

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.791.92:669.018.25:[621.791.927.55]

А. Н. Смирнов, К. В. Князьков, М. В. Радченко, Э. В. Козлов, В. Л. Князьков

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОЛЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ Ni-Cr-B-Si-Fe/WC И В ПОКРЫТИЯХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Al_2O_3

Часть 2. Фазовый состав исследованных покрытий

Определение фазового состава было выполнено методом РСА, как на качественном, так и на количественном уровне. Было установлено, что исследуемые сплавы являются многофазовыми материалами. Всего было обнаружено 6 фаз. Перечень обнаруженных фаз независимо от состояния образца и места исследования на образце, приведен в табл. 1. Остановимся подробно на ка-

ждой фазе. Первоначально рассмотрим фазовый состав на качественном уровне. Наряду с установлением фазового состава определен тип кристаллической решетки каждой из фаз, её пространственная группа, параметры кристаллической решетки и степень дальнего порядка.

1. Основной фазой является фаза Fe-Ni, которая представляет собой твердый раствор с ближ-

Таблица 1. Тип, пространственная группа и параметры кристаллических решеток (табличные данные) присутствующих фаз

Фаза	Состояние фазы	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки, нм
Fe-Ni	Твердый раствор с ближним порядком	Кубическая ГЦК	Fm 3m	$a = 0,3596$
Fe-Ni	Твердый раствор с дальним порядком	Кубическая простая	Pm 3m	$a = 0,7164$
Ni-Cr-Fe	Твердый раствор	Кубическая ОЦК	I _m 3m	$a = 0,28673$
Fe-Ni	Твердый раствор	Гексагон. ГПУ	P6 ₃ /mmc	$a = 0,2485 \ c = 0,4030$
WC	Вторичная фаза	Гексагон. простая	P6m 2	$a = 0,2907 \ c = 0,2839$
W ₂ C	Вторичная фаза	Орторомб.	Pbcn	$a = 0,4728 \ b = 0,6009 \ c = 0,5193$
Fe ₃ Ni ₃ B	Вторичная фаза	Орторомб.	Pnma	$a = 0,4436 \ b = 0,5354 \ c = 0,6614$

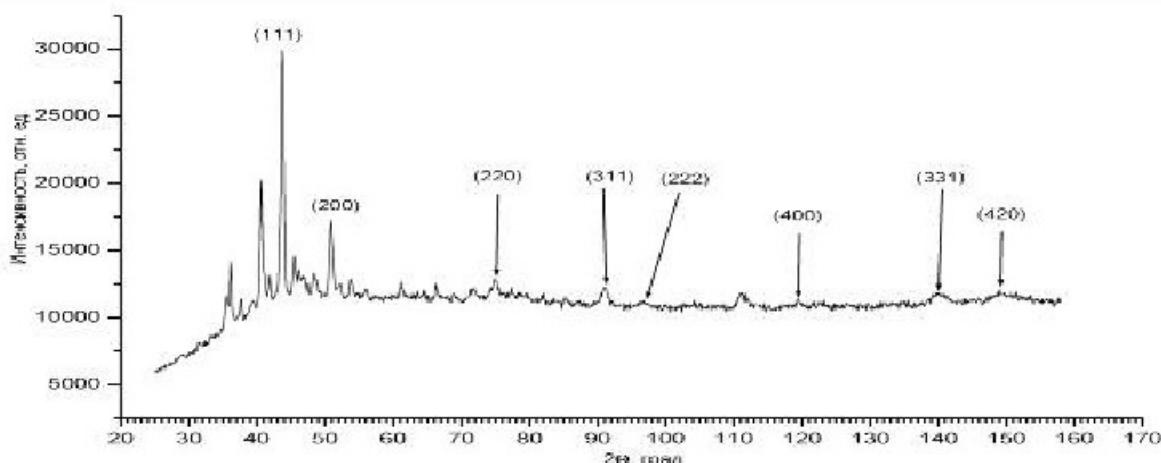


Рис. 1. Рентгенограмма образца, наплавленного с применением модификатора (сечение 1). На рентгенограмме отмечены только рефлексы, принадлежащие фазе Fe-Ni, имеющей ГЦК кристаллическую решетку на базе γ -Fe – твердый раствор с ближним порядком

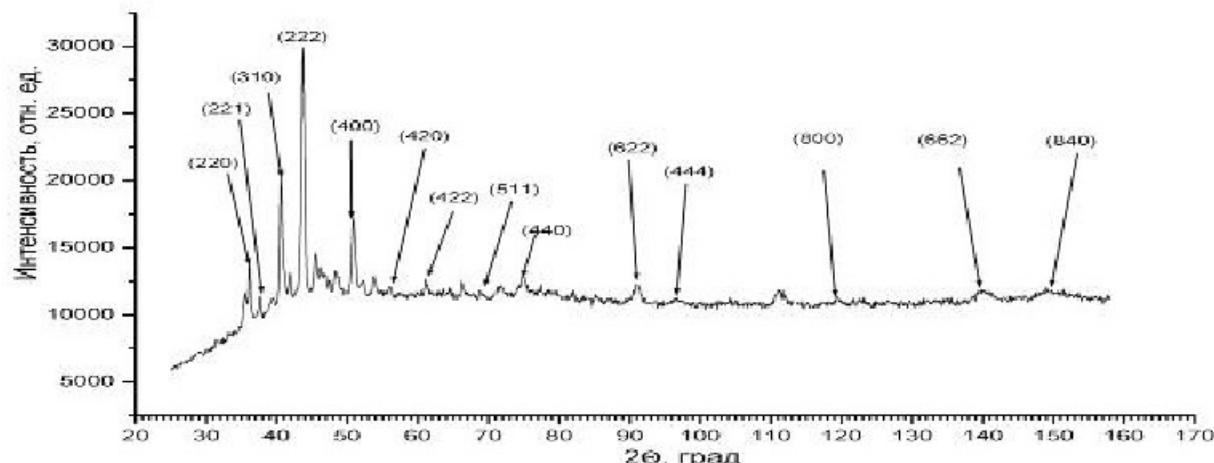


Рис. 2. Рентгенограмма образца, наплавленного с применением модификатора (сечение 1). На рентгенограмме отмечены только рефлексы, принадлежащие фазе Fe-Ni, которая представляет собой упорядоченный твердый раствор на основе γ -Fe

ним либо дальним порядком на основе γ -Fe. Кристаллическая решетка этой фазы может быть либо ГЦК с пространственной группой Fm $\bar{3}m$, либо простой кубической с пространственной группой Pm $\bar{3}m$ (табл. 1). Участок рентгенограммы, показывающий наличие фазы Fe-Ni с дальним порядком в образце, наплавленном без модификатора, представлен на рис. 1, в случае фазы с дальним порядком – на рис. 2. Отметим, что на данных рентгенограммах присутствуют рефлексы набора фаз. Каждая фаза имеет свой набор рефлексов. На рентгенограмме, приведенной на рис. 1, из всех присутствующих на рентгенограмме рефлексов отмечены только те рефлексы, которые принадлежат фазе Fe-Ni с близким порядком, на рис. 2 – только те рефлексы, которые принадлежат фазе Fe-Ni с дальним порядком.

Фаза Fe-Ni, которая представляет собой твердый раствор с дальним порядком, имеет простую кубическую кристаллическую решетку, её пространственная группа – Pm $\bar{3}m$. Параметр кристаллической решетки по сравнению с фазой, имеющей близкий порядок, ровно в 2 раза выше (табл. 1). Участок рентгенограммы, показывающий наличие данной фазы в этом же сечении исходного образца, представлен на рис. 2. На рентгенограмме видны четкие сверхструктурные рефлексы, присутствие которых подтверждает наличие упорядоченной структуры. При сравнении диаграмм на рис. 1 и рис. 2, видно, что основные рефлексы (111), (200), (220) на рис. 1 (фазы с близким порядком) являются одновременно основными рефлексами соответственно (222), (400), (440) на рис. 2 (фазы с дальним порядком). Поэтому разделить рефлексы этих фаз друг от друга для определения объемных долей каждой из фаз не представляется возможным. И именно поэтому в табл. 2 представлена суммарная доля обоих фаз. Отметим, что фаза с дальним порядком присутствует только в образце, наплавленном без модификатора в сечении

1, т.е. вблизи поверхности образца (см. часть 1, рис. 1, а).

Таким образом, объемную основу материала в исходном состоянии составляет ГЦК фаза, содержащая в основном Ni и Fe. Эта фаза может быть либо с дальним, либо с близким порядком. Параметр кристаллической решетки при упорядочении практически не меняется. Преимущественно в сплаве присутствует фаза с близким порядком. Все характеристики фазы представлены в табл. 1. Это фаза с большим запасом пластичности. Прочность её будет зависеть от степени дальнего порядка.

2. В составе наплавок всегда присутствует Cr, который может входить в твердый раствор фазы Fe-Ni. При попадании определенного количества Cr в ГЦК твердый раствор, он очень быстро при определенной температуре образует ОЦК фазу Fe-Cr-Ni. А именно, при введении >10 вес.% Cr в твердый раствор Fe-Ni, образуется твердый раствор с ОЦК кристаллической решеткой. С ростом концентрации Cr возрастает доля ОЦК фазы в составе сплава. Таким образом, второй фазой, присутствующей в исследуемом сплаве, является фаза Fe-Cr-Ni, которая представляет собой также твердый раствор, но на основе α -Fe, т.е. эта фаза имеет ОЦК кристаллическую решетку. Пространственная группа этой фазы – Im $\bar{3}m$ (табл. 1). Как показали проведенные методом РСА исследования, по мере удаления от поверхности образца объемная доля фазы Fe-Cr-Ni быстро возрастает. В сечении 2 объемная доля этой фазы на порядок больше, чем в сечении 1.

3. Третьей фазой, присутствующей в сплаве, является фаза Fe-Ni с ГПУ кристаллической решеткой и пространственной группой R₃/mmc (табл. 1). Эта фаза также является твердым раствором. Эта фаза не обнаружена в образце, наплавленном без модификатора, но присутствует в образце, при наплавке которого был введен

Таблица 2. Количественные данные присутствующих в материале фаз, полученных методом РСА

Состояние образца	№ сечения	Фаза	Тип кристаллической решетки	Объемная доля фазы	Параметры кристаллической решетки, нм
Исходный образец	1	Fe-Ni	ГЦК	85%	$a = 0.3562$
		Fe-Ni	Пр. куб.		$a = 0.7157$
		Ni-Cr-Fe	ОЦК	5%	$a = 0.2869$
		WC	ГПУ	10%	$a = 0.2904$ $c = 0.2829$
	2	Fe-Ni	ГЦК	20%	$a = 0.3565$
		Ni-Cr-Fe	ОЦК	70%	$a = 0.2869$
		WC	ГПУ	10%	$a = 0.2904$ $c = 0.2830$
С нанопорошком Al_2O_3	1	Fe-Ni	ГЦК	75%	$a = 0.3563$
		Fe-Ni	ГПУ	1-2%	$a = 0.2485$ $c = 0.4030$
		W ₂ C	Орторомб.	25%	$a = 0.4728$ $b = 0.6009$ $c = 0.5193$
	2	Fe-Ni	ГЦК	90%	$a = 0.3562$
		Fe-Ni	ГПУ	1-2%	$a = 0.2485$ $c = 0.4030$
		W ₂ C	Орторомб.	10%	$a = 0.4728$ $b = 0.6009$ $c = 0.5193$

нанопорошок Al_2O_3 . Фазы Fe-Ni и Fe-Cr-Ni в образце, наплавленном без модификатора, составляют ~90% от всего объема сплава.

4. Карбид WC является четвертой фазой в исследуемых сплавах. Этот карбид обладает гексагональной кристаллической решеткой, его пространственная группа - Р6м2 (табл. 1). Присутствует этот карбид в основном в образце, наплавленном

без модификатора. Отметим, что этот карбид обнаруживается всеми использованными в работе методами. На рис. 3 приведены изображения частиц WC, полученные методом РЭМ в образце, наплавленном без модификатора в сечении 1 (рис. 3, а) и в сечении 2 (рис. 3, б). На этом же рисунке приведены данные рентгеноспектрального анализа, полученные с этих же участков (рис. 3,

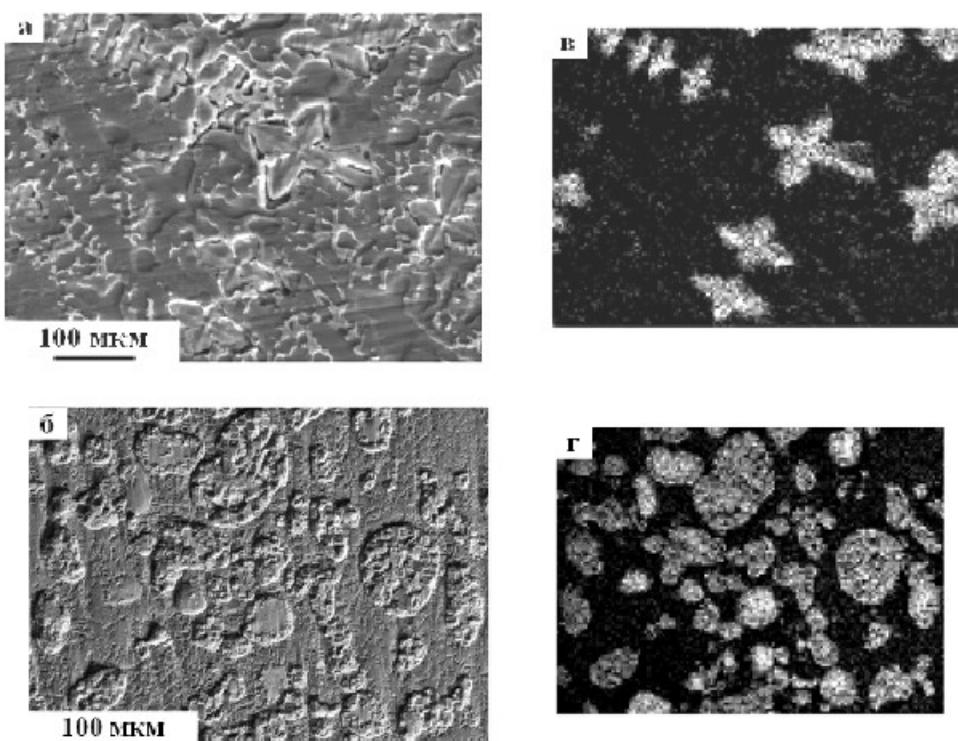


Рис. 3. Изображения двух участков образца, наплавленного без модификатора, полученные методом РЭМ (а, б), и рентгеноспектральный анализ на распределение W в этих участках (в, г): а, в – сечение 1; б, г – сечение 2

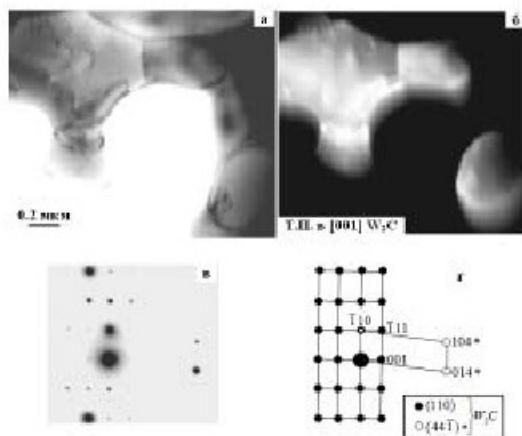


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение карбида W_2C в исследуемом образце при наплавке которого был применен нанопорошок Al_2O_3 : а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[001] W_2C$; в – микродифракционная картина; г – её индицированная схема

е, г). Как видно из рис. 3, частицы WC в различных сечениях образца имеют различную форму и размер. Так, в сечении 1 (поверхность образца) частицы обладают неопределенной формой, их средний размер – 5×7 мкм. В сечении 2 – это частицы окружной формы, средний размер которых составляет величину ~ 4 мкм.

Частицы карбида WC присутствуют в образцах, наплавленных с модификатором (их выявлено немного) и без нанопорошка (значительное количество).

5. Пятой фазой является карбид W_2C . Этот карбид обладает орторомбической кристаллической решеткой, его пространственная группа – $Pbc\bar{a}$ (см. табл. 1). Этот карбид присутствует в образце, наплавленном с применением модификатора (нанопорошок Al_2O_3), и обнаруживается методами РСА и ПЭМ. Как видно (рис. 4) этот карбид обладает окружной формой, средний размер составляет величину ~ 0.5 мкм. Карбид W_2C существует только в образце, наплавленном с модификатором (нанопорошком Al_2O_3). Необходимо отметить, что здесь даны размеры крупных частиц W_2C . Однако возможно предположить, что существуют и мелкие частицы карбида W_2C . Об этом могут свидетельствовать данные ЛРСА, приведенные на рис. 5. Видно, что мелкие частицы находятся в объеме материала, однако в материале присутствуют участки, где локальные границы содержат выделения (рис. 5, д-е).

6. Шестой фазой является борид Fe_3Ni_3B . Частицы этой фазы обладают орторомбической кристаллической решеткой, пространственная группа

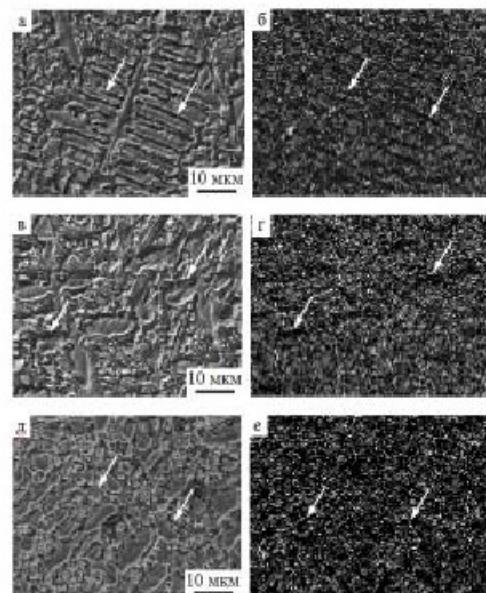


Рис. 5. Изображения трех участков образца, наплавленного с применением нанопорошка Al_2O_3 , полученные методом РЭМ (а, в, д), и их тенгосспектральный анализ (б, г, е) на распределение W: а, б – сечение 1; в–е – сечение 2. Стрелками на (б), (г) и (е) отмечены примеры локальных границ раздела, соответствующие границам на (а), (в) и

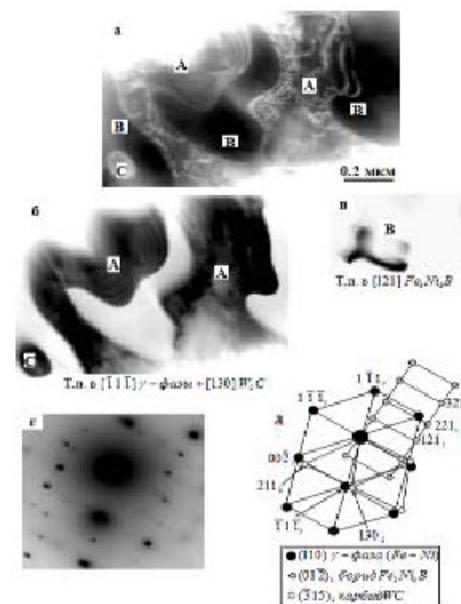


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры участка трехфазной смеси в образце, наплавленном с введением нанопорошка Al_2O_3 : а – светлопольное изображение (A – γ -твердый раствор $Fe-Ni$, B – борид Fe_3Ni_3B , C – карбид W_2C); б – темнопольное изображение, полученное в рядом расположенных рефлексах $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \gamma$ -фазы и $[130] W_2C$; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[121] Fe_3Ni_3B$; г – микродифракционная картина участка (а); д – её индицированная схема

– Рнта. Этот борид обнаруживается лишь методом ПЭМ в образце, наплавленном с применением модификатора (рис. 6). Как видно, частицы фазы $\text{Fe}_3\text{Ni}_3\text{B}$ представляют собой бездислокационные прослойки неправильной формы.

Выводы

1. Установлено, что в исследованных материалах (образцах после наплавки) присутствует

шесть различных фаз, а именно: 1.–основная фаза Fe–Ni; 2.–фаза Fe–Cr–Ni; 3.– фаза Fe–Ni с ГПУ кристаллической решеткой; 4.–Карбид WC; 5.– карбид W_2C ; 6.– борид $\text{Fe}_3\text{Ni}_3\text{B}$.

2. Показано, что распределение фаз не связано с границами раздела. Лишь выделения мелких частиц WC, обнаруженные методом ЛРСА, были расположены на локальных границах.

□Авторы статьи:

Смирнов
Александр
Николаевич,
докт. техн. наук,
проф. каф. «Техно-
логия машино-
строения» КузГТУ.
Тел. 8-3842-44-14-93

Князьков
Константин
Викторович,
аспирант каф. «Ма-
лого бизнеса в сва-
рочном производст-
ве» АлтГТУ.
Тел. 8-3842-44-14-94

Радченко
Михаил
Васильевич,
докт. техн. наук, про-
фессор, зав. каф. «Ма-
лого бизнеса в сва-
рочном производстве»
АлтГТУ.
Тел. 8-385-2-29-07-65

Князьков
Виктор
Леонидович,
канд. техн. наук,
доцент, каф. «Тех-
нология машино-
строения» КузГТУ.
Тел. 8-385-2-29-07-65

Козлов
Эдуард
Викторович,
докт. физ.-мат. на-
ук, профессор, зав.
каф. физики ТГАСУ.
Тел. 8-382-2-65-42-63

УДК: 547.288.4

А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИМА 3,5-ДИЗАМЕЩЕННОГО-4-ИЗОКСАЗОЛОНА С АЦЕТАТОМ МЕДИ (II)

Оксими являются традиционным классом хелатообразующих лигандов широко используемых в координационной и аналитической химии, экстракционной металлургии [1], для селективного разделения ионов металлов и др.[2] Присутствие слабоосновного атома азота и слабокислых гидроксильных групп объясняет наличие амфотерных свойств оксимов, которые способны образовывать комплексы различного состава с переходными металлами (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} и Co^{3+}).

Ранее нами была изучена возможность и границы реакций комплексообразования нитрата никеля (II) и хлорида кобальта (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона в этаноле спектрофотометрическим методом. Было установлено, что комплексы Ni (II) и Co (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона в качестве лиганда в этаноле образуется только в присутствии концентрированного аммиака [3].

Рентгеноструктурным анализом оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов доказано, что фенильные группы развернуты относительно изоксазолиновых циклов [4]. Показано, что координация лигандов осуществляется через азот и кислород оксимной группы и изоксазолинового кольца за счет свободной пары электронов.

Экспериментальная часть

Оксим получали оксимирированием 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона [5]. Ацетат меди получали из сульфата меди (II), через промежуточное образование карбоната меди (II) [6]. Синтез комплексного соединения меди (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона

осуществлялся по методике [7].

Фотометрические исследования взаимодействия оксима с ацетатом меди (II) проводили с использованием спектрофотометра ПЭ-5400 УФ. Спектры поглощения электромагнитного излучения снимали в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 200–400 нм. ИК спектры 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона и комплекса Cu (II) с оксимом сняты на приборе ИК-ФУРЬЕ спектрометре ФСМ 1202 в области частот 4000–400 cm^{-1} . Использована стандартная методика запрессовывания образцов в таблетки с бромидом калия.

Обсуждение результатов

В начале эксперимента проводили подбор рабочей концентрации оксима в этаноле, чтобы оптическая плотность растворов не превышала 3. В качестве раствора сравнения использовали этанол. Получили, что растворы оксима в этаноле с концентрацией 1–0,01 мг/мл использовать нельзя, так как оптическая плотность превышает 3 (максимальное значение оптической плотности на приборе). Поэтому были сняты следующие спектры поглощения: спектр поглощения чистого оксима в этаноле с концентрацией 0,005 мг/мл (кривая 2), спектр поглощения ацетата меди (II) с концентрацией 0,0075 мг/мл (кривая 3) и спектр поглощения смеси оксима (0,005 мг/мл) и ацетата меди (0,0075 мг/мл) (кривая 1, рис.1). Из рис.1 видно, что взаимодействие оксима и Cu (II) при данных малых концентрациях отсутствует. Интенсивность поглощения смеси примерно равна сумме интенсивностей поглощения чистого оксима и ацетата меди