

УДК 621.762.01

ТЕРМО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ ДО 1450°C УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ШПИНЕЛИ МАГНИЯ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В СОСТАВ ШИХТЫ БУРОВЫХ ПЛАСТИН

¹Федоров М.В., ²Васильева М.И.

¹Федеральный научно-исследовательский центр «Якутский научный центр
Сибирского отделения Российской Академии наук», Якутск;

²Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, Якутск, e-mail: arin.vas@yandex.ru

Работа посвящена исследованию термического анализа при спекании до 1450°C ультрадисперсных порошков шпинели магния, которые используются в качестве добавок в состав порошковой шихты для изготовления опытных образцов буровых коронок. Введение в состав основы шихты добавок шпинели магния способствует удержанию роста карбидных зерен при формировании структуры. Для выявления механизмов торможения роста карбидных зерен проведен комплекс исследований, включающий методы микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов. Цель работы сформулирована как исследование процессов, происходящих при спекании шпинели магния, используемой в качестве добавок в состав опытных твердосплавных пластин для буровых коронок при температуре спекания до 1450°C. Количественный состав шпинели магния определен методом рентгеновского микроанализа. Фазовый анализ и термический анализ проведены с использованием распада дифракции рентгеновских лучей и термогравиметрического термического анализа / дифференциального термического анализа. Установлено, что ультрадисперсный порошок шпинели магния состоит из шпинели, периклаза и слоистых фаз двойных гидроксидов. В результате проведенных исследований выявлено, что слоистые двойные гидроксиды распадаются в интервале температур от 300°C до 1450°C; в интервале от 600°C до 1450°C образуются новые фазы Mg-O и стехиометрическая шпинель.

Ключевые слова: ультрадисперсный порошок, шпинель, термический анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, эндотермический процесс, периклаз

THERMAL-PHASE ANALYSIS OF SINTERING UP TO 1450°C ULTRADISPERSED MAGNESIUM SPINEL POWDERS USED AS AN ADDITIVE IN THE BURDEN OF DRILLING PLATES

¹Fedorov M.V., ²Vasileva M.I.

¹Federal Research Centre The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian,
Academy of Sciences, Yakutsk;

Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, Yakutsk,
e-mail: arin.vas@yandex.ru

The work is intended to the study of thermal analysis during sintering of magnesium spinel ultradispersed powder up to 1450°C. This powder is used as additives for making specimen hard-metal bits. The use of ultradispersed additions of magnesium spinel to the composition of the burden helps to contain the growth of carbide grains during the formation of the structure. To identify the mechanisms of inhibition of the growth of carbide grains, a complex of studies was carried out, including the methods of X-ray micro-spectral and X-ray phase analyzes. The purpose of this work is to study the processes occurring during the sintering of ultradispersed powder of magnesium spinel at a sintering temperature of up to 1450°C. The quantitative composition of magnesium spinel was determined by X-ray diffraction microanalysis. Phase analysis and thermal analysis were performed using X-ray diffraction and thermogravimetric thermal analysis/differential thermal analysis. It was found that magnesium spinel ultradispersed powder consists of spinel, periclase, and layered phases of double hydroxides. It was found that layered double hydroxides decompose in the temperature range from 300°C to 1450°C; resulting in that in the range from 600°C to 1450°C, new phases of Mg-O and stoichiometric spinel are formed.

Keywords: Ultradispersed powder, spinel, thermal analysis, X-ray diffraction analysis, X-ray phase analysis, endothermic process, periclase

Благодаря уникальным свойствам твердосплавные материалы находят широкое применение в промышленности для обработки сплавов с высокой твердостью [1]. В то же время основными недостатками твердых сплавов являются их предрасположенность к хрупкому разрушению и малая пластичность, которые приводят к их низкому сопротивлению растягивающим, изгибающим напряжениям и неустойчивости

к ударным нагрузкам. Для предотвращения указанных недостатков существует множество методов поверхностного и объемного упрочнения твердосплавных материалов, таких как модифицирование, легирование и др. [1, 2]. Кроме того, одним из способов повышения стойкости к износу и ударно-абразивным нагрузкам, снижения хрупкости твердосплавных материалов является разработка новых составов с введением

добавок. В качестве добавок используются тугоплавкие металлы, карбиды, оксиды, нитриды и др. Авторами работ [3, 4, 5] показано, что добавки играют роль ингибитора роста карбидных зерен, которые служат каркасом в сформированной структуре твердосплавного материала. В последние годы наблюдается рост научного интереса к износостойким материалам с ультрадисперсной порошковой (УДП) добавкой, которая обеспечивает повышение физико-механических свойств [4, 6, 7]. Во многих работах исследователи описывают роль шпинели как ингибитора роста зерна, но все еще остаются вопросы о механизме, который тормозит рост зерна в процессе спекания [4, 8, 9]. Таким образом, введение добавок в состав твердосплавных материалов воздействует на их структурообразование и, соответственно, напрямую влияет на конечные физико-механические свойства материала.

В работе [10] разработаны износостойкие порошковые составы с УДП добавками шпинели магния, по которым были изготовлены опытные образцы буровых пластин. В результате комплексного исследования опытных образцов буровых пластин состава ВК8 с добавкой $MgAl_2O_4$ выявлено уменьшение размера зерен карбида вольфрама. Для установления причин роли добавки как ингибитора роста карбидных зерен целью работы является анализ процессов, происходящих при спекании шпинели магния, используемой в качестве добавки в состав опытных твердосплавных пластин для буровых коронок, при температуре спекания до $1450^{\circ}C$.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является УДП добавки шпинели магния – $MgAl_2O_4$, который имеет основной химический состав: MgO – 28,2% масс.; Al_2O_3 – 71,8% масс. Особенности кристаллической структуры $MgAl_2O_4$, состоящей из трехслойной плотнейшей упаковки атомов кислорода, приведены в [11]. Структурные характеристики $MgAl_2O_4$ производства Института химии твердого тела и механохимии СО РАН следующие: внешний вид – белый тонкодисперсный порошок, химический состав – по содержанию примесей соответствует марке «чистый»; микродеформации – 0,60%; удельная поверхность – $72,43 \text{ м}^2/\text{г}$; размер первичных частиц (кристаллитов) – 10,8 нм; плотность – $3,55 \text{ г}/\text{см}^3$.

Для проведения исследований в работе использованы следующие методы: микро-рентгеноспектральный анализ с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-

6840LV; интерпретация полученных результатов проведена программой Software INCA Energy; на дифрактометре D2 PHASER с базой данных PDF-2/Release 2011 RDB выполнен рентгенофазовый анализ (РФА). Термический анализ для исследования процессов, влияющих на свойства материалов при различных температурах, выполнен на синхронном термоанализаторе STA 449C.

Для проведения анализов были подготовлены навески порошков массой примерно 8 мг. УДП добавки шпинели магния из-за размерных особенностей могут поглощать в себя влагу и примеси. Для идентификации элементов и фаз навесок в исходном и прокаленном состоянии проведены микро-рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы. Термический анализ проведен в диапазоне температур от комнатной температуры до $1450^{\circ}C$, что позволит выявить процессы, происходящие в порошках под воздействием температур, влияющих на формирование структуры в твердосплавных материалах.

Результаты исследования и их обсуждение

Работа проведена в два этапа: определение количественного состава и идентификация фаз исходных порошков – первый этап; второй этап – выявление процессов, протекающих во время нагрева шпинели магния по следующим режимам: от комнатной температуры до температур $600^{\circ}C$; $1000^{\circ}C$ и $1450^{\circ}C$.

На первом этапе микро-рентгеноспектральным и рентгеноструктурным анализами исходных порошков шпинели магния выявлены соответствие элементного состава, а также наличие примесей продуктов получения порошковых материалов. Данные количественного состава исходного порошка шпинели магния приведены в таблице 1. РФА определен состав шпинели, состоящий из смеси фаз шпинели, периклаза и фаз слоистых двойных гидроксидов ($Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4.5H_2O$) (табл. 1).

Второй этап исследования начали с термического анализа в диапазоне температур от комнатной температуры до температуры $600^{\circ}C$ (рис. 1). При этом выявлено наличие эндотермических процессов на следующих участках: от комнатной температуры до температур $100^{\circ}C$, 130 – $200^{\circ}C$ и 300 – $400^{\circ}C$. Наличие эндотермических процессов подразумевает удаление адсорбированной воды: на данной кривой термогравиметрии участок эндотермического процесса выявлен на участке до температуры $200^{\circ}C$, а потеря массы составила $\approx -1,04$ % масс.

Таблица 1

Количественный состав элементов $MgAl_2O_4$, ат. %.

Spectrum	In stats.	Na	Mg	Al	Total
1	Yes	1,83	62,85	35,32	100,00
2	Yes	0,50	29,66	69,84	100,00
3	Yes	1,35	27,29	71,36	100,00
4	Yes	1,48	45,82	52,70	100,00
Mean		1,29	41,40	57,31	100,00
Std. deviation		0,57	16,50	16,92	
Max.		1,83	62,85	71,36	
Min.		0,50	27,29	35,32	

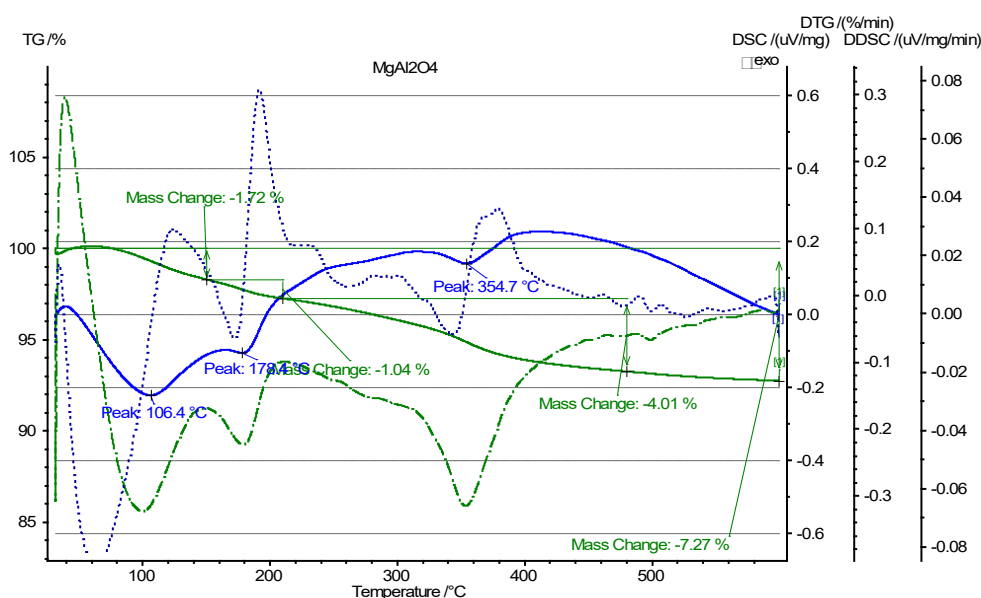


Рис. 1. Термический анализ ультрадисперсного порошка шпинели магния от комнатной температуры до температуры 600°C

На участке 200–400°C происходит начало удаления межслоевой воды слоистых двойных гидроксидов (СДГ), потеря массы составила $\approx 4\%$ масс. Конец нагрева от 400°C до 600°C относят к дегидроксилированию бруситоподобных слоев и удалению межслоевых анионов СДГ, общая потеря массы составила $-7,27\%$ масс. [12, 13].

РФА показал, что в дифрактограммах шпинели происходит полное исчезновение рефлексов, характерных для структуры СДГ (рис. 2), а при повышении температуры наблюдается образование новых фаз Mg-O и $MgAl_2O_4$ [14, 15].

На рисунке 3 представлены результаты термогравиметрии шпинели магния от комнатной температуры до температуры 1000°C. Описываются характерные признаки распада СДГ.

На кривой термограммы от комнатной температуры до температуры 1000°C можно увидеть четыре участка потери адсорбированной воды. До температуры 150°C потеря массы составляет $-3,3\%$; второй участок наблюдается при температурах 150–200°C, при этом потеря массы составляет 1,4%; с температуры 200°C до температуры 400°C – третий участок потери массы, она составляет 4,7%; четвертый участок, который охватывает температуры с 600°C до 1000°C, не показывает потери массы. Следовательно, в соответствии с термограммой, общая потеря массы до температуры 1000°C составляет 9,7%. Характерные рефлексы для СДГ не были обнаружены и при прокаливании до 600°C [12]. Дифрактограмма, представленная на рисунке 4 прокаленного ультрадисперсного порошка

шпинели до 1000°C, показывает основные пики фаз шпинели магния и периклаза.

Общая картина термогравиметрии ультрадисперсного порошка шпинели магния от комнатной температуры до температуры 1450°C показана на рисунке 5. На участках температур с шагом 100°C, начиная от температуры 900°C до температуры 1100°C, и при температурах 1250°C,

1390°C и 1450°C обнаружены эндотермические пики. Наличие эндотермических пиков описывает образование фаз стехиометрической шпинели наряду с Mg-O. На дифрактограмме ультрадисперсного порошка шпинели магния, прокаленного до 1450°C, выявлены более четкие линии интенсивности, соответствующие шпинели и периклазу.

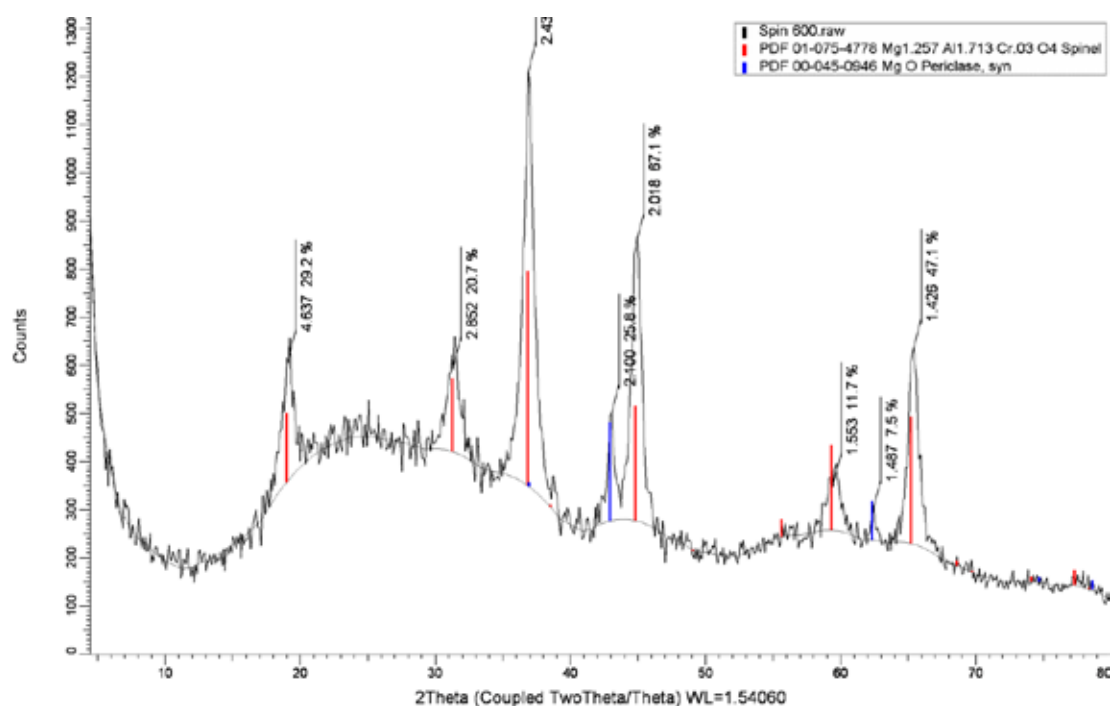


Рис. 2. Дифрактограмма прокаленного ультрадисперсного порошка шпинели от комнатной температуры до температуры 600°C

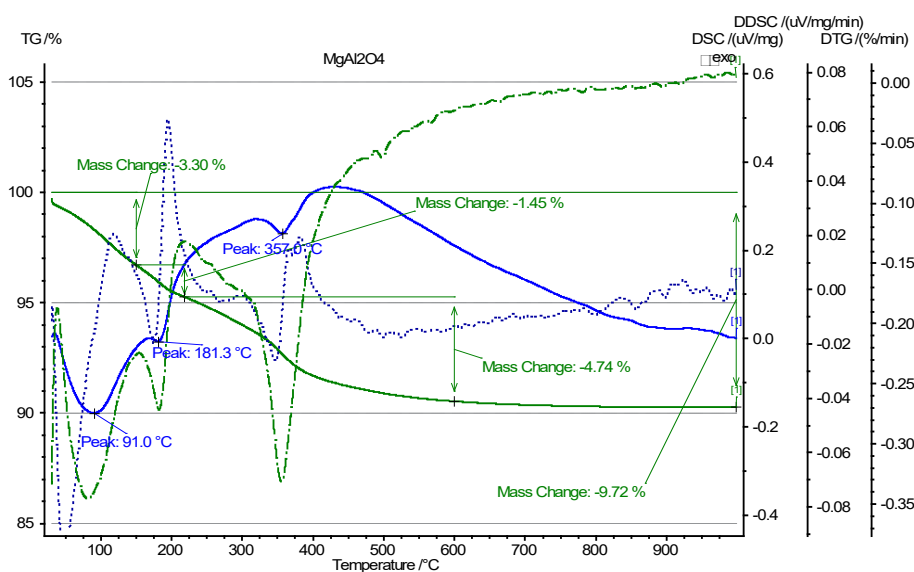


Рис. 3. Термический анализ ультрадисперсного порошка шпинели магния от комнатной температуры до температуры 1000°C

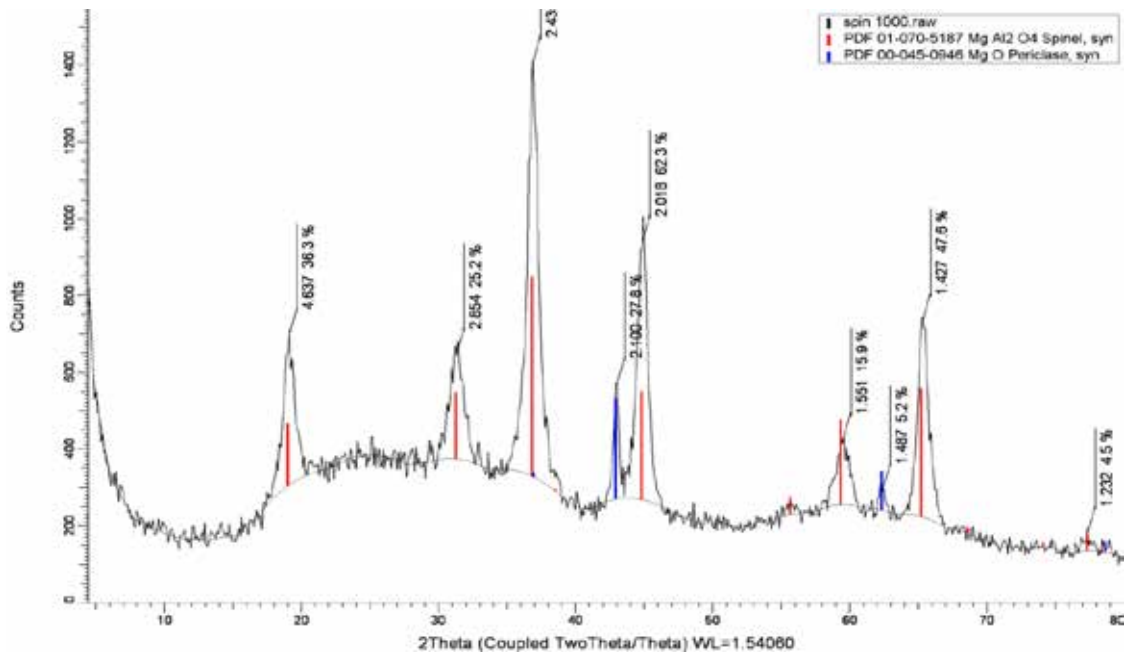


Рис. 4. Дифрактограмма прокаленного ультрадисперсного порошка шпинели магния до температуры 1000°C

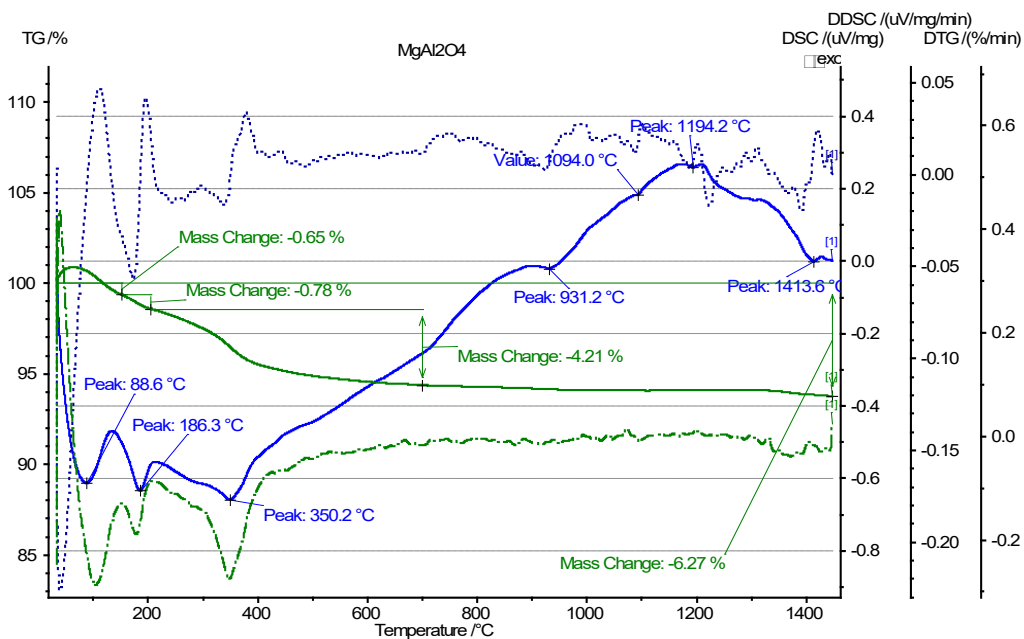


Рис. 5. Термический анализ ультрадисперсного порошка шпинели магния от комнатной температуры до температуры 1450°C

В результате проведенной термогравиметрии можно утверждать, что исследуемая ультрадисперсная добавка шпинели магния состоит из фаз шпинели, периклаза и СДГ. При увеличении от комнатной температуры до температуры 1450°C

установлен распад СДГ. Дифрактограммы рентгенофазового анализа выявили пики, соответствующие образованию фаз Mg-O и стехиометрической шпинели в процессах, протекающих при высоких температурах.

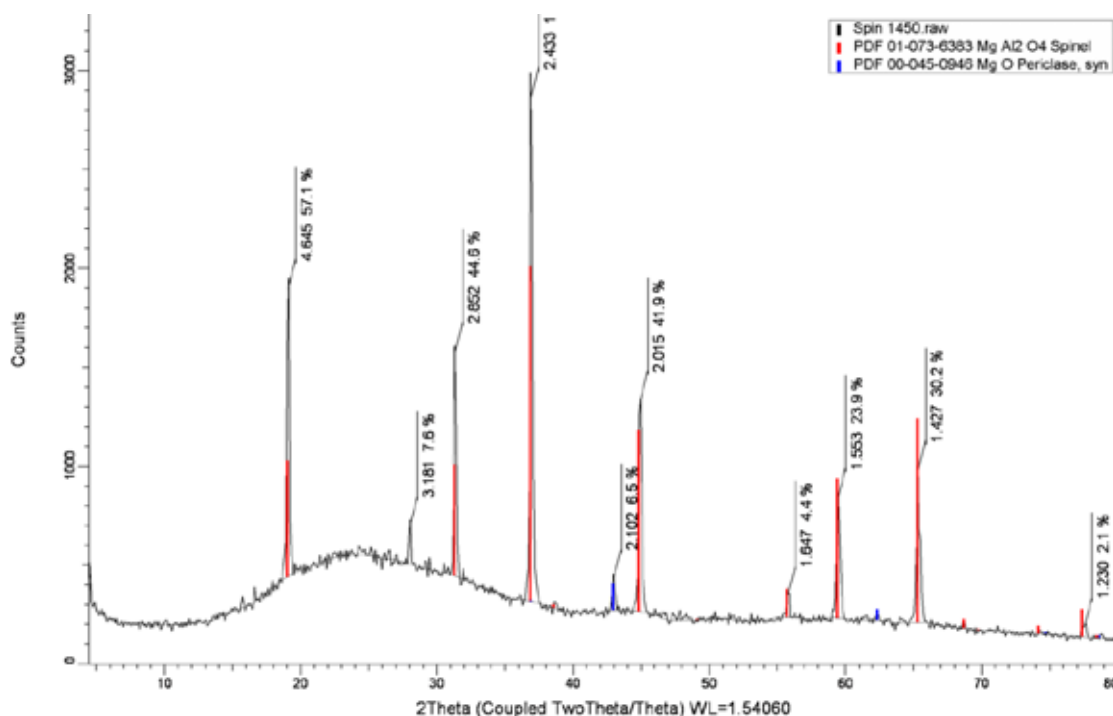


Рис. 6. Дифрактограмма прокаленного ультрадисперсного порошка шпинели до температуры 1450°C

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований, термического анализа ультрадисперсных порошковых добавок шпинели магния для буровых пластин при твердофазном спекании сделаны следующие выводы.

1. Микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы шпинели магния показали, что ультратонкий порошок шпинели состоит из фаз шпинели, периклаза, слоистых двойных гидроксидов и незначительного количества примесей.

2. Термический анализ шпинели магния в диапазоне температур от комнатной температуры до температуры 1450°C выявил образование новых фаз. Рентгенофазовый анализ при температурах 600°C, 1000°C, 1450°C определил, что существует разложение слоистых двойных гидроксидов на стехиометрическую шпинель и двойные оксиды – периклаз.

3. Наличие фаз Mg-O и стехиометрическая шпинель в выбранном интервале температур препятствует диффузии вольфрама и углерода в кобальте при выбранной технологии изготовления твердосплавных буровых пластин с добавкой шпинели магния. Иными словами, данные фазы выполняют

функцию ингибитора роста карбидных зерен и могут препятствовать срастанию мелких зерен в одно крупное.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИГАБМ СО РАН за проведение термического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа.

Список литературы

1. Панов В.С., Чувиллин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИС, 2004. 464 с.
2. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC-Co (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №1. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1518 (дата обращения: 23.12.2021).
3. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. Спекание нанопорошков WC и WC-Co с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания // Доклады академии наук. 2011. Т. 436. № 5. С. 623-626.
4. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М., Лепешев А.А. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов // Вестник СибГАУ. 2013. №3 (49). С. 174-181.
5. Лисовский А.Ф. Особенности формирования мезоструктуры в WC-Co твердых сплавах // Сверхтвердые материалы. 2011. № 2. С. 96-98.
6. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

7. Braulio A.L., Rigaud M., Buhr A., Parr C., Pandolfelli V.C. Spinel-containing alumina based refractory castables. *Ceramics International*. 2011. Vol. 37. № 6. P. 1705-1724.
8. Жариков Е.В., Зыонг Ч.Т., Файков П.П., Попова Н.А., Сovsky Д.М. Упрочнение многослойными углеродными нанотрубками композиционных материалов системы $Al_2O_3 - MGO$ // Перспективные материалы. 2015. № 12. С. 5-14.
9. R.J. Cao, C.G. Lin, X.C. Xie, Z.K. Lin. Determination of the average WC grain size of cemented carbides for hardness and coercivity. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017. № 64. P. 160-167.
10. Васильева М.И., Винокуров Г.Г., Федоров М.В. Влияние ультрадисперсных добавок на структурное состояние и физико-механические свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 12-1. С. 105-109.
11. Подболотов К.Д., Дятлова Е.М. Поведение СВС-материалов на основе карбида кремния и шпинели при высокотемпературном обжиге // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 7-8. С. 13-17.
12. Forano C., Costantino U., Prévot V., Taviot-Guého C. Layered Double Hydroxides (LDH) / C. Forano, *Developments in Clay Science*, V. 5. / F. Bergaya, G. Lagaly Eds. Elsevier Ltd., 2013. Ch. 14.1. P. 745-782.
13. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 351 с.
14. Booking A.S., Drits V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clay and Clay Minerals*. 1993. Vol. 41. №. 5. P. 551-557.
15. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. Эволюция фазового состава при термическом разложении гидроксида магния // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 2. С. 72-76.