

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

PROCEEDINGS OF HIGHER SCHOOLS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Научно-технический журнал
Основан в 2007 г. Выходит 4 раза в год

3 - 2015

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, а также в Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством Allerton Press, Inc.) – ISSN: 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства Springer <http://link.springer.com/journal/11981>

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

ЗАО «Калвис» (издатель)

Юридический адрес: 119034, Москва, ул. Пречистенка, 37, стр. 2
Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г)
Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ЗАО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС, (корп. 4г, оф. 203)
Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164)
Тел./факс: (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru
Интернет: <http://powder.elpub.ru/index.php/jour>
<http://www.pm.misis.ru>
<http://www.kalvis.ru>

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» – индекс 80752
Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 44337

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://www.kalvis.ru>
<http://powder.elpub.ru/index.php/jour>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,25.

Сдано в набор 15.08.2015 г. Подписано в печать 14.09.2015 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

© ПМ и ФП, НИТУ «МИСиС», ЗАО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», НИТУ «МИСиС», ЗАО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2015 г.

Главный редактор

Анциферов В.Н. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ПНИПУ (г. Пермь)

Заместитель главного редактора

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Редакционная коллегия

Альмов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН (г. Черноголовка)
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ (г. Самара)
Андреевский Р.А. – докт. техн. наук, проф., ИПХФ РАН (г. Черноголовка)
Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси (г. Минск)
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. Univ. Wien (Austria)
Дорофеев Ю.Г. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ) (г. Новочеркасск)
Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash Univ., Clayton (Australia)
Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., БелГУ (г. Белгород)
Konyashin I.Yu. – Prof., Dr., Technical Development Centre, Burghaun (Germany)
Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия» (г. Москва)
Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН (г. Москва)
Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва)
Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН (г. Москва)
Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва)
Лысак В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф. ВолгГТУ (г. Волгоград)
Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН (г. Томск)
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., Univ. of Notre Dame (USA)
Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)
Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ) (г. Санкт-Петербург)
Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Перельман В.Е. – докт. техн. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва)
Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ (г. Барнаул)
Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ (г. Санкт-Петербург)
Скороход В.В. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАНУ (г. Киев)
Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ (г. Магнитогорск)
Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва)
Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ) (г. Москва)

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

PROCEEDINGS OF HIGHER SCHOOLS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

3 - 2015

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index), VINITI Database (Abstract Journal), Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of Springer publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

CJSC «Kalvis» (Publisher)

Legal address: str. 2, Prechistenka 37, Moscow, 119034 Russia

Actual address: off. 403, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 48, CJSC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

Internet address: <http://www.kalvis.ru>

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://powder.elpub.ru/index.php/jour>
<http://www.pm.misis.ru>
<http://www.kalvis.ru>

Staff editor Kudina A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency
Rospechat' Agency (subscription index 80752)
Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

Online version: <http://www.kalvis.ru>
<http://powder.elpub.ru/index.php/jour>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60×88 1/8. Quires 9,25.

Signed print 14.09.2015 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Editor-in-Chief

Antsiferov V.N. – Prof., Dr. Sci., Academician, Head of Scientific-Technical Center «Powder Material Science», State National Research Polytechnical University of Perm, Russia

Deputy Editor

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Head of Chair of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Center, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinecs and Materials Sciences (Chernogolovka, Russia)

Amosov A.P. – Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University (Samara, Russia)

Andrievsky R.A. – Prof., Dr. Sci., Institute of Problems of Chemical Physics (Chernogolovka, Russia)

Blinkov I.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS» (Moscow, Russia)

Chukin M.V. – Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University (Magnitogorsk, Russia)

Danninger H. – Prof., Dr., Vienna University of Technology (Austria)

Dorofeyev Yu.G. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI) (Novocherkassk, Russia)

Estrin Yu.Z. – Prof., Dr., Monash University, Clayton (Australia)

Kolobov Yu.R. – Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University (Belgorod, Russia)

Konjashin I.Ju. – Ph.D., Manager of Research and Development, Element Six GmbH (Germany)

Korolyov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Scientific and Technical Association «Powder Metallurgy», (Moscow, Russia)

Kostikov V.I. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS» (Moscow, Russia)

Kudinov V.V. – Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS (Moscow, Russia)

Levin V.V. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology (Moscow, Russia)

Ligachyov A.E. – Prof., Dr. Sci., Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Lozovan A.A. – Prof., Dr. Sci., «MATI» – Russian State Technological University (Moscow, Russia)

Lysak V.I. – Prof., Dr. Sci., Volgograd State Technical University (Volgograd, Russia)

Maksimov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)

Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame (USA)

Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Ural Federal University (Yekaterinburg, Russia)

Ordanian S.S. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (technical university) (St. Petersburg, Russia)

Panov V.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS» (Moscow, Russia)

Perelman V.Y. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology (Moscow, Russia)

Polyakov V.V. – Prof., Dr. Sci., Altai State University (Barnaul, Russia)

Popovich A.A. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University) (St. Petersburg, Russia)

Shlyapin S.D. – Prof., Dr. Sci., «MATI» – Russian State Technological University (Moscow, Russia)

Shtansky D.V. – Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS» (Moscow, Russia)

Shulov V.A. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), (Moscow, Russia)

Skorokhod V.V. – Prof., Dr., Academician of the NAS, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS Ukraine (Kiev, Ukraine)

Vityaz' P.A. – Prof., Dr., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus (Minsk, Belarus)

© ПИИ ФП, MUST «MISIS», CJSC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya», MUST «MISIS», CJSC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya», 2015

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

- Тарасов П.П., Сыромятникова А.С.**
Структура и свойства спеченных сплавов
системы алюминий–хром 4
- Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю., Орлов В.М.**
Получение порошков тантала восстановлением комплексных
оксифторидных соединений натрия 11

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И., Коновалихин С.В.,
Вершинников В.И., Ковалев И.Д.**
Влияние условий синтеза карбида бора на параметры
его структуры 18

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Жиляев В.А., Патраков Е.И.**
Закономерности контактного взаимодействия двойных
карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni–Mo-расплавом 25

Пористые материалы и биоматериалы

- Игнатова А.М., Игнатов М.Н.**
Бесконтактная оценка пористости пеноникеля
методом рентгеновской томографии в 3D 36

Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы

- Гилев В.Г., Морозов Е.А.**
Лазерное инъекционное легирование аустенитного чугуна
ЧН16Д7Х титаном 44

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Сухорукова И.В., Шевейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.,
Штанский Д.В.**
Влияние состава и шероховатости поверхности
покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра
в физиологический раствор 53

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

- Соколов Е.Г.**
Влияние олова на структуру и твердость металлических
связок алмазных инструментов, полученных
композиционной пайкой 62
- Гильманшина Т.Р., Баранов В.Н., Лыткина С.И.,
Худоногов С.А., Степанова Т.Н.**
Исследование свойств наполнителей противопригарных
покрытий 68

Хроника

- Юрию Григорьевичу Дорофееву – 85 лет 74

Contents

Production Processes and Properties of Powders

- Tarasov P.P., Syromyatnikova A.S.**
Structure and Properties of Sintered Alloys
of the Aluminum–Chromium System 4
- Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu.,
Orlov V.M.**
Preparation of tantalum powders by reduction of complex
oxyfluoride compounds by sodium 11

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V.,
Vershinnikov V.I., Kovalev I.D.**
Influence of the synthesis conditions of boron carbide
on its structural parameters 18

Refractory, Ceramic and Composite Materials

- Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.**
Regularities of the Contact Interaction of Binary Carbides
 $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ with the Ni–Mo melt 25

Porous Materials and Biomaterials

- Ignatova A.M., Ignatov M.N.**
Contact-Free Evaluation of Porosity of Nickel Foam
by 3D X-Ray Tomography 36

Modification of Surface Including Beams of Charged Particles and Photon and Plasma Fluxes

- Gilev V.G., Morozov E.A.**
Laser Melt Injection of Austenite Cast Iron ChN16D7GKh
with Titanium 44

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V.,
Shtansky D.V.**
Influence of the Composition and Surface Roughness
of TiCaPCON–Ag Coatings on the Escape Kinetics of Silver
into a Physiological Solution 53

Application of Powder Materials and Functional Coatings

- Sokolov E.G.**
Influence of Tin on the Structure and Hardness
of Metallic Binders of Diamond Tools Fabricated by Composition
Soldering 62
- Gil'manshina T.R., Baranov V.N., Lytkina S.I.,
Khudonogov S.A., Stepanova T.N.**
Investigation into the Properties of Nonstick
Coatings' Fillers 68

Chronicle

- 85-th Anniversary of Yuri Grigor'evich Dorofeev 74

УДК 621.762; 620.22

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-4-10

Структура и свойства спеченных сплавов системы алюминий–хром

© 2015 г. П.П. Тарасов, А.С. Сыромятникова

Северо-Восточный федеральный университет (СВФУ) им. М.К. Аммосова, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 02.07.14 г., подписана в печать 18.12.14 г.

Тарасов П.П. — канд. техн. наук, доцент кафедры физики твердого тела СВФУ (677000, г. Якутск, ул. Кулаковского, 48). E-mail: tarasov-p@mail.ru.

Сыромятникова А.С. — канд. физ.-мат. наук, проф., доцент той же кафедры. E-mail: a.s.syromyatnikova@mail.ru.

Приведены результаты исследования влияния режима спекания, морфологии и химического состава порошков алюминия (марок АСД-1 и ПА-1), а также содержания легирующей добавки (Cr) на закономерности процесса спекания, структуру и физико-механические свойства порошковых тел системы Al–Cr с концентрацией хрома 2,5–20 ат.% при жидкофазном спекании при температурах 700–900 °С. Подобран режим спекания, обеспечивающий получение порошковых тел с сохранением исходной формы. Установлено, что применение порошка алюминия марки АСД-1 позволяет получать более плотные брикеты практически во всем исследованном диапазоне температур спекания и обеспечивает лучшую спекаемость прессовок, что объясняется его более чистым химическим составом, дисперсностью и сферической формой зерен. Сплавы состава Al–(2,5÷7,5) ат.% Cr, спеченные при температуре 700 °С, показали наилучшие физико-механические характеристики из всех исследованных образцов.

Ключевые слова: алюминий, хром, жидкофазное спекание, легирующая добавка.

Для цитирования: Тарасов П.П., Сыромятникова А.С. Структура и свойства спеченных сплавов системы алюминий–хром // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-4-10.

Tarasov P.P., Syromyatnikova A.S.

Structure and Properties of Sintered Alloys of the Aluminum–Chromium System

The results of the investigation into the influence of the sintering mode, morphology, and chemical composition of aluminum powders (ASD-1 and PA-1 brands) as well as the content of alloying additive (Cr) on regularities of sintering, structure, and physicomachanical properties of powder bodies of the Al–Cr system with the chromium content of 2,5–20 at.% during liquid-phase sintering at temperatures of 700–900 °C are presented. The sintering mode providing the fabrication of powder bodies with the conservation of the initial form is established. It is found that the application of ASD-1 aluminum powder makes it possible to fabricate more dense briquettes almost overall the studied range of sintering temperatures and provides the better sinterability of compacts, which is explained by its higher chemical purity, dispersity, and spherical shape of grains. Alloy of the composition Al–(2,5÷7,5) at.% Cr sintered at 700°C showed the best physicomachanical characteristics among all studied samples.

Keywords: aluminum, chromium, liquid-phase sintering, alloying additive.

Citation: Tarasov P.P., Syromyatnikova A.S. Struktura i svoistva spechennykh splavov sistemy alyuminii–khrom. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2015. No. 3. P. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-4-10.

Введение

Исследование закономерностей спекания систем на основе алюминия приобретает большое практическое значение в связи с развитием порошковой металлургии сплавов на его основе [1]. Известно, что введение твердых тугоплавких частиц второй фазы в пластичный алюминий повышает его прочность, твердость, жаропрочность и износостойкость при одновременном снижении коэффициентов трения и термического расширения [2]. Использование алюминидов — интер-

металлидных соединений алюминия с переходными металлами в качестве упрочняющей фазы — является перспективным способом создания нового поколения функциональных материалов на основе алюминия [3].

Широкое распространение при изготовлении порошковых алюминиевых сплавов получил метод «активированного» спекания, заключающийся в введении в шихту элементов, способствующих уплотнению заготовок при спекании благодаря

появлению в них жидкой фазы, образующейся в результате контактного плавления [4]. Активированное спекание, при котором появление жидкой фазы должно способствовать процессу усадки, в некоторых случаях приводит к противоположному результату — повышению остаточной пористости спеченных тел [5].

В связи с этим особую актуальность приобретает изучение процессов, происходящих при жидкофазном спекании, их вклад в объемные изменения порошковых тел с взаимодействующими компонентами. Исследование процессов спекания алюминия с добавками порошков переходных металлов представляется научной проблемой, тесно связанной с практической задачей создания нового поколения композитов на основе алюминия [6].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режима термообработки, морфологии и химического состава порошка алюминия и содержания добавки переходного металла (Cr) на структуру и свойства спеченных сплавов системы алюминий—хром.

Методика эксперимента

В работе использовались стандартные порошки алюминия марок АСД-1 (ТУ 48-5-226-87) и ПА-4 (ГОСТ 6058-73), а также порошок хрома марки ПХ-1 (ТУ 14-5-298-99). Согласно результатам проведенных ранее исследований порошковых систем алюминий — переходной металл (Al—Ni, Al—Ti, Al—Fe, Al—Cu) наибольший научный и практический интерес представляет область концентраций металла-добавки до 20 ат.% [5, 7]. С учетом этого были исследованы сплавы с содержанием хрома от 2,5 до 20 ат.%.

Порошки смешивались в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 2 ч. Предварительно их подвергали просушиванию в вакуумной сушилке СНВС по режиму: 1,5 ч при 150 °С в условиях форвакуума. Формование цилиндрических образцов диаметром и высотой по 10 мм производилось в стальной пресс-форме, начальная пористость составляла 20 %. Спекание осуществлялось в вакуумной печи СНВЭ при давлении $0,1 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре от 700 до 900 °С.

Плотность спрессованных образцов определя-

лась геометрическим способом. В случае потери или искажения правильной геометрической формы применялся метод гидростатического взвешивания.

Структурные и фрактографические исследования проводились на растровом электронном (XL-20, «Philips Optics») и оптическом металлографическом (METAM PB-21) микроскопах. Рентгеноструктурный фазовый анализ порошковых тел осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3М. Механические свойства определялись при испытаниях на прочность при сжатии (ГОСТ 2503-80) и при растяжении (ГОСТ 1497-73) на испытательных машинах «Instron-1185» и «Roell Amsler Rel 2071». Твердость по Роквеллу оценивалась согласно ГОСТ 24622-91 на приборе Leco Fr-3e.

Результаты и их обсуждение

Большое влияние на объемные изменения порошковых тел оказывает режим спекания. Для исследуемой системы Al—Cr характерным является выделение большого количества тепла при образовании интерметаллидов. Тепловой взрыв при появлении жидкой фазы может вызвать резкие изменения объема прессовки и потерю формы брикета. Кроме того, для устранения влияния адсорбированных и находящихся в порах газов на процесс спекания требуется дегазация брикета.

Для предотвращения потери формы необходимы регулирование скорости нагрева и проведение твердофазного отжига при температуре ниже температуры появления жидкой фазы. При твердофазном отжиге на поверхности частиц хрома за счет диффузии атомов алюминия образуется тугоплавкий интерметаллидный слой. При даль-

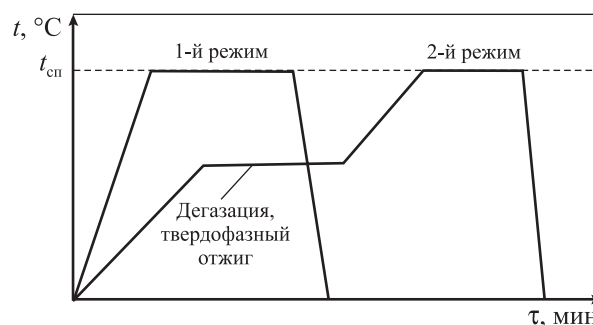


Рис. 1. Режимы спекания порошковых тел

нейшем спекании этот слой замедляет процесс сплавообразования и уменьшает скорость выделения теплоты в момент появления жидкой фазы. При достаточном количестве частиц тугоплавкой добавки в ходе твердофазного отжига образуется твердофазный скелет прессовки, обеспечивающий постоянство формы порошкового тела при жидкофазном спекании [8].

Спекание образцов на основе порошка алюминия марки АСД-1 проводили по двум режимам (рис. 1):

1) нагрев до температуры спекания ($t_{\text{сп}}$) со скоростью 30 °С/мин;

2) дегазационный твердофазный отжиг при $t = 500$ °С в течение 30 мин, после чего температура печи поднималась до $t_{\text{сп}}$ со скоростью 15 °С/мин.

Установлено, что спекание по 2-му режиму при содержании хрома $C_{\text{Cr}} > 7,5$ ат.% позволяет получать порошковые тела с сохранением исходной формы, тогда как при ведении процесса по 1-му режиму искажение формы прессовок происходит для образцов с концентрацией хрома уже менее 12,5 ат.%.

При $t_{\text{сп}} = 700$ °С разница в изменении объема прессовок в зависимости от условий термообработки незначительна, что можно объяснить относительно низкой температурой спекания. При ее повышении до 800 °С применение 2-го режима спекания позволяет получать более плотные образцы с сохранением формы.

При первом режиме спекания образцы меньше усаживаются, и при содержании в них менее 12,5 ат.% Сг происходит искажение исходной формы. При $t_{\text{сп}} = 900$ °С ускоренный нагрев приводит к искажению формы у образцов с добавкой менее 12,5 ат.% Сг. Применение 2-го режима позволяет получать брикеты с меньшей остаточной пористостью и сохранением формы для образцов с $C_{\text{Cr}} > 10$ ат.% (рис. 2).

Для оценки влияния морфологии и химического состава порошка алюминия на процесс спекания были исследованы образцы из смесей на основе порошков марок АСД-1 и ПА-4, полученных методом распыления. Частицы порошка марки АСД-1 имеют сферическую форму, а ПА-4 — неправильную. Содержание примесей (Fe, Si, Cu) в образце АСД-1 не должно превышать 0,7 мас.%, а в ПА-4 — 0,9 мас. %. По грануломет-

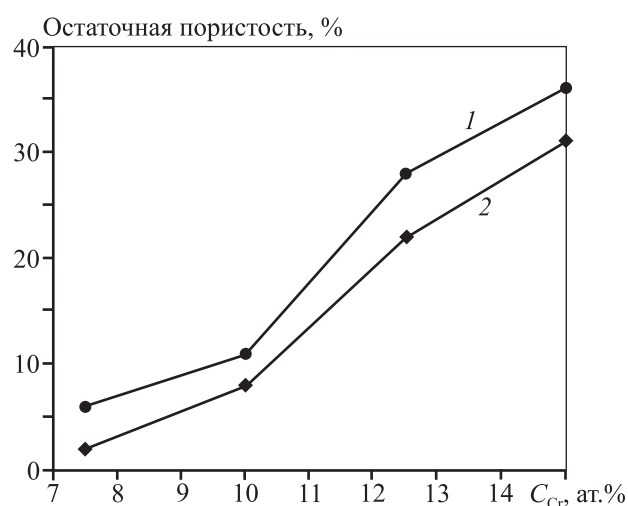


Рис. 2. Влияние режима спекания на остаточную пористость порошковых тел
Цифры у кривых соответствуют 1-му и 2-му режимам спекания ($t_{\text{сп}} = 900$ °С)

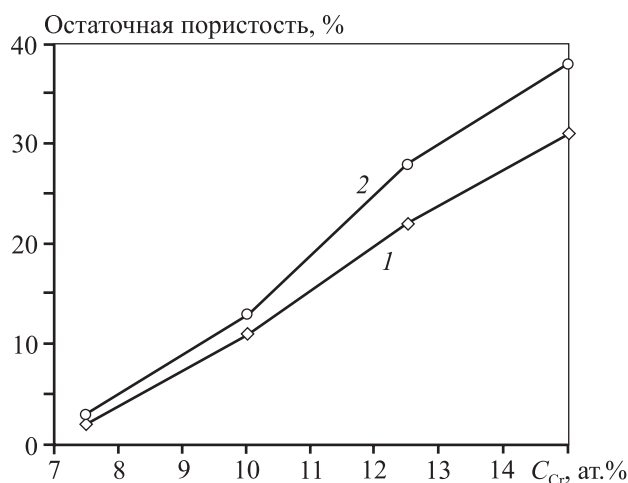


Рис. 3. Влияние морфологии и химического состава порошка на объемные изменения порошковых тел
 $t_{\text{сп}} = 900$ °С; 1 — АСД-1; 2 — ПА-4

рическому составу они также отличаются: для порошка марки ПА-4 регламентируется содержание частиц размером от 100 до 140 мкм — 10 %, менее 100 мкм — остальное; в порошке АСД-1 по техническим условиям все частицы должны быть менее 50 мкм.

Исследование объемных изменений спеченных сплавов на основе указанных марок порошка алюминия показало, что применение марки АСД-1 позволяет получать более плотные брикеты практически во всем исследованном диапазоне температур спекания (рис. 3), что объясняется бо-

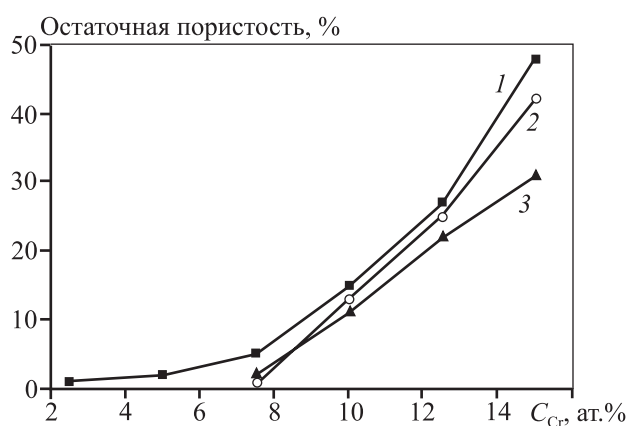


Рис. 4. Зависимость остаточной пористости сплавов системы Al-Cr от содержания Cr и температуры спекания
1 – $t_{\text{сп}} = 700$ °C; 2 – 800 °C; 3 – 900 °C

более чистым химическим составом порошка, дисперсностью и сферической формой зерен.

Одним из основных факторов, влияющих на структуру и механические свойства порошковых материалов, является остаточная пористость спеченных сплавов. Сплавы Al–(2,5–7,5)ат.%Cr при $t_{\text{сп}} = 700$ °C понижают свою пористость, тогда как при содержании хрома в пределах 12,5–15,0 ат.% она заметно возрастает (рис. 4). Увеличение температуры спекания до 800 и 900 °C приводит к уменьшению остаточной пористости при сохранении характера кривой зависимости.

Результаты рентгенофазового анализа, приведенные в работе [7], свидетельствуют, что в спеченных Al-сплавах, содержащих 2,5–7,5 ат. % Cr, основной фазой является алюминий, а дополнительными — промежуточные соединения преимущественно с высоким содержанием Al (θ - и η -фазы) и Al_2O_3 (см. таблицу). Предположительно эти интерметаллидные фазы формируются как в результате диффузии алюминия в частицы хрома, так и при кристаллизации расплава. Основу сплавов, легированных 12,5–20 ат.% Cr, составляют интерметаллиды различной стехиометрии. Их образование связано главным образом с процессами реакционной диффузии в твердую фазу [9]. Кроме того, эти материалы содержат остатки не прореагировавшего алюминия.

Изучение микроструктуры спеченных при 700 °C образцов показало, что повышение концентрации хрома приводит к увеличению остаточной

пористости и объемной доли интерметаллидной фазы (рис. 5). Структура сплава, содержащего 2,5 ат.% Cr, состоит из алюминиевой матрицы и интерметаллидной θ -фазы, образовавшейся на месте частиц Cr (рис. 5, а). В образцах с 5 ат.% Cr наблюдается появление более мелких частиц интерметаллидной фазы, предположительно кристаллизовавшихся из жидкой фазы (рис. 5, б). При увеличении количества хрома до 7,5 ат.% основной фазой продолжает оставаться алюминий (рис. 5, в), происходит измельчение частиц интерметаллидной составляющей за счет формирования кроме θ -фазы еще и η - и γ_4 -фаз, обнаруженных при РФА [8].

Объемные содержания интерметаллидной фазы и алюминиевой матрицы становятся примерно равными при добавке в сплав 10 ат.% Cr (рис. 5, г). Дальнейшее увеличение концентрации Cr приводит к резкому росту остаточной пористости и исчезновению алюминиевой матрицы (см. рис. 5, д–з). Структура состоит из зерен интерметаллидных фаз различной стехиометрии, образовавшихся как диффузионным путем, так и при кристаллизации насыщенной жидкой фазы.

На рис. 6 представлены снимки поверхности разрушения Al–Cr-сплавов, спеченных при 700 °C. Разрушение интерметаллидных зерен происходит по внутри- и межзеренному хрупкому механизму. Поверхность разрушения характеризуется грубым строением, в структуре имеют-

Результаты рентгенофазового анализа сплавов Al–Cr, спеченных при 700 °C [7]

C _{Cr} ат.%	Основные фазы	Дополнительные фазы
2,5	Al	θ (CrAl_7), Al_2O_3
5,0	Al	θ (CrAl_7), η ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$), Al_2O_3
7,5	Al	θ (CrAl_7), η ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$), γ_4 (CrAl_2), Al_2O_3
10,0	θ (CrAl_7), Al	η ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$), γ_4 (CrAl_2), Al_2O_3
12,5	θ (CrAl_7)	η (CrAl_5), γ_4 (CrAl_2), Al, Al_2O_3
15,0	η ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$)	ϵ (CrAl_4), γ_4 (CrAl_2), Al, Al_2O_3
17,5	ϵ (CrAl_4)	γ_4 (CrAl_2), Al, Al_2O_3
20,0	γ_4 (CrAl_2)	γ_2 (Cr_5Al_8), Al, Al_2O_3

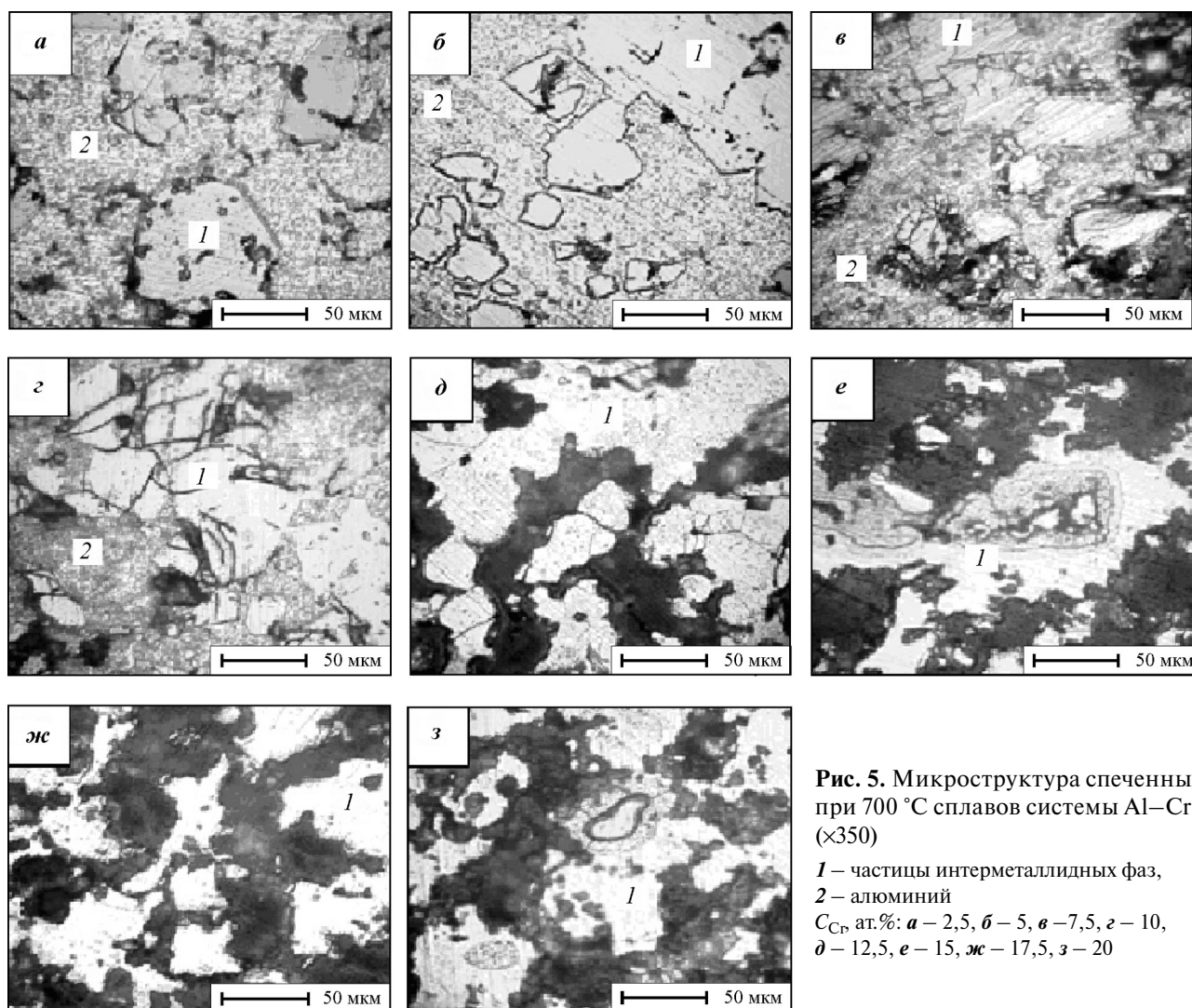


Рис. 5. Микроструктура спеченных при 700 °С сплавов системы Al–Cr ($\times 350$)
 1 – частицы интерметаллидных фаз,
 2 – алюминий
 C_{Cr}, ат. %: а – 2,5, б – 5, в – 7,5, г – 10,
 д – 12,5, е – 15, ж – 17,5, з – 20

ся крупные поры, что сказывается на прочности. Сплав с концентрацией 7,5 ат. % Cr, основной фазой которого является алюминий, отличается малой пористостью (рис. 6, а). Разрушение Al-матрицы вязкое, зерна имеют следы значительной пластической деформации (рис. 6, б).

При повышении содержания хрома до 10 ат. % сплав состоит в основном из интерметаллидной θ -фазы и алюминиевой матрицы. Разрушение интерметаллидных частиц происходит в основном по телу зерен (рис. 6, д). Алюминиевая составляющая разрушается по вязкому механизму (рис. 6, е).

Резкое снижение прочностных свойств у сплава с 12,5 ат. % Cr вызвано значительной величиной остаточной пористости (см. рис. 4), а также тем, что основной становится интерметаллидная

θ -фаза (см. таблицу) [10]. Разрушение носит выраженный хрупкий характер, следы пластической деформации зерен практически отсутствуют (рис. 6, з, и).

Заключение

Спекание с предварительным твердофазным отжигом в некоторых случаях позволяет получать порошковые тела с сохранением исходной формы, тогда как при спекании без отжига происходит искажение формы прессовок.

Установлено, что применение порошка алюминия марки АСД-1 позволяет получать более плотные брикеты практически во всем диапазоне температур спекания.

Сплавы Al–(2,5÷7,5)ат. %Cr при $t_{\text{сп}} = 700$ °С

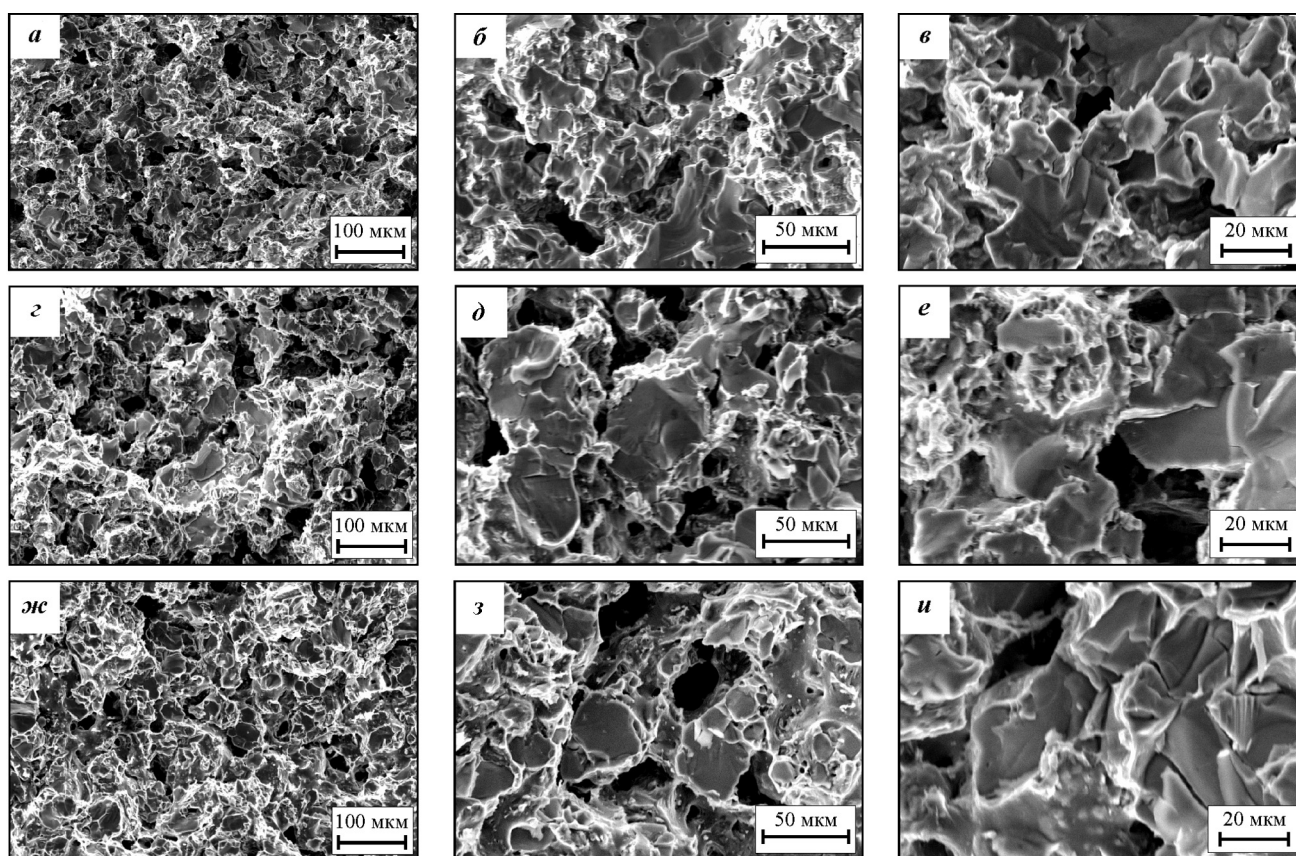


Рис. 6. Поверхности разрушения образцов алюминиевых сплавов

C_{Cr} , ат. %: а, б, в – 7,5; г, д, е – 10; ж, з, и – 12,5. Увеличение: а, г, ж – $200\times$; б, д, з – $500\times$; в, е, и – $1000\times$

понижают свою пористость, тогда как при повышенном содержании хрома (12,5–15,0 ат.%) она заметно возрастает. Увеличение температуры спекания до 800 и 900 °С приводит к уменьшению остаточной пористости при сохранении характера кривой зависимости.

Результаты рентгенофазового анализа и изучения микроструктуры свидетельствуют, что в спеченных материалах, содержащих 2,5–7,5 ат.% Cr, основной фазой является алюминий. Основу сплавов, легированных 12,5–20,0 ат.% Cr, составляют интерметаллиды различной стехиометрии. Повышение концентрации хрома приводит к увеличению остаточной пористости.

Фрактографические исследования показали, что разрушение интерметаллидных зерен происходит по хрупкому (внутризеренному и межзеренному) механизму, а разрушение алюминиевой составляющей — по вязкому. При содержании в сплаве 12,5 ат.% Cr разрушение носит выраженный хрупкий характер, следов

пластической деформации зерен практически не наблюдалось.

Литература

1. German R.M. Liquid phase sintering. N.Y.; London: Plenum Press, 1985.
2. Романов Г.Н., Тимофеев Н.С., Савицкий А.П. и др. // Тр. I Евраз. симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (г. Якутск, 23–27 июня 2002 г.). Якутск: ИФТПС СО РАН, 2002. С.112.
3. Kieback B., Brand K., Schatt W. // Proc. Powder Metallurgy World Congress (France, Paris, June 1994). Vol. II. P. 1473.
4. Petzow G., Kaysser W. A., Amtenbrink M. Sintering – theory and practice // Mater. Sci. Monographs. 1982. Vol. 14. P. 27.
5. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991.
6. Romanov G.N., Tarasov P.P., D'yachkovskiy P.K. et al. // Science of Sintering. 2006. Vol. 38. No. 1. P. 55.

7. Романов Г.Н., Тарасов П.П., Бочкарев Р.Н. и др. // Тр. Междунар. конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике» (г. Киев, июнь 2003 г.). Киев: Академперіодика, 2003. С. 176.
8. Романов Г.Н., Тарасов П.П., Дьячковский П.К., Савицкий А.П. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2005. No. 5. С. 60.
9. Романов Г.Н., Савицкий А.П., Тимофеев Н.С. и др. // Фундаментальные и прикладные проблемы физики: Сб. науч. тр. ЯГУ. Якутск: ЯГУ, 2000. С. 69.
10. Тарасов П.П., Сыромятникова А.С., Иванова Е.В., Терентьев А.З. // Тр. VI Евраз. симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (Якутск, 24–29 июня 2013 г.). Якутск: ИФТПС СО РАН, 2013. С. 38.
3. Kieback B., Brand K., Schatt W. In: *Proc. Powder Metallurgy World Congress* (France, Paris, June 1994). Vol. II. P. 1473.
4. Petzow G., Kaysser W. A., Amtenbrink M. Sintering – theory and practice. *Mater. Sci. Monographs*. 1982. Vol. 14. P. 27.
5. Savitsky A.P. Zhidkofaznoe spekanie sistem s vzaimodeistvuyushchimi komponentami [Liquid-phase sintering of systems with interacting components]. Novosibirsk: Nauka, 1991.
6. Romanov G.N., Tarasov P.P., D'yachkovskiy P.K. et al. *Science of Sintering*. 2006. Vol. 38. No. 1. P. 55.
7. Romanov G.N., Tarasov P.P., Bochkarev R.N. et al. In: *Trudy mezhdunarodnoi konferentsii «Noveishie tekhnologii v poroshkovoі metallurgii i keramike»* [Proc. Int. conf. «New technologies in powder metallurgy and ceramics» (Kiev, June 2003)]. Kiev: Akademperiodika, 2003. P. 176.
8. Romanov G.N., Tarasov P.P., D'yachkovskii P.K., Savitsky A.P. In: *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2005. No. 5. P. 60.
9. Romanov G.N., Savitsky A.P., Timofeev N.S. et al. In: *Fundamental'nye i prikladnye problemy fiziki* [Fundamental and applied problems of physics]. Yakutsk: Yakut State University, 2000. P. 69.
10. Tarasov P.P., Syromyatnikov A.S., Ivanova E.V., Terentyev A.Z. In: *Trudy VI Evraziiskogo simpoziuma po problemam prochnosti materialov i mashin dlya regionov kholodnogo klimata* [Proc. VI Eurasian Symposium on problems of strength of materials and machines for cold climate regions (Yakutsk, June 24–29. 2013)]. Yakutsk: Institute of Physical and Technical Problems of the North, 2013. P. 38.

References

УДК 54-386:546.883

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17

Получение порошков тантала восстановлением комплексных оксифторидных соединений натрием

© 2015 г. **В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты, Мурманская обл.

Статья поступила в редакцию 26.11.14 г., доработана 14.01.15 г., подписана в печать 26.01.15 г.

Колосов В.Н. — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а), профессор кафедры химии и строительного материаловедения Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета. E-mail: lab26@chemy.kolasc.net.ru.**Мирошниченко М.Н.** — канд. техн. наук, науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН. E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru.**Прохорова Т.Ю.** — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН. E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru.**Орлов В.М.** — докт. техн. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией металлургии редких элементов КНЦ РАН, профессор кафедры обогащения Горного факультета Кольского филиала Петрозаводского государственного университета. E-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru.

На основе термодинамических и экспериментальных исследований реакций восстановления соединений тантала натрием из расплавов, содержащих комплексные оксифторидные соединения тантала, отобраны вещества ($K_2Ta_2O_3F_6$, K_3TaOF_6 , K_2TaOF_5 и $KTaOF_4$), наиболее пригодные для использования в качестве кислородсодержащих добавок при натриетермическом получении высокодисперсного танталового порошка. Применение указанных соединений позволяет получать порошки тантала с удельной поверхностью на уровне 3–5 м²/г, что в 8–10 раз выше, чем у порошков, приготовленных в тех же условиях при восстановлении K_2TaF_7 . Показано, что полученные порошки тантала могут быть востребованы в качестве исходного материала для создания конденсаторного порошка с зарядом 70000–100000 мкКл/г.

Ключевые слова: оксифторидное соединение, тантал, порошок, натриетермическое восстановление.**Для цитирования:** Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю., Орлов В.М. Получение порошков тантала восстановлением комплексных оксифторидных соединений натрием // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 11–17. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17.*Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu., Orlov V.M.*

Preparation of tantalum powders by reduction of complex oxyfluoride compounds by sodium

Substances ($K_2Ta_2O_3F_6$, K_3TaOF_6 , K_2TaOF_5 , and $KTaOF_4$) most suitable for the use as oxygen-containing additives in the sodium-thermal fabrication of finely dispersed tantalum powder are selected from the melts containing complex oxyfluoride compounds of tantalum based on thermodynamic and experimental investigations of reduction reactions of tantalum compounds with sodium. The application of mentioned compounds gives the opportunity to fabricate the tantalum powders with the specific surface at a level of 3–5 м²/g, which is higher by a factor of 8–10 compared with powders prepared under the same conditions upon reducing K_2TaF_7 . It is shown that the prepared tantalum powders can be demanded as the initial material to create the capacitor powder with the charge of 70000–100000 μC/g.

Keywords: oxyfluoride compound, tantalum, powder, sodium-thermal reduction.**Citation:** Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu., Orlov V.M. Poluchenie poroshkov tantala vosstanovleniem kompleksnykh oksifloridnykh soedinenii natriem. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 11–17. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17.

Введение

Танталовые порошки широко используются в производстве объемно-пористых конденсаторов. Основным способом их получения является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия (K_2TaF_7) из расплава, в который добавляют галогениды щелочных металлов в ка-

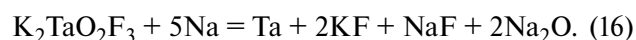
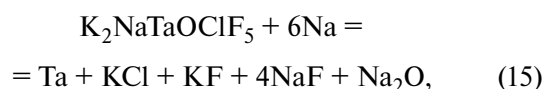
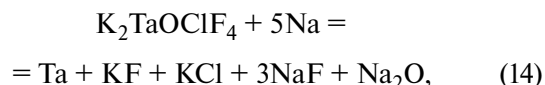
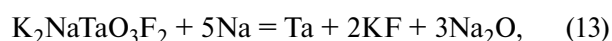
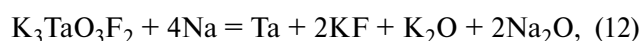
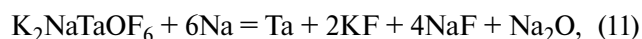
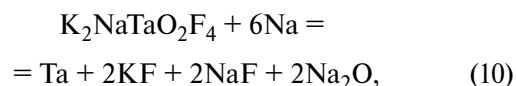
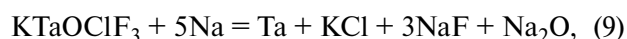
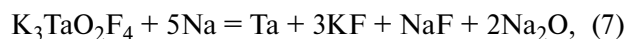
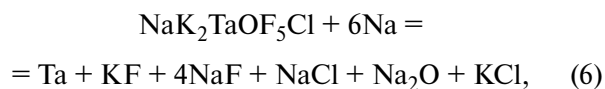
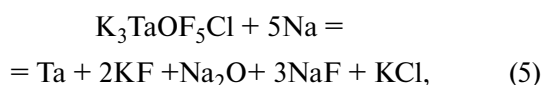
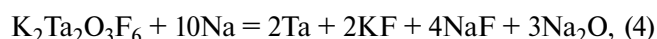
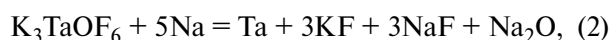
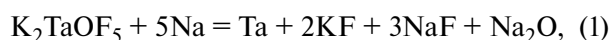
честве соли-разбавителя для регулирования его состава. Для обеспечения качественной анодной оксидной диэлектрической пленки и высокого удельного заряда конденсатора требуется высокочистый танталовый порошок с развитой поверхностью [1].

В то же время использование чистых реагентов при проведении процесса в расплавах с высокой концентрацией K_2TaF_7 приводит к образованию порошков с недостаточной большой удельной поверхностью [2]. Значительный рост последней можно обеспечить восстановлением K_2TaF_7 из расплавов с высоким (>90 мас.%) содержанием соли-разбавителя [3]. Однако при этом снижается производительность процесса и при отмывке порошка образуются большие объемы сбросных растворов, содержащих фтор. Ранее [4] было показано, что добавка в расплав комплексных оксифторидных соединений тантала (КСТ) существенно влияет на кристаллизацию Ta в процессе восстановления, приводя к значительному росту удельной поверхности порошка. При этом не снижается качество конечного продукта — конденсаторного порошка [5].

Цель настоящей работы — выбор оксифторидных соединений тантала, наиболее пригодных для использования в качестве прекурсоров при натриетермическом получении танталового порошка с развитой поверхностью, и исследование характеристик порошков, приготовленных таким образом.

Термодинамический анализ

Согласно данным литературы [6, 7], в галогенидных расплавах, содержащих соединения тантала и кислород, могут присутствовать оксифторидные комплексы тантала различного состава: $TaOF_5^{2-}$, $TaOF_4^-$, $TaOF_6^{3-}$, $TaO_2F_4^{3-}$, $TaO_3F_2^{3-}$, $TaOCl_xF_y^{z-}$, где $z = x + y - 3$. Для оценки возможности их восстановления натрием и выбора оптимальных соединений, пригодных для получения танталового порошка в расплаве, был выполнен термодинамический анализ реакций восстановления натрием ряда КСТ:



Отсутствующие в литературе термодинамические характеристики соединений тантала, приведенных в реакциях (3)—(16), были определены по методике, предложенной ранее в работе [8]. Расчетные значения энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) образования КСТ представлены в табл. 1. На основе этих данных и известных термодинамических величин [9] была проведена оценка вероятности протекания реакций (1)—(16). Рассчитанные значения энтальпии, энтропии и изменения энергии Гиббса этих реакций приведены в табл. 2.

Согласно результатам расчетов все рассмотренные соединения могут быть восстановлены натрием. В качестве прекурсоров при экспериментальном исследовании получения высокодисперсных порошков тантала нами были использованы соединения K_2TaOF_5 , K_3TaOF_6 , $KTaOF_4$ и $K_2Ta_2O_3F_6$ (реакции (1)—(4)). При высокой термодинамической вероятности восстановления натрием они имеют относительно простой состав по сравнению с другими веществами (см. табл. 2).

Таблица 1. Расчетные значения энтальпии и энтропии образования для некоторых комплексных оксифторидных соединений тантала

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
K ₃ TaOF ₅ Cl	-3151	281
K ₃ TaOF ₄ Cl ₂	-2894	339
KTaOCIF ₃	-1890	190
K ₂ NaTaO ₂ F ₄	-2888	281
K ₂ NaTaOF ₆	-3160	292
K ₃ TaO ₃ F ₂	-2111	274
K ₂ NaTaO ₃ F ₂	-2119	242
K ₂ TaOCIF ₄	-2457	256
K ₂ NaTaOCIF ₅	-3031	308
NaK ₂ TaOF ₅ Cl	-3126	270
K ₂ Ta ₂ O ₃ F ₆	-3896	295
KTaOF ₄	-2020	174
K ₂ TaO ₂ F ₃	-2314	230
K ₃ TaO ₂ F ₄	-2880	297
K ₂ TaO ₃ F	-1543	193
K ₂ Ta ₅ O ₁₂ F ₃	-5955	673

Таблица 2. Термодинамические данные по реакциям восстановления натрием комплексных оксифторидных соединений тантала

Реакция	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{973} , кДж·моль ⁻¹	ΔG_{1073} , кДж·моль ⁻¹
(1)	-571	129	-697	-709
(2)	-530	135	-661	-674
(3)	-699	86	-783	-792
(4)	-813	198	-1006	-1025
(5)	-571	129	-696	-709
(6)	-1018	189	-1202	-1221
(7)	-242	70	-310	-317
(8)	-242	69	-309	-316
(9)	-699	86	-783	-792
(10)	-245	62	-305	-311
(11)	-702	79	-779	-787
(12)	-232	76	-305	-313
(13)	-282	81	-360	-368
(14)	-699	86	-783	-792
(15)	-702	79	-779	-787
(16)	-242	69	-309	-316

Методика эксперимента

При проведении экспериментальных исследований соединение K₂Ta₂O₃F₆ восстанавливали индивидуально, а остальные оксифторидные КСТ — в виде наборов смесей: K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆—K₂TaOF₅, K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆ и K₃TaOF₆—KTaOF₄. В качестве соли-разбавителя во всех случаях выбран хлорид натрия NaCl (ХЧ). Его содержание в исходной шихте составляло 47 и 67 мас.%. Препаратами для синтеза КСТ являлись K₂TaF₇ и K₂TaO₂F₅·H₂O с содержанием металлических примесей не более 0,001 мас. % каждой.

Соединение K₂Ta₂O₃F₆ синтезировали сплавлением K₂TaF₇ с Ta₂O₅ при температуре $t = 800$ °С в атмосфере аргона. Смесей K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆ и K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆—K₂TaOF₅ получали термообработкой соответственно K₂TaO₂F₅·H₂O в вакууме [10] и K₂TaF₇ на воздухе [11]. Смесей K₃TaOF₆—KTaOF₄ синтезировали *in situ* в рабочем расплаве путем взаимодействия загруженных в шихту K₂TaF₇ и Ta₂O₅ при мольном отношении 3 : 1 [12]. Подачу натрия на поверхность расплава начинали при температуре 700 °С, постепенно повышая ее до 800—830 °С за счет тепла, выделяющегося при протекании реакций. Методика экспериментов подробно описана в работе [4].

Содержание кислорода в расплаве определяли методом ИК-спектроскопии на приборе Specord M80 («Jena»). Состав реагентов и продуктов реакций изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение) и ИК-спектроскопии. Методики исследования характеристик порошков и изготовленных из них анодов приведены в [4, 5].

Результаты и их обсуждение

О составе синтезированных КСТ судили по данным рентгенофазового анализа. Фрагменты дифрактограмм этих соединений приведены на рис. 1, кроме синтезированных *in situ*. Из приведенных данных

видно, что продукты синтеза полностью соответствуют требуемым соединениям. Результаты РФА подтверждаются ИК-спектроскопией полученных веществ. На рис. 2 в качестве примера приведены ИК-спектры $K_2Ta_2O_3F_6$, а также его смеси с K_3TaOF_6 . Характеристическими пиками $K_2Ta_2O_3F_6$ и K_3TaOF_6 являются соответственно $\nu = 988, 916, 668, 553, 508, 495 \text{ см}^{-1}$ [13] и $900, 552, 472, 440, 417 \text{ см}^{-1}$ [14]. В пределах погрешности измерений все они наблюдаются на приведенных спектрах. Для сравнения на этом же рисунке приведен ИК-спектр реакционной массы после завершения процесса восстановления.

Результаты экспериментальных исследований подтвердили возможность полного восстановления натрия всех выбранных КСТ. Типичный фрагмент дифрактограммы реакционной массы после восстановления КСТ из расплава с солю-разбавителем NaCl представлен на рис. 3, из которого видно, что дифрактограмма содержит только

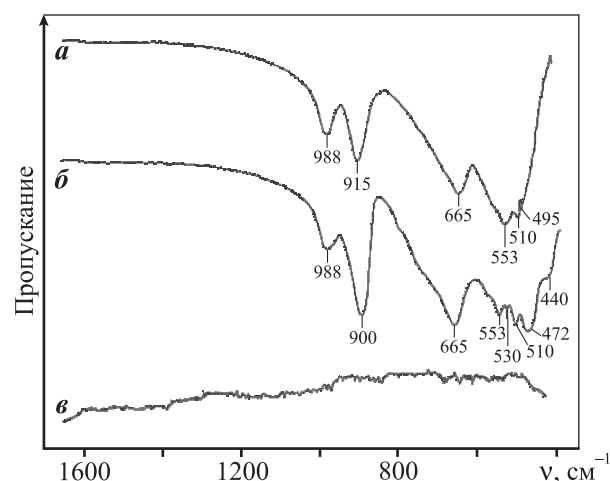
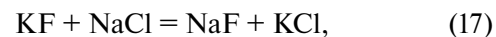


Рис. 2. ИК-спектры $K_2Ta_2O_3F_6$ (а), смеси $K_2Ta_2O_3F_6$ – K_3TaOF_6 (б) и реакционной массы после завершения процесса восстановления (в)

отражения от Ta, NaF и KCl. В то же время в ходе протекания реакций (1)–(4) наряду с этими продуктами образуются KF и Na_2O . Так как в расплаве протекает реакция замещения:



то после восстановления в застывшем плаве присутствует хлорид калия и отсутствует фторид калия. Отсутствие дифракционных пиков Na_2O обусловлено тем, что его растворимость в кристаллизовавшихся галогенидных солях меньше предела обнаружения РФА.

Характеристики порошков, полученных при восстановлении разных соединений тантала, в том числе и K_2TaF_7 (для сравнения), приведены в табл. 3. Видно, что при одинаковом содержании NaCl в исходной шихте при восстановлении расплава, содержащего КСТ, удельная поверхность ($S_{уд}$) порошка возрастает в 8–10 раз по сравнению с восстановлением K_2TaF_7 . С увеличением мольного отношения O : Ta растет $S_{уд}$ порошков и, соответственно, повышается удельный заряд (Q) изготовленных из них анодов. Содержание кислорода в порошке возрастает пропорционально увеличению удельной поверхности за счет повышения количества естественного оксида на поверхности тантала.

Выполненный по методике [16] расчет показывает, что доля растворенного в объеме металла кислорода не зависит от его содержания в расплаве и не превышает $0,03 \pm 0,01 \text{ мас.}\%$. В целом его

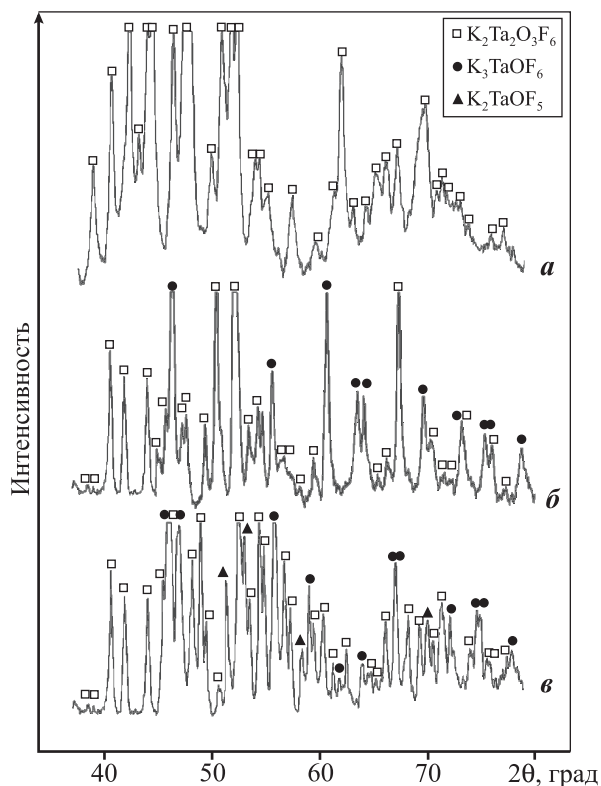


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм синтезированных оксифторидных соединений, использованных для получения порошка тантала

а – $K_2Ta_2O_3F_6$, б – смесь $K_2Ta_2O_3F_6$ – K_3TaOF_6 , в – смесь $K_2Ta_2O_3F_6$ – K_3TaOF_6 – K_2TaOF_5

Таблица 3. Характеристики танталовых порошков и изготовленных из них анодов

Состав шихты			Порошок		Аноды			
КСТ	C_{NaCl} , мас. %	O : Ta	C_{O} , мас. %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	t_s , °C	$\Delta d/d$, %	U_f , В	Q , $\text{мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$
$\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$	47	1,50	1,19	3,30	1350	19,2	30	55200
$\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6 - \text{K}_3\text{TaOF}_6$	47	1,25	1,12	3,15	1350	15,0	40	46600
	67	1,25	1,82	5,10	1200	15,2	30	74400
					1250	20,4	30	68600
					1300	24,1	30	51400
$\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6 - \text{K}_3\text{TaOF}_6 - \text{K}_2\text{TaOF}_5$	47	1,10	0,71	2,17	1250	10,4	30	63700
$\text{K}_3\text{TaOF}_6 - \text{KTaOF}_4$	67	1,00	1,41	3,45	1250	18,0	10	99900
							30	70200
K_2TaF_7^*	47	—	0,08	0,25	1550	2,6	70	15330
	67	—	0,23	0,59	1400	2,0	70	23110

* Данные для соединения K_2TaF_7 взяты из работы [15].

количество в порошках, полученных восстановлением КСТ, соответствует обычным нормам для танталовых порошков с такой же удельной поверхностью, полученных восстановлением K_2TaF_7 [3]. Содержание других контролируемых примесей в порошках по данным масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) составляло, 10^{-3} мас. %: Fe < 0,8, Ni < 0,5, Cr < 0,5, Zr < 3, Ca < 2, Si < 3, Mg < 0,5, Nb < 3, C < 5, K, Na ≤ 3. Эти значения в пределах погрешности измерения находятся на уровне, достигнутом при

традиционном получении порошков тантала восстановлением K_2TaF_7 [4].

Характеристики анодов, изготовленных из порошков, полученных в исследуемых расплавах, приведены в табл. 3. Максимальный удельный заряд анодов $Q > 50000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ был достигнут при $S_{\text{уд}} > 3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом большие значения радиальной усадки ($\Delta d/d$) свидетельствуют о возможности уменьшения температуры спекания (t_s) без существенного снижения механической прочности анодов, а следовательно, и дальнейшего повышения их заряда. Существенное увеличение Q при снижении напряжения (U_f) формовки (анодирования) с 30 до 10 В объясняется особенностями структуры анодов, полученных из порошков с высокоразвитой поверхностью.

Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ реакций восстановления натрием комплексных оксифторидных соединений тантала. На основе полученных данных в качестве прекурсоров предложены следующие КСТ: K_2TaOF_5 , $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$, KTaOF_4 и K_3TaOF_6 .

2. С использованием выбранных КСТ по натриетермической технологии получены порошки тантала с удельной поверхностью на уровне

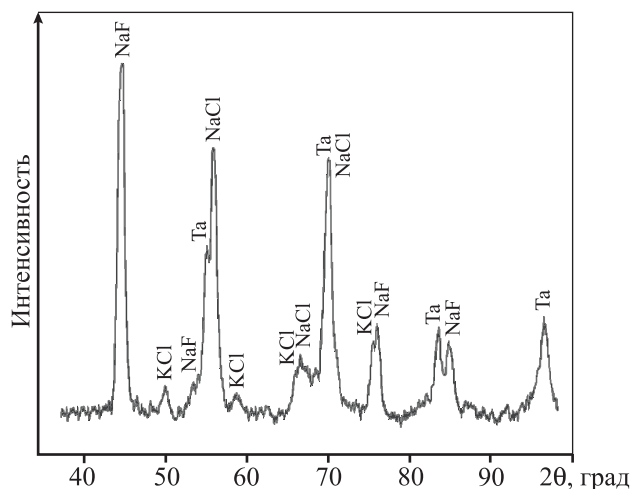


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы застывшей реакционной массы после восстановления смеси $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6 - \text{K}_3\text{TaOF}_6$

$3\text{--}5\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и низким содержанием примесей, которые могут служить исходным материалом для создания конденсаторного порошка с удельным зарядом на уровне $70000\text{--}100000\text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-9880 p_север_а) и гранта «Ведущие научные школы» (НШ-487.2014.3).

Литература

1. Balaji T., Govindaiah R., Sharma M.K. et al. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications // *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 4. P. 560—563.
2. Purushotham Y., Ravindranath K., Kuma A. Quality improvements in tantalum powder by automation of sodium reduction system // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. No. 3. P. 571—576.
3. Pat. 7679885 (US). Tantalum powder and methods of manufacturing same / Mizusaki Y., Iijima H., Noguchi Y. 16.03. 2010.
4. Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Preparation of high purity tantalum powders by sodium thermal reduction // *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48. No. 9. P. 903—907; Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. С. 1023—1027.
5. Prokhorova T.Yu., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Effect of tantalum capacitor powder preparation conditions on the dielectric loss tangent of anodes // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No. 2. P. 145—149; Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Влияние условий получения танталовых конденсаторных порошков на тангенс угла диэлектрических потерь анодов // *Неорган. матер.* 2014. Т. 50. No. 2. С. 161—165.
6. Полякова Л.П., Кононова З.А., Кременецкий В.Г., Поляков Е.Г. Влияние кислорода на комплексобразование и электрохимические процессы в расплаве // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. No. 9. С. 1088—1097.
7. Chamelot P., Palau P., Massot L. et al. Electrodeposition process of tantalum (V) species in molten fluorides containing oxide ions // *Electrochem. Acta*. 2002. Vol. 47. P. 3423—3429.
8. Амосов В.М. К термехимии комплексных галогенидов и оксигалогенидов тантала и ниобия // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1964. No. 3. С. 123—130.

9. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977.
10. Masloboeva S.M., Kuznetsov V.Ya., Zalkind O.A. Synthesis and study of potassium peroxypentafluorotantalate monohydrate // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2009. Vol. 54. No. 1. P. 17—21; Маслобоева С.М., Кузнецов В.Я., Залкинд О.А. Синтез и исследование моногидрата пероксипентафторотанталата калия // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54. No. 1. С. 20—23.
11. Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Натриетермическое восстановление термообработанного в атмосфере воздуха гептафторотанталата калия // *Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (г. Санкт-Петербург, 03—06 июня 2013 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 139—142.*
12. Константинов В.И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977.
13. Lin C., Jiang H., Gong H. et al. Low-temperature synthesis of $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$ // *J. Fluor. Chem.* 2012. Vol. 144. P. 171—175.
14. Agulyansky A. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Amsterdam: Elsevier, 2004.
15. Орлов В.М., Колосов В.Н., Беляевский А.Т. и др. Морфология натриетермических порошков тантала и ниобия в зависимости от способа восстановления // *Перспективные материалы*. 2013. No. 4. С. 13—20.
16. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1985. No. 4. С. 163—164.

References

1. Balaji T., Govindaiah R., Sharma M.K. et al. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 4. P. 560—563.
2. Purushotham Y., Ravindranath K., Kuma A. Quality improvements in tantalum powder by automation of sodium reduction system. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. No. 3. P. 571—576.
3. Mizusaki Y., Iijima H., Noguchi Y. Pat. 7679885 (USA). Tantalum powder and methods of manufacturing same. 2010.
4. Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Preparation of high purity tantalum powders by sodium thermal reduction. *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48. No. 9. P. 903—907. (In Russ.: Poluchenie vysokochistykh poroshkov tantala natrietermicheskim metodom.

- Neorganicheskie Materialy*. 2012. Vol. 48. No. 9. P. 1023—1027).
5. Prokhorova T.Yu., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Effect of tantalum capacitor powder preparation conditions on the dielectric loss tangent of anodes. *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No. 2. P. 145—149. (In Russ.: Vliyanie uslovii polucheniya tantalovykh kondensatornykh poroshkov na tangens ugla dielektricheskikh poter. *Neorganicheskie Materialy*. 2014. Vol. 50. No. 2. P. 161—165).
6. Polyakova D.P., Kononova Z.A., Kremenetskii V.G., Polyakov E.G. Vliyanie kisloroda na kompleksoobrazovanie i elektrokhimicheskie protsessy v rasplave [The effect of oxygen on the complexation and electrochemical processes in melt]. *Elektrokhiimiya*. 1997. Vol. 33. No. 9. P. 1088—1097.
7. Chamelot P., Palau P., Massot L. et al. Electrodeposition process of tantalum (V) species in molten fluorides containing oxide ions. *Electrochem. Acta*. 2002. Vol. 47. P. 3423—3429.
8. Amosov V.M. K termokhimii kompleksnykh galogenidov i oksigalogenidov tantalata i niobiya [On the thermochemistry of complex tantalum and niobium halides and oxyhalides]. *Izv. Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 1964. No. 3. P. 123—130.
9. Ryabin V.A., Ostroumova M.A., Svit T.F. Termokhimicheskie svoistva veshchestv [Thermodynamic Properties of Substances]. Leningrad: Khimiya, 1977.
10. Masloboeva S.M., Kuznetsov V.Ya., Zalkind O.A. Synthesis and study of potassium peroxy-pentafluorotantalate monohydrate. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2009. Vol. 54. No. 1. P. 17—21. (In Russ.: Sintez i issledovanie monogidrata perokspentaftorotantalata kaliya. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2009. Vol. 54. No. 1. P. 20—23.).
11. Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Natrietermicheskoe vosstanovlenie termoobrabotannogo v atmosfere vozdukhа heptaftorotantalata kaliya. In: *Novye podkhody v khimicheskoi tekhnologii mineral'nogo syr'ya. Primenenie ekstratsii i sorptsii*: Mater. 2-oi Ross. konf. s mezhdunarodnym uchastiem [Sodium thermal reduction of potassium heptafluorotantalate heat-treated in air atmosphere. In: *New approaches in chemical technology minerals. Use of extraction and sorption*: Mater. 2nd Russian Conf. with Int. participation (St. Petersburg)]. Apatity: Kola Scientific Center RAS. 2013. Pt. 2. P. 139—142.
12. Konstantinov V.I. Elektroliticheskoe poluchenie tantalata, niobiya i ikh splavov [Electrodeposition of Tantalum, Niobium, and Their Alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
13. Lin C., Jiang H., Gong H. et al. Low-temperature synthesis of $K_2Ta_2O_3F_6$. *J. Fluor. Chem.* 2012. Vol. 144. P. 171—175.
14. Agulyansky A. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Amsterdam: Elsevier, 2004.
15. Orlov V.M., Kolosov V.N., Belyaevskiy A.T. et al. Morfologiya natrietermicheskikh poroshkov tantalata i niobiya v zavisimosti ot sposoba vosstanovleniya [Morphology of sodium-reduced tantalum and niobium powders versus a method of reducing]. *Pekspektivnye materialy*. 2013. No. 4. C. 13—20.
16. Rosenberg L.A., Shtel'man S.V. Sostoyanie kisloroda v tantalovykh poroshkakh [Oxygen species in tantalum powders]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally*. 1985. No. 4. P. 163—164.

УДК 536.421

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-18-24

Влияние условий синтеза карбида бора на параметры его структуры

© 2015 г. Д.Ю. Ковалев, В.И. Пономарев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 03.04.15 г., доработана 14.05.15 г., подписана в печать 18.05.15 г.

Ковалев Д.Ю. — канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). Тел.: (496) 524-62-10. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Пономарев В.И. — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: ponv@ism.ac.ru.

Коновалихин С.В. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (496) 524-63-71. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Ковалев И.Д. — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: i2212@yandex.ru.

Вершинников В.И. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории СВС. Тел.: (496) 524-63-83. E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен карбид бора в интервале составов от 5 до 30 ат.% углерода. Введение в реакционную смесь инертной (MgO) и активной ($Mg(ClO_4)_2$) добавок приводит к изменению параметров процесса – температуры и скорости горения. Установлено, что в зависимости от условий синтеза метрика элементарной ячейки карбида бора претерпевает существенные изменения. Степень воздействия на кристаллическую структуру режима СВС растет с уменьшением доли углерода в структуре карбида бора. Наблюдаемая закономерность связана с многовариантностью упорядочения атомов углерода в нестехиометрическом карбиде бора. Для стехиометрического карбида бора влияние условий синтеза на метрику ячейки не наблюдается, что связано с насыщением структуры углеродом. Показано, что изменение температуры горения при СВС карбида бора одинакового состава приводит к вариативности структурных параметров, отражая влияние условий синтеза на кристаллическую структуру материала.

Ключевые слова: карбид бора, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, температура горения, параметры ячейки, упорядочение структуры.

Для цитирования: Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И., Коновалихин С.В., Вершинников В.И., Ковалев И.Д. Влияние условий синтеза карбида бора на параметры его структуры // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 18–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-18-24.

Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Kovalev I.D.

Influence of the synthesis conditions of boron carbide on its structural parameters

Boron carbide is prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in a range of compositions from 5 to 30 at.% carbon. The introduction of inert (MgO) and active ($Mg(ClO_4)_2$) additives leads to the variation in process parameters such as the temperature and combustion rate. It is established that depending on the synthesis conditions, the metrics of the unit cell of boron carbide is subjected to substantial variations. The degree of the effect of the SHS mode on the crystal structure increases with an increase in the carbon fraction in the boron carbide structure. The observed regularity is associated with the diversity of ordering of carbide atoms in nonstoichiometric boron carbide. No influence of the synthesis conditions is observed for the stoichiometric boron carbide, which is associated with the saturation of the structure with carbon. It is shown that the variation in the combustion temperature at SHS of boron carbide of the same composition leads to the variability of structural parameters reflecting the influence of the synthesis conditions on the crystal structure of the material.

Keywords: boron carbide, self-propagating high-temperature synthesis, combustion temperature, cell parameters, structural ordering.

Citation: Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Kovalev I.D. Vliyanie uslovii sinteza karbida bora na parametry ego struktury. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2015. No. 3. P. 18–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-18-24.

Введение

Структура карбида бора активно исследуется на протяжении длительного времени, и на сегодняшний день достоверно установлено, что это соединение образовано на основе икосаэдрической структуры α -бора. В октаэдрические пустоты

плотнейшей упаковки из икосаэдров B_{12} внедряются линейные группы $C-B-C$ [1, 2]. Возникшие дополнительные связи между атомами углерода линейной группы и атомами бора икосаэдров упорядочивают структуру. Однако до сих пор остаются

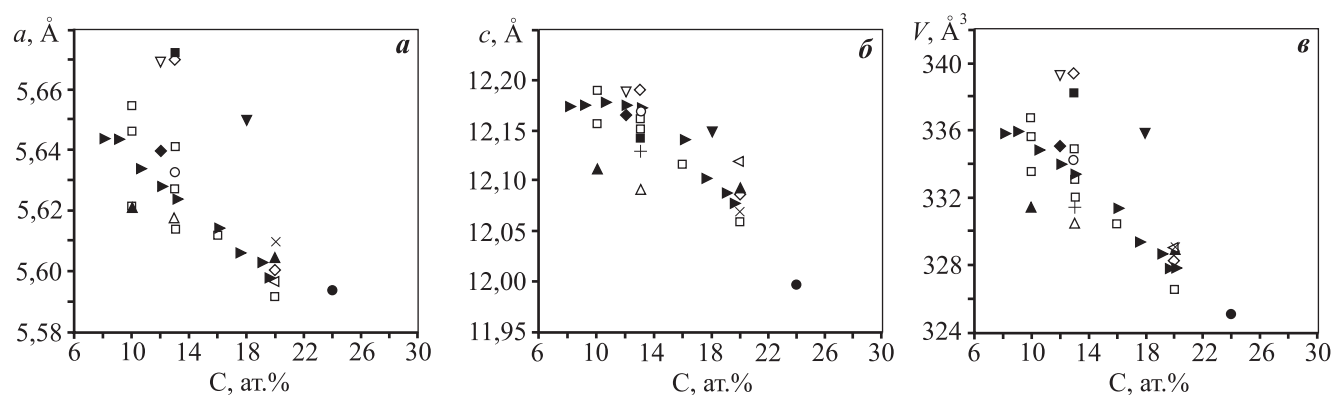


Рис. 1. Зависимость параметров (*a*, *b*) и объема ячейки (*v*) от концентрации углерода

Значки соответствуют результатам работ [3–16]

неясными и дискутируются вопросы, связанные с нижним и верхним пределами концентрации углерода в структуре, существенным разбросом метрики ячейки в пределах одного состава, а также возможности различных вариантов упорядочения атомов углерода в структуре и влияние этих вариантов на свойства материала.

Анализ экспериментальных данных [3–16] по параметрам элементарной ячейки в зависимости от химического состава (рис. 1) показывает, что при общей тенденции к их уменьшению с увеличением концентрации углерода нет ожидаемой, согласно правилу Вегарда, зависимости. Невыполнение правила Вегарда для фаз переменного состава требует своего объяснения. Обращает на себя внимание и существенный разброс параметров ячейки карбида бора одного состава, превышающий экспериментальную точность.

Согласно литературным данным [2–16], в том числе и по параметрам структуры материала, синтезированного методом СВС [2], карбид бора в области гомогенности системы В—С характеризуется, с одной стороны, совершенством кристаллической структуры, а с другой — значительным разбросом структурных показателей при одинаковом составе, который дополняется неопределенностью положения нескольких точек перегиба, найденных различными авторами на зависимости параметров ячейки от состава (10, 13, 18, 20 ат.% С). Точки перегиба параметров кристаллической структуры имеют существенное значение, так как в них свойства материала могут претерпевать значительные изменения. Действительно, для состава $B_{13}C_2$ (13 ат.% С) наличие максимума в электропроводности было показано в

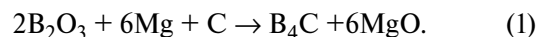
работе [17], а карбид бора B_4C (20 ат.% С) имеет в области гомогенности максимальную твердость.

В многочисленных публикациях по исследованию структуры карбида бора отсутствует обоснованная интерпретация отмеченных выше особенностей на фоне неоднозначности состава и строения структурных единиц карбида бора (икосаэдров и линейных групп). Высказываемые причины разброса параметров ячейки карбида бора — условия синтеза, дефектность структуры, роль примесей, ошибки в определении химического состава и параметров ячейки [4, 18] — не подтверждаются достоверными экспериментальными данными. Вместе с тем структурное состояние карбида бора, тенденции изменения метрики его ячейки в зависимости от условий синтеза являются факторами, определяющими потребительские свойства материала.

Целью данной работы являлось определение влияния температурных условий синтеза на структуру карбида бора в области гомогенности.

Методика эксперимента

Карбид бора получали путем СВС с восстановительной стадией по реакции



Метод обеспечивает получение материала определенного состава и позволяет в широких пределах варьировать условия синтеза. Расчет концентрационных отношений компонентов смеси для получения карбида бора заданного состава был аналогичен расчету, представленному в работе [2]. Массовое соотношение B_2O_3/Mg было по-

стоянным и составляло 49,1/50,9. Отношение В/С рассчитывалось на заданное содержание углерода в карбиде бора в предположении, что весь углерод войдет в состав карбида. Для увеличения температуры горения (T_r) в шихту по уравнению (1) добавлялся окислитель — перхлорат магния, который, взаимодействуя с магнием по уравнению



увеличивал тепловыделение системы.

Уменьшение величины T_r по уравнению (1) проводилось разбавлением смеси MgO. Выбор в качестве инертной добавки оксида магния обусловлен отсутствием его взаимодействия с компонентами смеси в процессе синтеза, а также тем, что температура синтеза существенно ниже температуры плавления MgO.

В экспериментах использовались порошки со следующими характеристиками:

- магний (чистота более 99 %);
- борный ангидрид B_2O_3 (чистота 98,5 %);
- сажа марки П804-Т с $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$;
- перхлорат магния (ТУ 6-09-3880-75);
- оксид магния (чистота 98 %).

Исходные компоненты смешивались в валковой мельнице. Шихта (200 г) насыпной плотности помещалась в графитовую лодочку и загружалась в реактор СВС-12. Синтез проводился в среде аргона при начальном давлении 3 МПа. Поджиг смеси осуществлялся с торца лодочки вольфрамовой спиралью. Для регистрации температуры в зоне реакции вдоль фронта горения устанавливались 4 термопары типа ВР5/20 диаметром 200 мкм. Их размещали в центральной области засыпки, расстояние между ними составляло 95 мм. Регистрация и запись температуры с частотой 250 Гц проводились многоканальным АЦП QMBox, подключенным к компьютеру.

После синтеза полученные спеки размалывались в щековой дробилке и мельнице барабанного типа, подвергались химической обработке разбавленной соляной кислотой с последующими промывкой в дистиллированной воде и сушкой.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α -излучении. Для прецизионного определения параметров ячейки использовался метод внутреннего

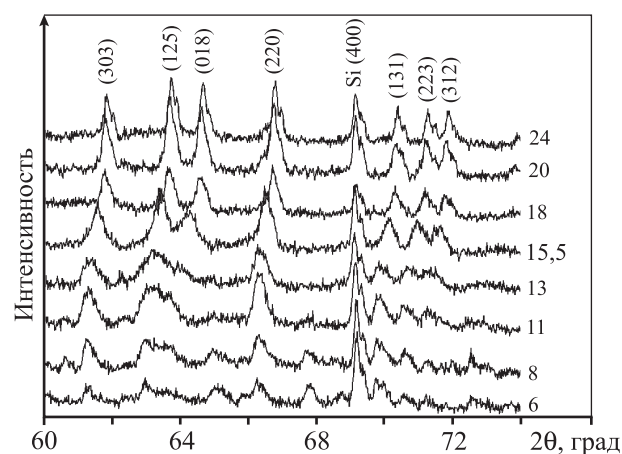


Рис. 2. Рентгенограммы карбида бора, синтезированного без добавок, с различным содержанием углерода (цифры у кривых, ат.%) в шихте [2]

стандарта (в пробу добавлялось 10 % Si). Ошибка при оценке параметров ячейки не превышала $0,003 \text{ \AA}$.

Ранее в работе [2] нами были получены зависимости метрики ячейки карбида бора от концентрации углерода для 15 составов в области гомогенности при $T_r \approx 2000 \text{ }^\circ\text{C}$, когда синтез проводился без введения добавок. Рентгенограммы материала (рис. 2) с различным содержанием C отражают общий ход структурных изменений при насыщении карбида бора углеродом.

Для определения влияния температуры горения на структурные параметры карбида бора был выполнен синтез четырех его составов (10,8, 13,2, 17,7 и 25,6 ат.% C в шихте) с добавками. Оксид магния в количестве 30 и 35 мас.% вводился в исходные смеси с 10,8 и 17,7 ат.% C, а перхлорат магния (10 и 30 % мас.%) добавлялся в смеси с 13,2, 17,7 и 25,6 ат.% C.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные по температуре (T_r) и скорости (U_r) горения (см. таблицу) показывают, что введение в исходную смесь оксида и перхлората магния приводит к изменению параметров синтеза. При добавлении 35 мас.% MgO температура горения уменьшается на $\sim 430 \text{ }^\circ\text{C}$, а скорость падает на порядок. Введение 30 мас.% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ приводит к увеличению T_r почти на $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и более чем в 4 раза повышает U_r .

**Зависимость параметров горения
при синтезе карбида бора с 17,7 ат.% углерода
от количества и типа добавки**

Добавка	Концентрация, мас.%	$T_p, ^\circ\text{C}$	$U_p, \text{см/с}$
—	0	1980	0,54
MgO	30	1740	0,07
	35	1550	0,05
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	10	1990	0,61
	30	2470	2,18

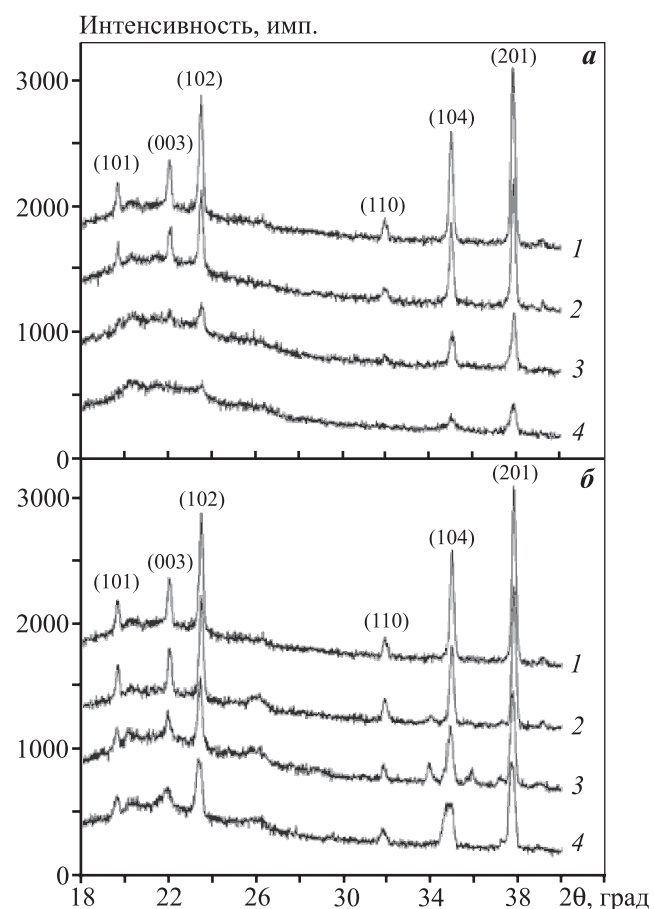


Рис. 3. Рентгенограммы карбида бора (17,7 ат.% С), синтезированного с добавками и без них
а – содержание MgO, мас.‰: 0 (1), 20 (2), 30 (3) и 35 (4);
б – $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, мас.‰: 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 (4)

Изменение параметров горения согласуется с типом и содержанием добавок. Их введение позволяет управлять условиями синтеза карбида бора: при добавлении в шихту оксида магния температура и скорость горения уменьшаются за счет разбавления, а при введении перхлората магния эти показатели увеличиваются за счет тепловыделения дополнительной реакции.

Рентгенофазовый анализ карбида бора, синтезированного в различных условиях, показывает, что кристаллическая структура материала претерпевает существенные изменения (рис. 3 и 4). Широкое гало с максимумом в области $2\theta \approx 22^\circ$ относится к кювете из плавленого кварца.

Фазовый анализ полученного материала показал, что после удаления оксидных фаз магния основным продуктом синтеза является карбид бора, стехиометрический состав которого определяется отношением В/С в шихте. В порошке, полученном из шихты с 25,6 ат.% С, обнаружено небольшое количество свободного углерода (линия при $2\theta \approx 26,3^\circ$) и соединения $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1,42}$ ($2\theta \approx 34,0^\circ$), впервые синтезированного и описанного в работе [19]. Общий вид рентгенограмм однозначно отра-

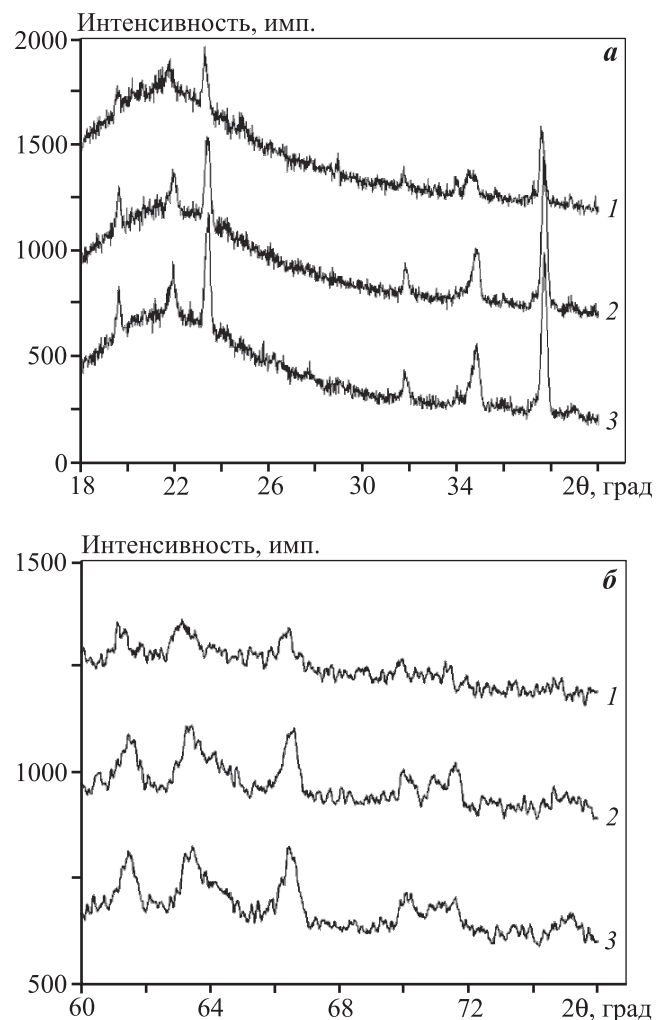


Рис. 4. Рентгенограммы в двух угловых диапазонах карбида бора (13,2 ат.%С), синтезированного без добавки (1) и с введением $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в количестве 10 мас.‰ (2) и 20 мас.‰ (3)

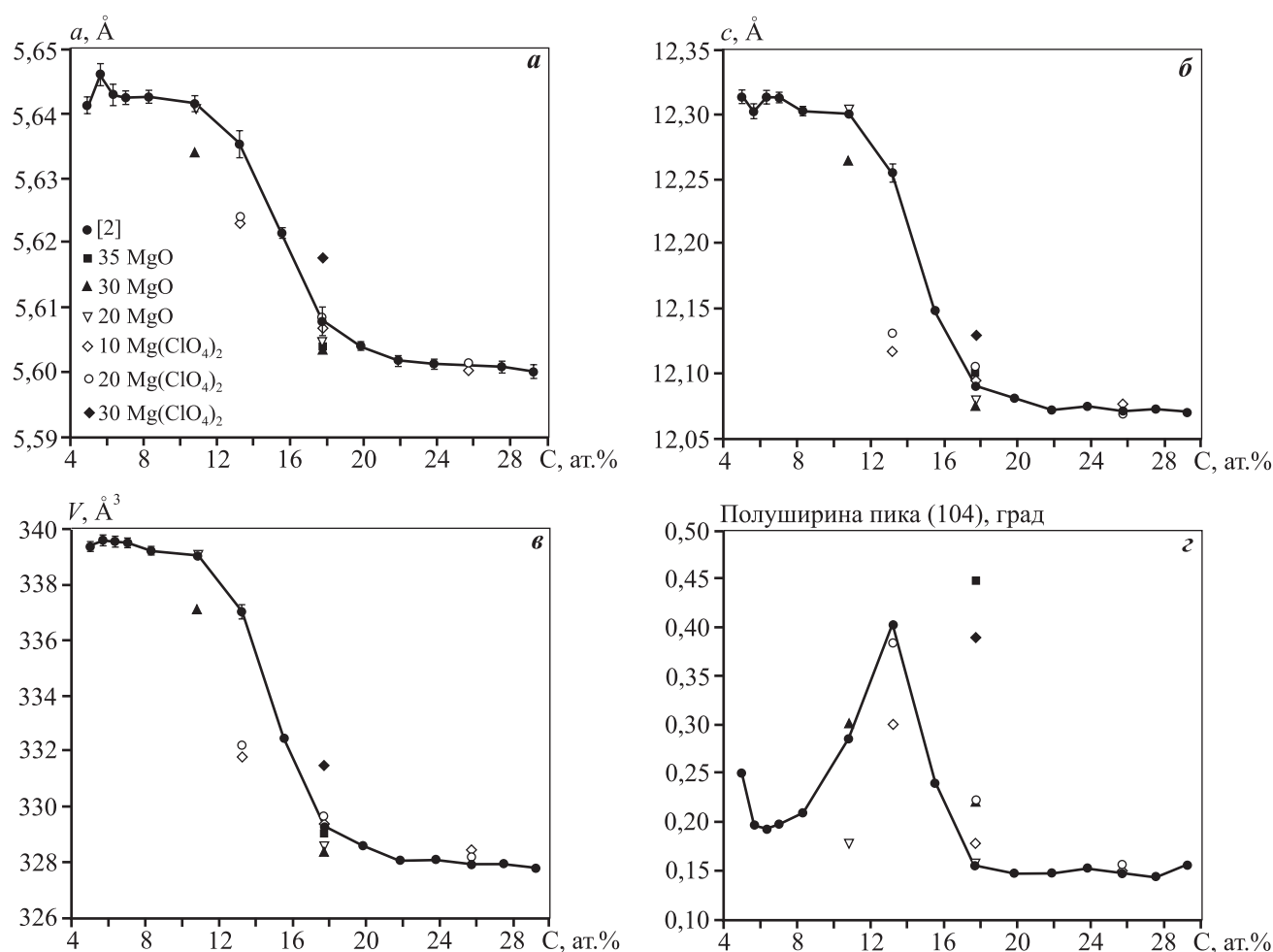


Рис. 5. Зависимость параметров ячейки и полуширины отражения (104) карбида бора от концентрации углерода и содержания (мас.%) добавок

жает влияние температуры горения на продукт — заметны качественные и количественные изменения.

В случае увеличения содержания добавки оксида магния до 35 мас.% происходит смещение углового положения дифракционных линий карбида бора в сторону больших углов и, соответственно, уменьшение параметров его ячейки, а снижение температуры горения приводит к падению степени кристалличности. Образование структурно-несовершенного карбида бора, по-видимому, связано с недостижением в процессе синтеза температур, близких к его температуре плавления, когда диффузионные процессы играют ключевую роль в формировании структуры.

Добавка $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, обеспечивая значительное увеличение температуры горения, также приводит к изменению параметров ячейки карбида бора и к увеличению полуширины дифракционных

линий B_4C с ростом содержания окислителя, что отражает процессы разупорядочения структуры карбида бора [20]. Для оценки упорядочения выбрано отражение (104), поскольку согласно экспериментальным данным его полуширина сильнее других реагирует на изменения структуры.

Сопоставление метрик ячейки карбида бора, полученного с использованием $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и MgO , с данными [2], где синтез карбида бора в широком интервале составов (5–30 ат.% C) осуществлялся без применения добавок, представлено на рис. 5. Сплошными линиями, соединяющими точки, показаны данные по метрике ячейки карбида бора из работы [2]. Прослеживается монотонная зависимость параметров ячейки карбида бора от содержания углерода с соблюдением закона Вегарда без резких перегибов (рис. 5 а–в). Такой результат связан с условиями синтеза, при которых температура горения достигает $0,85T_{\text{пл}}$

карбида бора, обеспечивая гомогенизацию состава и формирование равновесной структуры.

Для карбида бора с 10,8 ат.% С добавка 20 мас.% MgO не влияет на параметры ячейки, а при 30 мас.% MgO они уменьшаются. Для состава с 13,2 ат.% С при введении 10 и 20 мас.% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ параметры ячейки значительно уменьшаются (рис. 5, а—в). Для карбида бора с 17,7 ат.% С влияние условий синтеза на параметры ячейки меньше, но при максимальных добавках существенно возрастает полуширина отражения (104), что указывает на неравновесность и разупорядочение кристаллической структуры материала. Для состава с 25,6 ат.% С влияние добавок не наблюдается, что связано с насыщением структуры углеродом.

Рассматривая степень воздействия на метрику ячейки условий проведения процесса, можно утверждать, что с уменьшением доли углерода роль режима синтеза растет. Наблюдаемая закономерность, по-видимому, связана с многовариантностью упорядочения атомов углерода в структуре нестехиометрического карбида бора. Этот вывод подтверждает предложенное в [20] объяснение разброса метрики ячейки для составов с недостатком углерода.

Следовательно, изменение температуры горения при синтезе карбида бора одинакового состава приводит к вариативности структурных параметров, отражая влияние условий синтеза на кристаллическую структуру материала. Вместе с тем корреляция между направлением изменения температуры и изменением параметров ячейки не выявлена.

Для реализации возможностей управления структурой требуется исследование механизма влияния условий синтеза на формирование материала. Наличие широкой области гомогенности и многовариантность трехмерного упорядочения кристаллической структуры позволяют, подбирая условия СВС, направленно синтезировать карбид бора с заданными свойствами.

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен карбид бора в области гомогенности. Введение в реакционную смесь инертной (MgO) и активной ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)

добавок приводит к изменению параметров процесса — температуры и скорости горения, что позволяет управлять условиями синтеза карбида бора. При добавлении в шихту оксида магния температура и скорость горения уменьшаются за счет разбавления, а при введении перхлората магния они увеличиваются за счет теплового эффекта дополнительной реакции.

В зависимости от режима синтеза структура карбида бора претерпевает существенные изменения. Установлена закономерность изменения его структурных параметров от температуры СВС. Показано, что степень воздействия условий проведения процесса на метрику ячейки растет с уменьшением доли углерода в структуре карбида бора. Предполагается, что наблюдаемая закономерность связана с многовариантностью упорядочения атомов углерода в структуре нестехиометрического карбида бора. Для стехиометрического карбида бора влияние условий синтеза на метрику ячейки не наблюдалось, что связано с насыщением структуры углеродом.

Изменение температуры горения при синтезе карбида бора одинакового состава приводит к вариативности структурных параметров, отражая влияние условий СВС на кристаллическую структуру материала.

Литература

1. Decker B.F., Kasper J.S. The crystal structure of a simple rhombohedral form boron // *Acta Crystallogr. B*. 1975. Vol. 12. No. 7. P. 503—506.
2. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. SHS-Produced Boron Carbide: Some Special Features of Crystal Structure // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2012. Vol. 21. No. 2. P. 134—138.
3. Yakel H.L. The Crystal Structure of a Boron-Rich Boron Carbide // *Acta Crystallogr. B*. 1975. Vol. 31. No. P. 1797—1806.
4. Kwei G.H., Morozin B. Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains // *J. Phys. Chem. B*. 1996. Vol. 100. No. 19. P. 8031—8039.
5. Bouchacourt M., Thevenot F. Analytical Investigations in the B—C System // *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 82. P. 219—226.
6. Kirfel A., Gupta A., Will G. The Nature of the Chemical Bonding in Boron Carbide, B_{13}C_2 : I. Structure Refinement // *Acta Crystallogr. B*. 1979. Vol. 35. No. 5. P. 1052—1059.

7. Жданов Г.С., Севастьянов Н.Г. Кристаллическая структура карбида бора // Докл. Акад. наук СССР. 1941. Т. 32. No. 6. С. 432—435.
8. Clark H.K., Hoard J.L. The Crystal Structure of Boron Carbide // J. Amer. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. No. 11. P. 2115—2119.
9. Sun G., Li Y.W., Hu Q.K., Wu Q.H., Yu D.L. Non-Stoichiometric Boron Carbide Synthesized in Moderate Temperature Conditions // Mater. Sci. (Poland). 1981. Vol. 27. No. 4/1. P. 1033—1039.
10. Gosset G., Colin M. Boron Carbides of Various Compositions: An Improved Method for X-Ray Characterization // J. Nuclear Mater. 1991. Vol. 183. P. 161—173.
11. Bougoin M., Thevenot F., Dubois J., Fantozzi G. Synthesis and Classification of Dense Ceramics in Boron Carbide // J. Less Common Met. 1985. Vol. 114. P. 257—263.
12. Will G., Kossobutzki K.H. X-Ray Diffraction Analysis of Boron Carbide, $B_{13}C_2$ // J. Less Common Met. 1976. Vol. 47. P. 43—48.
13. Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.C., Aselage T.L., Emin D. Neutron Powder Diffraction Refinement of Boron Carbides Nature of Intericosahedral Chains // J. Alloys Comp. 1995. Vol. 226. No. 1. P. 121—125.
14. Cho N. Processing of Boron Carbide: PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, USA, 2006.
15. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. Углерод в карбиде бора. Кристаллическая структура $B_{11.4}C_{3.6}$ // Журн. неорг. хим. 2009. Т. 54. No. 2. С. 229—236.
16. Allen R.D. The solid solution series, Boron-boron carbide // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 3582—3586.
17. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3605—3628.
18. Thevenot F. Boron Carbide — A Comprehensive Review // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. Vol. 6. P. 205—225.
19. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Borovinskaya I.P. SHS of single crystals in the Mg—B—C system: Crystal structure of new modification of $B_{25}C_4Mg_{1.42} = [B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$ // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. Vol. 22. No. 3. P. 163—165.
20. Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I. Ordering of carbon atoms in boron carbide structure // Crystallogr. Rep. 2013. Vol. 58. No. 3. P. 422—426.
4. Kwei G.H., Morozin B. Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains. *J. Phys. Chem. B*. 1996. Vol. 100. No. 19. P. 8031—8039.
5. Bouchacourt M., Thevenot F. Analytical Investigations in the B—C System. *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 82. P. 219—226.
6. Kirfel A., Gupta A., Will G. The Nature of the Chemical Bonding in Boron Carbide, $B_{13}C_2$: I. Structure Refinement. *Acta Crystallogr. B*. 1979. Vol. 35. No. 5. P. 1052—1059.
7. Zhdanov G.S., Sevast'yanov N.G. Kristallicheskaya struktura karbida bora [Crystal Structure of Boron Carbide]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1941. Vol. 32. No. 6. P. 432—435.
8. Clark H.K., Hoard J.L. The Crystal Structure of Boron Carbide. *J. Am. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. No. 11. P. 2115—2119.
9. Sun G., Li Y.W., Hu Q.K., Wu Q.H., Yu D.L. Non-Stoichiometric Boron Carbide Synthesized in Moderate Temperature Conditions. *Mater. Sci. (Poland)*. 1981. Vol. 27. No. 4/1. P. 1033—1039.
10. Gosset G., Colin M. Boron Carbides of Various Compositions: An Improved Method for X-Ray Characterization. *J. Nuclear Mater.* 1991. Vol. 183. P. 161—173.
11. Bougoin M., Thevenot F., Dubois J., Fantozzi G. Synthesis and Classification of Dense Ceramics in Boron Carbide. *J. Less Common Met.* 1985. Vol. 114. P. 257—263.
12. Will G., Kossobutzki K.H. X-Ray Diffraction Analysis of Boron Carbide, $B_{13}C_2$. *J. Less Common Met.* 1976. Vol. 47. P. 43—48.
13. Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.C., Aselage T.L., Emin D. Neutron Powder Diffraction Refinement of Boron Carbides Nature of Intericosahedral Chains. *J. Alloys Comp.* 1995. Vol. 226. No. 1. P. 121—125.
14. Cho N. Processing of Boron Carbide: PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, USA, 2006.
15. Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. Uglerod v carbide bora. Kristallicheskaya struktura $B_{11.4}C_{3.6}$ [Carbon in Boron Carbide: Crystal Structure of $B_{11.4}C_{3.6}$]. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. 2009. Vol. 54. No. 2. P. 229—236.
16. Allen R.D. The solid solution series, Boron-boron carbide. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75. P. 3582—3586.
17. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3605—3628.
18. Thevenot F. Boron Carbide — A Comprehensive Review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 6. P. 205—225.
19. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I., Borovinskaya I.P. SHS of single crystals in the Mg—B—C system: crystal structure of new modification of $B_{25}C_4Mg_{1.42} = [B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2013. Vol. 22. No. 3. P. 163—165.
20. Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I. Ordering of carbon atoms in boron carbide structure. *Crystallogr. Rep.* 2013. Vol. 58. No. 3. P. 422—426.

References

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-25-35

Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni–Mo-расплавом

© 2015 г. В.А. Жильев, Е.И. Патраков

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 17.07.14 г., подписана в печать 07.10.14 г.

Жильев В.А. — докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

Патраков Е.И. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: patrakov@imp.uran.ru.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии впервые систематически изучены закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni–25%Mo-расплавом ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум 10^{-1} Па). Выявлена роль каждого легирующего металла в процессах формирования состава и микроструктуры исследованных композиций. Установлено, что легирующие металлы IV группы (Zr и Hf) практически не входят в состав образующейся К-фазы (карбида $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$), поэтому отсутствует зависимость ее состава от их концентрации в двойном карбиде. В отличие от циркония и гафния легирующие металлы V группы (V и Nb) активно участвуют в процессе формирования К-фазы, однако зависимости состава К-фазы и металлической матрицы от содержания ванадия и ниобия в исходном карбиде носят в этом случае противоположный характер. Предложено объяснение причин этих отличий.

Ключевые слова: двойные карбиды, никель-молибден, контактное взаимодействие, реакции, микроструктура.

Для цитирования: Жильев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni–Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 25–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-25-35.

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Regularities of the Contact Interaction of Binary Carbides $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ with the Ni–Mo melt

Regularities of dissolution, phase formation, and structure formation in the course of the interaction of double carbides $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ with Ni–25%Mo melt ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h, vacuum 10^{-1} Pa) are for the first time investigated by electron probe microanalysis and scanning electron microscopy. The role of each alloying metal in the formation of the composition and microstructure of studied compositions is revealed. It is established that alloying Group IV metals (Zr and Hf) almost do not enter the composition of the formed K-phase (carbide $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$); therefore, its composition is independent of their concentration in double carbide. In contrast with zirconium and hafnium, alloying metals of Group V (V and Nb) actively participate in the formation of the K-phase; however, the dependences of the composition of the K-phase and metal matrix on the vanadium and niobium content in initial carbide have the opposite character in this case. The explanation of the causes of these distinctions is proposed.

Keywords: double carbides, nickel–molybdenum, contact interaction, reactions, microstructure.

Citation: Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeistviya dvoynykh karbidov $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ s Ni–Mo-rasplavom. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 25–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-25-35.

Введение

Многолетней тенденцией в разработке и совершенствовании керметов на основе системы TiC/Ni–Mo является усложнение их исходного состава [1–5]. При этом четко выделяются два основных направления. Первое из них, наиболее популярное, связано с усложнением исходного фазового состава спекаемого композита (введение добавок различных карбидов и нитридов переход-

ных металлов IV–VI групп [6–11]), а второе — с усложнением исходного химического состава тугоплавкой составляющей сплава при сохранении ее однофазного состояния (легирование карбида титана по подрешеткам металла и/или неметалла [12–16]). Примечательно, что в обоих случаях конечный состав спеченных керметов практически одинаков [17, 18].

Возникает естественный вопрос, какое из развиваемых направлений является более перспективным? С химической точки зрения — второе, поскольку недостатки первого направления очевидны. Перечислим главные из них.

Во-первых, химия спекания многофазной смеси более сложна и менее предсказуема, чем двухфазной. Действительно, процессы взаимодействия на химически различных межфазных границах развиваются в разных температурно-временных интервалах и по разным механизмам [19]. Это является причиной появления механических напряжений и неконтролируемого локального изменения химического и фазового составов композита в ходе его спекания [20—23].

Во-вторых, многофазный состав исходной смеси — потенциальный источник различного рода структурных дефектов и неоднородностей в спеченном композите: скопления связки, крупные зерна, их сrostки и агломераты [1, 6, 24, 25].

В-третьих, с ростом числа карбидных и нитридных фаз в спекаемой прессовке (особенно субмикронного размера) интенсифицируются процессы окисления, газовыделения и порообразования [26—32].

Наконец, чем сложнее фазовый состав исходной смеси, тем выше вероятность невозможности прочностно-пластических и эксплуатационных свойств спеченного кермета.

Совокупность этих недостатков делает весьма проблематичным осуществление эффективно-го контроля и управления физико-химическими процессами, протекающими при спекании многофазных керметов, затрудняет и удорожает разработку оптимальной технологии их производства.

Отмеченных недостатков в значительной мере лишен методологический подход, связанный с усложнением исходного химического состава тугоплавкой составляющей композита. Следствием именно этого обстоятельства является тот факт, что керметы на основе твердого раствора тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) по сравнению с их аналогами, спеченными из смеси индивидуальных карбидов и нитридов, характеризуются более высоким уровнем и стабильностью прочностно-пластических и режущих свойств [12, 14—16, 33—36]. Единственным, по сути дела, преимуществом

керметов, спеченных из смеси ТФВ, является их более высокая твердость [5, 11]. Однако это преимущество, обусловленное меньшим (при прочих равных условиях) средним размером зерен, обычно невелико (50—150 HV) и не играет существенной роли. Кроме того, процесс получения твердого раствора типа $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV-VI}})$ (C, N) является более универсальным, технологичным и экономически выгодным по сравнению с получением требуемого набора индивидуальных карбидов и нитридов, он может осуществляться в рамках одной технологической схемы методом карботермического восстановления смеси соответствующих оксидов в токе азота [37, 38].

С учетом вышеизложенного можно ожидать, что в ближайшие годы ведущим направлением развития керметов будет направление, связанное с усложнением их химического состава при минимальном изменении фазового. А это, в свою очередь, требует знания специфических особенностей и закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии многокомпонентных твердых растворов на основе карбида титана с Ni—Mo-расплавом.

Целью настоящей статьи является изложение и обобщение результатов систематического исследования механизма и закономерностей контактного взаимодействия двойных карбидов $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x$ (где Me = Zr, Hf, V, Nb) с расплавом Ni—Mo. Информация по этим вопросам в литературе отсутствует.

Объекты и методы исследования

Исходные препараты $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x$ синтезировались методом карботермического восстановления брикетированных смесей оксидов соответствующих металлов в вакууме 10^{-1} Па при температуре $t = 1800$ °C в течение $\tau = 3\text{--}50$ ч. Компактирование порошкообразных образцов осуществлялось методом горячего прессования в вакууме при $t = 2800$ °C и $P = 30$ МПа. Остаточная пористость прессовок не превышала 2 %.

Составы и параметры решетки использованных в работе образцов $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x$, включая граничные фазы, приведены в табл. 1.

Методические особенности экспериментов за-

Таблица 1. Химический состав и параметр решетки твердых растворов $Ti_{1-n}Me_nC_x$

Карбид	Химический состав, мас. %						$a, \text{\AA}$ $\Delta a = \pm 0,001 \text{\AA}$
	Ti	Me ^{IV}	Me ^V	C _{общ}	C _{своб}	O	
TiC _{0,96}	79,9	—	—	19,7	0,1	0,1	4,326
Ti _{0,75} Zr _{0,25} C _{0,96}	51,0	32,3	—	16,2	Нет	0,2	4,432
Ti _{0,50} Zr _{0,50} C _{0,96}	29,4	56,1	—	14,1	«	0,2	4,539
Ti _{0,24} Zr _{0,76} C _{0,95}	12,3	75,1	—	12,2	«	0,3	4,602
ZrC _{0,96}	—	88,1	—	11,4	0,1	0,2	4,695
Ti _{0,79} Hf _{0,21} C _{0,95}	43,5	43,1	—	13,0	Нет	0,2	4,410
HfC _{0,95}	—	93,5	—	6,1	0,2	0,3	4,642
Ti _{0,75} V _{0,25} C _{0,94}	60,0	—	21,1	18,7	Нет	0,1	4,303
Ti _{0,52} V _{0,48} C _{0,92}	39,4	—	42,1	18,1	«	0,1	4,245
Ti _{0,26} V _{0,74} C _{0,90}	19,6	—	62,6	17,4	«	0,1	4,203
VC _{0,87}	—	—	82,8	17,1	0,2	0,1	4,165
Ti _{0,76} Nb _{0,24} C _{0,96}	51,8	—	31,7	16,3	Нет	0,2	4,365
Ti _{0,51} Nb _{0,49} C _{0,95}	30,0	—	55,9	13,9	«	0,1	4,398
Ti _{0,26} Nb _{0,74} C _{0,95}	13,3	—	74,2	12,3	«	0,1	4,432
NbC _{0,97}	—	—	88,7	11,1	0,2	0,1	4,469

ключались в следующем. Одинаковые по форме и размерам ($\varnothing 10$ мм, $h = 5$ мм) образцы $Ti_{1-n}Me_nC_x$ и сплава Ni—25%Mo размещали попарно в соответствующих алундовых тиглях. Изотермические отжиги проводили в вакууме 10^{-1} Па при $t = 1450$ °С в течение 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав фаз и структурные особенности зоны контактного взаимодействия изучали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке JCXA-733.

Основные результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих химических процессов и концентрационных зависимостей. Там же для сравнения кратко изложены аналогичные результаты по системам $Ti_{1-n}Me_n^{IV,V}C_x/Ni$ [39]. Для наглядности и полноты описания изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

- — растворение твердой фазы в жидкой;
 <→ — взаимное растворение твердой и жидкой фаз;

→ — кристаллизация расплава на основе никеля;

↔ — фазовое расслоение карбидной фазы;

// — фаза, формирующаяся по механизму растворения-осаждения;

|| — совместная кристаллизация карбидных фаз из расплава;

Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;

Ni (ss) — твердый раствор на основе никеля;

▢ — карбидная эвтектика.

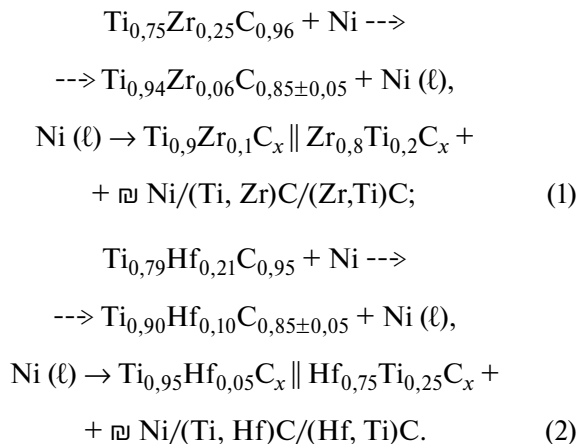
Результаты исследования и их обсуждение

Системы $Ti_{1-n}Me_n^{IV}C/Ni$

Согласно [39] легирование карбида титана цирконием или гафнием снижает его фазовую стабильность в контакте с никелем. Установлено, что основной вклад в дестабилизацию карбидной фазы вносит увеличение энергии упругой деформации решетки.

Процесс растворения двойного карбида протекает инконгруэнтно — в расплав преимущественно переходят углерод и легирующий металл. При охлаждении композиций из расплава сначала

кристаллизуются первичные выделения фазы на основе TiC, а затем на ней, как на подложке, осаждаются фазы на основе ZrC или HfC. Последней затвердевает тройная карбидная эвтектика:



Системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV}}\text{C}/\text{Ni}-\text{Mo}$

В аналогичных системах с Ni—Mo-расплавом механизм процессов растворения, фазо- и структурообразования претерпевает качественные изменения. Рассмотрим наиболее существенные из них на примере системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч).

Во-первых, двойные карбиды $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}$ растворяются в Ni—Mo-расплаве конгруэнтно, так как из-за резкого увеличения скорости этого процесса состав карбидной фазы (соотношение Ti/Zr) не успевает изменяться.

Во-вторых, при достижении в расплаве предельного произведения активностей компонентов [40] на зернах растворяющейся карбидной фазы начинает осаждаться К-фаза (кубический карбид $\text{Ti}_{1-n-m}\text{Mo}_m\text{Zr}_m\text{C}_x$), выделения которой имеют ограниченную форму (серая фаза в верхней части рис. 1).

Вдали от контактной границы К-фаза выделяется из расплава автономно при охлаждении системы. Ее первичные кристаллы формируются в этом случае в виде крестообразных сростков неправильной формы (скорее всего, они являются переходной формой между кубической К-фазой и гексагональным карбидом Mo_2C) в окружении своих эвтектических выделений.

Важно отметить, что образующаяся К-фаза содержит в своем составе очень мало (0,01—0,03 ат.%) циркония. Последний в основном концен-

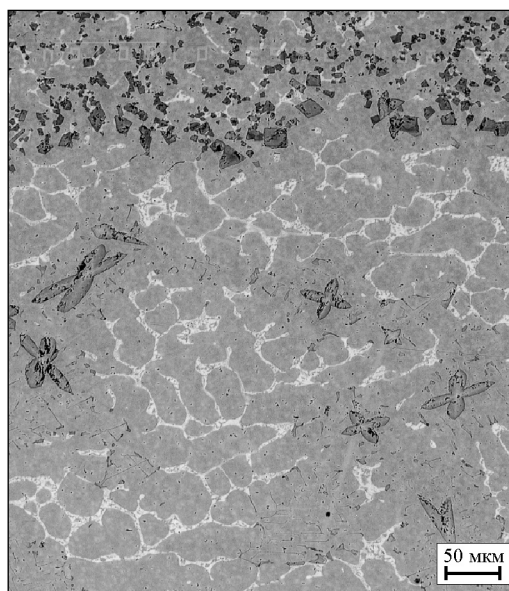
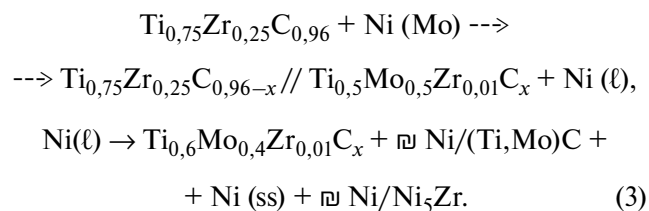


Рис. 1. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}_{0,96}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

трируется в эвтектических выделениях Ni/Ni₅Zr (светлая фаза на рис. 1). Отсутствие при этом каких-либо карбидных фаз циркония (как в аналогичной системе с никелем) свидетельствует, очевидно, о недостатке углерода в расплаве из-за связывания его в К-фазу.

Согласно результатам РСМА химизм взаимодействия двойного карбида $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}_{0,96}$ с Ni—25%Mo-расплавом может быть описан следующей реакционной схемой:



С увеличением содержания циркония в двойном карбиде ($\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{C}_{0,96}$ и $\text{Ti}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{C}_{0,95}$) фазовый состав продуктов его взаимодействия с Ni—Mo-расплавом не изменяется, наблюдается только увеличение объемного содержания интерметаллида Ni₅Zr в составе эвтектики (рис. 2).

Практически не изменяется при этом и химический состав образующейся К-фазы, лишь концентрация титана в твердом растворе на основе никеля закономерно снижается с уменьшением его содержания в исходном двойном карбиде (табл. 2).

Таблица 2. Состав продуктов взаимодействия в системе $Ti_{1-x}Zr_xC_x/Ni-25\%Mo$ по данным РСМА ($t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$)

Состав исх. карбида	Состав продуктов взаимодействия					
	К-фаза	Твердый раствор на основе никеля, мас. %				
		С	Ti	Mo	Zr	Ni
$TiC_{0,96}$	$Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,7}$	<0,5	4,8	12	—	Осн.
$Ti_{0,75}Zr_{0,25}C_{0,96}$	$Ti_{0,51}Mo_{0,48}Zr_{0,01}C_x$	<0,4	3,7	8,0	0,3	Осн.
$Ti_{0,50}Zr_{0,50}C_{0,96}$	$Ti_{0,46}Mo_{0,51}Zr_{0,03}C_x$	<0,4	3,0	7,5	0,5	Осн.
$Ti_{0,24}Zr_{0,76}C_{0,95}$	$Ti_{0,49}Mo_{0,49}Zr_{0,02}C_x$	<0,4	0,9	8,5	0,4	Осн.
$ZrC_{0,96}$	Отсутствует	<0,5	—	8,0	0,4	Осн.

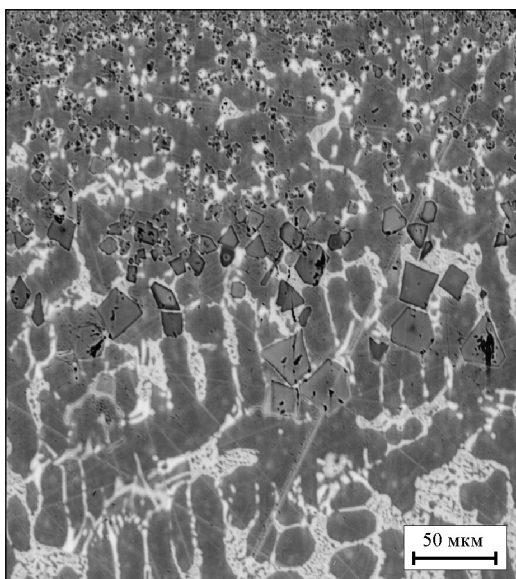
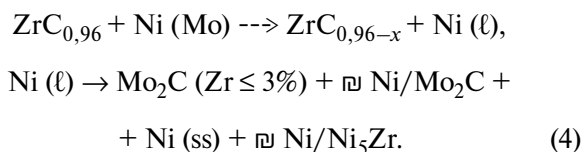
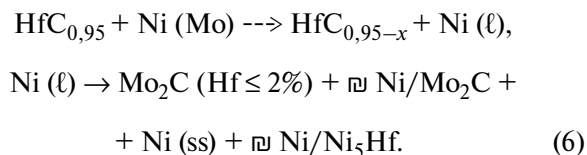
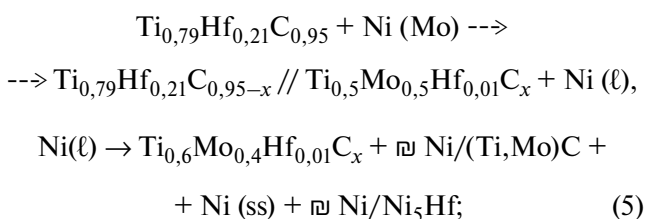


Рис. 2. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $Ti_{0,50}Zr_{0,50}C_{0,96}/Ni-25\%Mo$

Ситуация изменяется лишь при полном замещении титана на цирконий в двойном карбиде. Действительно, в системе $ZrC_{0,96}/Ni-25\%Mo$ К-фаза уже не образуется. Вместо нее в металлической матрице образца при охлаждении системы формируются обильные иглообразные выделения фазы на основе гексагонального карбида Mo_2C в окружении эвтектики Ni/Mo_2C :



В системах, содержащих гафний, процессы растворения, фазо- и структурообразования протекают аналогично рассмотренным выше:



Таким образом, Zr и Hf практически не участвуют в образовании К-фазы. Можно предположить, что факторами, способствующими проявлению индифферентности циркония и гафния к молибдену, являются большое различие в размерах их атомов ($R_{Zr} = 1,60\text{ \AA}$, $R_{Hf} = 1,59\text{ \AA}$, $R_{Mo} = 1,39\text{ \AA}$ [41]) и низкие, по сравнению с системой $Ni-Mo_2C$ ($1260\text{ }^{\circ}C$), температуры плавления эвтектик $Ni-ZrC$ ($1160\text{ }^{\circ}C$) и $Ni-HfC$ ($1180\text{ }^{\circ}C$) [42]. Последнее обстоятельство является, по-видимому, следствием более высокого сродства циркония и гафния к никелю, чем к углероду, при их совместном присутствии в расплаве. Практическое совпадение температур плавления эвтектик в карбидных системах $Ni-ZrC$ и $Ni-HfC$ с таковыми в металлических системах $Ni-Ni_5Zr$ ($1170\text{ }^{\circ}C$) и $Ni-Ni_5Hf$ ($1190\text{ }^{\circ}C$) [43] согласуется с этим предположением.

Прямым следствием индифферентности циркония и гафния к молибдену является независимость содержания последнего в К-фазе и твердом растворе на основе никеля от концентрации легирующего элемента (рис. 3).

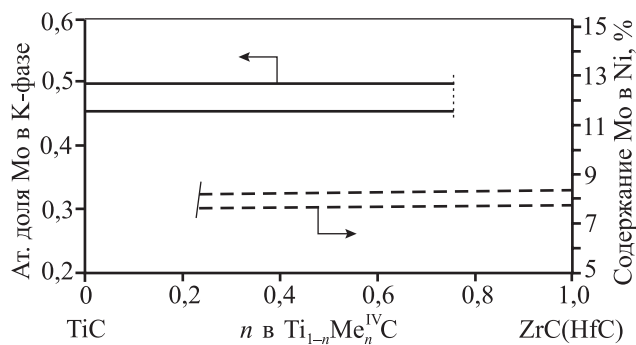
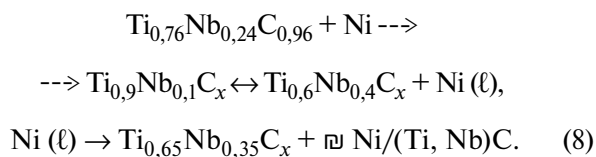
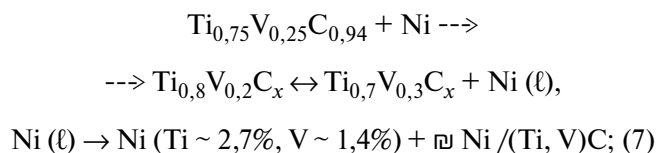


Рис. 3. Распределение молибдена между К-фазой и твердым раствором на основе никеля в системах $Ti_{1-n}Me_n^{IV}C/Ni-Mo$

Системы $Ti_{1-n}Me_n^VC/Ni$

Легирующие металлы V группы также дестабилизируют решетку карбида титана [39]. Однако эффект дестабилизации проявляется в этом случае в виде фазового расслоения двойного карбида — легирующий металл диффундирует из сердцевины карбидных зерен на их периферию, обогащая приграничные области:



Установлено, что фактором, ответственным за эффект фазового расслоения карбидов $Ti_{1-n}Me_n^VC$, является межфазная активность металлов V группы, снижающая поверхностное натяжение на границе с расплавом.

Системы $Ti_{1-n}Me_n^VC/Ni-Mo$

Системы $Ti_{1-n}V_nC/Ni-25\%Mo$. Процесс взаимодействия карбидов $Ti_{1-n}V_nC$ с $Ni-Mo$ -расплавом, в отличие от чистого никеля, характеризуется взаимным растворением твердой и жидкой фаз, что усложняет механизм протекания фазообразующих процессов.

Так, в композите $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$ вследствие диффузии молибдена из расплава в карбидную фазу формируется твердый раствор

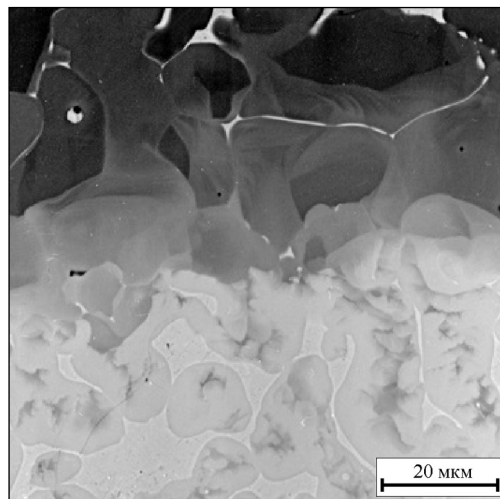


Рис. 4. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$

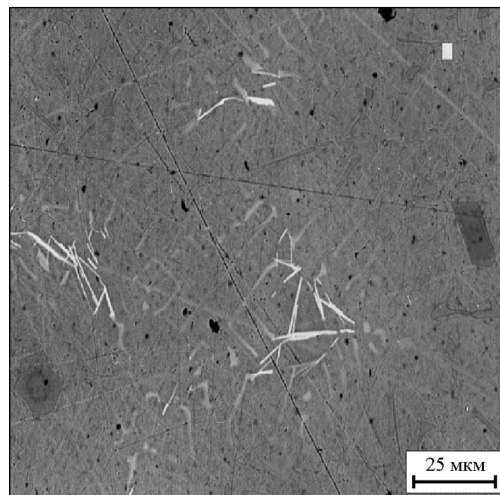
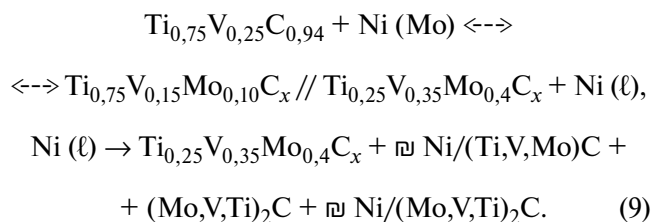


Рис. 5. Микроструктура металлической матрицы в образце $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$

$(Ti,V,Mo)C_x$ (рис. 4). Атомное отношение Ti/V в нем значительно выше, чем в исходном карбиде, что свидетельствует о преимущественном замещении молибденом ванадия. Логично предположить, что причиной этого является более благоприятный по сравнению с титаном размерный фактор ($R_{Mo} = 1,39 \text{ \AA}$, $R_V = 1,34 \text{ \AA}$, $R_{Ti} = 1,46 \text{ \AA}$ [41]).

Замещаемый молибденом ванадий переходит в расплав, следствием чего является его повышенное содержание в К-фазе, образующейся в области контактной границы по механизму растворения—осаждения. При охлаждении системы из расплава последовательно выпадают первичные кристаллы кубических (К-фаза) и гексагональных (фаза на основе Mo_2C) карбидов в ок-

ружении своих эвтектических выделений (рис. 5, реакция (9)):



С увеличением отношения V/Ti в карбиде $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C}$ механизм взаимодействия и фазовый состав формирующихся продуктов не изменяются. Постепенно усложняется лишь морфология первичных выделений К-фазы (рис. 6) и возрастает содержание в них молибдена параллельно с уменьшением его количества в никелевой матрице (рис. 7).

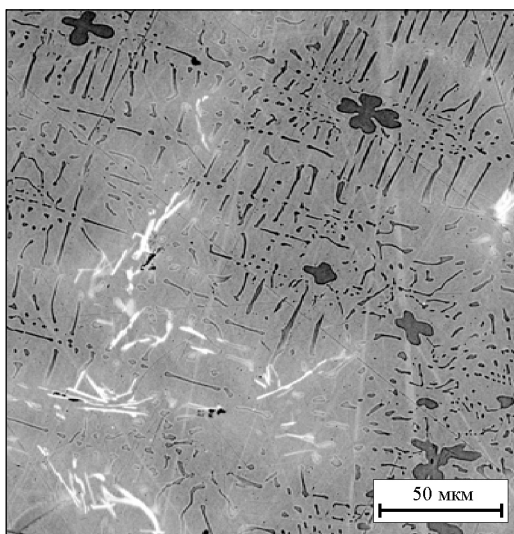


Рис. 6. Микроструктура металлической матрицы в образце $\text{Ti}_{0,26}\text{V}_{0,74}\text{C}_{0,90}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

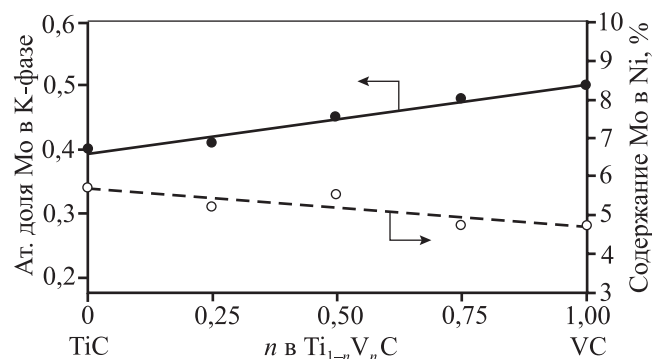


Рис. 7. Распределение молибдена между К-фазой и твердым раствором на основе никеля в системе $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

Системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Nb}_n\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$. Механизм взаимодействия карбида $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}_{0,96}$ с $\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ -расплавом существенно отличается от рассмотренного выше (рис. 8 и 9). Суть этих отличий сводится к следующему.

Во-первых, диффузия молибдена из расплава в карбидную фазу теперь не реализуется — процесс взаимодействия характеризуется преимущественным растворением карбида $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}_{0,96}$ в $\text{Ni}-\text{Mo}$ -расплаве.

Во-вторых, если при формировании К-фазы по механизму растворения—осаждения ванадий предпочитает кристаллизоваться совместно с молибденом (вместо Ti), то ниобий, напротив, кристаллизуется в основном совместно с титаном (вместо Mo):

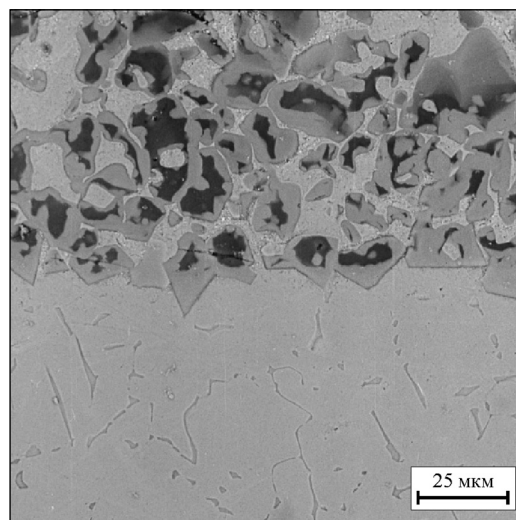


Рис. 8. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

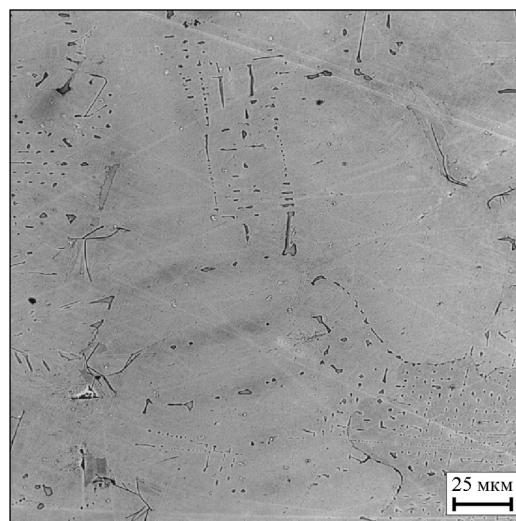
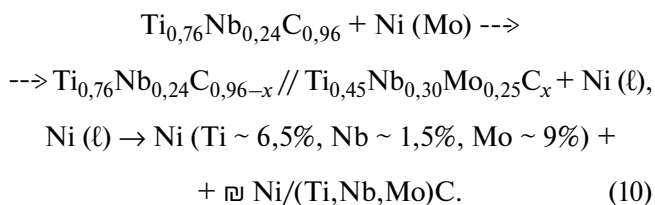


Рис. 9. Микроструктура металлической матрицы в образце $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$



Очевидно, что причиной предпочтения ниобием титана является близость их атомных размеров ($R_{\text{Ti}} = 1,46 \text{ \AA}$, $R_{\text{Nb}} = 1,45 \text{ \AA}$ [41]).

Прямым следствием отмеченных отличий является противоположный, по сравнению с системой $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C/Ni-Mo}$ (см. рис. 7), характер зависимостей состава К-фазы и металлической матрицы от концентрации ниобия в исходном твердом растворе $\text{Ti}_{1-n}\text{Nb}_n\text{C}$ (рис. 10).

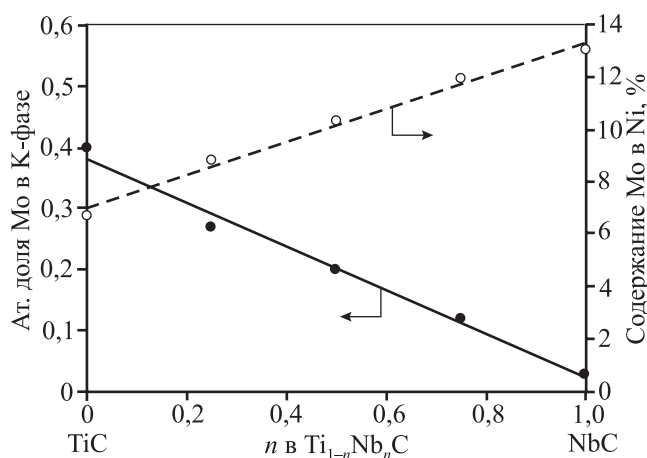


Рис. 10. Распределение молибдена между К-фазой и металлической матрицей в системе $\text{Ti}_{1-n}\text{Nb}_n\text{C/Ni-25\%Mo}$

Обобщая изложенный выше материал, можно констатировать, что механизм и закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni—Mo-расплавом определяются следующими факторами:

- соотношением размеров атомов металлов-карбидообразователей в композициях $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C/Ni-Mo}$;
- соотношением температур плавления эвтектик в системах $\text{Ni-Me}^{\text{IV,V}}\text{C}$ и $\text{Ni-Mo}_2\text{C}$;
- концентрацией углерода в расплаве на основе никеля.

Выводы

Впервые систематически изучены механизм и закономерности контактного взаимодействия

двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni—Mo-расплавом. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Легирующие металлы IV группы дестабилизируют решетку карбида титана и повышают его химическую активность в контакте с Ni—Mo-расплавом. Установлено, что цирконий и гафний практически не входят в состав образующейся К-фазы (карбида $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$). Их роль как легирующих элементов сводится к модифицированию состава и микроструктуры металлической матрицы.

2. Легирующие металлы V группы (ванадий и ниобий) активно участвуют в процессе формирования К-фазы. Однако если ванадий при образовании К-фазы по механизму растворения—осаждения кристаллизуется в основном совместно с молибденом (вместо титана), то ниобий — совместно с титаном (вместо молибдена). Результатирующий эффект — противоположный характер зависимостей состава К-фазы и металлической матрицы от концентраций ванадия и ниобия в двойном карбиде.

Литература

1. Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H. The development and present status of titanium carbide based cermets // Bull. Jap. Inst. Metals. 1983. Vol. 22. No. 4. P. 312—319.
2. Doi H. Advanced TiC and TiC-TiN based cermets // Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater. / Eds. E.A. Almond, C.A. Brookes, R. Warren. Bristol: Adam Hilger, 1986. P. 489—523.
3. Pastor H. TiCN based hard alloys for cutting tools // Mater. Sci. Eng. 1988. Vol. 105-106. P. 401—409.
4. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 343—351.
5. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138-140. P. 521—543.
6. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Effects of Addition of Carbides on the Strength of $\text{TiC-Mo}_2\text{C-Ni(Co)}$ Alloys // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 1978. Vol. 25. P. 132—135.
7. Ueki M., Saito T., Saito T., Kitamura K., Suzuki H. Properties of $\text{TiC-TiN-Mo}_2\text{C-Ni}$ alloy affected by additional Tantalum, Niobium or Tungsten Carbide // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 1988. Vol. 35. P. 27—32.

8. *Ahn S., Kang S.* Effect of various carbides on the dissolution behavior of $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ in a $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ —30Ni system // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 539—545.
9. *Kwon W. T., Park J. S., Kim S., Kang S.* Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of $\text{Ti}(\text{C,N})$ cermet tools // *Int. J. Machine Tools Manufacture.* 2004. Vol. 44. P. 341—346.
10. *Zhang X., Liu N., Rong C., Zhou J.* Microstructure and mechanical properties of $\text{TiC—TiN—Zr—WC—Ni—Co}$ cermets // *Ceram. Intern.* 2009. Vol. 35. P. 1187—1193.
11. *Peng Y., Miao H., Peng Z.* Development of TiCN -based cermets: Mechanical properties and wear mechanism // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78—89.
12. *Lindahl P., Mainert T., Jonsson H., Andren H.O.* Microstructure and mechanical properties of a $(\text{Ti,W,Ta,Mo})(\text{C,N})$ — (Co,Ni) -type cermet // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
13. *Park D.S., Lee Y.D.* Effect of Carbides on the Microstructure and Properties of $\text{Ti}(\text{C,N})$ -Based Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. No. 11. P. 3150—3154.
14. *Park S., Kang S.* Toughened ultra-fine $(\text{Ti,W})(\text{CN})$ —Ni cermets // *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129—133.
15. *Jung J., Kang S.* Sintered $(\text{Ti,W})\text{C}$ carbides // *Scripta Mater.* 2007. Vol. 56. P. 561—564.
16. *Kang Y., Kang S.* WC-reinforced $(\text{Ti,W})(\text{CN})$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 793—798.
17. *Roebuck B., Gee M.G.* TiC and $\text{Ti}(\text{C,N})$ cermet microstructures // *Proc. 12-th Int. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstein, H.M. Ortner. Innsbruck, Tirol, 1989. Vol. 2. P. 1—29.*
18. *Ueki M., Kinoshita S., Suzuki H.* The Properties of Nitrogen Contained Titanium Carbide Based Cermet Influenced by Nitrogen Adding Methods // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1991. Vol. 38. P. 729—732.
19. *Zhou S., Tan J., Peng W., Wang S., Li P.* Sintering technology of $\text{Ti}(\text{C,N})$ base cermets // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2009. Vol. 19. P. 696—700.
20. *Nishigaki K., Doi H.* Effect of Additional Carbon Content on Mechanical and Cutting Properties of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ —15%Ni—8%Mo Alloy // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 130—136.
21. *Zhao X.Z., Zheng Y., Liu N., Xiao J.Z., Hu Z., Cui K.* Microstructure and Mechanical Properties of Nitrogen Contained Cermets // *Proc. 13-th Int. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstein, R. Eck. Innsbruck, Tirol, 1993. Vol. 2. P. 685—691.*
22. *Feng P., Xiong W.H., Yu L.X.* Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN -based cermets. Part I: Metallurgy reaction foundation during sintering // *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 6—8.
23. *Feng P., Xiong W.H., Yu L.X.* Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN -based cermets. Part II: Mechanism of formation of core-rim structure and gas evolution during sintering // *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 9—11.
24. *Ahn S.Y., Kim S.W., Kang S.* Microstructure of $\text{Ti}(\text{CN})$ — WC—NbC—Ni cermets // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 4. P. 843—849.
25. *Yu H.J., Liu Y., Jin Y.Z., Ye J.W.* Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of $(\text{Ti,W,Mo,V})(\text{C,N})$ -based cermets // *Int. J. Refract. Met. and Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
26. *Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T., Lee W.J.* Effect of additional titanium nitride on the strength of $\text{TiC—Mo}_2\text{C—Ni}$ alloy // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1976. Vol. 23. P. 224—229.
27. *Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T.* The strength of $\text{TiC—Mo}_2\text{C—TiN—Co}$ alloy // *Trans. Jap. Inst. Metals.* 1977. Vol. 41. P. 432—437.
28. *Fukuhara M., Mitani H.* On the sintering of TiN—TiC—Ni Ternary Powder Compacts // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 119—124.
29. *Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H., Tokumoto K.* High Temperature Strength of $\text{TiC—Mo}_2\text{C—Ni}$ Alloys Containing Nitrogen // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1983. Vol. 30. P. 106—111.
30. *Kang S.* Some issues in $\text{Ti}(\text{C,N})$ — WC—TaC cermets // *Proc. 5-th Int. Conf. Sci. Hard Materials (Maui, Hawaii, USA, Febr. 20—24, 1995) / Ed. V.K. Sarin. Lausanne: Elsevier Publ. Company, 1996. P. 306—312.*
31. *Xiong W.H., Xu Z.H., Cui K.* Interface behavior of carbides in $\text{Ti}(\text{C,N})$ -based cermets // *Mater. Rev.* 1998. Vol. 4. P. 14—16.
32. *Xiong J., Guo Z.X., Shen B.L., Gao D.* The effect of WC, Mo_2C , TaC content on the microstructure and properties of ultra-fine $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ cermets // *Mater. Des.* 2007. Vol. 28. P. 1689—1694.
33. *Nishimura T., Murayama K., Kitada T., Takashima Y.* Some Properties of Cermet Sintered in Nitrogen Gas // *Nippon Tungsten Rev.* 1984. Vol. 17. P. 11—17.
34. *Zhang S., Qin C.D., Lim L.C.* Solid solution extent of WC and TaC in $\text{Ti}(\text{C,N})$ as revealed by lattice parameter increase // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 12. P. 329—333.
35. *Kim S.W., Ahn S., Kang S.* Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of $\text{Ti}(\text{CN})$ -based

- cermet // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
36. Chicardi E., Cordoba J.M., Sayagues M.J., Cotor F.J. Inverse core — rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
 37. Любимов В.Д. Физико-химическое обоснование технологии получения поликомпонентных соединений металлов IVA—VA подгрупп и композиционные материалы на их основе: Дис. ... докт. техн. наук. Свердловск: ИХ УНЦ АН СССР, 1987.
 38. Jin Y., Liu Y., Wang Y., Ye J. Synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)—Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction—nitridation reaction // *J. Alloys Comp.* 2009. Vol. 486. No. 1-2. P. L34—L36.
 39. Жилев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(Ti_{1-n}Me_n)C$ с никелем // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 1. С. 39—43.
 40. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967.
 41. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов: Учеб. пос. Самара: Универс-групп, 2005.
 42. Жилев В.А. Закономерности реакций карбидов переходных металлов IV, V групп с никелем // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 2. С. 31—36.
 43. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / Ed. P. Nash. ASM International, Materials Park, OH. 1991.
 44. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Effects of Addition of Carbides on the Strength of TiC—Mo₂C—Ni(Co) Alloys. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1978. Vol. 25. P. 132—135.
 45. Ueki M., Saito T., Saito T., Kitamura K., Suzuki H. Properties of TiC—TiN—Mo₂C—Ni alloy affected by additional Tantalum, Niobium or Tungsten Carbide. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1988. Vol. 35. P. 27—32.
 46. Ahn S., Kang S. Effect of various carbides on the dissolution behavior of $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ in a $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ —30Ni system. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 539—545.
 47. Kwon W. T., Park J. S., Kim S., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools. *Int. J. Machine Tools Manufacture.* 2004. Vol. 44. P. 341—346.
 48. Zhang X., Liu N., Rong C., Zhou J. Microstructure and mechanical properties of TiC—TiN—Zr—WC—Ni—Co cermets. *Ceram. Intern.* 2009. Vol. 35. P. 1187—1193.
 49. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78—89.
 50. Lindahl P., Mainert T., Jonsson H., Andren H.O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti,W,Ta,Mo)(C,N) — (Co,Ni)-type cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
 51. Park D.S., Lee Y.D. Effect of Carbides on the Microstructure and Properties of Ti(C,N)-Based Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. No. 11. P. 3150—3154.
 52. Park S., Kang S. Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)—Ni cermets. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129—133.
 53. Jung J., Kang S. Sintered (Ti, W)C carbides. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 56. P. 561—564.
 54. Kang Y., Kang S. WC-reinforced (Ti,W)(CN). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 793—798.
 55. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermet microstructures. In: *Proc. 12-th Int. Plansee Seminar*. Eds. H. Bildstein, H.M. Ortner. Innsbruck, Tirol. 1989. Vol. 2. P. 1—29.
 56. Ueki M., Kinoshita S., Suzuki H. The Properties of Nitrogen Contained Titanium Carbide Based Cermet Influenced by Nitrogen Adding Methods. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1991. Vol. 38. P. 729—732.
 57. Zhou S., Tan J., Peng W., Wang S., Li P. Sintering technology of Ti(C, N) base cermets. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2009. Vol. 19. P. 696—700.
 58. Nishigaki K., Doi H. Effect of Additional Carbon Content on Mechanical and Cutting Properties of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ —15% Ni—8% Mo Alloy. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 130—136.

References

21. Zhao X.Z., Zheng Y., Liu N., Xiao J.Z., Hu Z., Cui K. Microstructure and Mechanical Properties of Nitrogen Contained Cermets. In: *Proc. 13-th Int. Plansee Seminar*. Eds. H. Bildstein, R. Eck. Innsbruck, Tirol. 1993. Vol. 2. P. 685—691.
22. Feng P., Xiong W.H., Yu L.X. Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN-based cermets. Part I: Metallurgy reaction foundation during sintering. *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 6—8.
23. Feng P., Xiong W.H., Yu L.X. Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN-based cermets. Part II: Mechanism of formation of core-rim structure and gas evolution during sintering. *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 9—11.
24. Ahn S.Y., Kim S.W., Kang S. Microstructure of Ti(CN) — WC—NbC—Ni cermets. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 4. P. 843—849.
25. Yu H.J., Liu Y., Jin Y.Z., Ye J.W. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
26. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T., Lee W.J. Effect of additional titanium nitride on the strength of TiC—Mo₂C—Ni alloy. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1976. Vol. 23. P. 224—229.
27. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. The strength of TiC—Mo₂C—TiN—Co alloy. *Trans. Jap. Inst. Metals.* 1977. Vol. 41. P. 432—437.
28. Fukuhara M., Mitani H. On the sintering of TiN—TiC—Ni Ternary Powder Compacts. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 119—124.
29. Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H., Tokumoto K. High Temperature Strength of TiC—Mo₂C—Ni Alloys Containing Nitrogen. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1983. Vol. 30. P. 106—111.
30. Kang S. Some issues in Ti(C, N)—WC—TaC cermets. In: *Proc. 5-th Int. Conf. Sci. Hard Materials* (Maui, Hawaii, USA, Febr. 20—24, 1995). Ed. V. K. Sarin. Lausanne: Elsevier Publ. Company, 1996. P. 306—312.
31. Xiong W.H., Xu Z.H., Cui K. Interface behavior of carbides in Ti(C,N)-based cermets. *Mater. Rev.* 1998. Vol. 4. P. 14—16.
32. Xiong J., Guo Z.X., Shen B.L., Gao D. The effect of WC, Mo₂C, TaC content on the microstructure and properties of ultra-fine TiC_{0.7}N_{0.3} cermets. *Mater. Des.* 2007. Vol. 28. P. 1689—1694.
33. Nishimura T., Murayama K., Kitada T., Takashima Y. Some Properties of Cermet Sintered in Nitrogen Gas. *Nippon Tungsten Rev.* 1984. Vol. 17. P. 11—17.
34. Zhang S., Qin C.D., Lim L.C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 12. P. 329—333.
35. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
36. Chicardi E., Cordoba J.M., Sayagues M.J., Cotor F.J. Inverse core-rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
37. Lyubimov V.D. Fiziko-khimicheskoe obosnovanie tekhnologii polucheniya polikomponentnykh soedinenii metallov IVA—VA podgrupp i kompozitsionnye materialy na ikh osnove [Physical and chemical substantiation of technology of multicomponent subgroups IVA—VA metal compounds and composite materials on their basis]: Dissertation of PhD. Sverdlovsk: Inst. Chemistry USC AS USSR, 1987.
38. Jin Y., Liu Y., Wang Y., Ye J. Synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)—Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction—nitridation reaction. *J. Alloys Comp.* 2009. Vol. 486. No. 1-2. P. L34—L36.
39. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeistviya dvoynykh karbidov (Ti_{1-n}Me_n)C s nikel'm [Regularities of contact interaction of double carbides (Ti_{1-n}Me_n)C with nickel]. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2014. No. 1. P. 39—43.
40. Filippov S.I. Teoriya metallurgicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1967.
41. Serezhkin V.N., Pushkin D.V. Kristallokhimicheskie radiusy i koordinatsionnye chisla atomov: Uchebnoe posobie [Crystal-radii and coordination numbers of atoms: Textbook]. Samara: Univers-grupp, 2005.
42. Zhilyaev V.A. Zakonomernosti reaktsii karbidov perekhodnykh metallov IV, V grupp s nikel'm [Regularities of reactions of transition metal carbides IV, V groups with nickel]. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2014. No. 2. P. 31—36.
43. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. Ed. P. Nash. ASM International, Materials Park, OH. 1991.

УДК 082.2.04

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-36-43

Бесконтактная оценка пористости пеноникеля методом рентгеновской томографии в 3D

© 2015 г. **А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила 19.01.15 г., доработана 02.04.15 г., подписана в печать 10.04.15 г.

Игнатова А.М. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Института безопасности труда, производства и человека ПНИПУ (614000, г. Пермь, ул. Пермская, 126А-23) Тел.: (922) 370-32-68. E-mail: iampstu@gmail.com.

Игнатов М.Н. — докт. техн. наук, профессор кафедры сварочного производства и технологии конструкционных материалов ПНИПУ (614000, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29А). Тел.: (342) 2-198-041.

Исследована макроструктура пеноникеля пористостью 20, 30, 45 и 60 ppi методом рентгеновской томографии при напряжении $U = 300$ кВ, токе $I = 300$ мА, времени экспозиции $t_{\text{exp}} = 354$ мс; число кадров составляло 2500 шт. Установлено, что реальные параметры пор отклоняются от теоретических. Показано, что чем выше пористость, тем равномернее размер пор. Рентгеновская томография позволяет оценивать такой показатель, как толщина стенки между порами, который ранее не учитывался. Выявлено, что однородность по размерам толщины стенок снижается по мере повышения пористости образца. Представленные результаты позволяют рекомендовать рентгеновскую томографию как метод исследования и контроля пеноматериалов, порошков и различных спеченных материалов, а полученные данные могут быть использованы для создания реальных трехмерных моделей.

Ключевые слова: рентгеновская томография, пеноникель, макростроение, пористость, неразрушающий контроль.

Для цитирования: Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Бесконтактная оценка пористости пеноникеля методом рентгеновской томографии в 3D // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 36–43.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-36-43.

Ignatova A.M., Ignatov M.N.

Contact-Free Evaluation of Porosity of Nickel Foam by 3D X-Ray Tomography

Macrostructure of nickel foam with porosity of 20, 30, 45, and 60 ppi is investigated by X-ray tomography at voltage $U = 300$ kV, current $I = 300$ mA, and exposure time $t_{\text{exp}} = 354$ ms is investigated; the number of frames was 2500. It is established that actual parameters of pores deviate from theoretical ones. It is shown that the higher porosity is, the more uniform the pore-size distribution is. The X-ray tomography makes it possible to evaluate such characteristic as the thickness of the wall between the pores, which was not taken into account previously. It is revealed that the uniformity of the wall thickness with respect to sizes decreases as the sample porosity increases. These results make it possible to recommend the X-ray tomography as the method for the investigation and monitoring the foam materials and powders in various sintered materials, and the acquired data can be used to create actual three-dimensional models.

Keywords: X-ray tomography, nickel foam, macrostructure, porosity, nondestructive monitoring.

Citation: Ignatova A.M., Ignatov M.N. Beskontaktnaya otsenka poristosti penonikelya metodom rentgenovskoi tomografii v 3D. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 36–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-36-43.

Введение

В последнее десятилетие в промышленности неуклонно растет спрос на материалы и изделия, полученные методами порошковой металлургии и по родственным технологиям. Важнейшим этапом в технологическом процессе их изготовления является спекание, поскольку в ходе него протекает диффузионное взаимодействие частиц и формируется контактная зона между ними. Од-

нако до последнего времени описание процессов, происходящих при спекании порошковых материалов, основывалось на теоретических моделях, поскольку в полной мере оценить параметры внутреннего строения спеченного материала не представлялось возможным.

Большинство современных методов исследования позволяют определять реальные показатели

пористости, размеры контактных границ между частицами и равномерность химического состава в нескольких сечениях, а не во всем объеме, и не предусматривают проведения исследований неразрушающими способами. Рентгеновская томография — единственный метод, позволяющий изучить внутреннюю структуру спеченного образца и оценить его строение полностью, без какого-либо механического воздействия на него. Он широко используется в порошковой металлургии как отечественными, так и зарубежными исследователями [1–9]. Расширение сферы применения данного способа на другие виды материалов, полученных на основе порошков, является актуальной задачей.

Примером таких материалов являются пеноматериалы, в частности пенометаллы. Их получают при копировании строения вспененной полимерной матрицы путем металлизации ее поверхности и последующего выжигания органической составляющей. Нанесение частиц металла на полимерный каркас (металлизация) может производиться различными способами, например шликерным или электролитическим. Пенометалл обладает пористостью порядка 75–95 % [10], а его плотность в несколько раз ниже, чем у литого металла. По сути пенометалл — это одновременно и новый вид конструкции, и новый вид спеченного материала [12].

Важнейшими показателями при изучении эксплуатационных свойств пенометалла являются не параметры взаимодействия частиц при спекании, а показатели пористости, так как они прежде всего влияют на его механические и физические характеристики.

Классические методы анализа [13] позволяют установить только величину кажущейся пористости материала, но размеры самих пор, границ между ними и распределение по размерам с их помощью оценить невозможно. В то же время сведения о фактических параметрах пористости необходимы для определения фильтрационной способности пеноникеля и совершенствования технологии его производства.

Целью настоящей работы являлось исследование параметров пористости пенометаллов (на примере пеноникеля) в трехмерном пространстве методом рентгеновской томографии.

Объект и методы исследования

Объектом исследования был пеноникель, полученный при электролитической металлизации полимерного каркаса из пенополиуретана и последующем выжигании/спекании. Термохимическую обработку никелированных полимерных структур вели в 2 этапа. Первый — предназначался для удаления полимерной подложки и обезуглероживания никеля с получением Ni-структуры. Его проводили в окислительно-восстановительной атмосфере при температуре 900–1300 °C в течение 3 с. На втором этапе никелевую структуру отжигали в восстановительной атмосфере при $t = 800 \div 1100$ °C, $\tau = 2,5$ ч.

В рамках данной работы исследовались образцы пеноникеля пористостью $X = 20, 30, 45$ и 60 ppi (X — количество пор на линейный дюйм) (рис. 1). Этот материал используется в виде листов, толщина которых является постоянной, и потому при указании пористости используется отношение количества пор к линейной величине. В зависимости от размера пор (d) пеноникель может обладать плотностью в диапазоне от 0,3 до 1,5 г/см³. В табл. 1 представлены данные от производителя о свойствах рассматриваемых образцов.

Используемый метод рентгеновской томографии [14] предполагает просвечивание образца рентгеновским излучением, в то время как он вращается вокруг своей оси. В результате накапливается пакет из сотен теневых изображений различных виртуальных сечений материала. Специализированное программное обеспечение позволяет объединить их в одну трехмерную модель, повторяющую реальное внутреннее строение исследуемого объекта. Изображение каждого отдельного сечения представляет со-

Таблица 1. Свойства пеноникеля

X , ppi	d , мм	$S_{уд}$, м ² /м ³	σ_B , МПа
20	1,02–1,4	1000	0,8–1,2
30	0,75–1,0	1500	1,0–1,4
45	0,5–0,65	2200	1,6–1,9
60	0,3–0,48	4800	1,8–2,2

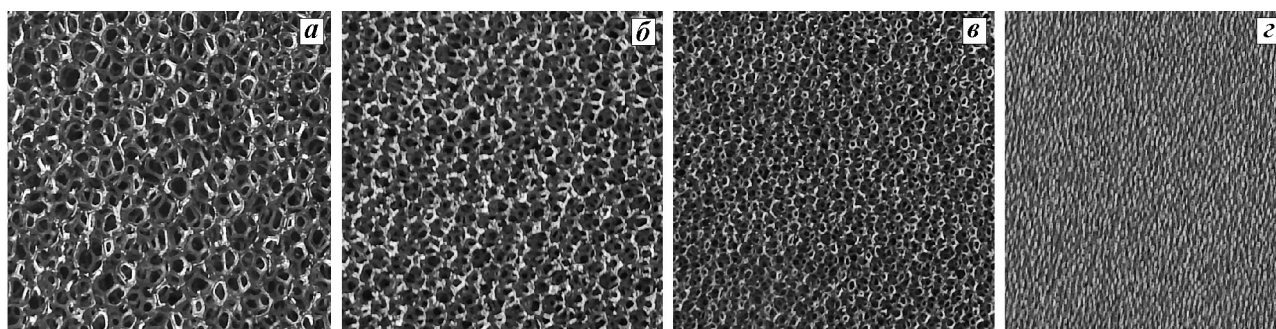


Рис. 1. Образцы пеноникеля разной пористости (макрофотосъемка с увеличением в 5 раз)

a – $X = 20$ ppi, *b* – 30 ppi, *v* – 45 ppi, *z* – 60 ppi

бой теневой снимок, на котором разные оттенки серого характеризуют разную плотность, как при классическом пленочном исследовании рентгеном.

В рамках данного исследования результаты рентгеновской томографии были получены с помощью промышленного компьютерного томографа на основе рентгеноскопической системы ХТН 450 LC («Nikon Technology», Англия). Схема, иллюстрирующая принцип работы этого оборудования, представлена на рис. 2.

Изображения были зафиксированы с помощью камеры CCD ESRF Frelon и флуоресцентного экрана. Всего для каждого образца было получено ~2500 снимков, время экспозиции каждого — 354 мс. Использовался следующий режим съемки: напряжение $U = 300$ кВ, ток $I = 300$ мА. Минимальный размер фокусного пятна при съемке с помощью данного вида оборудования составлял 30 мкм, однако за счет программной корректировки и последующей цифровой обработки реальное разрешение было 17 мкм.

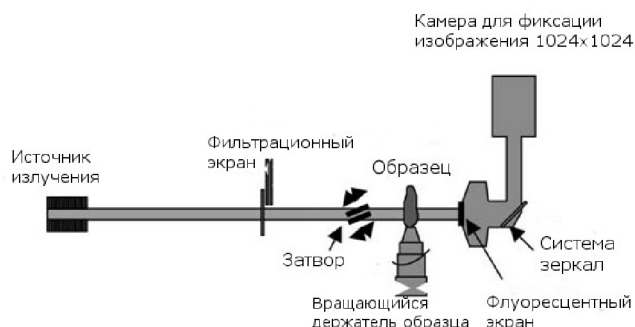


Рис. 2. Схема установки для проведения рентгеновской томографии образцов пеноникеля

Полученные результаты

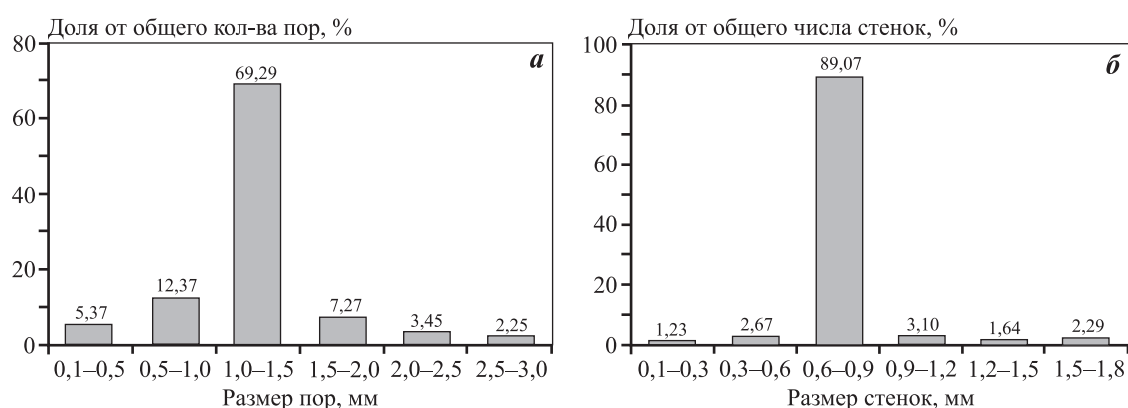
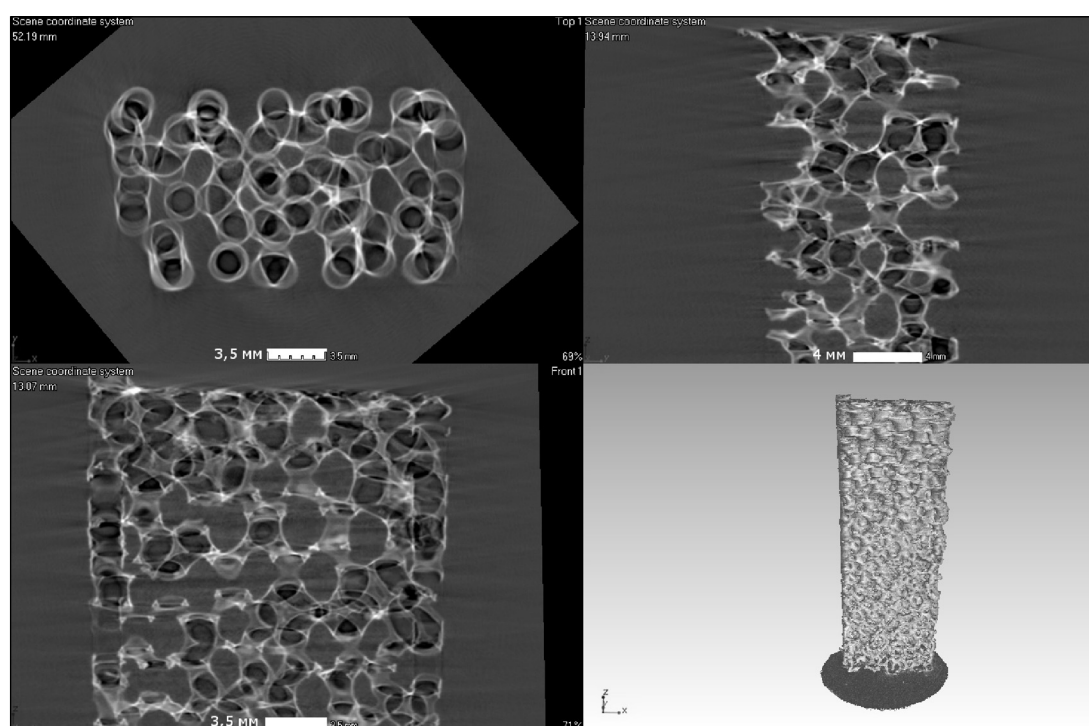
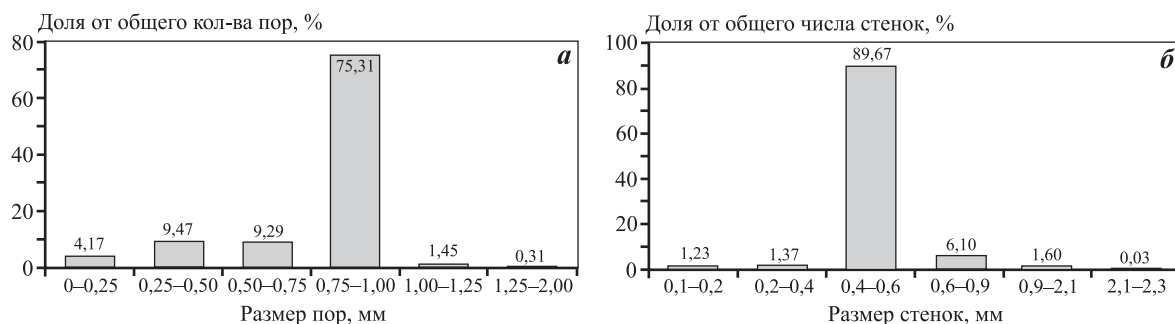
В ходе проведенной рентгеновской томографии была установлена истинная пористость образцов пеноникеля. Для оценки достоверности полученных данных параллельно были выполнены измерения этой величины классическим методом гидростатического взвешивания. Сопоставление результатов (табл. 2) позволяет расценивать данные, полученные методом рентгеновской томографии, как достоверные.

При исследовании размерного диапазона пор образца с $X = 20$ ppi (рис. 3, *a*) обнаружено, что расчетному размеру соответствуют только 69,29 % из обнаруженных пор. Толщина стенок между ними отличается меньшей размерной неоднородностью (рис. 3, *b*). На рис. 4 представлены изображения виртуальных сечений данного образца.

При исследовании размерного диапазона образца с $X = 30$ ppi (рис. 5, *a*) обнаружено, что в расчетный интервал попадает 75,31 % из обнаруженных пор. Толщина стенок, как и в предыдущем случае, имеет низкую размерную неоднородность

Таблица 2. Сравнительные данные о пористости образцов пеноникеля, полученные разными методами

X , ppi	Пористость, %	
	Рентгеновская томография	Гидростатическое взвешивание
20	98,35	97,9
30	97,88	97,7
45	97,45	97,1
60	97,01	96,8

Рис. 3. Размерный диапазон пор (а) и стенок между ними (б) в образце пеноникеля с $X = 20$ ppiРис. 4. Виртуальные сечения образца пеноникеля с $X = 20$ ppiРис. 5. Размерный диапазон пор (а) и стенок между ними (б) в образце пеноникеля с $X = 30$ ppi

(рис. 5, б), которая, однако, выше, чем в образце с $X = 20$ ppi. На рис. 6 показаны его виртуальные сечения.

Для образца с $X = 45$ ppi расчетному диапазону соответствует 83,67 % пор (рис. 7, а), разброс их размеров значительно уже, а толщина стенок

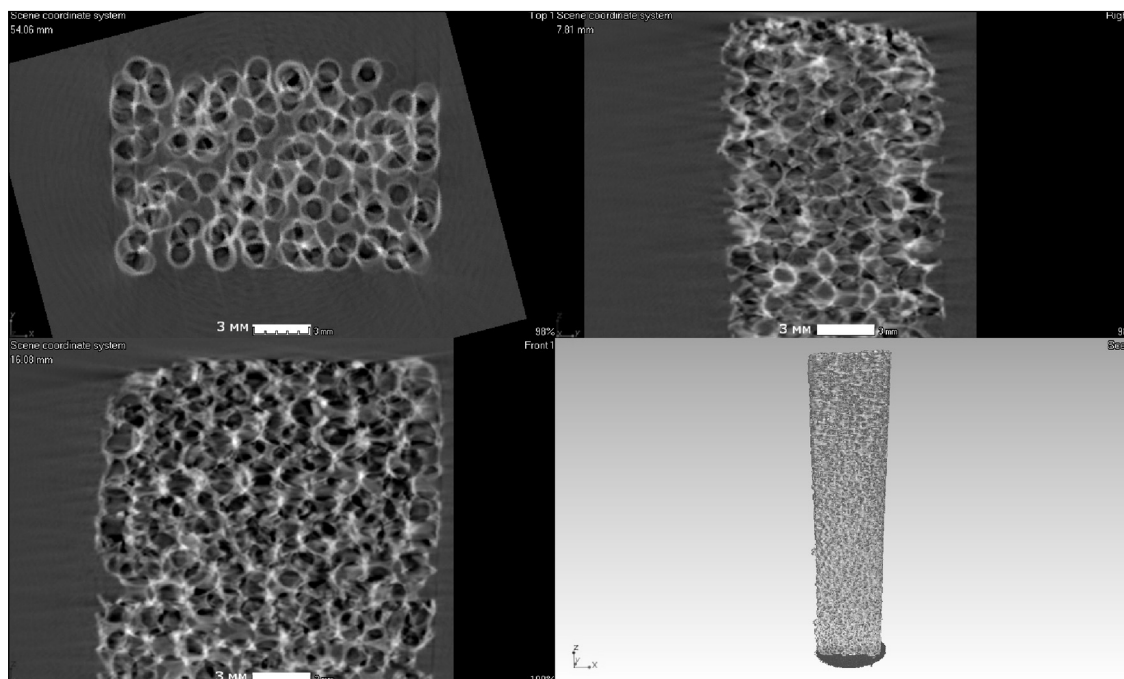


Рис. 6. Виртуальные сечения образца пеноникеля с $X = 30$ ppi

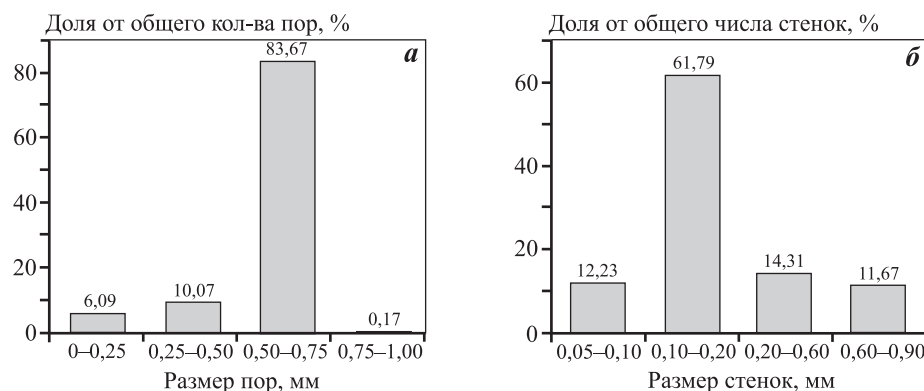


Рис. 7. Размерный диапазон пор (а) и стенок между ними (б) в образце пеноникеля с $X = 45$ ppi

имеет больший разброс по размерам, чем у двух предшествующих образцов (рис. 7, б) и у собственных пор. На рис. 8 приведены его виртуальные сечения.

И наконец, у образца с $X = 60$ ppi (рис. 9, а) расчетному размеру соответствуют 96,77 % из обнаруженных пор, их разброс практически не наблюдается, а толщина стенок, напротив, отличается высокой размерной неоднородностью (рис. 9, б). На рис. 10 представлены его изображения.

На рис. 11 показаны трехмерные изображения пор в образцах с $X = 20$ и 60 ppi, которые иллюстрируют разницу в их строении. В первом случае

каждая пора представляет собой пространство, ограниченное некоторым количеством стенок, а во втором — поры имеют вид сферической полости с «каналом», обеспечивающим сообщение друг с другом [15].

Заключение

Таким образом, в результате исследования образцов пеноникеля с пористостью (X — количество пор на линейный дюйм) 20, 30, 45 и 60 ppi методом рентгеновской томографии установлена их истинная пористость, которая составила 98,35,

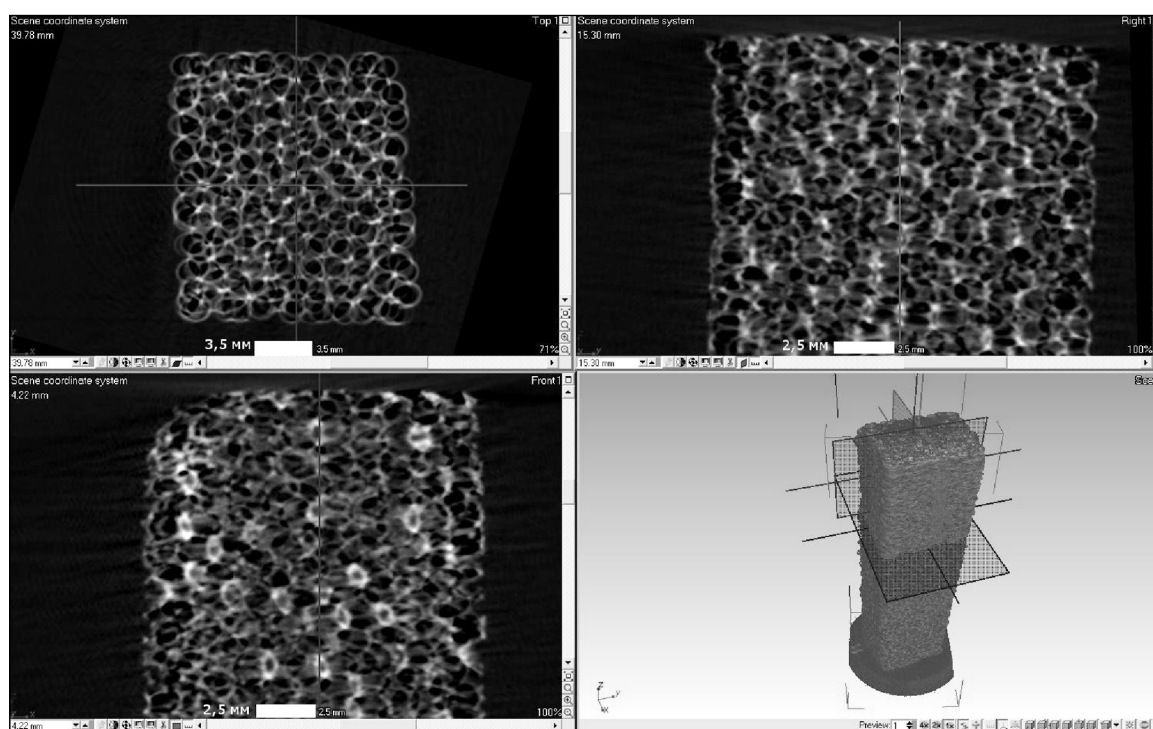


Рис. 8. Виртуальные сечения образца пеноникеля с $X = 45$ ppi

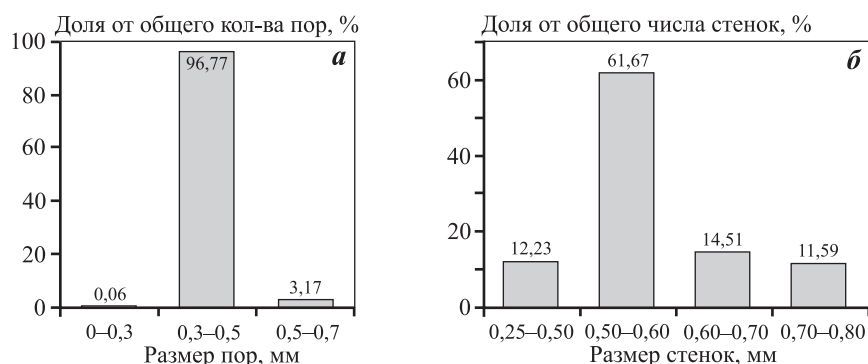


Рис. 9. Размерный диапазон пор (а) и стенок между ними (б) в образце пеноникеля с $X = 60$ ppi

97,88, 97,45 и 97,01 % соответственно. Определен размерный диапазон пор и стенок между ними в структуре образцов. Выявлено, что чем больше количество пор в заданной единице объема пеноникеля, тем меньше их размерный диапазон и больше размерный диапазон стенок между ними. Установлено, что в образцах с $X = 20$ и 30 ppi строение пор отличается от образцов с $X = 45$ и 60 ppi. В первом случае поры сформированы за счет пространства, ограниченного стенками, а во втором — поры имеют форму сообщающихся сферических полостей.

Полученные результаты позволяют рекомен-

довать метод рентгеновской томографии для изучения внутренней структуры порошковых, вспененных и спеченных материалов.

Литература

1. Lefebvre L.-P., Bonhart J., Dunand D.C. Porous metals and metallic foams: current status and recent developments // Adv. Eng. Mater. 2008. Vol. 10. P. 775–787. DOI:10.1002/adem.200800241.
2. Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. Metal Foams and Porous Metal Structures // Adv. Eng. Mater. 2000. Vol. 2 (4). Spec. Iss. P. 133–145.

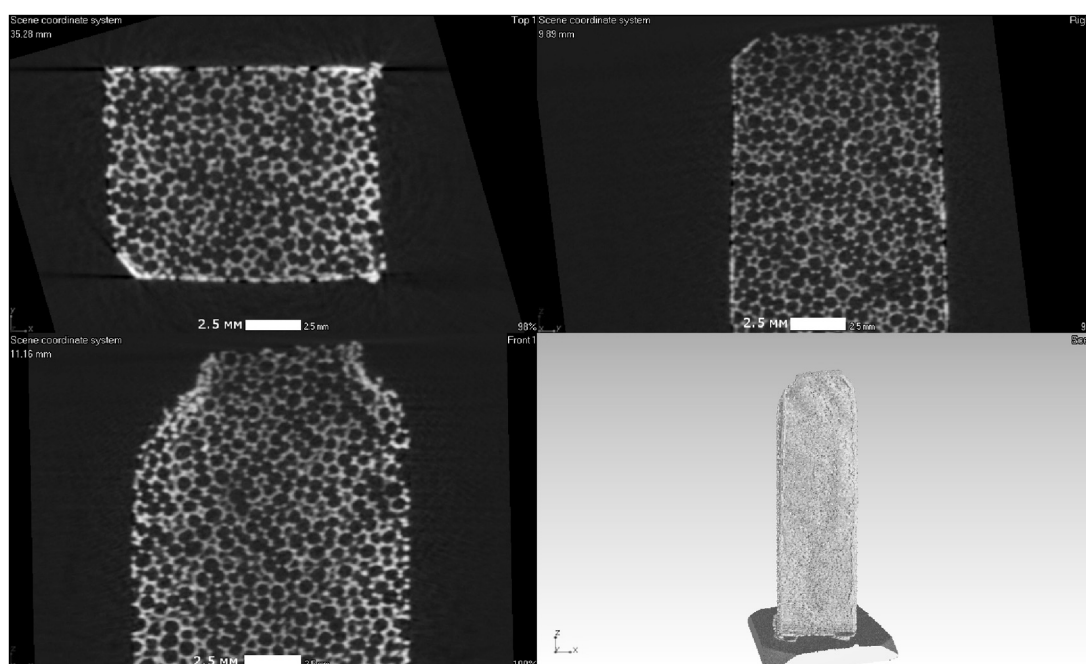


Рис. 10. Виртуальные сечения образца пеноникеля с $X = 60$ ppi

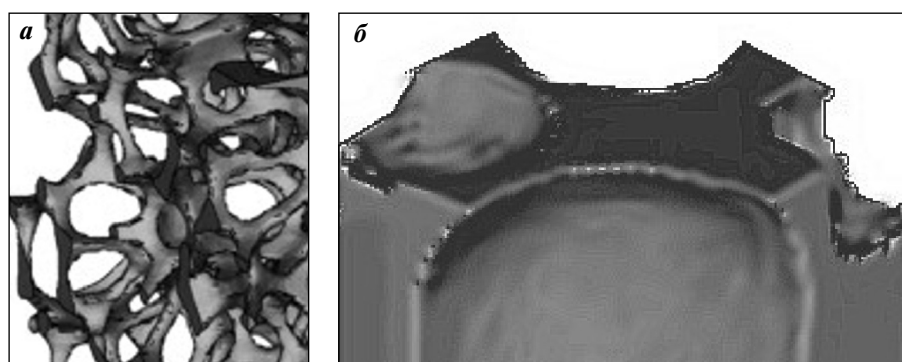


Рис. 11. Поры образцов пеноникеля с $X = 20$ ppi (а) и 60 ppi (б)

а – увеличение $30\times$, б – $40\times$

3. Nakajima H., Kanetake N. Porous Metals and Metal Foaming Technology // Adv. Eng. Mater. 2006. Vol. 8 (9). Spec. Iss. P. 314–323.
4. Prakash O., Sang H., Embury J.D. Structure and properties of Al–SiC foam // Mater. Sci. Eng. 1995. Vol. A199. P. 195–203.
5. Gibson L.J. Mechanical behavior of metallic foams // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. Vol. 30. P. 191–227.
6. Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46. P. 559–632.
7. Banhart J., Seeliger H.W. Recent Trends in Aluminum Foam Sandwich Technology // Adv. Eng. Mater. 2012. Vol. 14. P. 1082–1087.
8. Leheup E.R., Moon J.R. Relationships Between Density, Electrical Conductivity, Young's Modulus, and Toughness of Porous Iron Samples // Powder Metallurgy. 1978. Vol. 11. No. 1. P. 48–56.
9. Zhang B., Lu T.J. Development of multifunctional lightweight cellular metals through interdisciplinary efforts // Chinese Sci. Bull. 2009. Vol. 54. No. 20. P. 3844–3846.
10. Kenny L.D. Mechanical Properties of Particles Stabilized Aluminium Foam // Mater. Sci. Forum. 1996. Vol. 217–222. P. 1883–1890.
11. Bidzhakov V. I., Zhukovskaya E.A., Burlev A.Yu., Burleva O.V., Seleznev K.S., Palchikov E.I. Application of X-Ray tomography for scanning full-diameter semiconsolidated geological core // Proc. 4-th World Congress on industrial

- process tomography (Aizu, Japan, 5–8 Sept. 2005). Section of process modeling and control. Paper No. IAI17. Vol. 1. P. 285.
12. Kozma I., Zsoldos K.I., Dorogi G., Papp S. Application of Computed Tomography in Structure Analyses of Metal Matrix Syntactic Foams // *Int. J. Comp. Theory Eng.* 2013. Vol. 7. No. 5. P. 379–382.
 13. Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Опыт использования томографии в изучении строения материалов (на примере фторфлогопита) // Тр. II Всерос. школы-семинара для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» (Екатеринбург, 14–17 апр. 2013 г.). Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2013. С. 52–59.
 14. Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Корост Д.В., Николаев М.М., Юдин М.В. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии // Вестник ПГУ. Геология. 2013. No. 2. С. 56–64.
 15. Murr L.E., Gaytan S.M., Medina F. et al. Next-generation biomedical implants using additive manufacturing of complex, cellular and functional mesh arrays // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2010. Vol. 368. P. 1999–2032. DOI:10.1098/rsta.2010.0010.
 1. Lefebvre L.-P., Bonhart J., Dunand D.C. Porous metals and metallic foams: current status and recent developments. *Adv. Eng. Mater.* 2008. Vol. 10. P. 775–787. DOI:10.1002/adem.200800241.
 2. Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. Metal Foams and Porous Metal Structures. *Adv. Eng. Mater.* 2000. Vol. 2 (4). Spec. Iss. P. 133–145.
 3. Nakajima H., Kanetake N. Porous Metals and Metal Foaming Technology. *Adv. Eng. Mater.* 2006. Vol. 8 (9). Spec. Iss. P. 314–323.
 4. Prakash O., Sang H., Embury J.D. Structure and properties of Al–SiC foam. *Mater. Sci. Eng.* 1995. Vol. A199. P. 195–203.
 5. Gibson L.J. Mechanical behavior of metallic foams. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. Vol. 30. P. 191–227.
 6. Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. P. 559–632.
 7. Banhart J., Seeliger H.W. Recent Trends in Aluminum Foam Sandwich Technology. *Adv. Eng. Mater.* 2012. Vol. 14. P. 1082–1087.
 8. Leheup E.R., Moon J.R. Relationships Between Density, Electrical Conductivity, Young's Modulus, and Toughness of Porous Iron Samples. *Powder Metallurgy.* 1978. Vol. 11. No.1. P. 48–56.
 9. Zhang B., Lu T.J. Development of multifunctional lightweight cellular metals through interdisciplinary efforts. *Chinese Sci. Bull.* 2009. Vol. 54. No. 20. P. 3844–3846.
 10. Kenny L.D. Mechanical Properties of Particles Stabilized Aluminium Foam. *Mater. Sci. Forum.* 1996. Vol. 217–222. P. 1883–1890.
 11. Bidzhakov V. I., Zhukovskaya E.A., Burlev A.Yu., Burleva O.V., Seleznev K.S., Palchikov E.I. Application of X-Ray tomography for scanning full-diameter semiconsolidated geological core. In: *Proc. 4th World Congress on industrial process tomography* (Aizu, Japan, Sept. 5–8. 2005). Section of process modeling and control. Paper No. IAI17. Vol. 1. P. 285.
 12. Kozma I., Zsoldos K.I., Dorogi G., Papp S. Application of Computed Tomography in Structure Analyses of Metal Matrix Syntactic Foams. *Int. J. Comp. Theory Eng.* 2013. Vol. 7. No. 5. P. 379–382.
 13. Ignatova A.M., Ignatov M.N. Opyt ispol'zovaniya tomografii v izuchenii stroyeniya materialov (na primere ftorflogopita). In: *Tr. II Vserossiiskoi shkoly –seminara dlya molodykh uchenykh i aspirantov «Termorentgenografiya i rentgenografiya nanomaterialov»* [The experience of using tomography in the study of structure of materials (base on fluorphlogopite). In: *Proceedings of the II All-Russian school-seminar for young scientists and graduate students «Termorentgenografiya radiography and nanomaterials»* (Ekatereburg, Apr. 14–17. 2013)]. Ekaterinburg: IMET UrO RAN, 2013. P. 52–59.
 14. Ignatova A.M., Ignatov M.N., Korost D.V., Nikolaev M.M., Yudin M.V. Kharakteristika mikrostruktury i poristosti sinteticheskikh mineral'nykh splavov na primere rentgenovskoy mikrotomografii [The characterization of the microstructure and porosity of the synthetic mineral alloys by X-ray microtomography]. *Vestnik PGU. Geologiya.* 2013. No. 2. P. 56–64.
 15. Murr L.E., Gaytan S.M., Medina F. et al. Next-generation biomedical implants using additive manufacturing of complex, cellular and functional mesh arrays. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2010. Vol. 368. P. 1999–2032. DOI:10.1098/rsta.2010.0010.

References

УДК 621.9.048.7; 621.791.92:669.018.25; 669.15-196.56

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-44-52

Лазерное инъекционное легирование аустенитного чугуна ЧН16Д7ГХ титаном

© 2015 г. В.Г. Гилев, Е.А. Морозов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 24.10.14 г., доработана 04.12.14 г., подписана в печать 18.12.14 г.

Гилев В.Г. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6). E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru.

Морозов Е.А. — аспирант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», руководитель лаборатории лазерной наплавки ПНИПУ. E-mail: morozov.laser@gmail.com.

Приведены результаты исследования микроструктуры и микротвердости чугуна (нирезиста) ЧН16Д7ГХ после лазерного легирования путем внедрения частиц титана в расплав. Обработку осуществляли с использованием волоконного лазера с пучком, сфокусированным в пятно диаметром 0,2 мм, при мощности излучения 1 кВт и скорости движения лазерного луча 10–40 мм / с. Титан растворяется в расплаве чугуна, и при охлаждении в структуре образуются частицы TiC. Коэффициент использования порошка титана возрастает при увеличении размеров зоны оплавления и достигает в лучшем случае величины 50 %. Модифицированный слой имеет композитную структуру с металлической матрицей и сравнительно равномерным распределением частиц карбида титана. Микротвердость модифицированной зоны составляет 600–700 HV. Дальнейшему ее росту препятствует тот факт, что часть углерода в ходе лазерного плавления удаляется из зоны расплава в составе выделяемого в процессе бурого дыма. Поэтому при увеличении подачи титана вместо повышения содержания TiC формируется фаза Лавеса (TiFe₂). Приведены экспериментальные данные о закономерностях потери массы образцов, вызванной удалением вещества из зоны расплава, в зависимости от параметров лазерного оплавления.

Ключевые слова: лазерное легирование, аустенитный чугун, нирезист, карбид титана, микроструктура, микротвердость.

Для цитирования: Гилев В.Г., Морозов Е.А. Лазерное инъекционное легирование аустенитного чугуна ЧН16Д7ГХ титаном // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 44–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-44-52.

Gilev V.G., Morozov E.A.

Laser Melt Injection of Austenite Cast Iron ChN16D7GKh with Titanium

The results of studying the microstructure and microhardness of Ni-resist cast iron ChN16D7GKh after laser melt injection by means of introducing titanium into the melt are presented. The treatment was performed using a fiber laser with a beam focused into a spot 0,2 mm in diameter with the radiation power of 1 kW and motion velocity of the laser beam of 10–40 mm/s. Titanium is dissolved in the cast-iron melt, and TiC particles are formed in the structure in the course of cooling. The coefficient of using the titanium powder increases as the size of the fusion zone increases and reaches 50 % in the best case. A modified layer has a composite structure with a metallic matrix and comparatively uniform distribution of titanium carbide particles. Microhardness of the modified zone is 600–700 HV. Its further growth is suppressed by the partial removal of carbon from the melt zone in the composition of red fume isolated in the process course. Therefore, the Laves phase (TiFe₂) is formed instead of increasing the TiC content upon increasing the titanium supply. The experimental data on the regularities of the weight loss of the samples caused by substance removal from the melt zone depending on laser fusion parameters are presented.

Keywords: laser melt injection, austenitic cast iron, Ni-resist cast iron, titanium carbide, microstructure, microhardness.

Citation: Gilev V.G., Morozov E.A. Lazernoe inzheksionnoe legirovanie austenitnogo chuguna ChN16D7GKh titanom. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 44–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-44-52.

Введение

Лазерные технологии поверхностной и локальной обработки материалов с развитием волоконных и других новых видов лазеров находят все большее и разнообразное применение [1–14]. Можно выделить некоторые основные направления: лазерную закалку [3, 4, 6], лазерную наплавку [2, 5], лазерное легирование [1, 10–12, 14], лазерное оплавление [7, 8].

Детали из аустенитного чугуна (нирезиста) ЧН16Д7ГХ широко используются в машиностроении. Их применение в парах трения, работающих в абразивной и коррозионной средах, требует защиты от износа и коррозии. Обработка чугунов лазерной закалкой или лазерным оплавлением известна для серых, высокопрочных и некоторых

легированных чугунов [7], но для высоколегированного материала с аустенитной основой представляется малоэффективной. Так, микротвердость слоя лазерного оплавления нирезиста марки ЧН16Д7ГХ составила $HV_{50} = 440 \div 480$ [8]. Анализ литературы показывает, что для локального или поверхностного упрочнения такого материала более всего подходит лазерное легирование частицами титана, подаваемыми струей несущего газа [9–12].

Отличием этой технологии [10–12, 14] является то, что процесс упрочнения происходит за счет внедрения поступающих со струей газа твердых частиц легирующего материала в озеро расплава на поверхности детали, образованного лучом лазера. Метод был применен для упрочнения поверхности стали [10]. Имеется также опыт упрочнения чугуна внедрением частиц титана в расплав и образованием *in situ* частиц TiC [12]. Работа [14] посвящена упрочнению титанового сплава внедрением в расплав частиц WC, которые растворяются в расплаве, а освободившийся при этом углерод идет на формирование *in situ* частиц TiC.

Условие внедрения твердой сферической частицы радиусом R , соударяющейся с поверхностью жидкости, обычно выражается безразмерным числом Вэбера (We), определяемым как отношение кинетической энергии частицы к поверхностной [10]:

$$We \equiv \rho_L / \sigma R v^2, \quad (1)$$

где ρ_L — плотность расплава, кг/м³; σ — поверхностное натяжение, Дж/м²; R — радиус сферической частицы, м; v — перпендикулярная составляющая скорости частицы, м/с.

Критическое число Вэбера зависит от смачиваемости поверхности частицы расплавом и выражается как функция контактного угла и безразмерной плотности:

$$We_{кр} \equiv \frac{6(1 - \cos \Theta)}{\rho^* - 0,222}, \quad (2)$$

где $\rho^* = \rho_S / \rho_L$; ρ_S — плотность твердой частицы; Θ — контактный угол, или угол смачивания.

С помощью выражений (1) и (2) можно рассчитать критический радиус частицы. То же самое можно сделать по уравнению, выведенному в той же работе [10]:

Таблица 1. Расчетные значения критических радиусов частиц* [10]

Частица	ρ_S , кг/м ³	Θ , рад	$R_{кр}$, мкм	
			по (3) при $v = 5$ м/с	по (1) и (2)
TiC	4900	28–53	0,52–1,8	15–51
TiC**	4900	130	7,2	210
W	19300	0	0	0
WC	15700	0	0	0
Ti	4500	0	0	0
C	2200	120	34	990

* Условия расчета: газ — Ar, давление 1 бар, температура 500 К, плотность газа 0,96 кг/м³, плотность жидкости 7000 кг/м³, поверхностное натяжение 1,8 Дж/м², $g = 9,8$ м/с².

** TiC с окисленной поверхностью, имеющей высокий контактный угол (плохо смачивается расплавом).

$$R_{кр} \equiv \frac{3(1 - \cos \Theta)}{\rho^* - 0,222} \frac{\rho_G}{\rho_L} \sqrt{\frac{\sigma}{g \rho_L}}, \quad (3)$$

где ρ_G — плотность газа в струе, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с².

Оценка по этим формулам критического (минимального) радиуса частицы, способной войти в массу жидкого металла при подаче частиц струей газа без выплескивания расплава, приведена в табл. 1 [10].

Целью настоящей работы являлся поиск условий получения на поверхности чугуна (нирезиста) износостойкого композитного слоя, состоящего из аустенитной матрицы с упрочнением дисперсными частицами карбида титана, при минимизации высоты образующегося рельефа.

Методика проведения исследований

Объектом исследования был чугун типа нирезист марки ЧН16Д7ГХ (ТУ 4111-025-12058737-2008), химический состав которого приведен ниже, мас. %:

C.....	2,2–3,0
Si.....	1,2–2,7
Mn.....	0,5–1,6
Cr.....	1,5–3,0
Ni.....	14–17
Cu.....	5–8

Заготовки образцов вырезались из изделий, полученных литьем, и имели вид сегментов колец шириной 6—7 мм и высотой 8—10 мм. Размеры образцов позволяли проводить лазерные дорожки длиной 10,0—12,7 мм. Исходная микроструктура нирезиста представляет собой аустенитную металлическую основу, включения графита пластинчатой формы. Твердость материала составляет 120—180 НВ.

Процесс осуществляли на установке OPTOMEC LENS 850-R с волоконным лазером YLR-1000 IPG Photonics с длиной волны 1,07 мкм, пятном круглого сечения и гауссовым распределением мощности. Конструкция системы обеспечивает фокусировку луча на расстоянии 8 мм от обреза лазерной головки в пятно диаметром 0,2 мм. Одновременно через 4 сопла, направленных под углом 45° к лучу и поверхности, подается порошок, образующий конус, сфокусированный в точке фокусировки лазерного луча. Для легирования использовали сферический порошок сплава ВТ20 с размером частиц 50—80 мкм. Обработку осуществляли одиночными проходами в среде высокочистого аргона. Длина каждой дорожки составляла 10,0—12,7 мм.

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-4 при нагрузке 50 г. Микроструктуры после лазерной обработки исследовали на микроскопе Olympus GX-51-

Съемку рентгенограмм для фазового анализа зоны легирования выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы «Shimadzu», Япония ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования $0,02^\circ$ в интервале углов $2\theta = 10\div 110^\circ$. В этом случае использовали модельные образцы того же химического состава размерами $25\times 20\times 5$ мм, а лазерное легирование проводили путем нескольких последовательных параллельных проходов луча лазера со смещением 0,7 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 показано отношение привеса образца к массе подаваемого порошка. Видно, что коэффициент использования материала (КИМ) растет с увеличением скорости подачи порошка. Наряду

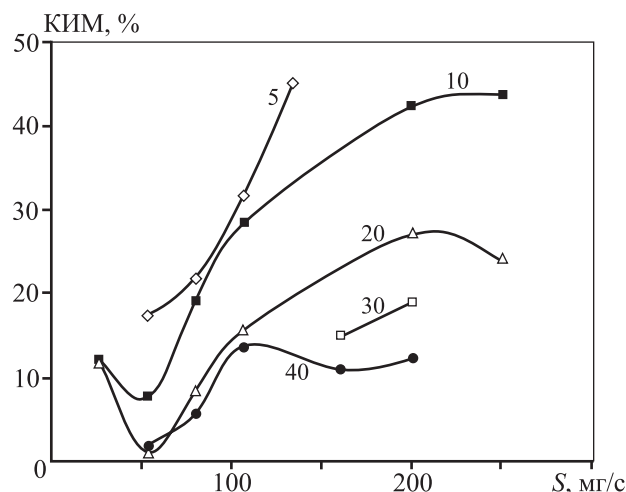


Рис. 1. Зависимости коэффициента использования материала от скорости подачи (расхода) порошка при различных скоростях движения луча лазера по поверхности образца (цифры у кривых — v , мм/с)

с внедрением частиц титана в расплав наблюдается процесс образования брызг расплава и темного дыма. Изменение массы образцов (Δm) является результатом этих двух процессов:

$$\Delta m = \Delta m_{\text{Ti}} - \Delta m_{\text{уд}}, \quad (4)$$

где Δm_{Ti} — прибавка (привес) к массе образца за счет внедрения части частиц титана в расплав; $\Delta m_{\text{уд}}$ — убыль массы образца за счет удаления части материала из зоны расплава в виде брызг расплава и частиц дыма.

При малых подачах порошка (S) расплав сильно разогревается, и величина убыли массы ($\Delta m_{\text{уд}}$) может превышать привес Δm_{Ti} . При больших значениях S перегрева расплава не происходит, а привес Δm в отношении к массе подаваемого порошка растет и достигает порядка 50 % при скоростях перемещения луча $v = 5$ и 10 мм/с. При высоких значениях $v = 20, 30$ и 40 мм/с размеры озера расплава недостаточны, и коэффициент использования порошка значительно меньше — 30, 20 и 10 % соответственно. На кривых, соответствующих $v = 10$ и 20 мм/с, просматривается минимум КИМ, который оценивали как отношение привеса образца к расходу порошка.

Для оценки величины убыли массы (Δm) в процессе легирования из-за разбрызгивания провели опыты по оплавлению поверхности без подачи порошка при скоростях перемещения лазерного луча $v = 5, 10, 20$ мм/с, его мощностях $W = 0,6, 0,7$,

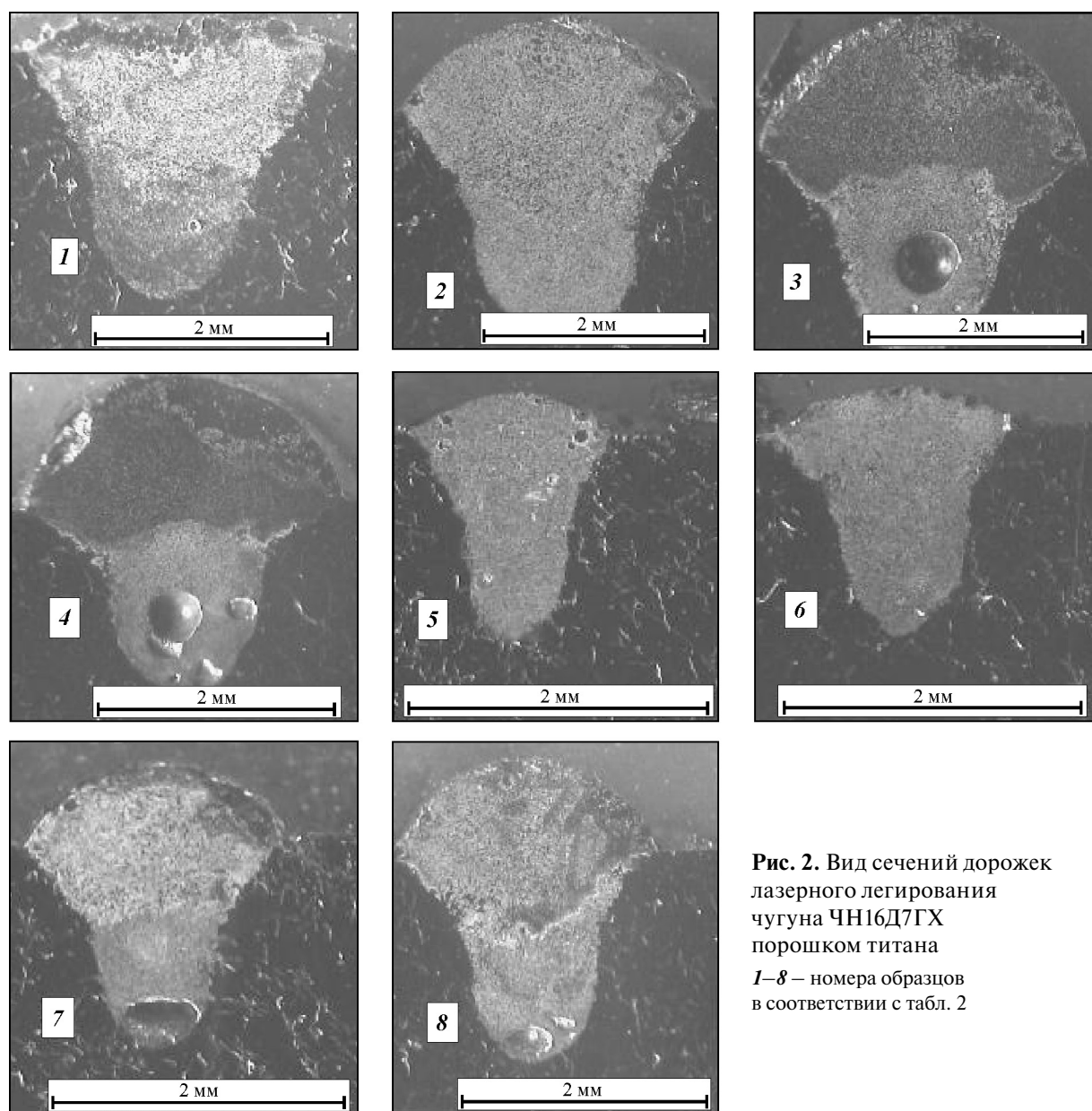


Рис. 2. Вид сечений дорожек лазерного легирования чугуна ЧН16Д7ГХ порошком титана
1–8 – номера образцов в соответствии с табл. 2

0,8 и 1,0 кВт и варьировании условий фокусировки лазерного излучения на диаметры пятна $d = 0,2, 1,0, 2$ и 4 мм. Ранее было выявлено [8], что при $W = 1$ кВт, $d = 0,2$ мм и $v = 10, 20, 30$ и 40 мм/с величина Δm пропорциональна оплавленному объему чугуна в лазерной дорожке и примерно равна 3,5 % от его массы.

В настоящей работе в продолжение наших ранних исследований [8] было проверено и подтверждено предположение, что потерю массы от образования брызг и дыма ($\Delta m_{\text{уд}}$) можно снизить уменьшением плотности мощности в пятне (за счет увеличения диаметра пятна лазера d) или

уменьшением мощности лазерного луча (W). Более подробно об этом будет изложено ниже.

Особенностью процесса в наших экспериментах по лазерному легированию (обусловленному применяемым оборудованием) являются малый диаметр падающего луча (0,2 мм) и высокая плотность мощности в нем (3200 Вт/мм²). На рис. 2 приведен вид сечений зон лазерного легирования, образовавшихся в опытах, параметры которых приведены в табл. 2.

При сравнительно малых скоростях ($v = 10 \div 20$ мм/с) перемещения луча при лазерном легировании в большинстве случаев образуется

Таблица 2. Условия и результаты экспериментов лазерного легирования ($W = 1$ кВт, $d = 0,2$ мм) чугуна ЧН16Д7ГХ порошком титана

№ обр.	v , мм/с	Подача Ti-порошка, г/мин	$h_{\text{опл}}^*$, мм	КИМ, %	$\Delta m_{\text{опл}}^{**}$, мг/мм ³	HV
1	10	5	2,15	~19,1	0,41	332–391
2	10	8	2,00			360–657
3	10	12	1,70	42,3	1,67	415–709
4	10	15	1,58	43,7	2,8	454–634
5	20	5	1,48	~8,5	0,268	332–391
6	20	8	1,58			226–332
7	20	12	1,51	27,2	1,39	350–532
8	20	15	1,36	24,2	1,2	532–709

* $h_{\text{опл}}$ – глубина оплавления относительно исходной поверхности образца.
 ** $\Delta m_{\text{опл}}$ – привес, отнесенный к единице объема дорожки оплавления.

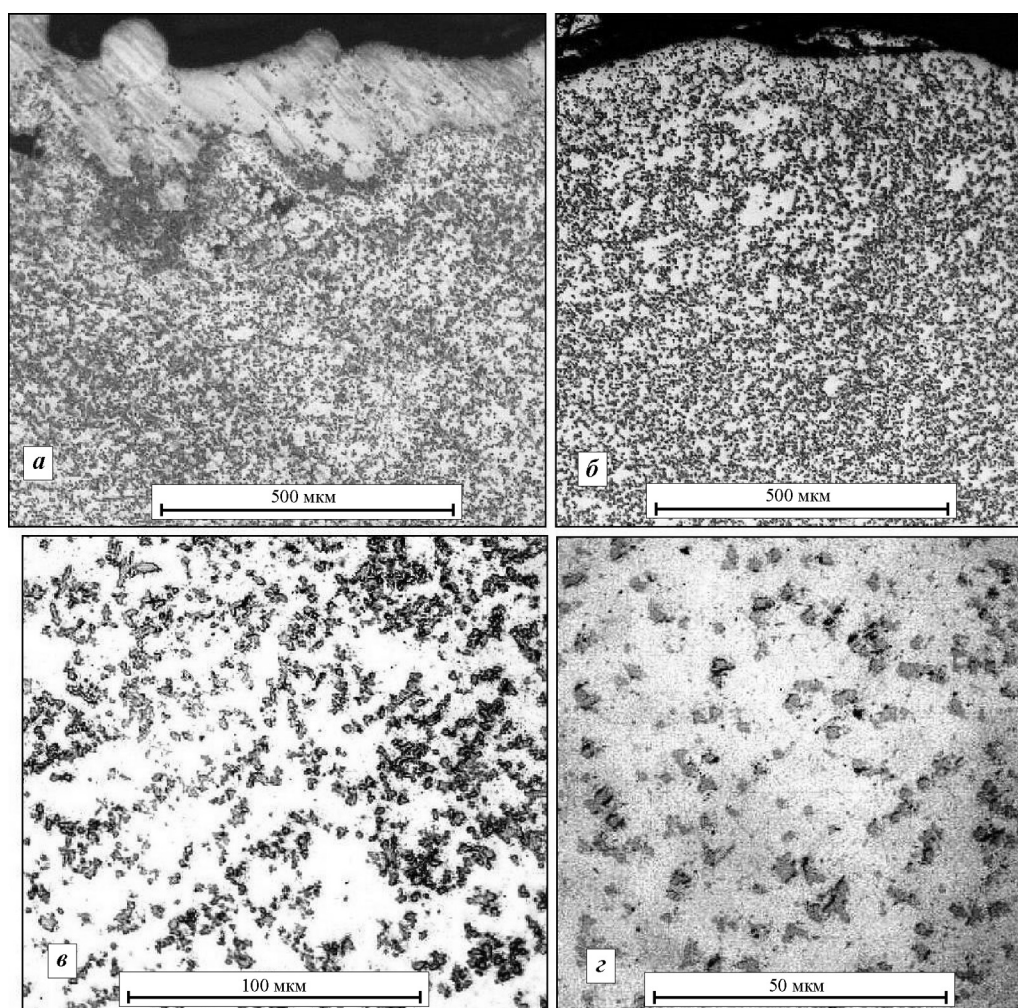


Рис. 3. Структура зоны лазерного легирования титаном чугуна марки ЧН16Д7ГХ по режимам 1 (а, в, г) и 2 (б)

валик переплавленного материала. Исключение представляет обр. 1, у которого высота нароста, имеющего плоскую вершину, минимальна, а

сам он состоит в основном из неоплавившихся Ti-частиц и областей, обогащенных титаном. По мере роста подачи порошка сечение поверхности

валика приближается к цилиндрической форме (см. рис. 2).

В приведенных сечениях просматриваются две зоны — верхняя и нижняя, контраст между ними возрастает по мере увеличения подачи Ti-порошка, что, по-видимому, обусловлено недостаточным перемешиванием расплава. Очевидно, это связано с тем, что верхний валик в основном образует материал, переносимый вдоль лазерной дорожки из более горячих участков к уже остывшему материалу нижней части сечения.

Особенностью исследуемого процесса является то, что подаваемый в виде порошка титан имеет более высокую температуру плавления, чем материал подложки. При широком варьировании условий экспериментов по лазерному легированию или лазерной наплавке возможна реализация следующих вариантов [9]: без смешивания, с малым смешиванием, с хорошим смешиванием, со смешиванием и расслоением. Во всех наших опытах осуществлялся последний вариант, а именно, наблюдалось расслоение зоны легирования на 2 части, причем верхняя часть более богата титаном, чем нижняя.

При больших подачах (12 и 15 г/мин) в нижней части зоны лазерного легирования наблюдается образование крупных пор, в то время как при $S = 5$ и 8 г/мин этого не происходит. Одним из механизмов формирования таких пор может быть взаимодействие слоя оксида титана на поверхности частиц с углеродом расплава, приводящее к образованию углекислого газа. Также они могут возникать и при простом лазерном оплавлении чугуна вследствие испарения или сублимации графита [8, 13].

Следует отметить, что увеличение подачи порошка до 8 г/мин на обр. 2 по сравнению с обр. 1 заметно не изменило объемную долю карбидной фазы, которая, по-видимому, лимитируется содержанием углерода, и для ее повышения необходимо принимать меры против его выгорания. Увеличение подачи порошка в обеих сериях опытов при $v = 10$ и 20 мм/с приводит к росту высоты валика переплавленного материала и некоторому снижению глубины зоны оплавления.

Структура зоны лазерного легирования по режимам 1 и 2 (см. табл. 2) при разных увеличениях приведена на рис. 3. Видно, что ее размеры не-

сколько больше 2 мм, а на глубине ~1 мм они более 1 мм; максимальная глубина зоны достигает 2,5 мм. Верхний слой толщиной 0,4 мм представляет собой корку нерасплавившегося титана, а весь остальной объем занимает матрица с наполнителем из карбида титана. Выделения карбидной фазы часто имеют треугольную форму. На рис. 3, г видны отдельные крестообразные сечения.

Измерения микротвердости (HV) показали, что она растет с увеличением расхода порошка, и максимальные ее величины получены при скорости обработки 20 мм/с (см. табл. 2, рис. 4). Разброс значений HV значительный, что связано со случайным попаданием наконечника алмазной пирамидки либо в матрицу, либо в скопления упрочняющей фазы TiC.

На рис. 4, б прослеживается взаимосвязь микротвердости со скоростью подачи порошка. Можно предположить, что в этом случае рост значений HV в интервале $S = 133,7 \div 250$ мг/с обусловлен увеличением доли TiC. Зависимость микротвердости от расхода порошка при скорости обработки 10 мм/с (рис. 4, а) не так наглядна, как при $v = 20$ мм/с. Это связано с тем, что благодаря высокому значению КИМ уже при $S = 133,7$ мг/с поглощенной доли титана достаточно для полного про-

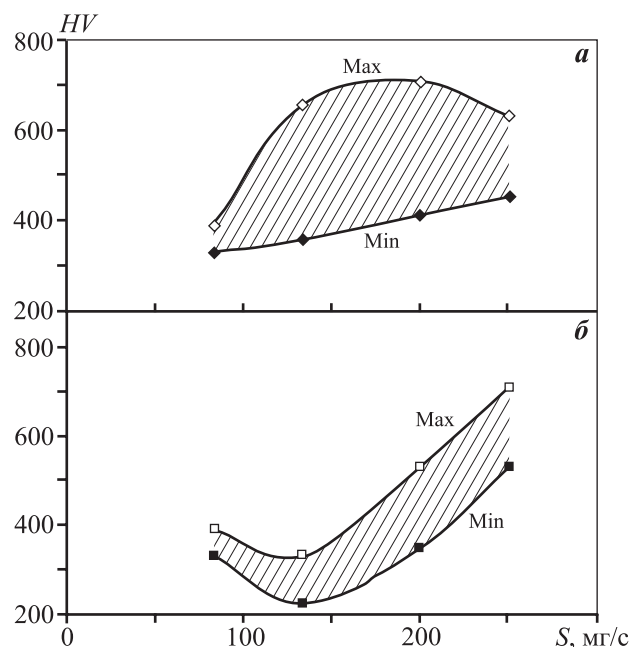


Рис. 4. Зависимость микротвердости зоны легирования от подачи порошка титана при $v = 10$ мм/с (а) и 20 мм/с (б) Штриховкой показана область разброса результатов измерений HV

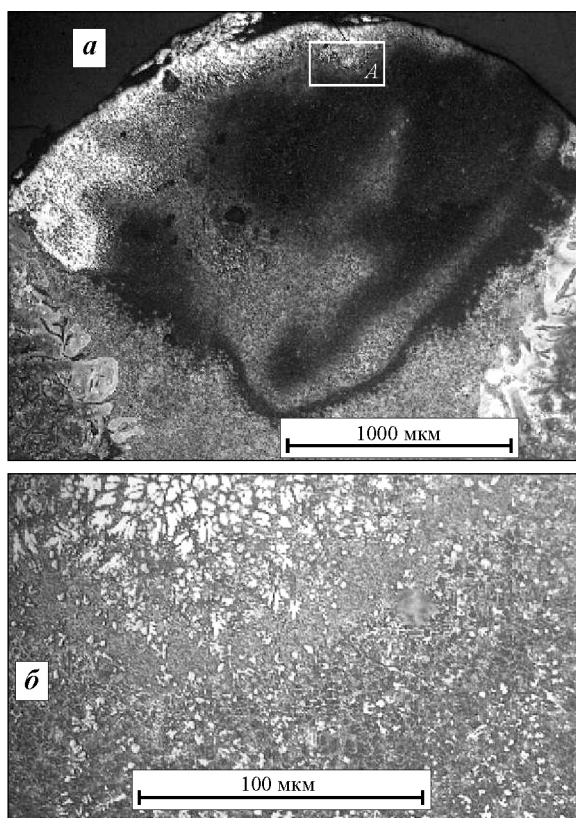


Рис. 5. Вид сечения зоны лазерного легирования обр. 2
а — общий вид, б — область А с эвтектической структурой

текания реакции образования карбида титана, а при увеличении подачи порошка растет и избыток титана.

Расчеты показывают, что исходная концентрация углерода в 1 мм³ чугуна (в предположении 2,6 мас.% его содержания) составляет величину ~0,195 мг/мм³. Для полного его соединения с титаном и полного протекания реакции $Ti + C = TiC$ необходимы попадание в расплав титана и его растворение в количестве как минимум 0,78 мг на 1 мм³. В экспериментах, в которых расход порошка был ≥ 200 мг/с, это условие выполняется с избытком, особенно в опытах 3 и 4, поэтому зависимость микротвердости от подачи не так четко просматривается.

При сплавлении титана с матрицей исследуемого аустенитного хромоникелевого чугуна возможно образование сложных интерметаллических соединений типа $TiFe_2$ и $TiFe$, температуры плавления которых равны соответственно 1427 и 1317 °С. В случае недостатка углерода, который во время лазерного оплавления частично испаряется, и локальном избытке титана при неполной гомо-

генизации вблизи Ti -частиц происходит формирование эвтектических структур, обогащенных титаном (рис. 5). Они подобны эвтектическим структурам, образующимся вблизи частиц WC при лазерном легировании стали частицами карбида вольфрама [11].

Увеличение скорости подачи порошка титана приводит к тому, что фаза $TiFe_2$ наряду с TiC становится преобладающей, а фаза аустенита отсутствует (рис. 6).

Следует отметить, что вследствие особенностей конструкции применяемой лазерной системы процесс легирования сопровождается значительной потерей массы образца, в том числе и за счет испарения графита (образование брызг и бурого дыма). В связи с этим специально были проведены исследования потери массы (Δm) в ходе простого лазерного оплавления при варьировании размера пятна (d), скорости перемещения лазерного луча (v) и его мощности (W).

На рис. 7 приведены результаты аппроксимации полученных данных по потере массы образца, отнесенной к длине лазерной дорожки, параметрами $W/(vd)^{0,4}$ и $W/(vd^2)$. Первый из них коррелирует с размерами зон лазерного воздействия [15, 16] и хорошо описывает результаты отдельных серий опытов, в которых варьировалась мощность излучения (рис. 7, а), а второй показатель описывает всю совокупность экспериментальных данных (рис. 7, б).

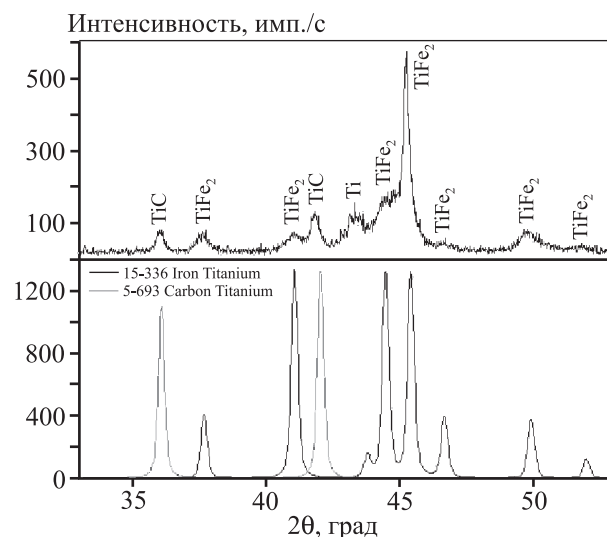


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы образца нирезиста после лазерного легирования при $W = 1$ кВт, $d = 0,2$ мм, $v = 20$ мм/с и $S = 12$ г/мин при параллельных проходах со смещением 0,7 мм

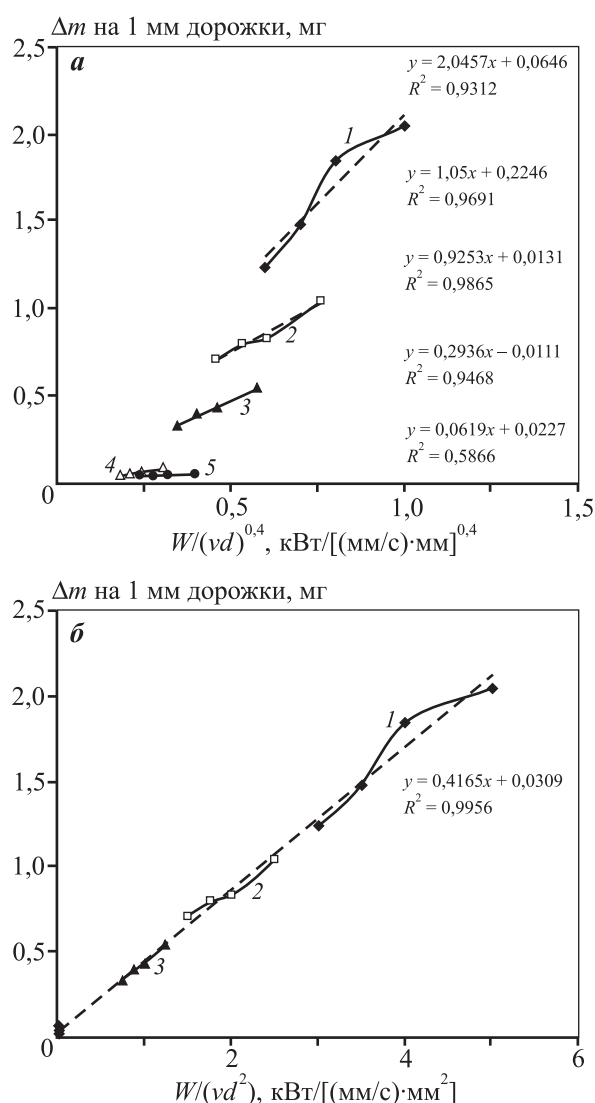


Рис. 7. Зависимости потери массы образцов при лазерном оплавлении нирезиста, отнесенной к длине лазерной дорожки, от параметров $W/(vd)^{0,4}$ (а) и $W/(vd^2)$ (б)

1 – $v = 5$ мм/с и $d = 0,2$ мм; 2 – 10 мм/с и 0,2 мм;
3 – 20 мм/с и 0,2 мм; 4 – 5 мм/с и 4 мм; 5 – 5 мм/с и 2 мм
Штриховыми линиями показана линейная экстраполяция всех данных.

Данные серий 4 и 5 на рис. б слились в точку вблизи нулевых значений осей координат

Заключение

Таким образом, лазерное легирование чугуна с внедрением в расплав частиц титана, подаваемых струей газа, обеспечивает образование композитных структур с металлической матрицей и сравнительно равномерным распределением частиц карбида титана, а также повышает твердость поверхности. Кроме того, наряду с образованием

TiC при избытке титана возможно формирование фазы Лавеса $TiFe_2$.

Литература

1. Takuto Yamaguchi, Hideki Hagino, Mamoru Takemura, Yasunori Hasegawa, Yasuhiro Michiyama, Atsushi Nakahira. Microstructure of Fe—TiC Composite Surface Layer on Carbon Steel Formed by Laser Alloying Process // Mater. Trans. 2013. Vol. 54. No. 9. P. 1755—1759.
2. Turichin G.A., Zemlyakov E.V., Pozdeeva E.Yu. Technological possibilities of laser cladding with the help of powerful fiber lasers // Metal Science and Heat Treatment. 2012. Vol. 54. No. 3-4. July; Туричин Г.А., Земляков Е.В., Поздеева Е.Ю. Технологические возможности лазерной наплавки с использованием мощных волоконных лазеров // Митом. 2012. No. 3. С. 35—40.
3. Gilev V.G., Bezmaternykh N.V., Morozov E.A. Study of steel—copper pseudo alloy microstructure and microhardness after laser heat treatment // Metal Science and Heat Treatment. 2014. Vol. 56. No. 5-6. September; Гилев В.Г., Безматерных Н.В., Морозов Е.А. Исследование микроструктуры и микротвердости псевдосплава сталь—медь после лазерной термической обработки // Митом. 2014. No. 5. С. 34—40.
4. Гилев В.Г., Морозов Е.А., Русин Е.С., Ханов А.М. Лазерная термическая обработка кольцевых выступов из порошковой медистой стали (псевдосплава сталь—медь) // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 2. С. 36—42.
5. Jiang W.H., Kovacevic R. Laser deposited TiC/H13 tool steel composite coatings and their erosion resistance // J. Mater. Proces. Technol. 2007. Vol. 186. P. 331—338.
6. Гилев В.Г., Морозов Е.А., Денисова А.С., Ханов А.М. Исследование микроструктуры и рельефа поверхности при лазерной термической обработке тонкостенного цилиндра из порошкового псевдосплава сталь—медь // Изв. Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. No. 4 (5). С. 1212—1217.
7. Сафонов А.Н. Изучение структуры и твердости поверхности железоуглеродистых сплавов после их оплавления лазерным излучением // Митом. 1999. No. 1. С. 7—10.
8. Гилев В.Г., Морозов Е.А., Пуртов И.Б., Русин Е.С. Исследование микроструктуры и микротвердости зон лазерного оплавления чугуна нирезист ЧН16Д7ГХ // Изв. Самарского научного центра РАН. 2014. No. 6. С. 227—233.
9. Deus A.M. A Thermal and Mechanical Model of Laser Cladding // Mechanical Engineering. Urbana Champaign: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
10. Verezub O., Kálazi Z., Buza G., Verezub N.V., Kaptay G. In-situ synthesis of a carbide reinforced steel matrix surface nanocomposite by laser melt injection technology and subsequent heat treatment // Surf. Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 3049—3057.

11. Do Nascimento A.M., Ocelík V., Ierardi M.C.F., De Hosson J.Th.M. Microstructure of reaction zone in WCp/duplex stainless steels matrix composites processing by laser melt injection // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 2113—2120.
12. Verezub O.N., Kálazi Z., Buza G., Boross P., Vero B., Kaptay G. Surface metal matrix composite Fe—Ti—C/TiC layers produced by laser melt injection technology // *Int. Conf. «Advanced metallic materials»* (Smolenice, Slovakia, 5—7 November 2003). P. 297—300.
13. Stavrev D., Dikova Ts. Behaviour of graphite in laser surface hardening of irons // *Machines, technologies, materials.* 2007. No. 4 P. 98—101. URL: http://www.mech-ing.com/journal/Archive/4-5-2007/3.Materiali/3.2_journal-statia-DimitarStavrev-070920.pdf
14. Yanbin Chen, Dejian Liu, Fuquan Li, Liqun Li. WCp/Ti—6Al—4V graded metal matrix composites layer produced by laser melt injection // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 4780—4787.
15. Крапошин В.С. Влияние остаточного аустенита на свойства сталей и чугунов после поверхностного оплавления // *МиТОМ.* 1994. No. 2. С. 2—5.
16. Kraposhin V.S., Shakhlevich K.V., Vyaz'mina T.M. Influence of laser heating on the quantity residual austenite in steels and cast irons// *Metal Science and Heat Treatment.* 1990. Vol. 31. No. 9-10. P. 745—757; Крапошин В.С., Шалевич К.В., Вязьмина Т.М. Влияние лазерного нагрева на количество остаточного аустенита в сталях и чугунах // *МиТОМ.* 1989. No. 10. С. 21—29.
6. Gilev V.G., Morozov E.A., Denisova A.S., Khanov A.M. Issledovanie mikrostruktury i rel'efa poverkhnosti pri lazernoi termicheskoi obrabotke tonkostennogo tsilindra iz poroshkovogo psevdosplava stal'-med' [Research of microstructure and surface relief at laser thermal processing of the thin-walled cylinder made from powder pseudo-alloy steel-copper]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2012. Vol. 14. No. 4(5). P. 1212—1217.
7. Safonov A.N. Izuchenie struktury i tverdsti poverkhnosti zhelezouglerodistyx splavov posle ikh oplavleniya lazernym izlucheniem [The study of the structure and surface hardness of iron-carbon alloys after melting by laser radiation]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 1999. No.1. P.7—10.
8. Gilev V.G., Morozov E.A., Purtov I.B., Rusin E.S. Issledovanie mikrostruktury i mikrotverdsti zon lazernogo oplavleniya chuguna nirezist ChN16D7GKh [Microstructure and microhardness research of Nirezist cast iron after laser surface melting]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2014. No. 6. P. 227—233.
9. Deus A.M. A Thermal and Mechanical Model of Laser Cladding. In: *Mechanical Engineering.* Urbana-Champaign: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
10. Verezub O., Kálazi Z., Buza G., Verezub N.V., Kaptay G. In-situ synthesis of a carbide reinforced steel matrix surface nanocomposite by laser melt injection technology and subsequent heat treatment. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3049—3057.
11. Do Nascimento A.M., Ocelík V., Ierardi M.C.F., De Hosson J.Th.M. Microstructure of reaction zone in WCp/duplex stainless steels matrix composites processing by laser melt injection. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 2113—2120.
12. Verezub O.N., Kálazi Z., Buza G., Boross P., Vero B., Kaptay G. Surface metal matrix composite Fe—Ti—C/TiC layers produced by laser melt injection technology. In: *Int. Conf. «Advanced metallic materials»* (Smolenice, Slovakia, 5—7 November 2003). P. 297—300.
13. Stavrev D., Dikova Ts. Behaviour of graphite in laser surface hardening of irons. *Machines, technologies, materials.* 2007. No. 4 P. 98—101. URL: http://www.mech-ing.com/journal/Archive/4-5-2007/3.Materiali/3.2_journal-statia-DimitarStavrev-070920.pdf
14. Yanbin Chen, Dejian Liu, Fuquan Li, Liqun Li. WCp/Ti—6Al—4V graded metal matrix composites layer produced by laser melt injection. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 4780—4787.
15. Kraposhin V.S. Vliyanie ostatocnogo austenita na svoistva staley i chugunov posle poverkhnostnogo oplavleniya [Effect of retained austenite on the properties of steels and irons after surface melting]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 1994. No. 2. P. 2—5.
16. Kraposhin V.S., Shakhlevich K.V., Vyaz'mina T.M. Influence of laser heating on the quantity residual austenite in steels and cast irons. *Metal Science and Heat Treatment.* 1990. Vol. 31. No. 9-10. P. 745—757.
1. Takuto Yamaguchi, Hideki Hagino, Mamoru Takemura, Yasunori Hasegawa, Yasuhiro Michiyama, Atsushi Nakahira. Microstructure of Fe—TiC Composite Surface Layer on Carbon Steel Formed by Laser Alloying Process. *Mater. Trans.* 2013. Vol. 54. No. 9. P. 1755—1759.
2. Turichin G.A., Zemlyakov E.V., Pozdeeva E.Yu. Technological possibilities of laser cladding with the help of powerful fiber lasers. *Metal Science and Heat Treatment.* 2012. Vol. 54. No. 3-4. July.
3. Gilev V.G., Bezmaternykh N.V., Morozov E.A. Study of steel—copper pseudo alloy microstructure and microhardness after laser heat treatment. *Metal Science and Heat Treatment.* 2014. Vol. 56. No. 5-6. September.
4. Gilev V.G., Morozov E.A. Rusin E.S., Khanov A.M. Lazernaya termicheskaya obrabotka kol'tsevykh vystupov iz poroshkovoi medistoi stali (psevdosplava stal'-med') [Laser hardening of annular ledges made from powder copper-bearing steel (pseudo-alloy steel—copper)]. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurgiya i Funkts. Pokrytiya.* 2014. No. 2. P. 36—42.
5. Jiang W.H., Kovacevic R. Laser deposited TiC/H13 tool steel composite coatings and their erosion resistance. *J. Mater. Processing Technol.* 2007. Vol. 186. P. 331—338.

References

УДК 621.793.182 : 546.57 : 544.722.23
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61

Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор

© 2015 г. И.В. Сухорукова, А.Н. Шевейко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 25.03.15 г., доработана и подписана в печать 05.05.15 г.

Сухорукова И.В. – инженер научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina_bttn@mail.ru.

Шевейко А.Н. – науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМИФП) МИСиС. Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник НУЦ СВС, профессор кафедры ПМИФП МИСиС. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Методом магнетронного распыления получены покрытия TiCaPCON–Ag с содержанием серебра 1,0 и 2,5 ат.%. Для их нанесения были использованы два типа подложек с различной шероховатостью: полированный титан (среднее значение шероховатости $R_a = 20$ нм) и поверхность, модифицированная импульсной электроискровой обработкой ($R_a = 8$ мкм). Структурные исследования показали, что введение в состав покрытий серебра приводит к формированию на их поверхности наночастиц размером 5–10 нм. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой изучена кинетика выхода серебра из покрытий в физиологический раствор. Показано, что за счет изменения шероховатости поверхности подложки и содержания серебра в покрытии можно контролировать и регулировать выход ионов серебра в биологическую среду.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, структура, шероховатость поверхности, выход ионов серебра, электрохимические исследования.

Для цитирования: Сухорукова И.В., Шевейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61.

Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V.

Influence of the Composition and Surface Roughness of TiCaPCON–Ag Coatings on the Escape Kinetics of Silver into a Physiological Solution

Coatings TiCaPCON–Ag with the silver content of 1,0 and 2,5 at.% were obtained by magnetron sputtering. Two types of substrates with different roughness were used for their deposition, notably, polished titanium (average roughness $R_a = 20$ nm) and the surface modified by pulsed electric-spark treatment ($R_a = 8$ μm). Structural studies showed that the introduction of silver into the composition of coatings leads to the formation of nanoparticles 5–10 nm in size on their surface. The yield kinetics of silver from coatings into the physiological solution is investigated by mass spectrometry with inductively coupled plasma. It is shown that the yield of silver ions into the biological medium can be controlled due to varying the substrate surface roughness.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, structure, surface roughness, yield of silver ions, electrochemical studies.

Citation: Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V. Vliyanie sostava i sherokhovatosti poverkhnosti pokrytii TiCaPCON–Ag na kinetiku vykhoda serebra v fiziologicheskii rastvor. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61.

Введение

Возникновение инфекции при установке имплантатов остается серьезной проблемой современной медицины. В результате колонизации бактерий и грибковых микроорганизмов на по-

верхности имплантата образуется адгезивная биопленка, которую трудно удалить традиционными способами лекарственной терапии с использованием антибиотиков [1]. Одним из эффективных

способов решения данной проблемы является применение антибактериальных покрытий, которые уменьшают риск микробного заражения, сохраняя поверхность имплантата биоактивной и биосовместимой [2].

В настоящее время серебро является одной из наиболее известных функциональных добавок, используемых для придания антибактериальных свойств как объемным материалам, так и покрытиям. Его бактерицидное действие связано с выходом ионов серебра в биологическую среду и их адсорбцией на поверхности бактерий, что приводит к повреждению клеточной мембраны или изменению функции ферментов [3].

При разработке антибактериальных покрытий необходимо стремиться к тому, чтобы концентрация антибактериального элемента была достаточной для подавления роста колоний бактерий, но в то же время оставалась минимальной во избежание проявления цитотоксичности. Известно, что антибактериальная активность серебросодержащих материалов определяется количеством ионов Ag^+ , способных выходить с поверхности материала [4]. В ходе многочисленных исследований было установлено, что минимальная концентрация ионов серебра для получения антибактериального эффекта составляет 0,1 мкг/л (10^{-8} %), а при достижении 10 мкг/л (10^{-3} %) уже проявляется токсичность [3–5].

Отметим, что, как правило, не наблюдается прямой зависимости между скоростью выхода Ag в раствор и его содержанием в исходном материале. Например, концентрация Ag в растворе отличалась более чем на 2 порядка и составляла 55,0 и 0,16 мкг/л при относительно одинаковом (1,0 ат.% [6] и 1,63 ат.% [7]) содержании серебра в покрытии TiO_2 . В то же время при испытаниях покрытий на основе гидроксилпатита (ГАП), содержащих 3 и 5 мас.% Ag , максимальная концентрация серебра через 7 дней наблюдений была одинаковой и составляла 0,2 мкг/л [8, 9]. Стоит отметить, что кинетика выхода серебра в биологическую среду зависит от мно-

гих факторов, прежде всего от его концентрации, химического состояния и удельной поверхности материала. В частности, наночастицы серебра могут сами по себе обладать антибактериальной активностью [10].

Целью данной работы являлось изучение влияния шероховатости поверхности и содержания серебра в покрытии TiCaPCON-Ag на кинетику выхода антибактериального компонента в физиологический раствор.

Методика проведения экспериментов

В работе использовались два типа подложек из титана марки ВТ1-0: гладкий полированный (среднее значение шероховатости поверхности $R_a = 20$ нм) и поверхностно-модифицированный титан. Модифицирование осуществлялось методом импульсной электроискровой обработки (ИЭО), что позволило увеличить значение R_a до 8 мкм. ИЭО была проведена на установке Allier-303 с помощью литого титанового электрода по следующему режиму: длительность импульса 80 мкс, частота 800 Гц, амплитудное значение тока 150 А.

Для получения покрытий TiCaPCON-Ag применялась установка магнетронного распыления, схема которой представлена на рис. 1. Очистка по-

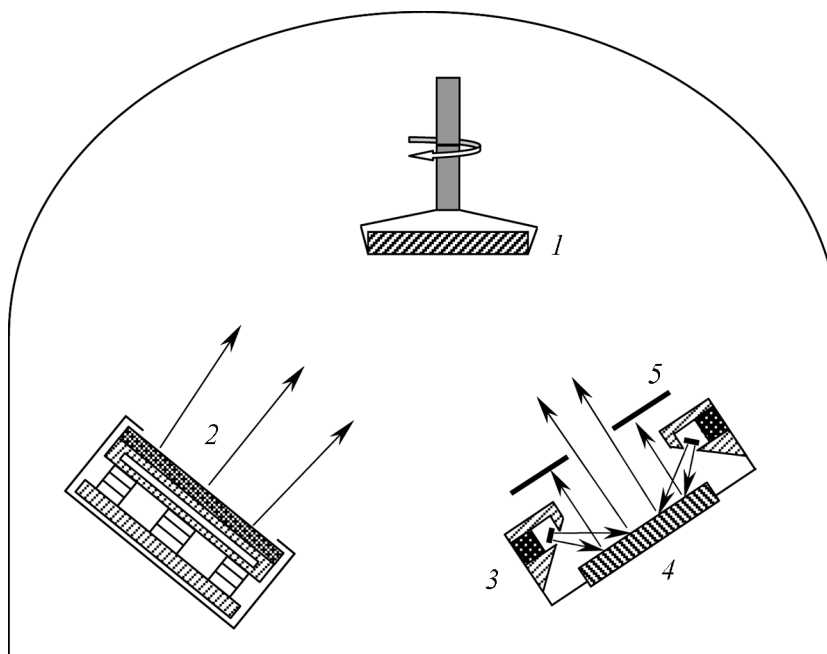


Рис. 1. Экспериментальная схема получения покрытий

1 – держатель образцов; 2 – СВЧ-мишень состава $\text{TiC} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 3 – ионный источник; 4 – Ag -мишень; 5 – диафрагма

верхности подложек перед началом осаждения покрытия осуществлялась пучком ионов аргона с применением ионного источника шелевого типа в течение 10 мин при энергии ионов аргона 2 кэВ и плотности ионного тока на подложках 5 мА/см². В качестве основной распыляемой мишени использовали мишень состава TiC—10%Ca₃(PO₄)₂, полученную методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11]. Ток магнетрона составлял 2А.

Введение в покрытие серебра осуществляли путем ионного распыления литой Ag-мишени с помощью дополнительного ионного источника. Для ограничения потока серебра были использованы калиброванные диафрагмы на выходной апертуре источника, обрезающие часть потока. Этот прием позволил снизить содержание Ag в покрытии до единиц атомных процентов. Ток ионного источника составлял 50 мА. Концентрацию серебра в покрытии варьировали за счет изменения напряжения от 1,5 до 2,0 кВ, что соответствовало 1,0 и 2,5 ат.% Ag.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Voltalab PST050 («Radiometr Analytical»). Использовалась термостатированная электрохимическая ячейка, оснащенная хлоридсеребряным электродом сравнения и вспомогательным Pt-электродом. Измерения проводили в 0,9 %-ном растворе NaCl при температуре 37±0,1 °С. В качестве образцов использовали титановые диски диаметром 15 мм и толщиной 3 мм с нанесенным на одну сторону покрытием TiCaPCON—Ag. Остальные поверхности образца были изолированы покрытием TiCaPCON, не содержащим серебра.

На первом этапе измеряли потенциал свободной коррозии (ПСК) в течение 30 мин. Установившийся ПСК использовали в дальнейшем как базовую точку при потенциодинамических исследованиях. Все потенциалы были пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода сравнения. Далее проводили съемку поляризационных зависимостей тока от потенциала $I(E)$ в диапазоне от значения E на 100 мВ отрицательнее ПСК до E на 2,5 В положительнее ПСК. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с.

Для исследования кинетики выхода бактерицидного компонента в физиологический раст-

вор (ФР), титановые образцы размером 15×15 мм с нанесенными на одну сторону покрытиями TiCaPCON—Ag погружали в 0,9 %-ный раствор NaCl при комнатной температуре. Начальный объем раствора составлял 40 мл. Через определенные промежутки времени (1, 3, 5 и 7 сут) из общего объема раствора отбирали пробы по 1,5 мл и анализировали на предмет присутствия ионов серебра методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на установке X-Series II.

Распределение серебра по толщине покрытия изучали методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon»). Структуру и элементный состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F (JEOL). Топографию поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NTEGRA Spectra (NT-MDT), а величины средней шероховатости поверхности определяли с использованием оптического профилометра Veeco Wyko NT1100.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты ранее проведенных структурных исследований покрытий TiCaPCON без добавок серебра показали, что они имеют нанокomпозиционную структуру, в которой кристаллиты кубической фазы состава Ti(C,N) со структурой B1 типа NaCl размером менее 25 нм внедрены в аморфную матрицу, образованную Ca, P и O [12].

На рис. 2 представлены изображения поверхности покрытий TiCaPCON—Ag с различным содержанием серебра, осажденных на гладкую и шероховатую (модифицированную методом ИЭО) поверхности. Среднее значение шероховатости поверхности покрытия, нанесенного на полированный титан (рис. 2, а), составляет $R_a = 20$ нм. В процессе ИЭО титановым электродом на обработанной поверхности образуются многочисленные эрозионные лунки (рис. 2, б). Последующее нанесение покрытия TiCaPCON—Ag толщиной несколько микрон не изменяет исходную

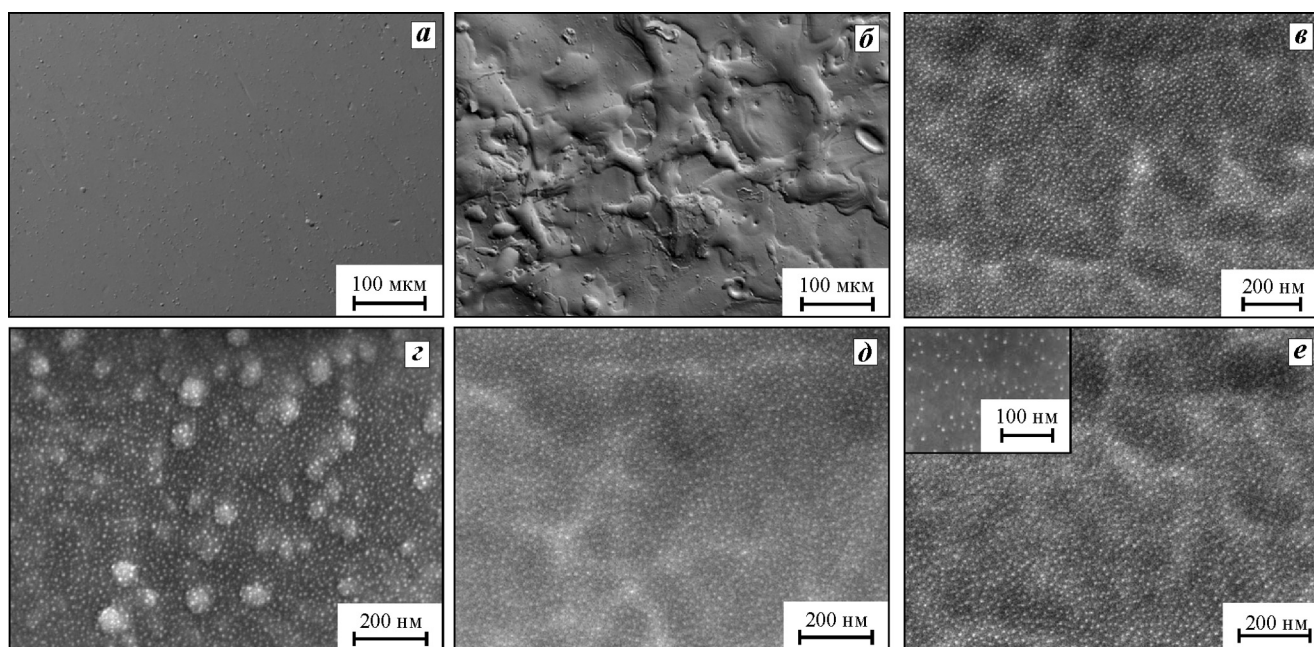


Рис. 2. СЭМ-изображения структуры поверхности покрытий TiCaPCON–Ag с содержанием серебра 1 ат.%, (а, б, в, г) и 2,5 ат.%, (д, е), осажденных на гладкую (а, в, г) и ИЭО-модифицированную (б, д, е) подложки

топографию поверхности. Среднее значение шероховатости после ИЭО составляет $R_a = 8$ мкм, что на 2 порядка больше, чем в случае полированной поверхности. Анализ площади поверхности, проведенный с помощью программного обеспечения, установленного на оптическом профилометре, показал, что она возросла в 2,1 раза.

Из рис. 2 также видно, что независимо от содержания серебра и типа подложки на поверхности покрытий формируются наночастицы серебра, размер которых не превышает 10 нм (см. вставку на рис 2, е). Как было показано нами ранее [13], расстояние между ними определяется в основном температурой поверхности в ходе осаждения покрытия, а размер частиц — содержанием серебра в осаждающемся потоке.

На рис. 3 показаны изображения поверхности покрытий, полученные методом АСМ. Топография поверхности с малых участков размером 5×5 мкм определяется главным образом величиной наночастиц серебра. Для образцов покрытий, осажденных на полированный титан, значения $R_a = 6 \div 9$ нм, что примерно в 2 раза меньше, чем шероховатость, определенная методом оптической профилометрии с участка $0,9 \times 1,2$ мм. По мере увеличения содержания серебра в покрытии размер частиц возрастает (см. рис. 3).

Методом ОЭСТР было изучено распределение Ag по толщине покрытий (рис. 4). На спектрах наблюдается узкий концентрационный пик серебра, связанный с присутствием наночастиц Ag на поверхности покрытий, что подтверждается результатами СЭМ (см. рис. 2). Далее содержание серебра резко снижается и сохраняется примерно на одном уровне до границы с подложкой, где наблюдается небольшой его подъем. Такое распределение серебра объясняется диффузионным перераспределением в процессе осаждения покрытия и не влияет на выход Ag с поверхности. Среднее содержание серебра в исследуемых покрытиях без учета поверхностных наночастиц составляет 1,0 и 2,5 ат.%,

На рис. 5 представлена кинетика выхода ионов Ag^+ с поверхности образцов в физиологический раствор. Для покрытий TiCaPCON–Ag, нанесенных на полированный титан, количество вышедших в ФР ионов слабо зависело от исходной концентрации серебра (кр. 1 и 2). Так, в течение 3 дней выдержки средняя скорость выхода ионов Ag^+ составила 15 и 20 мкг/(л·сут) для покрытий с содержанием 1,0 и 2,5 ат.% Ag соответственно. Отличия в концентрациях серебра стали заметны на 5-й день, однако на 7-е сутки его содержания в ФР для обоих образцов совпадали. Отметим, что

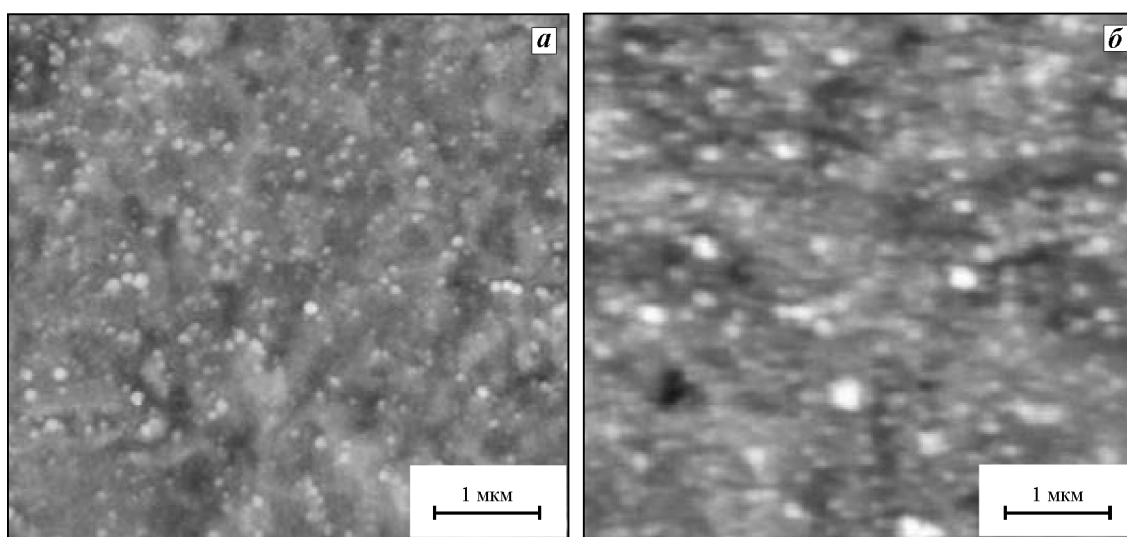


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности покрытий, нанесенных на полированную подложку
Содержание серебра в покрытии 1,0 ат.% (а) и 2,5 ат.% (б)

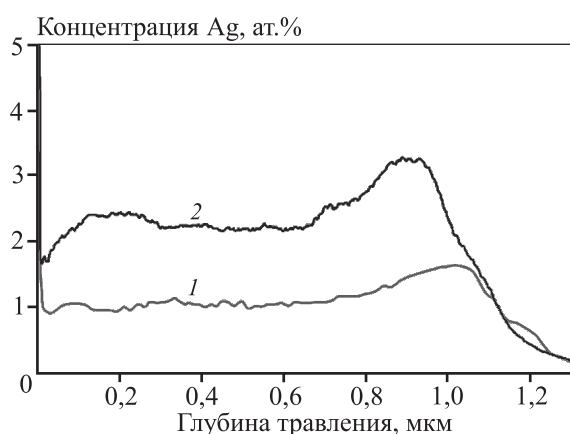


Рис. 4. Профили распределения серебра по глубине покрытий TiCaPCON–Ag, содержащих 1,0 ат.% Ag (1) и 2,5 ат.% Ag (2)

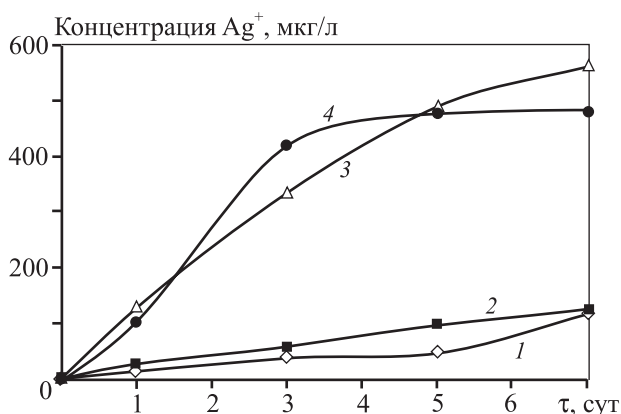


Рис. 5. Выход ионов серебра с поверхности покрытий TiCaPCON–Ag, содержащих 1,0 ат.% Ag (1 и 3) и 2,5 ат.% Ag (2 и 4), осажденных на гладкую (1 и 2) и ИЭО-модифицированную (3 и 4) подложки

для образца с 2,5 ат.% Ag начиная с 5-го дня выход ионов серебра с поверхности практически полностью прекратился.

Гораздо большее влияние на кинетику выхода Ag оказывала шероховатость поверхности подложки (кр. 3 и 4). Так, для покрытий, осажденных на Ti-подложки после ИЭО, уже в 1-й день концентрация ионов Ag^+ в физиологическом растворе достигла 100 мкг/л. В случае полированных подложек на это потребовалось 7 сут. Стоит отметить, что при использовании ИЭО-модифицированных подложек кинетика выхода серебра из покрытий с его содержанием 1,0 и 2,5 ат.% существенно различалась. В первые 3 дня для обоих образцов он был примерно одинаковый — на уровне 100 мкг/(л·сут), однако начиная с 5-го дня выход ионов серебра из покрытия с более высоким его содержанием практически полностью прекратился. Таким образом, в случаях как гладких, так и шероховатых подложек в образцах с более высокой концентрацией серебра выход ионов Ag^+ со временем существенно замедляется.

Для анализа причин замедления и прекращения выхода ионов серебра с поверхности покрытий TiCaPCON–2,5 ат.% Ag были изучены их ОЭСТР-спектры после выдержки в ФР (рис. 6). Видно, что поверхность обедняется серебром вследствие растворения его наночастиц. Так, пик Ag, наблюдаемый в исходном образце (рис. 6, а), существенно уменьшается через 3 дня (рис. 6, б)

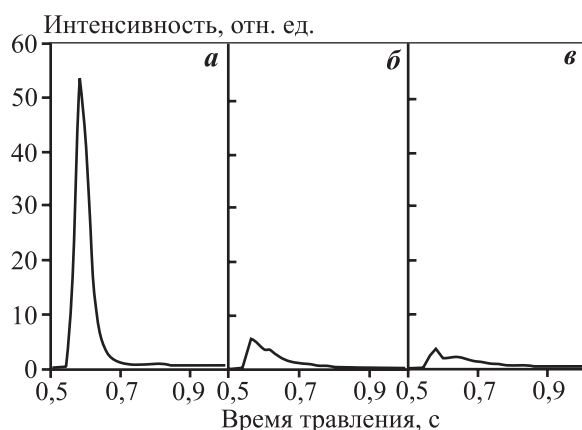


Рис. 6. Профили распределения серебра по глубине покрытий
а – исходный образец, *б* и *в* – после выдержки в физрастворе 3 дня (*б*) и 7 дней (*в*)

и практически полностью исчезает через 7 дней (рис. 6, *в*).

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения поверхности покрытий TiCaPCON–2,5ат.%Ag, осажденных на полированную и шероховатую

поверхности титана, после выдержки в растворе NaCl в течение 3 и 7 дней. Видно, что в случае гладкой Ti-подложки растворение большей части наночастиц серебра с поверхности покрытий происходит в течение 7 дней (рис. 7, *б*), тогда как в случае ИЭО-модифицированной поверхности существенное уменьшение плотности наночастиц наблюдается уже через 3 дня (рис. 7, *в*).

Выход ионов серебра с поверхности покрытия в раствор вследствие растворения наночастиц Ag является лишь одним из типов химических реакций, протекающих на границе раздела покрытие–ФР. Известно, что в случае биоактивной поверхности погружение образца в ФР может приводить к последовательности химических реакций, связанных с образованием на поверхности фаз на основе фосфата кальция [14]. На рис. 8 представлены ИК-спектры покрытия TiCaPCON–Ag, осажденного на гладкую титановую подложку, до и после выдержки в растворе NaCl в течение 3 и 7 дней. После выдержки в ФР наблюдается сущес-

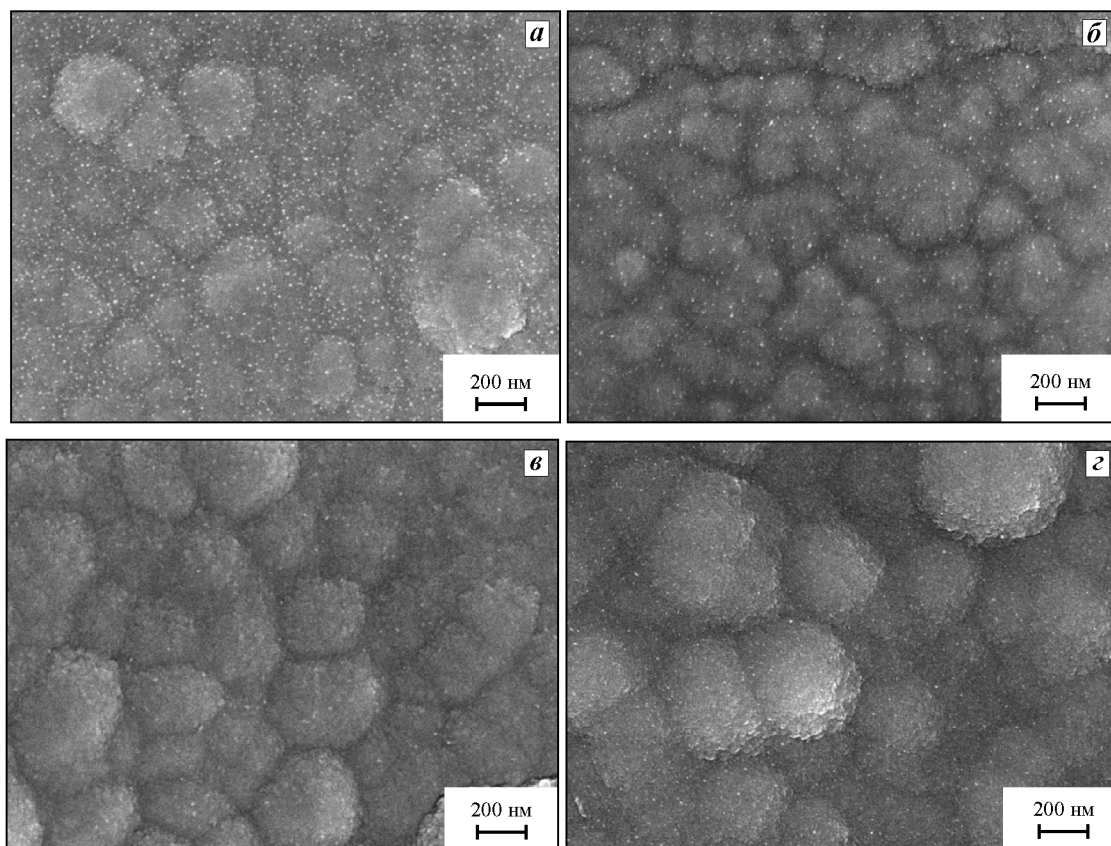


Рис. 7. СЭМ-изображения структуры поверхности покрытий TiCaPCON–2,5ат.%Ag, осажденных на гладкую (*а, б*) и ИЭО-модифицированную (*в, г*) Ti-подложки после 3 (*а, в*) и 7 (*б, г*) дней выдержки в растворе NaCl

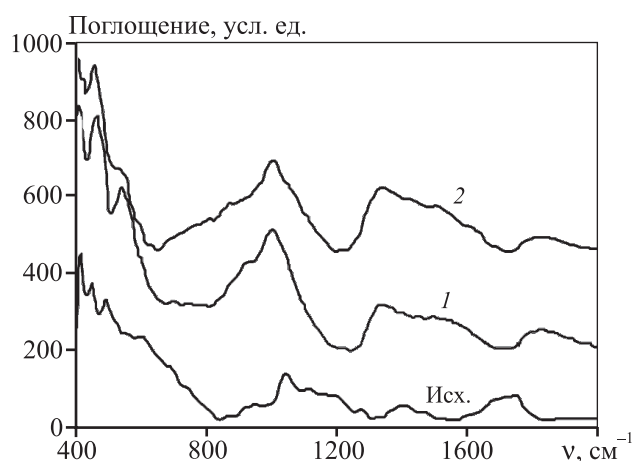


Рис. 8. ИК-спектры покрытия TiCaPCON—Ag, осажденного на гладкую подложку, до и после выдержки в растворе NaCl в течение 3 (1) и 7 (2) дней

твенное усиление интенсивности полос поглощения в диапазонах $\nu = 900 \div 1100$ и $1300 \div 1500 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии на поверхности фосфатных $(\text{PO}_4)^{3-}$ -групп и CaO. Оксид серебра обычно имеет характерный пик в положении $\nu = 530 \text{ см}^{-1}$, появление которого на спектре покрытия TiCaPCON—Ag, помещенного в раствор NaCl на 3 дня, свидетельствует о том, что помимо растворения частицы серебра подвергаются окислению. Через 7 дней интенсивность этого пика заметно снижается, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности частиц на поверхности образца (см. рис. 7, б).

Для изучения влияния удельной площади поверхности на кинетику выхода ионов серебра в ФР были проведены электрохимические исследования и сопоставлены токи растворения покрытий при различной поляризации. При небольшой анодной поляризации можно в течение короткого времени растворить все серебро с поверхности образца и сравнить полученные данные с естественным его выходом при погружении образцов с покрытием в ФР. С этой целью были выбраны покрытия с содержанием 2,5 ат.% Ag, осажденные на подложки из полированного и ИЭО-модифицированного титана.

Анодные поляризационные кривые изучаемых покрытий представлены на рис. 9. Можно выделить 3 характерных участка. При потенциале $E \sim 0,3 \text{ В}$ наблюдается характерный пик растворения серебра, описанный ранее [13]. После растворения наночастиц Ag ход кривой определяется

анодным поведением карбонитрида титана как основной фазы покрытия TiCaPCON. В области $E = 0,5 \div 1,5 \text{ В}$ наблюдается устойчивое пассивное состояние поверхности, а при $E = 1,5 \div 2,0 \text{ В}$ — активационный пик плотности тока, связанный с конкурирующими процессами растворения титана и образования оксидного слоя.

Сравнение величин плотности токов растворения серебра на начальных участках поляризационных кривых показало, что для покрытия на ИЭО-модифицированной поверхности ее значения на порядок выше, чем для покрытия, нанесенного на полированную подложку. Это хорошо согласуется с результатами изучения кинетики выхода ионов серебра, согласно которым концентрация Ag в ФР при использовании шероховатых образцов была на порядок выше, чем в случае гладких. Анодные токи в диапазоне потенциалов от 0,7 до 1,5 В соответствуют растворению титана через пассивный окисленный слой на поверхности. Эти участки анодных поляризационных кривых отвечают ситуации, при которой наночастицы серебра уже полностью растворились. В указанном диапазоне E значения плотности тока в вариантах с гладкой и шероховатой подложками отличаются примерно в 3 раза, что в принципе хорошо объясняется разницей в 2,1 раза значений R_d для этих поверхностей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что выход ионов серебра в ФР зависит как от общей его концентрации в покрытии, так и от топографии поверхности подложки. Кинетика выхода серебра в раствор кон-

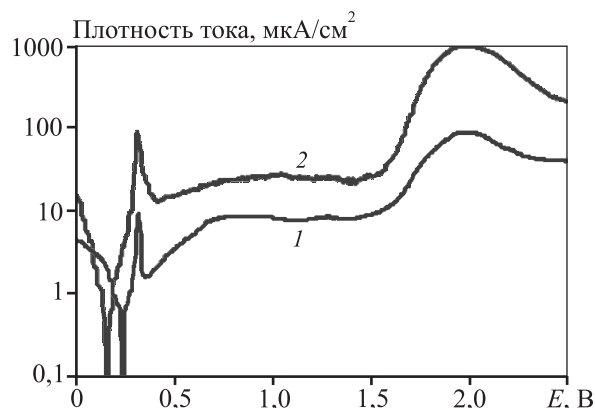


Рис. 9. Анодные поляризационные кривые покрытий TiCaPCON—2,5 ат.% Ag на полированном (1) и ИЭО-модифицированном (2) титане

тролируется скоростью растворения наночастиц Ag, причем на шероховатой поверхности она существенно выше. С точки зрения абсолютных значений содержания серебра в растворе топография оказывает более существенное влияние, чем общее количество Ag в составе покрытия. Так, предварительная ИЭО подложки позволила увеличить шероховатость поверхности в 2,1 раза, что привело к повышению концентрации серебра в ФР через 3 дня наблюдений почти в 6–8 раз. В то же время влияние концентрации Ag в большей мере проявляется на более поздних этапах растворения (через 3–5 дней наблюдения). В частности, в покрытиях с более высоким содержанием серебра выход ионов Ag^+ со временем прекращается.

Заключение

Выполнено сравнительное исследование кинетики выхода серебра с поверхности покрытий TiCaPCON–Ag в зависимости от содержания в них серебра и шероховатости поверхности подложки. Показано, что рост концентрации Ag в физиологическом растворе связан с растворением наночастиц серебра на поверхности покрытия. Установлено, что увеличение удельной площади поверхности образца с покрытием приводит к существенному ускорению выхода ионов Ag^+ в раствор. Повышение концентрации серебра в покрытии приводит к более быстрому его растворению на начальных этапах, но более раннему истощению поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.578.21.0086, RFMEFI57814X0086) и РФФИ (№13-03-12081\14) в части проведения электрохимических исследований.

Литература

1. Duran L.W. Preventing medical device related infections // Med. Device Technol. 2000. Vol. 11. No. 16. P. 14–17.
2. Neoh K.G., Wang R., Kang E.T. Surface nanoengineering for combating biomaterials infections // Biomaterials Medical Device-associated Infections. Elsevier. 2015. P. 131–161.
3. Simonetti N., Simonetti G., Bougnol F. et al. Electrochemical Ag^+ for Preservative Use // Appl. Environ. Microbiol. 1992. Vol. 58. No. 12. P. 3834–3836.
4. Zhao G., Stevens S.E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion // Biometals. 1998. Vol. 11. No. 1. P. 27–32.
5. Kumar R., Munstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 2081–2088.
6. Jamuna-Thevi K., Bakar S.A., Ibrahim S., Shahab N., Toff M.R.M. Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostuctured Ag doped TiO_2 coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering // Vacuum. 2011. Vol. 86. P. 235–241.
7. Song D.-H., Uhma S.-H., Lee S.-B., Hanc J.-G., Kim K.-N. Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. P. 7079–7085.
8. Ruan H.J., Fan C.Y., Zheng X.B., Zhang Y., Chen Y.K. In vitro antibacterial and osteogenic properties of plasma sprayed silver-containing hydroxyapatite coating // Chinese Science Bulletin. 2009. Vol. 54(23). P. 4438–4445.
9. Chen. Y., Zheng X., Xie Y., Ding C., Ruan H., Fan C. Antibacterial and cytotoxic properties of plasma sprayed silver-containing HA coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008. Vol. 19. No.12. P. 3603–3609.
10. Kelly P.J., Li H., Benson P.S., Whitehead K.A., Verran J., Arnell R.D., Iordanova I. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 1606–1610.
11. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Sheveiko A.N., Levashov E.A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. Vol. 28. P. 32–39.
12. Штанский Д.В., Левашов Е.А., Батенина И.В. Многокомпонентные биоактивные наноструктурированные покрытия // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. М.: Научный мир, 2014. С. 355–383.
13. Швейко А.Н., Сухорукова И.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Сравнительные исследования структуры и химических свойств наноконпозиционных покрытий TiCaPCON–Ag // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. No. 3. С. 302–313.
14. Ohtsuki C., Kushitani H., Kokubo T., Kotani S., Yamamuro T. Apatite formation on the surface of ceravital-type glass-ceramic in the body // Biomed. Mater. Res. 1991. Vol. 25. P. 1363–1370.

References

1. Duran L.W. Preventing medical device related infections. *Med. Device Technol.* 2000. Vol. 11. No. 16. P. 14—17.
2. Neoh K.G., Wang R., Kang E.T. Surface nanoengineering for combating biomaterials infections. In: *Biomaterials Medical Device-associated Infections*. Elsevier, 2015. P. 131—161.
3. Simonetti N., Simonetti G., Bougnol F. et al. Electrochemical Ag⁺ for Preservative Use. *Appl. Environ. Microbiol.* 1992. Vol. 58. No. 12. P. 3834—3836.
4. Zhao G., Stevens S.E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. *Biometals*. 1998. Vol. 11. No. 1. P. 27—32.
5. Kumar R., Munstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 2081—2088.
6. Jamuna-Thevi K., Bakar S.A., Ibrahim S., Shahab N., Toff M.R.M. Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*. 2011. Vol. 86. P. 235—241.
7. Song D.-H., Uhma S.-H., Lee S.-B., Hanc J.-G., Kim K.-N. Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. P. 7079—7085.
8. Ruan H.J., Fan C.Y., Zheng X.B., Zhang Y., Chen Y.K. In vitro antibacterial and osteogenic properties of plasma sprayed silver-containing hydroxyapatite coating. *Chinese Science Bulletin*. 2009. Vol. 54. No. 23. P. 4438—4445.
9. Chen. Y., Zheng X., Xie Y., Ding C., Ruan H., Fan C. Antibacterial and cytotoxic properties of plasma sprayed silver-containing HA coatings. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2008. Vol. 19. No. 12. P. 3603—3609.
10. Kelly P.J., Li H., Benson P.S., Whitehead K.A., Verran J., Arnell R.D., Iordanova I. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1606—1610.
11. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Sheveiko A.N., Levashov E.A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. P. 32—39.
12. Shtansky D.V., Levashov E.A., Batenina I.V. Многокомпонентные биоактивные наноструктурированные покрытия. In: *Nanomaterialy: svoystva i perspektivnye prilozheniya* [Multicomponent bioactive nanostructured films. In: *Nanomaterials: properties and advanced application*]. Moscow: Nauchnyi mir, 2014. P. 355—383.
13. Sheveyko A.N., Sukhorukova I.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shtansky D.V. Сравнительные исследования структуры и химических свойств наноконпозиционных покрытий TiCaPCON—Ag [A comparative study of the structure and chemical properties of nanocomposite TiCaPCON—Ag coatings]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2015. Vol. 51. No. 3. P. 302—313.
14. Ohtsuki C., Kushitani H., Kokubo T., Kotani S., Yamamuro T. Apatite formation on the surface of ceravital-type glass-ceramic in the body. *Biomed. Mater. Res.* 1991. Vol. 25. P. 1363—1370.

УДК 669.018.9

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-62-67

Влияние олова на структуру и твердость металлических связок алмазных инструментов, полученных композиционной пайкой

© 2015 г. **Е.Г. Соколов**

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ), г. Краснодар

Статья поступила в редакцию 20.10.14 г., доработана 10.12.14 г., подписана в печать 16.01.15 г.

Соколов Е.Г. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и автосервиса КубГТУ (350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2). E-mail: e_sokolov.07@mail.ru.

Исследовано влияние содержания олова на структуру и твердость сплавов Sn–Cu–Co и Sn–Cu–Co–W, применяемых в качестве связок алмазно-абразивных инструментов. Связки получали методом композиционной пайки: порошковые компоненты смешивали с органическим связующим и наносили на стальную основу. Спекание проводили при температурах 820–1100 °С. Строение металлических связок исследовали методами рентгенодифракционного и микрорентгеноспектрального анализа. Кроме того, измеряли микротвердость структурных составляющих и макротвердость связок. Установлено, что с увеличением содержания олова твердость металлических связок линейно возрастает вследствие повышения количества твердых интерметаллидных фаз в их структуре. Для связок Sn–Cu–Co–W определено оптимальное содержание олова, обеспечивающее высокую твердость (96–98 HRB) и отсутствие в их структуре легкоплавких высокооловянистых интерметаллидов.

Ключевые слова: алмазно-абразивный инструмент, металлическая связка, композиционная пайка, олово, интерметаллиды, твердость.

Для цитирования: Соколов Е.Г. Влияние олова на структуру и твердость металлических связок алмазных инструментов, полученных композиционной пайкой // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 62–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-62-67.

Sokolov E.G.

Influence of Tin on the Structure and Hardness of Metallic Binders of Diamond Tools Fabricated by Composition Soldering

The influence of the tin content on the structure and hardness of the Sn–Cu–Co and Sn–Cu–Co–W alloys, which are applied as bonds of diamond-abrasive tools, is investigated. Bonds were prepared by the compositional brazing: powder components were mixed with organic bond and deposited on a steel base. Sintering was performed at 820–1100 °C. The structure of metallic binders was investigated by the X-ray diffraction and electron probe microanalyses. In addition, microhardness of structural components and macrohardness of bonds were measured. It is established that the hardness of tin bonds linearly increases as the tin content increases due to an increase in amount of solid intermetallic phases in their structure. The optimal tin content, which provides high hardness (96–98 HRB) and absence of low-melting high-tin intermetallic compounds in the bond structure, is determined for the Sn–Cu–Co–W bonds.

Keywords: diamond-abrasive tool, metal bond, compositional brazing, tin, intermetallic compounds, hardness.

Citation: Sokolov E.G. Vliyanie olova na strukturu i tverdst' metallicheskih svyazokalmaznykh instrumentov, poluchennykh kompozitsionnoi paiko. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2015. No. 3. P. 62–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-62-67.

Введение

В камнеобработке находят широкое применение алмазно-абразивные инструменты с металлическими связками. Их эксплуатационные свойства во многом зависят от стойкости металлической связки к абразивному износу и прочности удержания в ней алмазов. Повышение износостойкости связок достигается введением в их состав компонентов, образующих твердые структурные составляющие, а также наночас-

тиц, обеспечивающих дисперсионное упрочнение [1, 2]. Прочность удержания алмазов в связке повышается при наличии в ее составе компонентов, адгезионно-активных по отношению к алмазу [1, 3].

Кобальт и сплавы на его основе обладают оптимальным сочетанием твердости, износостойкости и прочности удержания алмазов. Алмазно-абразивные инструменты с кобальтовыми связками

в основном получают прессованием и спеканием. В связи с тем, что порошок кобальта имеет высокую температуру спекания, в связку вводят оловянную бронзу, что позволяет проводить жидкофазное спекание при более низкой температуре и получить высокоплотные беспористые металлические связки [4].

Описанный метод прессования и спекания эффективен для производства алмазно-абразивных инструментов простой формы, таких как шлифовальные и отрезные круги, сверла, сегменты ленточных и канатных пил [1].

Некоторые виды инструментов с рабочими поверхностями сложной формы, например фасонные камнеобрабатывающие ролики, затруднительно получить прессованием в пресс-формах. Для их изготовления может быть использован метод композиционной пайки [5]. Суть его заключается в следующем. На корпус инструмента наносят пастообразную смесь алмазов и композиционного припоя. В состав последнего входят металлические порошки легкоплавкой матрицы, тугоплавкого наполнителя и органическое связующее. При нагреве заготовки в вакууме или защитной среде органическое связующее испаряется, припой оплавляється и смачивает алмазы и подложку. Тугоплавкий наполнитель, не расплавляющийся при пайке, повышает вязкость припоя и препятствует его стеканию с фасонных поверхностей изделия.

Метод позволяет получать равномерные алмазосодержащие покрытия толщиной до 3 мм на инструментах сложной формы. Металлические связки на основе сплавов Sn—Cu—Co, прочно удерживающие алмазные зерна, также могут быть получены этим способом [3, 5]. В композиционных припоях Sn—Cu—Co порошок олова служит для создания легкоплавкой матрицы, смачивающей частицы тугоплавкого наполнителя. Твердость чистого олова невелика и составляет около 5 НВ, однако с медью и кобальтом оно образует твердые растворы и интерметаллидные фазы, обладающие достаточно высокой твердостью [6, 7].

Цель настоящей работы — установить влияние содержания олова на структуру и твердость металлических связок Sn—Cu—Co и Sn—Cu—Co—W, полученных композиционной пайкой.

Методика исследований

Исследовали два вида металлических связок: сплавы Sn—Cu—Co, содержащие 2—10 мас.% Sn (табл. 1), и Sn—Cu—Co—W с 16—22 мас.% Sn (табл. 2).

Для приготовления композиционных припоев использовали порошки технически чистых олова, меди, кобальта и вольфрама. Частицы порошков имели равноосную форму и следующие размеры, мкм: олово — 17÷30, медь — 45÷70, кобальт — 2÷5, вольфрам — 6÷20. В качестве связующего вещества в смесь вводили 5 %-ный водный раствор поливинилового спирта в количестве 12 % от массы металлических порошков. Полученные пастообразные припои наносили слоем толщиной 2,5 мм на ролики из стали Ст3 диаметром 20 мм. Образцы высушивали и подвергали спеканию.

Сплавы Sn—Cu—Co—W спекали в вакууме при $t = 820^\circ\text{C}$, $\tau = 40$ мин, а Sn—Cu—Co — в аргоне при $t = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 20$ мин. Газовая среда в последнем случае была необходима для того, чтобы уменьшить испарение олова, так как в вакууме этот металл начинает интенсивно испаряться при $t = 823\div 922^\circ\text{C}$ [8].

Структуру сплавов и распределение в них элементов после спекания исследовали методом электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6480LV фирмы

Таблица 1. Состав связки Sn—Cu—Co

№ обр.	Содержание компонентов, мас.%		
	Sn	Cu	Co
1	0	20	80
2	2	18	80
3	4	16	80
4	6	14	80
5	8	12	80
6	10	10	80

Таблица 2. Состав связки Sn—Cu—Co—W

№ обр.	Содержание компонентов, мас.%			
	Sn	Cu	Co	W
1	16	47	30	7
2	18	45	30	7
3	20	43	30	7
4	22	41	30	7

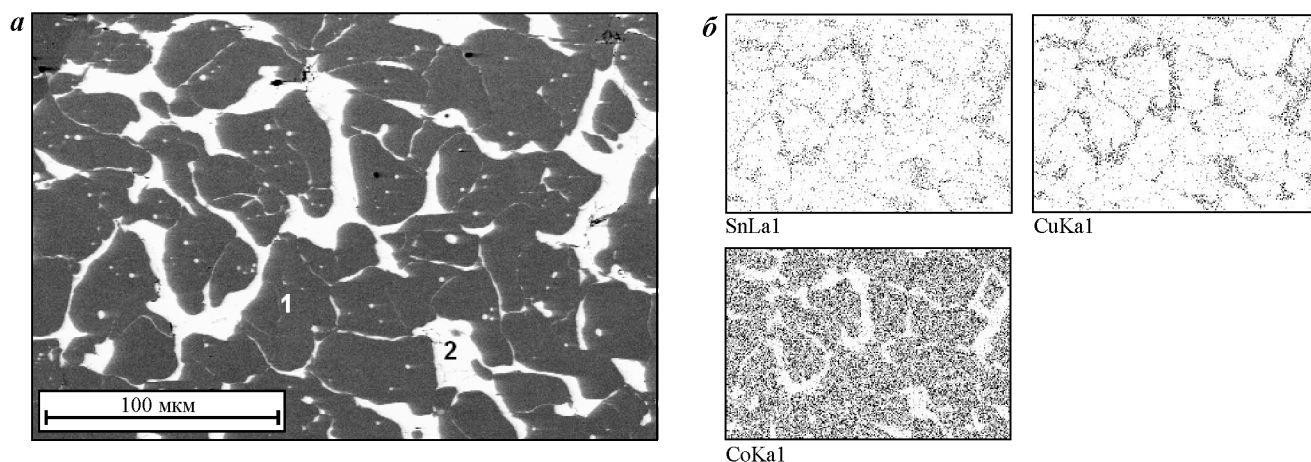


Рис. 1. Структура сплава Sn—Cu—Co, содержащего 6 мас.% Sn (**а**), и карты распределения его компонентов (**б**)
1 — частицы кобальта; 2 — легкоплавкая матрица

«Jeol». Фазовый состав образцов изучали рентгенодифракционным анализом с использованием дифрактометра D8 DISCOVER фирмы «Bruker»¹.

Микротвердость (*HV*) структурных составляющих измеряли вдавливанием четырехгранной алмазной пирамидки при нагрузке 10 г с помощью твердомера DuraScan80 фирмы «EmcoTest». Макротвердость сплавов определяли по методу Роквелла (шкала «В») на твердомере ТК-2М.

Результаты и их обсуждение

Структура и твердость связок Sn—Cu—Co

Металлографические исследования показали, что структура связок Sn—Cu—Co после спекания состоит из частиц кобальта и закристаллизовавшейся между ними легкоплавкой матрицы (рис. 1, *а*). На рис. 1, *б* представлены карты распределения элементов в сплаве, на которых темным цветом обозначены участки поверхности шлифа, обогащенные соответствующим компонентом. Микротвердость частиц кобальта составляет 121—148 HV.

Легкоплавкая матрица во всех исследованных сплавах состоит из интерметаллидных фаз. При содержании 2 мас.% Sn в ней присутствуют $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ и $\text{Cu}_{13,7}\text{Sn}$ с большей долей последней.

¹ Исследования методами электронной микроскопии и фазового анализа проведены в Центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Микротвердость легкоплавкой матрицы в данном образце находится в пределах 206—233 HV. Однако с повышением концентрации олова количество фазы $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ в структуре матрицы растет, и при 6 мас.% Sn она полностью состоит из интерметаллида $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (см. рис. 1). Микротвердость в этом случае достигает 234—290 HV. Результаты микро-рентгеноспектрального анализа свидетельствуют о достаточно большой растворимости кобальта в интерметаллидной фазе $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (табл. 3).

Структура связок Sn—Cu—Co, по-видимому, формируется следующим образом. В процессе нагрева композиционного припоя в первую очередь расплавляются частицы олова, имеющего $t_{\text{пл}} = 232^\circ\text{C}$ [6], после чего начинается растворение меди и кобальта в жидком олове. При достижении температуры 1100°C образуется однородная жидкая матрица, содержащая в своем составе Sn, Cu и Co, хорошо смачивающая нерастворенные частицы Co-порошка. В этих условиях происходит перекристаллизация кобальта через жидкую фазу, состоящая в растворении его мелких частиц и осаждении Co на более крупных [9].

Таблица 3. Результаты рентгенофазового и микро-рентгеноспектрального анализов сплава Sn—Cu—Co, содержащего 6 мас.% олова

Фазы	Химический состав фаз, мас. %		
	Sn	Cu	Co
$\alpha\text{-Co}, \beta\text{-Co}$	—	2	98
$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$	34	60	6

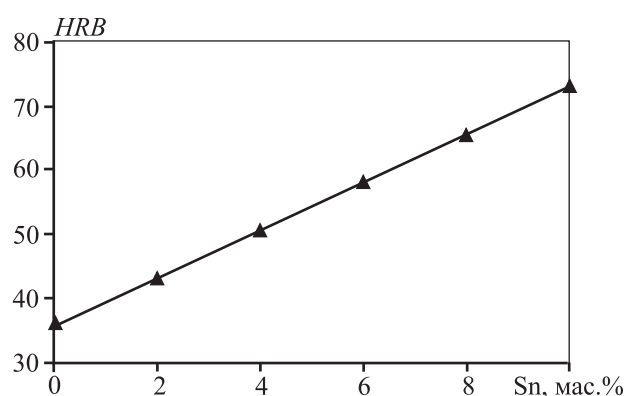


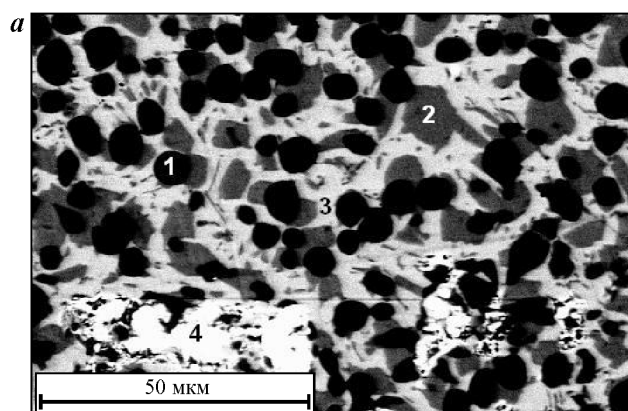
Рис. 2. Влияние содержания олова на твердость металлических связок Sn—Cu—Co

В сплаве, представленном на рис. 1, размер частиц кобальта до спекания составлял 2—5 мкм, а в результате выдержки 20 мин при 1100 °С и интенсивной перекристаллизации через жидкую фазу они достигают величины 30—50 мкм. При последующем охлаждении матрица кристаллизуется с выпадением кристаллов интерметаллидных фаз, содержащих некоторое количество растворенного кобальта.

С увеличением концентрации олова возрастает количество более твердых интерметаллидов в структуре матрицы, в результате чего повышается общая твердость сплава. Как видно на рис. 2, зависимость между содержанием олова в связках Sn—Cu—Co и их твердостью близка к линейной.

Структура и твердость связок Sn—Cu—Co—W

Структура, характерная для связок Sn—Cu—Co—W, и карты распределения соответствующих компонентов представлены на рис. 3.



При содержании 16—22 мас.% Sn сплавы Sn—Cu—Co—W имеют постоянный фазовый состав, приведенный в табл. 4.

Структура образцов Sn—Cu—Co—W отличается более мелкими размерами кобальтовых частиц по сравнению со сплавами Sn—Cu—Co. При температуре спекания 820 °С перекристаллизация кобальта через жидкую фазу протекает значительно менее интенсивно, чем при 1100 °С, поэтому рост Co-частиц в сплавах Sn—Cu—Co—W менее заметен. На рис. 3 они имеют размеры в пределах 3—8 мкм.

При спекании связок Sn—Cu—Co—W частицы вольфрама сохраняют свои первоначальную форму и размеры. Микрорентгеноспектральным анализом не обнаружено содержания W в интерметаллидных фазах, сформировавшихся из легкоплавкой матрицы (табл. 4). По-видимому, при температуре 820 °С растворимость вольфрама в легкоплавкой матрице практически отсутствует.

В сплавах Sn—Cu—Co—W микротвердость частиц кобальта и вольфрама составляет 124—157 и 342 HV соответственно.

Таблица 4. Результаты фазового и микрорентгеноспектрального анализов сплава Sn—Cu—Co—W, содержащего 20 мас.% олова

Фазы	Химический состав фаз, мас.%			
	Sn	Cu	Co	W
α -Co, β -Co	—	3	97	—
$\text{Cu}_{13,7}\text{Sn}$	16	82	2	—
$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$	34	63	3	—
β -W	—	—	2	98

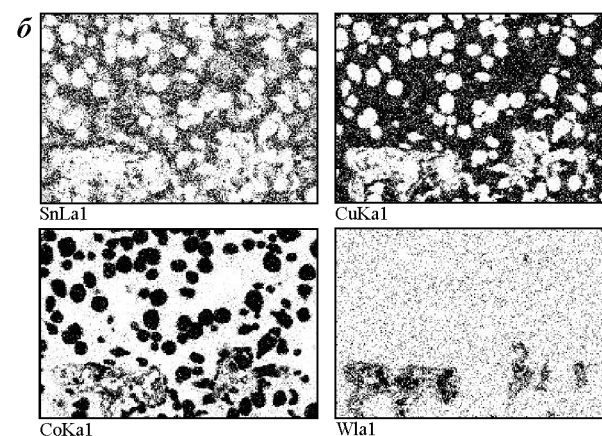


Рис. 3. Структура сплава Sn—Cu—Co—W, содержащего 20 мас.% Sn (а), и карты распределения его компонентов (б) 1 — частицы кобальта; 2 и 3 — интерметаллидные фазы $\text{Cu}_{13,7}\text{Sn}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ соответственно; 4 — частицы вольфрама

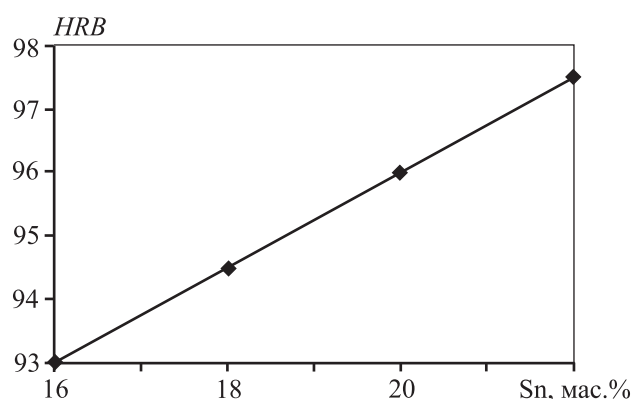


Рис. 4. Влияние содержания олова на твердость металлических связок Sn—Cu—Co—W

Количественное соотношение фаз $\text{Cu}_{13,7}\text{Sn}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ зависит от содержания олова в сплаве: при его увеличении количество фазы $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, имеющей твердость 363—394 HV, возрастает, а $\text{Cu}_{13,7}\text{Sn}$ с твердостью 238—259 HV уменьшается. В результате макротвердость сплавов с повышением концентрации Sn линейно возрастает (рис. 4).

При сопоставлении рис. 2 и 4 видно, что связки Sn—Cu—Co—W значительно тверже Sn—Cu—Co. Это объясняется тем, что большая часть их структуры состоит из интерметаллидных фаз и частиц вольфрама с твердостью 238—394 HV, а связки Sn—Cu—Co в основном содержат частицы кобальта с твердостью 121—148 HV.

Однако увеличение концентрации олова не во всех случаях оказывает положительное влияние на свойства металлических связок. Анализ диаграмм состояния показывает, что при содержании олова более 22 мас.% в сплавах Sn—Cu—Co—W образуются высокооловянистые интерметаллиды с температурой плавления ниже 640 °C [10, 11]. Наличие таких составляющих в связках камнеобрабатывающих алмазных инструментов недопустимо, так как их работа сопровождается значительным нагревом.

Кроме того, большое количество оловянистых интерметаллидных фаз приводит к охрупчиванию металлических связок. В частности, были исследованы свойства связки, содержащей, мас.%: 40 Sn, 30 Cu, 30 Co. Образцы, изготовленные по описанной выше методике, спекали при 820 °C. В результате был получен очень хрупкий слой связки: при измерении твердости по Роквеллу (шка-

ла «В») он хрупко разрушался и скалывался с поверхности образцов.

Таким образом, оптимальное содержание олова в связках Sn—Cu—Co—W составляет 20—22 мас.%. В этом случае связка имеет достаточно высокую твердость (96—98 HRB) и не содержит высокооловянистых интерметаллидов, понижающих прочность и теплостойкость.

Выводы

1. Твердость исследованных сплавов Sn—Cu—Co и Sn—Cu—Co—W линейно возрастает с повышением содержания олова, что обусловлено увеличением доли твердых интерметаллидных фаз в их структуре.

2. При выборе состава металлической связки следует учитывать, что олово влияет не только на твердость связки, но также и на ее хрупкость и теплостойкость. В металлические связки Sn—Cu—Co—W следует вводить не более 22 мас.% олова, так как при большем его содержании в сплавах образуются хрупкие легкоплавкие интерметаллиды.

Литература

1. *Konstanty J.* Powder Metallurgy Diamond Tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. Пат. 2286242 (РФ). Связка для изготовления алмазного инструмента / *Левашов Е.А., Андреев В.А., Курбаткина В.В.* 2005.
3. *Artem'ev V.P., Sokolov E.G., Kozachenko A.D.* Study of the Interaction between Composite Solders and Diamond // Metal Science and Heat Treatment. 2013. Vol. 55. Is. 5-6. P. 313—315; *Артемов В.П., Соколов Е.Г., Козаченко А.Д.* Исследование взаимодействия композиционных припоев с алмазом // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. No. 6. С. 28—31.
4. *Konstanty J.* Cobalt as a matrix in diamond impregnated tools for stone sawing applications // AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Krakow, 2003.
5. Пат. 2457935 (РФ). Способ получения абразивного инструмента из сверхтвердых материалов / *Соколов Е.Г., Козаченко А.Д.* 2010.
6. Энциклопедия неорганических материалов: Справочник. В 2 т. / Под общ. ред. И.М. Федорченко. Киев: Гл. ред. УСЭ, 1977.

7. Nitkiewicz Z., Swierzy M. Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting // *J. Achievements Mater. Manufactur. Eng.* 2003. Vol. 12. P. 649—652.
8. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина. М.: Машиностроение, 2003.
9. Шляпин С.Д. Сверхсолидусное спекание порошковых быстрорежущих сталей. М.: ГИНФО; МГИУ, 2003.
10. Диаграммы двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2.
11. Yu-Kai Chen, Chia-Ming Hsu, Sinn-Wen Chen, Chih-Ming Chen, Yu-Chih Huang. Phase equilibria of Sn-Co-Cu ternary system // *Metal. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. No. 10. P. 3586—3595.
4. Konstanty J. Cobalt as a matrix in diamond impregnated tools for stone sawing applications // AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Krakow, 2003.
5. Sokolov E.G., Kozachenko A.D. Pat. 2457935 (RF). Sposob polucheniya abrazivnogo instrumenta iz sverkhтвердых материалов [Method of making abrasive tool from superhard materials]. 2010.
6. Entsiklopediya neorganicheskikh materialov [Encyclopedia of inorganic materials]. Reference book in 2 vol. Ed. I.M. Fedorchenko. Kiev: Glavnaya redaktsiya USE, 1977.
7. Nitkiewicz Z., Swierzy M. Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting. *J. Achievements Mater. Manufactur. Eng.* 2003. Vol. 12. P. 649—652.
8. Spravochnik po paike [Soldering handbook]. Ed. I.E. Petrunin. M.: Mashinostroenie, 2003.
9. Shlyapin S.D. Sverkhsoolidusnoe spekanie poroshkovykh bystrorezhushchikh stalei [Above-solidus sintering of powder high-speed steels]. M.: GINFO; MGIU, 2003.
10. Diagrammy dvoynykh metallicheskh system [Diagrams of binary metallic systems]. Reference book. Vol. 2. Ed. N.P. Lya-kishev. M.: Mashinostroenie, 1997.
11. Yu-Kai Chen, Chia-Ming Hsu, Sinn-Wen Chen, Chih-Ming Chen, Yu-Chih Huang. Phase equilibria of Sn-Co-Cu ternary system. *Metal. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. No. 10. P. 3586—3595.

References

1. Konstanty J. Powder Metallurgy Diamond Tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. Levashov E.A., Andreev V.A., Kurbatkina V.V. Pat. 2286242 (RF). Svyazka dlya izgotovleniya almaznogo instrumenta [Bond for manufacture of diamond tools]. 2005.
3. Artem'ev V.P., Sokolov E.G., Kozachenko A.D. Study of the Interaction between Composite Solders and Diamond. *Metal Science and Heat Treatment*. 2013. Vol. 55. Is. 5-6. P. 313—315. (In Russ.: Issledovanie vzaimodeistviya kom-

УДК 621.744.37

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-68-73

Исследование свойств наполнителей противопопригарных покрытий

© 2015 г. Т.Р. Гильманшина, В.Н. Баранов, С.И. Лыткина, С.А. Худоногов, Т.Н. Степанова

Институт цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ), Политехнический институт (ПИ)

Сибирского федерального университета (СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 04.11.14 г., доработана 14.07.15 г., подписана в печать 20.07.14 г.

Гильманшина Т.Р. — канд. техн. наук, доцент кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: gtr1977@mail.ru.

Баранов В.Н. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Лыткина С.И. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов ПИ СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Ак. Киренского, 26а). E-mail: svetka-lisa@mail.ru.

Худоногов С.А. — ст. преподаватель кафедры прикладной механики ПИ СФУ. E-mail: doktor63@yandex.ru.

Степанова Т.Н. — ст. преподаватель кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ. E-mail: lpiomd@mail.ru.

Изучено влияние режимов механического активирования на геометрические, энергетические и химические параметры активации глинозема, применяемого в качестве компонента противопопригарных покрытий. Проведенные исследования позволили определить наиболее рациональные режимы обработки с использованием планетарно-центробежной мельницы АГО-2: время активации 20 мин при соотношении материал : шары, равном 1 : 3. Установлены зависимости среднего размера частиц, общей поверхности и изменения их фазового состава от условий активации. Показано, что после обработки средний размер частиц глинозема уменьшается с 3,2 до 1,6 мкм при увеличении их общей поверхности от $31 \cdot 10^3$ до $61 \cdot 10^3$ см²/см³. Также наблюдается уширение рентгеновских линий без уменьшения их интенсивности, следовательно, в ходе активации при распаде гиббсита γ -Al₂O₃ новые фазы не образуются. В механоактивированном глиноземе представлены две фракции: исходный α -Al₂O₃, имеющий размеры кристаллитов порядка 1 мкм (что соответствует его весьма узким линиям на рентгенограммах исходного глинозема), и мелкодисперсный α -Al₂O₃ с размерами кристаллитов примерно 0,1 мкм (что обычно отвечает начальной стадии уширения линий фазы), образовавшийся в результате распада гиббсита.

Ключевые слова: глинозем, механоактивация, средний размер частиц, фракционный состав, общая поверхность, геометрические параметры.

Для цитирования: Гильманшина Т.Р., Баранов В.Н., Лыткина С.И., Худоногов С.А., Степанова Т.Н. Исследование свойств наполнителей противопопригарных покрытий // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 68–73. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-68-73.

Gil'manshina T.R., Baranov V.N., Lytkina S.I., Khudonogov S.A., Stepanova T.N.

Investigation into the Properties of Nonstick Coatings' Fillers

The influence of regimes of mechanical activation on geometric, energetic, and chemical parameters of activation of alumina used as a component of dressing coatings. The studies made it possible to determine the most rational treatment modes, notably, using an AGO-2 planetary-centrifugal mill: activation time is 20 min at material : balls ratio of 1 : 3. The dependences of the average particle size, the total surface, and variation in their phase composition on activation conditions are established. It is shown that the average particle size of alumina particles decreases from 3,2 to 1,6 μ m with an increase in their total surface from $31 \cdot 10^3$ to $61 \cdot 10^3$ cm²/cm³. X-ray lines also broaden without decreasing their intensity; consequently, now new phases are formed in the course of activation during the decomposition of gibbsite γ -Al₂O₃. Two fractions are present in mechanically activated alumina, notably, initial α -Al₂O₃ having the crystallite size of the order of 1 μ m (which corresponds to its very narrow lines in X-ray diffraction patterns of initial alumina) and finely dispersed α -Al₂O₃ with crystallite sizes approximately of 0,1 μ m (which usually corresponds to the initial broadening stage of the lines of a new phase), which is formed due to the decomposition of gibbsite.

Keywords: alumina, mechanical activation, average particle size, fractional composition, total surface, geometric parameters.

Citation: Gil'manshina T.R., Baranov V.N., Lytkina S.I., Khudonogov S.A., Stepanova T.N. Issledovanie svoystv napolnitelei protivopri-garnykh pokrytii. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 68–73. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-68-73.

Введение

Повышение качества отливок является актуальной задачей на всех этапах развития литейного производства. В настоящее время более 80 % из

них получают методом литья в разовые формы, в которых большая доля дефектов поверхности приходится на пригар. Последний ухудшает то-

варный вид отливок, повышает затраты на их механическую обработку и удлиняет цикл их производства за счет увеличения продолжительности очистных операций. Все это приводит к удорожанию литых изделий.

Наиболее доступным и распространенным способом предотвращения пригара является применение противопригарных покрытий, необходимость использования которых обусловлена уменьшением, а в ряде случаев — исключением проникновения расплава в форму или стержень. Кроме того, предотвращается эрозия формы расплавом, что приводит к сокращению брака отливок и расходов на их зачистку. Однако реализация этих преимуществ возможна только при правильном выборе покрытий, учитывающем тип расплава, температуру заливки, поперечное сечение отливки, плотность покрытия, коэффициент теплового расширения, кроющую способность, усадку, газопроницаемость, метод сушки покрытия, материалы формы, стержня и связующего [1].

В настоящее время значительная часть покрытий в российские литейные цеха поставляется из-за рубежа, поэтому возникает необходимость разработки технологий их приготовления из отечественных материалов [2—6]. При этом, как отмечается в литературе [7—11], желательно применять светлые покрытия, так как на светлой поверхности лучше просматриваются повреждения покрытия при его нанесении и сборке, и она меньше подвержена разрушению под действием тепловой радиации.

Поэтому целью данной работы являлось изучение влияния режимов механоактивации на геометрические, энергетические и химические

параметры активации глинозема как компонента противопригарных покрытий.

Методика эксперимента

Объектом исследований был выбран глинозем. Для его активации использовали мельницу-активатор АГО-2 (рис. 1), технические характеристики которой приведены ниже [12]:

Режим работы	дискретный
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	3
Количество и объем барабанов, мл	2×135
Мелющие тела	шары
Диаметр мелющих тел, мм	6—10
Охлаждающая жидкость	вода
Мощность электродвигателя, кВт	1,5
Масса, кг	95

В аппарате измельчение осуществляется в поле трех инерционных сил: двух центробежных и силы Кориолиса. Центробежные силы, действующие на шары и материал, превышают силу тяжести в десятки и сотни раз, благодаря чему энергонапряженность мельницы, достигающая 5 кВт/дм, превосходит по этому показателю гравитационные шаровые мельницы на 2—3 порядка.

Под действием центробежных сил рабочие камеры мельницы прижимаются к направляющим и за счет фрикционного сцепления с их поверхностью начинают вращаться относительно своей оси. Таким образом, камеры, участвуя в двух вращениях — круговом (переносном) и относительно, совершают планетарное вращение. Это техническое решение исключает необходимость использова-

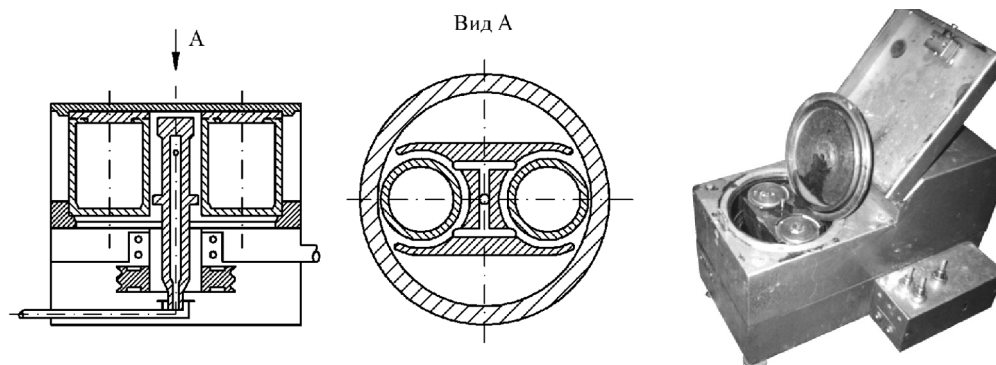


Рис. 1. Схема и внешний вид лабораторной мельницы-активатора АГО-2 [12]

ния подшипниковых узлов в самой нагруженной части мельницы (приводе камер), а интенсивное охлаждение камер, омываемых водой, снижает загрязнение продукта материалом шаров и камеры, увеличивает степень активации продукта за счет исключения отжига дефектов и фазовых переходов, вызываемых термическим воздействием.

Активатор приводится в действие от электродвигателя через шкивы и клиновой ремень. На боковой стенке основания закреплен блок управления, блокировки и сигнализации активатора, обеспечивающий включение электропитания двигателя, его защиту и выдачу сигналов в случае нарушения нормальных условий его эксплуатации. Активатор также снабжен датчиком (реле давления) контроля подачи охлаждающей жидкости и блокировкой срабатывания аппарата при незакрытой защитной крышке [12].

Измерение физико-механических свойств наполнителей проводили согласно стандартным методикам.

Для изучения элементного и фазового составов использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000, устройство, принцип работы и основные технические характеристики которого приведены в [13, 14]. Гранулометрический состав исходных и механоактивированных материалов определяли ситовым методом согласно ГОСТ 25469-93 (ИСО 2927-73) и путем светолазерного рассева на приборе PRO-7000 в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН (г. Новосибирск). Суть метода светолазерного рассева заключается в том, что луч лазера проходит через измерительную ячейку, содержащую пробу в виде суспензии порошка. Для предотвращения агломерации частиц анализатор снабжен ультразвуковым диспергатором и мешалкой [15, 16]. Форму и микрорельеф частиц определяли на электронном микроскопе просвечивающего типа УЭВМ-100К и растровом — JEOL JSM-7001F, описание которого приведено в [17, 18].

Результаты измерения и их обсуждение

По результатам исследования минералогического состава (мас.%) природного глинозема видно, что основным его соединением является оксид алюминия:

SiO ₂	0,02
R ₂ O (Na + K).....	0,26
Fe ₂ O ₃	0,088
Al ₂ O ₃	99,632

Данные по фракционному составу, изученному методом ситового анализа (рис. 2), показали, что основной фракцией исходного глинозема является 0,05 мм, и при активации в течение 20—60 мин она не изменяется. Однако ее содержание при измельчении данного материала в течение 20 мин повышается с 35 до 48 %, а дальнейшее увеличение продолжительности обработки (до 60 мин) приводит к уменьшению (до 33 %) количества этой фракции, что свидетельствует об агрегации частиц.

Таким образом, ситовой анализ не дает количественной оценки распределения материала по фракциям, так как является «грубым» методом определения размера частиц. Поэтому материалы были отправлены в ИХТТМ СО РАН для установления среднего размера частиц (рис. 3).

Результаты исследований показали, что оптимальным временем обработки глинозема в мельнице-активаторе АГО-2 является $\tau = 20$ мин. При этом средний размер частиц уменьшается с 3,2 до 1,6 мкм, а общая поверхность частиц увеличивается с $31 \cdot 10^3$ до $61 \cdot 10^3$ см²/см³. Полученные данные можно объяснить сильной агломерированностью порошков до и после активации — при ситовом анализе агломераты размером больше и меньше 50 мкм не разрушаются, а при лазерном анализе

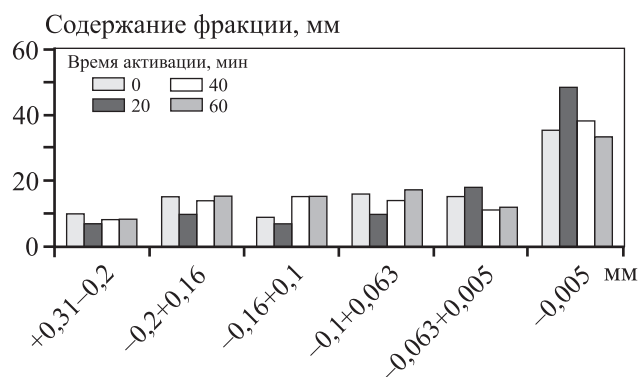


Рис. 2. Результаты ситового анализа глинозема до и после активации

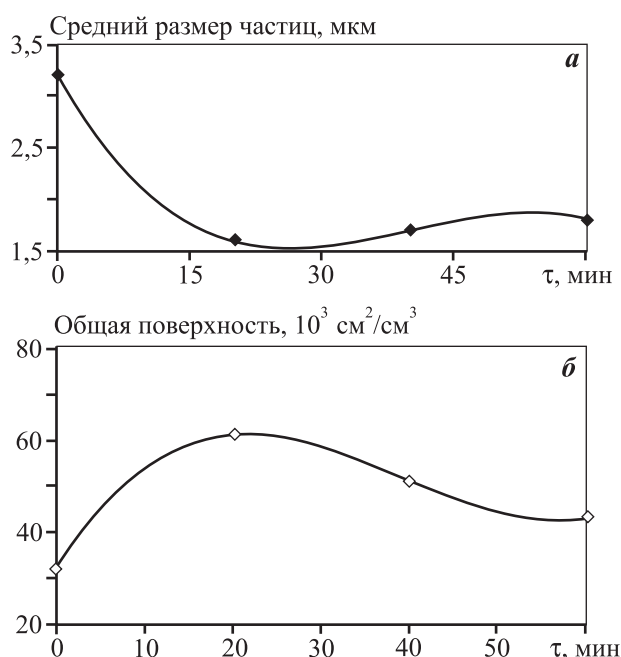


Рис. 3. Влияние времени активации на средний размер (а) и общую поверхность (б) частиц глинозема

с ультразвуковой предварительной обработкой — разрушаются.

Влияние времени активации на форму и микрорельеф частиц показано на рис. 4 и в табл. 1.

Из представленных результатов видно, что частицы глинозема имеют удлиненные короткостолбчатые, линзовидные, изометрические угловатые формы. С уменьшением размера частиц разнообразие форм возрастает.

С увеличением времени активации формы становятся значительно однообразнее. Крупные

Таблица 1. Форма частиц глинозема в зависимости от времени активации

τ, мин	Форма частиц
0	Удлиненная короткостолбчатая, линзовидная, изометрическая угловатая
20	Крупные шарики
40	Овальная и шариковая
60	Округлые глобулы

частицы раскалываются, а мелкие окатываются, приобретая овальные и сферические конфигурации. После 60 мин активации в материале присутствуют только округлые формы, которые могут образовываться не только за счет окатывания частиц, но и за счет начала процесса агрегации. Такие геометрические параметры глинозема будут прогнозировать улучшенные свойства у противопригарных покрытий, например высокую седиментационную устойчивость, хорошую кроющую способность.

Энергетические характеристики глинозема оценивали рентгеноструктурным анализом по изменению интенсивности и уширения рентгеновских пиков. Результаты исследований показали, что глинозем является смесью фаз α -Al₂O₃ (корунд) и Al(OH)₃ (гипсбит) в соотношении 80 и 20 %. На рентгенограммах исходного и активированного образцов глинозема наблюдались следующие отличия. Первые две основные линии гипсбита ($2\theta = 18,3_{100}^\circ$ и $20,3_{36}^\circ$) уменьшились примерно в 6 раз. Так как существует линейная

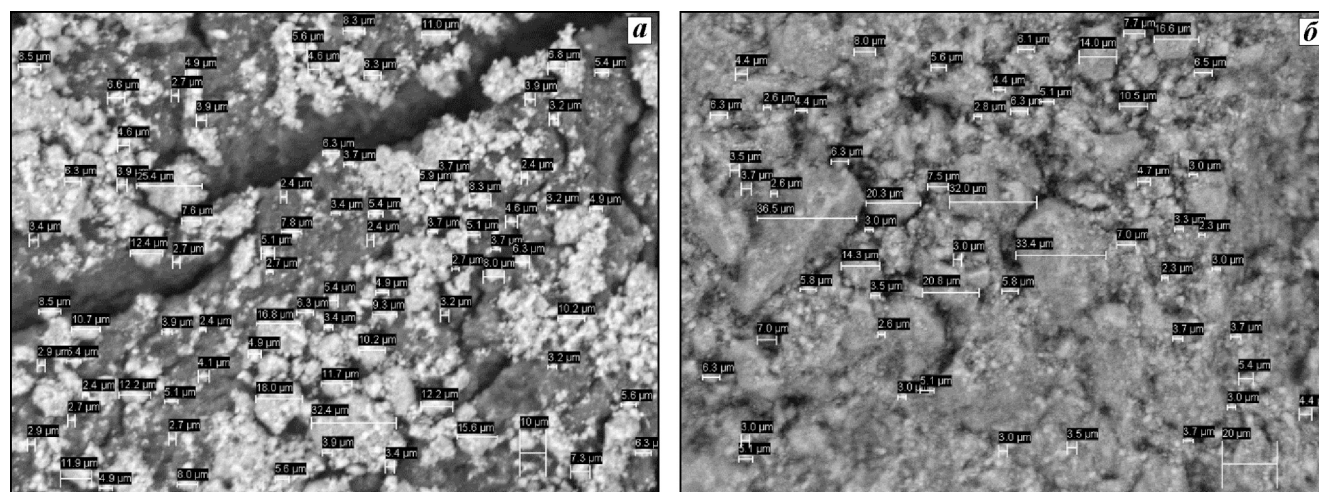


Рис. 4. Форма и микрорельеф частиц глинозема, активированного в течение 20 (а) и 40 (б) мин (× 1000)

Таблица 2. Свойства жидкостекольных покрытий, содержащих глинозем

Свойства покрытия	Время активации, мин			
	0	20	40	60
Вязкость, с	12	14	11	11
Прочность к истиранию, Г _{песка}	2000	3000	2500	2000
Толщина краски, мм	4,0	3,0	3,5	3,8
Седиментационная устойчивость, %, через				
0,5 ч	98	100	98	97
1 ч	96	99	96	96
3 ч	91	98	91	90
24 ч	71	89	80	77
Термостойкость, %	20	90	25	25

зависимость между интенсивностью линий и концентрацией фазы, то во столько же раз уменьшилось содержание гиббсита в глиноземе после 60 мин истирания. При этом высота линий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изменилась, а полуширина (ширина на половине высоты) увеличилась, в частности для $2\theta = 57,5^\circ$ примерно на 10 %. Новых линий на рентгенограммах не появилось, т.е. никакие другие фазы не возникли.

Результаты введения глинозема в состав противопригарных покрытий показаны в табл. 2. Для исследований выбрано жидкостекольное покрытие, в котором в качестве наполнителя использовались исходный и активированный глиноземы, а в качестве связующего — жидкое стекло.

Представленные данные подтверждают ранее сделанные выводы: активация глинозема в указанных режимах позволяет повысить технологические свойства противопригарных покрытий.

Выводы

1. Установлены зависимости среднего размера и общей поверхности частиц глинозема от режимов активации. Показано, что после измельчения средний размер частиц глинозема уменьшается с 3,2 до 1,6 мкм при увеличении общей поверхности частиц с $31 \cdot 10^3$ до $61 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{см}^3$.

2. Выявлено, что в ходе активации наблюдается уширение рентгеновских линий без уменьшения их интенсивности, а следовательно, при рас-

паде гиббсита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ новые фазы не образуются. В механоактивированном глиноземе представлены две фракции: исходный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющий размеры кристаллитов ~ 1 мкм (что соответствует его весьма узким линиям на рентгенограммах исходного глинозема), и мелкодисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кристаллитами величиной $\approx 0,1$ мкм (что, как правило, отвечает начальной стадии уширения линий фазы), образовавшийся в результате распада гиббсита.

3. Для активации глинозема с использованием мельницы планетарно-центробежного типа АГО-2 рекомендован следующий режим: время активации 20 мин при соотношении материал : шары, равном 1 : 3. Предложенные условия активации позволяют прогнозировать высокие технологические свойства противопригарных покрытий.

Литература

1. Выбор огнеупорных покрытий для окраски стержней и форм (по материалам журнала Foundry Management and Technology. 2001. Vol. 129. No. 10. P. 32–34) // Литейное производство. 2002. No. 3. С. 35.
2. *Лыткина С.И.* Разработка и исследование противопригарных покрытий для чугуна на основе химически и механохимически активированных графитов: Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: СФУ, 2013.
3. *Гильманишина Т.Р.* Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2004.
4. *Баранов В.Н., Гильманишина Т.Р., Безруких А.И.* и др. Получение графитсодержащих наноструктурированных материалов и композиций для литейного производства // Литейщик России. 2011. No. 10. С. 42–45.
5. *Мамина Л.И., Королева Г.А., Гильманишина Т.Р.* Перспективные способы обогащения графита // Литейное производство. 2003. No. 2. С. 16–18.
6. Пат. 2368450 (РФ). Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней / *Мамина Л.И., Безруких А.И., Гильманишина Т.Р.* и др. 29.12.2007.
7. *Жуковский С.С., Анисович Г.А., Давыдов Н.И.* и др. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник / Под ред. С.С. Жуковского. М.: Машиностроение, 1993.
8. *Дорошенко С.П.* Формовочные материалы и смеси. Киев: Высш. школа, 1990.
9. *Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С.* и др. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия: Справочник. М.: Машиностроение, 2006.

10. *Мамина Л.И., Баранов В.Н., Гильманишина Т.Р.* и др. Наноструктурированные графитсодержащие изделия. Красноярск: СФУ, 2013.
11. *Мамина Л.И., Гильманишина Т.Р., Новожинов В.И.* и др. Способы повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации. Красноярск: СФУ, 2011.
12. Мельница планетарная лабораторная. URL: http://www.equipnet.ru/equip/equip_15459.html (дата обращения: 26.04.2015).
13. Рентгеновский дифрактометр XRD-7000. URL: <http://www.analit-spb.ru/item.php?id=82> (дата обращения: 26.04.2015).
14. X-ray Diffractometer MAXima_X XRD-7000. URL: <http://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd/xrd7000.html> (дата обращения: 26.04.2015).
15. *Тимошук Е.И., Самойлов В.М., Тимошук Е.В., Смирнов В.К.* Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц наполнителей и пресс-порошков в производстве тонкозернистых графитов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. No. 5. С. 26—29.
16. *Тимошук Е.И., Самойлов В.М., Ляпунов А.Я.* и др. Определение размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита методом лазерной дифракции // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. No. 11. С. 25—28.
17. Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F. URL: <http://emicroscope.ru/microscopes/rastr/pole/jsm-7100f.html> (дата обращения: 26.04.2015).
18. Scanning Electron Microscope JEOL JSM-7001F. URL: <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7001F.html> (дата обращения: 26.04.2015).
5. *Mamina L.I., Koroleva G.A., Gil'manshina T.R.* Perspektivnye sposoby obogashcheniya grafita [Promising methods of beneficiation of graphite]. *Liteinoe proizvodstvo*. 2003. No. 2. P. 16—18.
6. *Mamina L.I., Bezrukikh A.I., Gil'manshin T.R.* et al. Pat. 2368450 (RUS). Protivoprigrarnoe pokrytie dlya liteinykh form i sterzhnei [Nonstick coating for casting molds and cores]. 29.12.2007.
7. *Zhukovskii S.S., Anisovich G.A., Davydov N.I.* et al. Formovochnye materialy i tekhnologiya liteinoi formy [Molding materials and technology of the mold]. Ed. S.S. Zhukovskii. Moscow: Mashinostroenie, 1993.
8. *Doroshenko S.P.* Formovochnye materialy i smesi [Molding materials and mixtures]. Kiev: Vychaya shkola, 1990.
9. *Boldin A.N., Davydov N.I., Zhukovskii S.S.* et al. Liteinye formovochnye materialy. Formovochnye, sterzhnevye smesi i pokrytiya [Foundry molding materials. Molding and core mixtures and coatings]. Moscow: Mashinostroenie, 2006.
10. *Mamina L.I., Baranov V.N., Gil'manshina T.R.* et al. Nanostrukturirovannye grafitsoderzhashchie izdeliya [Nanostructured graphite products]. Krasnoyarsk: SFU, 2013.
11. *Mamina L.I., Gil'manshina T.R., Novozhonov V.I.* et al. Sposoby povysheniya kachestva liteinogo grafita odel'nymi i kompleksnymi metodami aktivatsii [Ways of improving the quality of foundry graphite separate and complex methods of activation]. Krasnoyarsk: SFU, 2011.
12. Mel'nitsa planetarnaya laboratornaya [Mill planetary laboratory]. URL: http://www.equipnet.ru/equip/equip_15459.html (accessed: 26.04.2015).
13. Rentgenovskii difraktometr XRD-7000 [X-ray diffractometer XRD-7000]. URL: <http://www.analit-spb.ru/item.php?id=82> (accessed: 26.04.2015).
14. X-ray Diffractometer MAXima_X XRD-7000 URL: <http://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd/xrd7000.html> (accessed: 26.04.2015).
15. *Timoshchuk E.I., Samoilov V.M., Timoshchuk E.V., Smirnov V.K.* Primenenie lazernoi difraktsii dlya opredeleniya razmerov chastits napolnitelei i press-poroshkov v proizvodstve tonkozernistyykh grafitov [The use of laser diffraction for determining particle sizes of fillers and press powders in the production of fine-grained graphites]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2010. Vol. 76. No. 5. P. 26—29.
16. *Timoshchuk E.I., Samoilov V.M., Lyapunov A.Y.* et al. Opre-delenie razmerov chastits tonkodispersnykh poroshkov iskusstvennogo grafita metodom lazernoi difraktsii [Determination of particle size of fine powders of synthetic graphite by laser diffraction]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2012. Vol. 78. No. 11. P. 25—28.
17. Rastrovyy elektronnyy mikroskop JEOL JSM-7001F [Scanning electron microscope JEOL JSM-7001F] URL: <http://emicroscope.ru/microscopes/rastr/pole/jsm-7100f.html> (accessed: 26.04.2015).
18. Scanning Electron Microscope JEOL JSM-7001F URL: <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7001F.html> (accessed: 26.04.2015).

References

Юрию Григорьевичу Дорофееву — 85 лет

21 июня 2015 г. исполнилось 85 лет заслуженному деятелю науки и техники Российской Федерации, действительному члену Международного института науки о спекании, профессору, докт. техн. наук Юрию Григорьевичу Дорофееву.

Окончив с золотой медалью Новочеркасскую школу № 3, в 1947 г. он поступил в Новочеркасский политехнический институт (ныне Южно-Российский государственный политехнический университет — ЮРГПУ (НПИ)). После его окончания с отличием в 1952 г. начал трудовую деятельность в качестве инженера Новочеркасского завода «Нефтемаш». С 1955 г. работал в НПИ: вначале в должности ассистента, затем — старшим преподавателем, доцентом, профессором, а с 1968 г. по настоящее время он — заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов.

Первые научные труды Ю.Г. Дорофеева были связаны с разработкой технологии использования металлической стружки — ее брикетирования в горячем состоянии под молотом. Им создано новое научное направление в области порошковой металлургии, связанное с разработкой научных основ процесса получения компактных материалов и изделий из нагретых пористых порошковых заготовок. По предложению Юрия Григорьевича, этот процесс назван «динамическим горячим прессованием» (ДГП). Он изучил основополагающие явления, от особенностей которых зависят результаты ДГП: процессы уплотнения и деформации пористых заготовок, срачивания на контактных поверхностях частиц, структурообразования материала, а также специфику протекания диффузии. Эти работы, обобщенные в известных монографиях Ю.Г. Дорофеева, являются существенным вкладом в теорию и технологию порошковой металлургии, материаловедения и обработки пористых тел давлением.

Одним из успешно развиваемых Ю.Г. Дорофеевым и его школой направлений является исследование закономерностей уплотнения пористых материалов. В их основу был положен анализ экспериментальных данных по определению энергетических и силовых затрат, необходимых для обеспечения заданной плотности брикетов из стружки или порошков. Полученные зависимости были им названы соответственно «энергетическими» и «силовыми» уравнениями уплотнения.

Юрий Григорьевич — автор выдающихся научных работ и изобретений, имеющих важное значение для науки и практики в области порошковой металлургии. Основная часть его трудов (более 900 публикаций, в числе которых 10 монографий, более 100 авторских свидетельств и патентов) является прямым продолжением и развитием работ основателя порошковой металлургии П.Г. Соболевского, посвященных горячей обработке давлением пористых заготовок. Ю.Г. Дорофеев заложил научные основы процессов такой обработки и принципы формирования структуры и свойств горячедетформированных порошковых материалов (ГДПМ), разработал многочисленные варианты технологий получения из них изделий. Решены также вопросы в смежных направлениях порошковой металлургии: использование для ее нужд металлической стружки, производство комбинированных изделий из компактных и порошковых составляющих, изучение и оптимизация технологических свойств получаемых материалов и изделий. На предприятиях страны создана целая отрасль производства: установки, участки и цеха для изготовления деталей различного назначения из ГДПМ.



В продолжение работ Ю.Г. Дорофеева многие его ученики и последователи в ряде научных центров выполнили обширные исследования по производству порошковых и композиционных материалов методом ДГП, что позволило существенно улучшить их физико-механические и эксплуатационные характеристики. Базой для этого послужили результаты фундаментальных исследований процессов структурообразования на всех этапах производства порошковых и композиционных материалов, основанных на обработке давлением пористых заготовок.

Ю.Г. Дорофеевым сформулированы общие принципы структурообразования ГДПМ, установлено наличие связей между характеристиками порошков исходных компонентов и пористой неспеченной или

спеченной заготовки, параметрами ДГП и последующей обработки, структурой и свойствами материалов. Важные результаты были получены при изучении технологических свойств ГДПМ: свариваемости, обрабатываемости резанием, способности подвергаться термической обработке, поверхностной пластической деформации. Установлены их отличия от свойств соответствующих компактных материалов.

Под непосредственным руководством Ю.Г. Дорофеева выполнен большой цикл опытно-конструкторских разработок, большинство из которых нашли отражение в его изобретениях и патентах. Они были направлены на создание новых технологических приемов, которые обеспечивают формирование заданных структуры и свойств материала, позволяют более эффективно формовать изделия сложной конфигурации. К их числу относятся ДГП с экструзией и гибкой, поперечное ДГП и др.

Большое внимание Юрий Григорьевич уделяет подготовке инженерных и научных кадров. В 1986 г. на возглавляемой им кафедре материаловедения и технологии материалов открыта специальность «Порошковые и композиционные материалы, покрытия». С 1975 г. функционирует руководимый им совет по защите кандидатских диссертаций по специальности «Материаловедение в машиностроении», а в 1991 г. он становится председателем подобного совета, где базовой специальностью является «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Среди его учеников — 10 докторов и 112 кандидатов технических наук, и очень многим соискателям ученой степени он активно помогал, являясь их оппонентом, консультантом или председателем диссертационных советов, где проводились защиты.

Ю.Г. Дорофеев активно участвовал в работе симпозиумов, конгрессов и других форумов различного уровня в области порошковой металлургии. Им было организовано проведение 8 всесоюзных и международных конференций в г. Новочеркасске.

Заслуги Юрия Григорьевича в подготовке кадров и развитии порошковой металлургии отмечены знаком «Почетный работник высшего профессионального образования РФ», орденами «Дружбы народов» и «Знак Почета», несколькими медалями. В 2002 г. за выдающиеся научные достижения в области порошкового материаловедения он был награжден памятной медалью им. П.Г. Соболевского.

Со дня основания в 2007 г. журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» Ю.Г. Дорофеев активно участвует в его работе, являясь членом редколлегии.

Мы поздравляем Юрия Григорьевича с юбилеем, желаем ему здоровья и новых творческих успехов.