавов 50 мас.% ТіС-сталь XI2. Оказалось, что кремний, приводящий к увеличению прочности при изгибе и ударной вязкости сплавов (при постоянной твердости), приводит и к улучшению износостойкости при угле атаки 90<sup>0</sup>.

### Выводы

I. Карбидотитановые твердые сплавы, как и другие стандартные твердые сплавы, имеют заметное преимущество перед сталями при условии, когда их твердость выше твердости абразива.

2. Износостойкость в гидроабразивной струе карбидотитановых твердых сплавов, в том числе сплавов ТіС-сталь, выше износостойкости карбидохромовых, но несколько ниже износостойкости карбидовольфрамовых твердых сплавов (при одном уровне твердости).

3. Термически упрочненные сплавы TiC -сталь имеют по износостойкости преимущество перед термически не обрабатываемыми карбидотитановыми сплавами при одном уровне твердости, что наиболее заметно при больших углах атаки.

### Литература

I. Самсонов Г.В. и др. Микротвердость, микрохрупкость и хрупкая микропрочность карбидов переходных металлов. - В кн.: Карбиды и сплавы на их основе. Киев, Наукова думка, 1976, с. 98-104.

2. Артамонов А.Я., Бовкун Г.А. Некоторые закономерности процесса абразивного изнашивания карбидов переходных металлов. - В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев. Наукова думка, 1970. с. 217-220.

3. Роговой Ю.И. Кразработке износостойких материалов карбид титана – сталь. – Порошковая металлургия, 1968, № 5, с. 23-27.

4. Кипарисов С.С. и др. Зависимость износостойкости материалов ТіС-сталь от состава и условий испытания. - Износ материалов при ударном воздействии твердых частиц. Тезисы докл. всесоюзного научн.-технич. совещ. М., 1976. с. 77.

5. В альдма Л.Э. и др. О методике исследования материалов гидроабразивной струей. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 381, с. 33-38.

6. К ю барсепп Я.П., Вальдма Л.Э. Некоторые данные о гидроабразивном износе спеченных материалов типа карбид титана - сталь. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978. № 455. с. 57-66.

7. Вальдма Л.Э., Кудрявцев В.А., Каллас П.К. Влияние технологических факторов на механические свойства спеченных сплавов Tic-Ni-Co-Cr. Порошковая металлургия, 1977, № 1, с. II-I6.

8. Пирсо Ю.Ю., Вальдма Л.Э. Влияние технологических факторов и состава на свойства карбидохромовых спеченных твердых сплавов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 417, с. 19-27.

9. Клейс И.Р. Исследование износа металлокерамических твердых сплавов разной твердости. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1965, № 219, с. II-I6.

L. Valdma, J. Kubarsepp, T. Post

# Hydroabrasive Wear Resistance of Steel-bonded Titanium Carbide Hard-facing Alloys

#### Summary

The wear rate of sintered steel-bonded titanium carbide hard-facing alloys (TiC-Fe-Cr, TiC-Fe-Ni, TiC-Fe-Mo, TiC-Fe-Si) in a stream of water +1 % quartz sand (stream velocity 80 m/s) was determined. Titanium carbide hard-facing alloys have a medium abrasive wear resistance being between that of tungsten and chromium carbide hard-facing alloys. Quenched steel-bonded titanium carbide alloys have an advantage over non-quenched titanium carbide hard-facing alloys.

#### № 494

TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.762

Р.Х. Пяарсоо, П.А. Кулу

## ГОРЯЧЕЕ УПЛОТНЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЕЧЕННЫХ СТАЛЕЙ

Путем горячего уплотнения можно упрочнять спеченные стали и получить довольно высокие механические свойства [1].

Однако их износостойкость в абразивной струе уступает компактным материалам.

Интересукщей нас областью применения спеченных материалов являются аэро- и гидроабразивные среды. В связи с этим, целью данной работы являлись разработка и изучение свойств спеченных кованых материалов, работающих в условиях абразивной эрозии.

Били изучены следующие вопросы:

I. Влияние содержания легирующих элементов в стали на его уплотняемость при ковке.

 Влияние углерода в атмосфере спекания на свойства материалов.

3. Влияние легирующих элементов, технологических параметров ковки и термической обработки на эрозионную стойкость спеченных кованых сталей.

Исходными материалами являлись железный порошок марки ПЖ4МЗ и углерод в виде графита (от 0 до 2 %), легирующими элементами — хромовый порошок ПХ (от 5 до I2 %),медный порошок марки ПМ (2 %) и никелевый порошок марки ПН (2 %). Исходная пористость 25-30 %. Степень деформации 0,3.

Уплотняемость определялась на цилиндрических образцах размерами 20х20 мм, а износостойкость - на призматических образцах размерами 25х15х4,5 мм.

Образцы уплотнялись в металлических формах с плоскими пуансонами на эксцентриковом прессе КБ 245 (63 т). Изнашивание материалов проводилось на центробежном ускорителе ЦУК-ЗМ [3] кварцевым песком фракции 0,3-0,6 мм со скоростью 80 м/с, при углах атаки 30 и 90°. Эталонный материал - сталь 45 ( HV 200).

Технологические режимы разных операций при горячем уплотнении приведены в таблице I.

#### Таблица І

Режимы операций технологического процесса ковки

Операция	Обозна- чение	Параметры
Предварительное спе-	B PARA	Protocol and an and an
кание	ПС	900 °C/I ч, H <sub>2</sub>
Нагрев под ковку <sup>I</sup>	H	1150 °C/15 мин., H <sub>2</sub>
Ковка в форме	K	Степень деформации 0,3- -0,4 охлаждение на воз- духе
Спекание	C	II50 <sup>о</sup> С/I ч, H <sub>2</sub> +0,5 % пропан-бутана
Закалка	3	II50 <sup>о</sup> С в масло, в воду

I Температура предварительного спекания выбрана по ранее проводимым работам [2].

Как видно из фит. I и табл. 2, введение легирующих элементов снижает окончательную плотность и тем больше,чем больше легирующих элементов. С этим, в основном, связано и понижение значений твердости с увеличением содержания хрома в спеченной стали (фиг. 2). Что касзется закалочных сред, то закалка в масле дает более высокие значения твердости, чем закалка в воде (фиг. 2 и 3). Спеченные стали с содержанием углерода 0,5 %, легированные медью 2 % и никелем 2 % имеют хорошую уплотняемость (окончательная плотность 7,68 кгс/см<sup>3</sup>).

Абразивному износу подвергались образци, изготовленные из оптимальных составов по оптимальным режимам.

В таблице 2 приведены сводные данные спеченных кованых легированных сталей, изготовленных по разным технологическим режимам.



содержание хрома %

Фиг. 1. Влияние содержания хрома и углерода на плотность кованого материала:

линия 1 – 0 % графита; линия 2 – 1 % графита; линия 3 – 2 % графита.



Фиг. 2. Влияние содержания хрома и углерода на твердость кованого материала:

> линии 1 и 3 - 2% графита; линии 2 и 4 - 1% графита.





र म न व	состойкость углах атаки   90 <sup>0</sup>	I,53 0.43	I,67 0,36	I,22 0,40	I,4I 0,47	I,53 0,6I	I,53 0,70
	Износ при 300	I,40 I,30	I,90 I,I0	2,27 I,50	2,19 1,25	2,I9 0,85	I,2I I,20
	дость НV	205 366	171 368	172 341	206 353	I57 34I	I63 384
ST CLASS	Thep	45	47	40	43	40 .	40
A A A A	Относитель ная плот- ность, %	66 66	98,5 98,5	97 79	99 79	97 97	100 100
000	Perkum <sup>T</sup>	ПО-Н-К-С ПО-Н-К-С-З	IIC-H-K-C IIC-H-K-C-3	пс-н-к-с пс-н-к-с-з	IIC-H-K-C IIC-H-K-C-3	IIC-H-K-C IIC-H-K-C-3	ПС-Н-К-С ПС-Н-К-С-З
1 80	Состав материала	Fe +1%C +5% Cr	Fe + 2%C + 5% Cr	Fe + 1%C + 10% Cr	Fe + 2%C + 10% Cr	Fe + 2%c + 12% Cr	Fe+0,5%C+2%Cu+2%Ni

0

E

I - обозначения (см. табл. I).

Как видно из таблицы 2, износостсйкость закаленных материалов при угле атаки 30° превышает износостойкость стали 45 до I,5 раза, а при угле атаки 90°, износостойкость меньше, чем у стали 45.

Последующий отжиг повышает износостойкость материалов, при угле атаки 30° до I,8 раза и при угле атаки 90° - до 4,6 раза. Отжиг резко снижает твердость, что объясняется образованием в структуре зернистого перлита при температурах 800-850 °C.

Повышение износостойкости в абразивной струе после отжига достигается повышением пластичности матрицы в структуре. Рентгеновский анализ материалов показал, что при содержании хрома в спеченной стали образуется карбид хрома.

Приведенные данные показывают, что с точки зрения уплотняемости и износостойкости в абразивной струе, оптимальным содержанием хрома можно считать IO-I2 %.

По результатам работы можно сделать вывод о перспективности использования легированных кованых спеченных материалов в условиях абразивного и гидроабразивного изнашивания.

# Литература

I. Дорофеев Ю.Г. Динамическое горячее прессование пористых порошковых заготовок. М., Металлургия, 1977. 216 с.

2. Направления развития инструментального производства в X пятилетке. Таллин, 1978, с. 167.

3. Клейс И.Р. Центробежный ускоритель ЦУК-ЗМ для определения относительной износостойкости материалов при абразивной эрозии. - Тр. Таллинск.-политехн. ин-та, 1970, сер. А, № 294, с. 23-33.

54

# Hot Densification of Sintered Alloyed Steels

#### Summary

The effect of alloyed elements (chromium, nickel and copper) and technological parameters of hot forging of sintered steels (with carbon content from 0 to 2 %) on the densification and abrasive erosion resistance were studied.

The optimum method of alloying and the content of chromium in alloyed sintered forged steels are determined. Erosion resistance of these materials is 1.5 - 2 times higher than that of cast steel 45.



№ 494

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.315.592:546

П.Л. Кукк, Т.Р. Варема, А.Я. Эрм

ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ КАДМИЯ В СУЛЬФИДЕ И СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ

Исследования релаксации высокотемпературной проводимости (ВТП) в области собственнодефектной проводимости (T > 600 °C) монокристаллов CdS [I, 2] и CdSe [3, 4] показали, что релаксация ВТП происходит приблизительно по экспоненциальному закону с постоянной времени  $\tau$ . Такая временная зависимость характерна для реакции первого порядка [5]. Поскольку диффузия может быть рассмотрена как реакция первого порядка [5], то можно заключить, что скорость реакции, ответственной за релаксацию ВТП, лимитируется диффузией [I-4]. В области собственнодефектной проводимости отмеченных полупроводников проводимость  $\sigma$  зависит от давления паров кадмия  $P_{cd}$  по степенному закону с показателем степени  $\chi = I/3$  [6,7]. Это соответствует образованию избытка кадмия в кристаллах CdS и CdSe по реакции [6,7]:

$$Cd(g) = V_{s,se}^{"} + 2e' + Cd_{cd}^{x} + H$$
 (I)

при приближенном условии электронейтральности [6, 7]:

$$n = 2[V_{SSe}]. \tag{2}$$

Тогда из закона действующих масс следует:

$$n = (2Kp_{cd})^{\frac{1}{3}} = (2K_{o}p_{cd})^{\frac{1}{3}}\bar{e}^{\frac{H}{3KT}}, \qquad (3)$$

где К - константа равновесия реакции (I);

Н - энтальния реакции (I);

К. - энтропийный множитель.

Так как подвижность электронов проводимости практически не зависит от  $p_{cd}$  [4], то проводимость  $\sigma$  пропорциональна  $n: \sigma \sim n \sim p_{cd}^{\frac{1}{3}}$ .

Вследствие относительно малой величины найденной энергии активации диффузии ( E < I эВ [I-4, 7]) диффундирующими частицами в большинстве работ принимались межузельные ионы кадмия[I-4, 7], только Вудбури [8] считает, что диффузия осуществляется вакансионным механизмом.

В настоящей работе показано, что в действительности диффузия кадмия в платевидный образец CdS или CdSe приводит не к экспоненциальной зависимости  $\sigma(t)$  при изменении  $\rho_{cd}$  или T, а к сумме убывающих экспонент.

Образцы размерами 0,8x5x15 мм<sup>3</sup> вырезались из нелегированных монокристаллов CdS и CdSe, выращенных методом сублимации и методом Бриджмена, соответственно. Образцы шлифовались, травились в HNO3 и обрабатывались в кипящем насыщенном растворе КОН и промывались тридистиллированной водой. Затем образыя подвергались очистке методом экстракции. Для поддержания и изменения давления паров компонента (кадмия) образцы помещались в установку Ван-Доорна [9]. Установка Ван-Доорна. использующая метод возвращающегося потока, была значительно усовершенствована введением волнистого температурного профиля в зоне конденсации паров кадмия. Это устранило основной недостаток данной установки - образование и попадание капель компонента в горячую 30ну, что вследствие повторного их испарения приводило K резким изменениям давления паров кадмия в зоне образца. В результате этого удалось практически бесконечно долго поддерживать постоянство давления паров компонента или же изменять его скачкообразно с резким фронтом (доли секунды). что позволило измерять относительно быструю (порядка нескольких секунд) релаксацию ВТП в нелегированных кристаллах CdS и CdSe. Проводимость образца измерялась четырехзонцовым методом.

Удельная проводимость образца в случае условия электронейтральности (2) пропорциональна содержащемуся в кристалле избытку кадмия. Количество избиточного кадмия изменяется по мере диффузии кадмия из газовой фазы в кристалл CdS или CdSe. Это соответствует диффузии из постоянного источника в твердое тело конечных размеров. В [10] показано, что в этом случае зависимость относительного количест-

58

ва диффузанта от времени описывается бесконечной суммой убывающих экспонент:

$$\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{1}{(2\kappa+1)^2} e^{-(2\kappa+1)^2 \frac{t}{\tau}},$$
(4)

где Q(t) - общее количество диффузанта (в данном случае избытка кадмия) в образце в момент времени t;

 $Q_{\infty}$  - равновесное значение Q(t) при  $t \rightarrow \infty$ ;

$$\tau = d^2/\pi^2 D;$$

d - толщина тонкого платевидного образца;

D - коэффициент диффузии.

Обратный процесс — диффузия из тела в окружающую атмосферу — описывается той же суммой, но без вычитывания из I [IO]:

$$\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{4}{(2\kappa+1)^2} e^{-(2\kappa+1)^2 \frac{t}{\tau}}.$$
 (5)

Учитывая вышеотмеченную пропорциональность между  $\sigma$ и Q, получаем для нормированной удельной проводимости  $y(t) = (\sigma - \sigma_0)/(\sigma_\infty - \sigma_0)$  в случае увеличения  $p_{cd}$  и  $y(t) = (\sigma - \sigma_\infty)/(\sigma_0 - \sigma_\infty)$  в случае уменьшения  $p_{cd}$  выражения (4) и (5), соответственно ( $\sigma(t)$  - проводимость в момент t,  $\sigma_0$  - проводимость при t = 0,  $\sigma_\infty$  - проводимость при  $t = \infty$ ).

Таблица І

Данные температурной зависимости постоянной времени релаксации высокотемпературной проводимости  $\tau$  и соответствующих коэффициентов химической диффузии кадмия  $\tilde{D}$  в CdS и CdSe ( $\tilde{D} = d^2/\pi^2 \tau$ , где d = 0,08 см)

CdSe	Τ <sup>ο</sup> C <sup>`</sup> τ, c	644 290	687 216	725 144	75I 109	800 77	833 60
Emfi	$\tilde{D} \times 10^5 \frac{\text{CM}^2}{\text{C}}$	2,2	2,9	4,4	5,8	8,2	II,0
Lean	T <sup>o</sup> C	653	706	748	791	83I	
CdS	τ, ο	478	302	<b>I8</b> 2	II8	84	
(8)	$\tilde{D} \times 10^5 \frac{\text{CM}^2}{\text{C}}$	I,3	2,I	3,5	5,4	7,5	

Таблица 2 Параметры химической диффузии кадмия (Ď, Ě) и самодиффузии кадмия (Ď, E\*) в CdS и CdSe

Мате- риал	б <sub>о</sub> , <u>ом</u> 2	Ĕ, ∋B	Ко, см <sup>-9</sup> атм	Н, эВ	D <sub>0</sub> <sup>*</sup> , <u>Cm<sup>2</sup></u>	Е*, әВ
CdS	I,0	0,9	2,4.10 <sup>61</sup>	I,98	53,2	I,56
CdSe	0,2	0,7	2,7.10 <sup>62</sup>	I,86	22,0	I,36



Фиг. 1. Сравнение экспериментальных кривых релаксации CdSe (черные кружки) с рассчитанными на ЭВМ (сплошная кривая). Прерывистая кривая – чисто экспоненциальная кривая ~ e<sup>-1/-7</sup>.

При соответствующем подборе значений  $\tau$  рассчитанные на ЭВМ кривне релаксации хорошо совпали с экспериментальными, см. фиг. I. Это является доказательством того, что скорость релаксации ВТП в CdS и CdSe действительно определяется диффузией – химической диффузией кадмия. По экспериментальным значениям  $\tau$  определялись значения коэффициента химической диффузии кадмия  $\tilde{D}$  в CdS и CdSe для различных температур, см. табл. I. По наклону зависимости lgt от обратной температуры, см. фиг. 2, определялась энергия активации химической диффузии кадмия  $\tilde{E}$ , а из формулы

$$\widetilde{D} = \widetilde{D}_{0} e^{-\frac{E}{\kappa T}}$$
(6)

вычислялось значение предэкспоненциального множителя D<sub>0</sub>, см. табл. 2.



Фиг. 2. Зависимость постоянной времени релаксации высокотемпературной проводимости т от обратной температуры CdS и CdSe.

В состоянии термодинамического равновесия в соединениях  $A^2B^6$  многие авторы считают доминирующим разупорядочение по Шоттки [6, 7, II], что в нашем случае выражается в реакции (I) совместно с условием электронейтральности (2). В последнее время эта точка зрения получила экспериментальное подтверждение – измерениями ЭПР установлено, что в CdS превалируют вакансии серы над межузельными ионами кадмия [I2]. В то же время кинетические характеристики диффузии, см. табл. 2, в особенности относительно низкий активационный барьер, указывают на диффузию по межузлиям. Исходя из вышесказанного, может быть предложена кинетическая схема реакции (I), состоящая из четырех последовательных ступеней:

$$Cd(q) \Longrightarrow Cd; + 2e'$$

1 ~ 1

$$\operatorname{Cd}_{i_{z}}^{"} = \operatorname{Cd}_{i_{z+1}}^{"} = \operatorname{Cd}_{i_{z+2}}^{"} \dots$$
(8)

$$Cd_i^{"} + V_{cd}^{"} = Cd_{cd}^{\times}$$
(9)

$$0 \implies V_{cd}'' + V_{s,se}^{(IO)}$$

$$Cd_{i} = V_{s,se} + Cd_{cd} .$$
 (II)

Реакция (7) - атомы кадмия из паровой фазы налетают на поверхность кристалла и внедряются в межузлия вблизи поверхности с одновременной двукратной ионизацией. Зона реакции (7) - тонкий приповерхностный слой кристалла. Реакция (8) - диффузия межузельного иона кадмия (перемещение Cd; из межузлия с номером Z в соседнее межузлие с номером Z+1 и так далее) из зоны образования Cdi по реакции (7) внутрь кристалла. Мигрируя от поверхности Cd; постепенно превращается в V: путем: а) захвата хаотически распределенными вакансиями V" (9), влекущего за собой смещение равновесия реакции образования пары по Шоттки (IO) в сторону увеличения [V S. Se]: б) достраивания подрешетки кадмия при выходе Cd; к протяженным несовершенствам кристаллической решетки (дислокации, межблочные грани и т.д.), места же серы или селена остаются незанятыми - V ., se, - этот процесс описывается реакцией (II). Параллельно диффузии Cd; протекает и диффузия свободных электронов е вглубь кристалла (этот процесс отдельно не указан).

Проводимость определяется свободными электронами, поставляемыми реакцией (7), реакции (8)-(II) на концентрации свободных электронов не сказываются. Реакцию (7) можно считать локально равновесной. Скорость поступления атомов кадмия из газовой фазы определяется скоростью отвода продуктов (7) из зоны (7), т.е. амбиполярной диффузией Cdjue'. Так как этот процесс протекает при наличии градиента концентрации и в итоге приводит к выравниванию избытка кадмия по кристаллу, то имеем дело с химической диффузией кадмия.

Исходя из равенства потоков электронов и межузельных ионов кадмия и воспользуясь процедурой, описанной в[2],легко показать, что при условиях  $[V_{S,Se}^{\cdot}] >> [Cd_{i}^{\cdot}] u D_{e} >> D_{cd} (D_{e}$ - коэффициент диффузии электронов,  $D_{cd}$  - собственный коэффициент диффузии Cd\_{i}^{\cdot}) имеет место соотношение (здесь учтено, что  $D^* = D_{cd} [V_{S,Se}^{\cdot}]$ , где  $D^*$ -коэффициент собственной диффузии кадмия):

$$\widetilde{D} = \frac{3D^*}{[V_{5,5e}]}.$$
 (I2)

С учетом (2) и (3) получаем из (12):

$$\tilde{D} = 3 \left(\frac{1}{4} K p_{cd}\right)^{-\frac{4}{3}} D^*.$$
 (I3)

Представив Ď и D<sup>\*</sup> в виде выражений типа (6) и учитывая (13), получаем соотношения между кинетическими параметрами химической и самодиффузии кадмия:

$$\widetilde{D}_{0} = 3 \cdot 4^{\frac{4}{3}} K_{0}^{-\frac{4}{3}} p_{cd}^{-\frac{1}{3}} D_{0}^{*}$$
(14)

N

$$\widetilde{\mathsf{E}} = \mathsf{E}^* - \frac{1}{3}\mathsf{H} \,. \tag{15}$$

Подставляя в (I4) и (I5) значения  $\tilde{D}_0$  и  $\tilde{E}$  из настоящей работы, а K<sub>0</sub> и H из [6] в случае CdS и [7] в случае CdSe, получаем значения  $D_0^*$  и E<sup>\*</sup> для CdS и CdSe, см. табл. 2.

## Выводы

I. Показано, что изотермическая релаксация высокотемпературной проводимости сульфида и селенида кадмия в парах кадмия описывается суммой убывающих экспонент, свидетельствующей о том, что скорость процесса лимитируется химической диффузией кадмия.

2. Найдена связь между коэффициентами химической и самодиффузии кадмия в сульфиде и селениде кадмия  $\tilde{D} = 3D^*/$ /[V<sub>5.5e</sub>].

 Определены кинетические параметры химической и самодиффузии кадмия в сульфиде и селениде кадмия.

4. Предложена кинетическая схема процесса образования избытка кадмия в сульфиде и селениде кадмия.

### Литература

1. Boyn, R., Goede, O., Kuschnerus, S. -Phys. Stat. Sol., 1965, 12. 57.

2. Kumar, V., Kröger, F.A. - J. Sol. State Chem., 1971, 3, 406. 3. Rosenberger, P.M., Stevenson, D.A. - J. Phys. Chem. Solids, 1968, 29, 1277.

4. S m i t h. F.T. - Sol. State Comm. S., 1970, 263.

5. D a m a s k, A.C., D i e n e s, G.J. Point Defects in Metals. New York - London, 1963.

6. Аарна Х.А., Воогне М.П., Кукк П.Л. -Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 9.

7. Varvas, J., Nirk, T. - Phys. Stat. Sol., (a), 1976, 33, 75.

8. Woodbury, H.H. - Phys. Rev. 1964, 134, A492.

9. Van Doorn, C.Z. - Rev. Sci. Instr., 1961, 32, 755.

IO. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. Физмат. М., 1961.

11. K r ög e r, F.A. The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.

12. S o o t h a, G.D., P a d a m, G.K., G u p t a, S.K. Phys. Stat. Sol., (a), 1979, K125.

P. Kukk, T. Varema, A. Erm

# Chemical Diffusion of Cadmium in Cadmium Sulphide and Selenide

#### Summary

A new method is proposed to analyse the high temperature conductivity relaxation, induced by change of the cadmium vapour pressure. It is established that the rate of this process is determined by the chemical diffusion of cadmium. Correlation between the chemical and self-diffusion of cadmium is found. Kinetical parameters for both types of diffusion are determined and a kinetical scheme of the excess cadmium formation reactions in CdS and CdSe is proposed. 脸 494

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 537.311.33:546

П.Л. Кукк, Т.Р. Варема

# НЕРАВНОВЕСНАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ СУЛЬФИЛЕ И СЕЛЕНИЛЕ КАЛМИЯ

В монокристаллах сульфида и селенида кадмия с примесью меди наблюдается гистерезис на графике температурной зависимости высокотемпературной проводимости (ВТП) в области температур 550 - 650 °С: с повышением температуры проводимость оказывается значительно выше равновесной, а при фиксированной температуре "избыточная" проводимость крайне медленно релаксирует до равновесной. Для исследований по высокотемпературному равновесию дефектов явление неравновесной высокотемпературной проводимости (НВТП) ABляется нежелательным фактом, затягивающим время эксперимента. С другой стороны. НВТП может служить предметом самостоятельного исследования в рамках изучения кинетики квазихимических реакций дефектообразования (КХРД). В настоящей работе проведено всестороннее исследование НВТП в монокристаллах CdS: Cu и CdSe: Cu, предложена схема КХРД, ответственных за НВТП и определена энергия активации процесса.

Использовались образцы, подготовленные аналогично [1]. Легирование медью проводилось из шихты при 900  $^{\circ}$ С в потоке сероводорода в случае CdS или селеноводорода в случае CdSe. Концентрация меди в образцах составляла  $10^{18}$  –  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Эксперимент проводился в двухзонной ампуле, см. например,[2, 3], при фиксированном давлении паров кадмия  $p_{cd}$ . Проводимость измерялась четырехзондовым методом.Концентрация свободных электронов п рассчитывалась, используя значения подвижности, взятые из [4, 5], полагая доминирукщим рассеяние на тепловых колебаниях кристаллической решетки и независимость подвижности от давления паров кадмия [6]. Энергия активации процесса релаксации HBTII определялась методами изотермической релаксации проводимости и изоскоростного нагрева [7].

Общая картина проявления HBTII (светлые кружки) изображена на фиг. І и 2. Как и следовало ожидать на основе работ [8-10], равновесная концентрация свободных электронов (черные кружки) растет с температурой по экспоненциальному закону n~exp(-\_LE/кT), где \_E - энергия активации проводимости, состоящая из алгебраической суммы энергий образования и ионизации дефектов, к - постоянная Больцмана, Т - абсолютная температура. Изотермическая зависимость п от р<sub>сd</sub> оказалась степенной с показателем степени Х, имеющим постоянное значение в широком диапазоне р<sub>сd</sub>. Экспериментально полученные значения ΔЕ и 8 сведены в табл. І, наблюдается хорошее совпадение с ланными [8-10]. НВТП появляется при переходе из I во П область температур, см. фиг. I и 2. С повышением рс. точка перехода I --- П смещается к более высоким температурам, соответственно смещается и сужается температурный интервал HBTП, а величина максимального превышения НВТП над равновесной ∆n уменьшается и практически исчезает при р<sub>сd</sub> ≥ 0,1 dTM. ΔD, как неравновесная величина, должна зависеть от скорости изменения температуры. Такая зависимость была действительно обнаружена, см. фиг. 3 и 4.

Таблица І

Экспериментальные значения ΔЕ и Х для CdS:Cu и CdSe:Cu

		7.267		. 9227	E.u.
№ Обл.	Область тем-	643.6	u	cuse.	uu
TeMI.	ператур ос	∆E,∋B	X	ΔE, ∋B	8
I	< 600	I.0±0.2	0	I.I <sup>+</sup> 0.2	0
П	> 600	0,2±0,I	I/2	0,0±0,I	I/2

Серия опытов с различными скоростями нагрева проводилась следующим образом. Выбиралась исходная температура опыта Т<sub>о</sub>, не ниже температурной границы области гомогенности соединения при р<sub>сd</sub> = const. Образцы выдерживались постоянное



Фиг. 1. Зависимость концентрации свободных электронов CdS: Cu от обратной температуры: о - повышение температуры; • - понижение температуры.



Фиг. 2. Зависимость концентрации свободных электронов CdSe:Cu от обратной температуры: о - повышение температуры; • - понижение температуры.



Фиг. 3. Зависимость концентрации свободных электронов CdS:Cu от обратной температуры при изоскоростном нагреве: 1 - α = 1,5 °/мин; 2 - 6 °/мин; 3 - 24 °/мин; t<sub>0</sub> = 60 мин; T<sub>0</sub> = 430 °C; p<sub>Cd</sub> = 2,6.10<sup>-3</sup> атм.



Фиг. 4. Зависимость концентрации свободных электронов CdSe: Cu от обратной температуры при изоскоростном нагреве:  $1 - \alpha = 0,4^{\circ}$ /мин;  $2 - 1,5^{\circ}$ /мин;  $3 - 6^{\circ}$ /мин;  $4 - 12^{\circ}$ /мин;  $t_0 = 600$  мин;  $T_0 = 430^{\circ}$ C;  $p_{Cd} = 2,6 \cdot 10^{-3}$  атм. время  $t_0$  при  $T_0$ , затем нагревались с постоянной скоростью  $\propto$  до температуры 800 <sup>O</sup>C, затем охлаждались до  $T_0$ и опыт повторялся с новой скоростью нагрева. В течение всего цикла измерялась проводимость образца. Как следует из фиг. 3 и 4 с увеличением скорости нагрева  $\propto$  состояние HBTII "проскакивает" до более высоких температур. В случае CdS: Cu, например, при  $\alpha = 0, 4^{O}/мин$  равновесие наступает к 640 <sup>O</sup>C, а при  $\alpha = 6^{O}/мин - к$  690 <sup>O</sup>C.



Фиг. 5. Зависимость концентрации свободных электронов CdS:Cu от обратной температуры при изоскоростном нагреве с  $\alpha = 1,5^{\circ}$ /мин; 1 -  $t_0 = 60$  мин; 2 - 480 мин; 3 - 660 мин;  $T_0 = 430$  °C;  $p_{cd} = 2,6 \ 10^{-5}$  атм.

Заслуживает внимания тот факт, что выброс НВТП  $\Delta n$  предопределяется продолжительностью выдерживания образца при исходной температуре  $T_0$  (см. фит. 5 и 6): с ростом  $t_0$ возрастает  $\Delta n$  и расширяется температурный дианазон НВТП. В то же время  $\Delta n$  уменьшается с приближением  $T_0$  к точке перехода I — П. Вышеприведенные характеристики указывают на непосредственную связь с предысторией образца, т.е. образец по отношению к высокотемпературной проводимости проявляет "память", наподобие общеизвестной фотопамяти В фоточувствительных кристаллах сульфида кадмия и его аналогов [II]. Построив на основе данных фиг. 3 и 4 графики y = f(T), где y - нормированная величина Δn, методом сечения изоскоростных кривых отжига [7] определялась энергия активации процесса исчезновения НВТП, т.е. "стирание памяти", см. фиг. 7 и 8 и табл. 2. Параллельно та же энергия активации определялась на основе данных изотермической релаксации проводимости, индуцированной скачкообразным изменением давления паров кадмия, см. фиг. 9 и табл. 3.

Таблица 2

# Данные для вычисления энергии активации при изоскоростном нагреве

CdSe:Cu

Номера точек пересе- чения	α = 0,4 <sup>0</sup> /мин	а=1,5 <sup>0</sup> /мин	а =6,0°/мин	Энергия, эВ
	TI	T2	T <sub>3</sub>	E <sub>I-2</sub> E <sub>2-3</sub>
I - 2	590	626		2,32 -
2 - 3	an an-angle of	626	702	- I,2I
I' - 2'	606	649	B. W arss.	I,99 -
2'- 3'		649	729	- I,22
I"- 3"	637	675	- 00 mm	2,43 -
2"- 3"		675	758	- I,24
CdS:Cu	1.7	and the second	средняя	2,22 I,22
I - 2	565	590	- Lawrence	3,37 -
2 - 3	-	590	688	- 0,85
I'- 2'	574	597	a TRac .	3,71 -
2'- 3'	-	597	708	- 0,76
I"- 2"	588	615	and monthern	3,26 -
2"- 3"	5 # 6): 5 poor	615	734	- 0,74
TTER MERLIN	ilian funovioren	MOT ROTORCERO	срелняя	3.45 0.78

Из того факта, что НВТП в нелегированных кристаллах CdS и CdSe не наблюдается, а в CdS: Cu и CdSe: Cu проявляется в области примесной проводимости, следует, что НВТП связана с "медными" дефектами. Для выяснения механизма НВТП рассмотрим КХРД, протекающие в I и П областях температур. Следуя [8, 9], доминирующими КХРД в указанных областях температур являются


Фиг. 6. Зависимость концентрации свободных электронов CdSe:Cu от обратной температуры при изоскоростном нагреве с & = 1,5°/мин: 1 - t<sub>0</sub> = 150 мин; 2 - 360 мин; 3 - 840 мин; 4 - 1200 мин;

5 - 3400 MuH;  $T_0 = 430$  °C;  $p_{cd} = 2,6 \cdot 10^{-3}$  atm.





$$(Cu_i Cu_{cd})_2^{\chi} \Longrightarrow 2(Cu_i Cu_{cd})^{i} + 2e^{i}$$
(I)

$$(\operatorname{Cu}_{i}\operatorname{Cu}_{cd})_{2}^{x} + \operatorname{Cd}_{cd}^{x} \Longrightarrow (\operatorname{Cu}_{i}\operatorname{Cu}_{cd})^{'} + (2\operatorname{Cu}_{cd})^{'} + \operatorname{Cd}(g)$$
(2)

соответственно. Естественно предположить, что с повышением температуры от Т<sub>о</sub> состояние дефектов, продуцируемых КХРД (I) по инерции набегает во П область температур и оказывается там неравновесным. С дальнейшим повышением температуры состояние повышенной проводимости – НВТП, – релаксирует до равновесной.

И



Фиг. 8. Релаксация НВТП в CdSe:Cu при изоскоростном отжиге: 1 - α = 0,4 °/мин; 2 - 1,5 °/мин; 3 - 6 °/мин.

Это означает, что переход от КХРД (I) к КХРД (2) несколько задерживается вследствие очевидно аномально высокого активационного барьера того процесса, который является промежуточным звеном между вышеотмеченными КХРД. Схему этого процесса легко определить, предположив, что он представляет собой КХРД, протекакщую параллельно КХРД (I) в I области температур, но вследствие малой интенсивности не представляет конкуренции для КХРД (I). С повышением температуры роль ее возрастает и, складываясь с КХРД (I), приводит к КХРД (2), что и определяет наступление П области температур. Отсюда искомая КХРД находится как разность КХРД (2) и КХРД (I):

$$(Cu_{i}Cu_{cd})^{i} + 2e^{i} + Cd_{cd}^{\times} \Longrightarrow (2Cu_{cd})^{i} + Cd(g).$$
 (3)

Таблица З

Данные температурной зависимости постоянной времени релаксации проводимости т и соответствующих коэффициентов химической диффузии D в CdS: Cu и CdSe: Cu

Материал	T, <sup>o</sup> c	675	710	765	830
CdS:Cu	τ, c D, <u>cm<sup>2</sup></u> 5	436 ,2.10 <sup>-6</sup>	295 7,7.10 <sup>-6</sup> 13.	174 10 <sup>-6</sup> 20	88 6•10 <sup>-6</sup>
	D <sub>o</sub> =	=0,2 <u>CM<sup>2</sup></u>	E =0,85 .3B	d = 0,2	15 см
CdSe:Cu	T, 0 <sub>C</sub>	713	733	767	<b>830</b>
	τ, ο	644	452	306	I45
	$\tilde{D}, \frac{CM^2}{C}$	),98.IO <sup>-8</sup>	5 I,4·I0 <sup>-5</sup>	2,1.10-	5 4,4.105
	D <sub>o</sub> =]	13 <u>cm<sup>2</sup></u>	E =1,2 9B,	d =0,:	25 см



Фиг. 9. Температурная зависимость постоянной времени релаксации проводимости в CdS:Cu и CdSe:Cu , индуцированной изменением давления паров кадмия. КХРД (3) отбирает продукты КХРД (I) - свободные электроны и "медные" ассоциаты и вытеснением атомов кадмия из регулярных узлов подрешетки кадмия в газовую фазу образует молекулярный центр ( $2 Cu_{cd}$ )'. Впервые такой центр рассмотрен А.М. Гурвичем [I2] как центр активарного свечения в люминофорах типа ZnS. При конечной скорости нагрева в отличие от КХРД (I) КХРД (3) не успевает достигать равновесия и "отстает" от КХРД (I), тем самым давая возможность КХРД (I) набегать во П область температур. В свете развитых представлений энергия активации релаксации НВТП E = 3,4±0,4 ав (CdS:Cu) и E = 2,3±0,3 ав (CdSe:Cu), см. табл. 2 и 3,

приписывается прямой реакции (3).

Анализ изотермических кривых релаксации ВТП при температурах, превышающих температуру проявления НВТП, привел к функции в виде суммы убывающих экспонент. Согласно [I] это соответствует диффузии из неограниченного источника в тело конечных размеров. Таким образом, скорость доминирующей в этой области температур КХРД (2) лимитируется химической диффузией кадмия с энергией активации E = 0,85 ± 0,07 аВ (CdS:Cu) и E = I,2±0,2 аВ (CdSe:Cu) см. табл.2 и З. Некоторое отличие кинетических характеристик химической диффузии кадмия в чистых [I] и легированных кристаллах очевидно является результатом взаимодействия межузельного кадмия с "медными" дефектами.

## Выводы

I. Явление НВТП, имеющее место в легированных медью монокристаллах сульфида и селенида кадмия, обусловлено аномально высокой энергией активации процесса преобразования "медного" ассоциата Cu<sub>i</sub>Cu<sub>cd</sub> в молекулярный центр 2Cu<sub>cd</sub>.

 Скорость релаксации ВТП в легированных медью монокристаллах сульфида и селеница кадмия (вне области НВТП) лимитируется химической диффузией кадмия.

## Литература

I. Кукк П.Л., Варема Т.Р., Эрм А.Я. Химическая диффузия кадмия в сульфиде и селениде кадмия. См. наст. сб., с. 57. 2. Varvas, J., Nirk, T. - Phys. Stat. Sol., (a), 1976, 33, 75.

 Э. Рудь Ю.В., Санин К.В. УФЖ 18, 8, 263 (1973).
 Физика и химия соединений А<sup>II</sup>В<sup>УI</sup>. Под. ред. С.А. Медведева. М., Мир, 1970.

5. Callister, W.D. Jr., Varotte, C.F., Stevenson, D.A. - J. Sol. Stat. Chem., 5, (1972) 369-38.

6. S m i t h, F.T. - Sol. State Comm. 1970, 263.
7. D a m a s k, A.C., D i e n s, G.J. Point Defects in Metals. New York - London, 1963.

8. Аарна Х.А. Канд. диссертация, Таллин, 1977.

9. Аарна Х.А., Воогне М.П., Кукк П.Л. -Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 404, с. 9.

10. Н и р к Т.Б. Канд. диссертация, Таллин, 1973.

II. Шейнкман М.К., Маркевич И.В., Хвостов В.А. ФПП, 5, 1904, 1971.

I2. Гурвич А.М. Успехи химии. 35, 8, 1495, 1966.

P. Kukk, T. Varema

# Nonequilibrium High Temperature Conductivity In Copper-doped Cadmium Sulphide and Selenide

#### Summary

The nonequilibrium conductivity investigation in CdS:Cu and CdSe:Cu is carried out. The effect of elevated conductivity compared with equilibrium one, when temperature is elevated with limited rate, occurs in the temperature range from 500 to 600  $^{\circ}$ C. The activation energy of the process is determined and a kinetical scheme of the reactions, responsible for observed phenomenon, is proposed.

### Содержание

I.	Д.С. Аренсбургер, Ю.Ю. Пирсо. Некоторые	
	свойства износостойких эмалевых покрытий,	
	содержащих тугоплавкие карбищы.	3
2.	А.А. Андрушевич. П.К. Каллас. Л.И. Фрайман	
~ •	Типрозбразивное изнашивание спеценных желе-	
	TADORODA SADAGO A SUGURADANAC CHC JONHAX MENC-	
0		11
3.	п.А. кулу, Р.А. пяарсоо, Х.Э. паюнди. кар-	
	бидохромовые покрытия на спеченных сталях.	19
4.	Ю.Ю. Пирсо, П.К. Каллас. Влияние скорости	
	абразивных частиц на механизм изнашивания	
	KaDQMUOXDOWOBNX CHEARHANX CHIBBOB	25
Б		20
0.	л.п. кооарсени, л.э. Бальдма. получение и	
	своиства коррозионностоиких сплавов ПС-	
	Сталь	33
6.	Л.Э. Вальдма, Я.П. Кюбарсепп, Т.Б. Пост.	
	Износостойкость сплавов ТіС-сталь в гидро-	
	абразивной струе	41
7.	Р.Х. Пяарсоо, П.А. Кулу. Горячее уплотнение	
	легированных спеченных сталей	49
8.	П.Л. Кукк, Т.Р. Варема, А.Я. Эрм. Химиче-	IU
	ская лиффизия калмия в сульфиле и селениле	
	POTUNE	577
0		57
9.	п.л. кукк, т.г. варема. неравновесная вы-	
	сокотемпературная проводимость в легирован-	
	ных медью сульфиде и селениде кадмия	65

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ Труды ТПИ № 494 ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ Ш. СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 18 марта 1980 года. Редактор Д. Аренсбургер. Техн. ред. В. Ранник.

Подписано к печати 11 июня 1980 года. Бумага 60х90/16. Печ. л. 4,75 + 0,5 приложение. Уч.-изд. л. 3,85. Тираж 300. МВ-06501. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 385. Цена 55 коп.



Цена 55 коп.