Пор-мет-1-4_Пор-мет-1-4.qxd 09.12.2015 16:56 Page 2

Подписные индексы:

80752 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2015, № 4

ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия и функциональные покрытия

4
2015

Proceedings of Higher Schools
Powder Metallurgy
and Functional Coatings
Scientific and Technical Journal

ISSN 1997-308X (Print), 2412-8767 (Online)

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

4 - 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) ВИНИТИ, 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, оф. 405)
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.misis.ru
http://www.pm.misis.ru

Ведущий редактор Соснина О.В.

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.misis.ru

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. 9,0.

Сдано в набор 13.11.2015 г. Подписано в печать 14.12.2015 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

© ПМ и ФП известия вузов, 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

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН (г. Черноголовка)
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ (г. Самара)
Андриевский 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)

ISSN 1997-308X (Print), 2412-8767 (Online)

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

4 - 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. 405, 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.misis.ru
http://www.pm.misis.ru

Staff editor Sosnina O.V.

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.misis.ru

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,0.

Signed print 14.12.2015 г.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПМ и ФП, NUST «MISIS», CJSC «Kalvis», 2007

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RANS, 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 Macrokinetics 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)
Levinsky Yu.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, Belorus)

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Агеева Е.В., Хорьякова Н.М., Пикалов С.В., Агеев Е.В.
Состав, структура и свойства медного электроэрозионного порошка, полученного в среде керосина 4

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Анциферов В.Н., Гилев В.Г.
О роли объемных и массовых эффектов реакций в процессах реакционного спекания 9

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д.
Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механические свойства композитов. Часть 1. Технологические подходы, обеспечивающие создание композиционных материалов, и применяемые методики для определения их физико-механических свойств 21

Довыденков В.А., Довыденкова А.В., Ярмолык М.В.
Получение и свойства композиционных материалов из смеси механически легированных гранул и медного порошка 28

Пористые материалы и биоматериалы

Горина В.А., Чеблакова Е.Г.
Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы 34

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

Горунов А.И., Гильмутдинов А.Х.
Упрочнение и наплавка волоконным лазером как способы целенаправленного формирования структуры и свойств титанового сплава ВТ6 40

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Логинов П.А., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Кудряшов А.Е., Манакова О.С., Швындина Н.В., Сухорукова И.В.
Особенности получения спеченных электродов состава Ti–Ti_3P–CaO и их применение в технологии импульсной электроискровой обработки титана 45

Кудряшов А.Е., Лебедев Д.Н., Потанин А.Ю., Швындина Н.В., Сухорукова И.В., Штанский Д.В., Левашов Е.А.
Кинетика осаждения, структура и свойства электроискровых покрытий Cr–Al–Si–B на жаропрочном никелевом сплаве 59

Хроника

Памяти ученого: Гуревич Юрий Григорьевич 71

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Ageeva E.V., Horyakova N.M., Pikalov S.V., Ageev E.V.
Composition, structure, and properties of copper electroerosion powder formed in the kerosene medium..... 4

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Antsiferov V.N., Gilev V.G.
The role of bulk and mass effects of reactions in reaction sintering processes..... 9

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shlyapin S.D.
The use of PAP-2 aluminum dust to fabricate powder composite materials: the features of technology, structure and physicomechanical composites. Part 1. Manufacturing approaches that provide the creation of composite materials and applied procedures for determining their physicomechanical properties.....21

Dovydenkov V.A., Dovydenkova A.V., Yarmolyk M.V.
Fabrication and properties of composite materials from the mixture of mechanically alloyed granules and copper powder 28

Porous Materials and Biomaterials

Gorina V.A., Cheblakova E.G.
Influence of activation modes on the specific surface and development of a microporous structure of viscose-based carbon fibers 34

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

Gorunov A.I., Gilmutdinov A.Kh.
Hardening and welding with a fiber laser as the methods of purposeful formation of the structure and properties of VT6 titanium alloy.....40

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Loginov P.A., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukova I.V.
Peculiarities of formation of sintered electrodes of the Ti–Ti_3P–CaO composition and their application in technology of pulsed electric-discharge machining of titanium 45

Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Yu., Shvyndina N.V., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A.
Kinetics of deposition, structure, and properties of Cr–Al–Si–B electric-discharge coatings on refractory nickel alloy.....59

Chronicle

In commemoration of scientist: Yurii Grigor'evich Gurevich 71

УДК 621.762.27
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-4-8

Состав, структура и свойства медного электроэрозионного порошка, полученного в среде керосина

© 2015 г. **Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, С.В. Пикалов, Е.В. Агеев**

Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ), г. Курск

Статья поступила в редакцию 13.03.15 г., доработана 16.07.15 г., подписана в печать 05.10.15 г.

Представлены результаты исследования элементного состава, структуры и физических свойств медных порошковых материалов, полученных методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) в среде керосина из отходов медной проволоки электротехнической чистоты. Для ЭЭД токопроводящих материалов использована оригинальная установка, разработанная авторами (патент 2449859 РФ). С помощью лазерного анализатора «Analysette 22 NanoTec» установлено, что средний размер частиц порошка составляет 33,56 мкм. Рентгеноспектральным микроанализом определено содержание основных элементов в порошке – 79,5 % Cu, 17,7 % C и 2,0 % O. Результаты электронной микроскопии исследованного порошка показали, что его составляют частицы правильной (сферической или эллиптической) и неправильной (конгломераты) формы, а также осколочного вида.

Ключевые слова: медные отходы, медь, керосин, электроэрозионное диспергирование, получение порошков, гранулометрический состав, рентгеноспектральный микроанализ, форма и морфология частиц порошков.

Агеева Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). Тел.: (4712) 32-68-79. E-mail: ageeva-ev@yandex.ru.
Хорьякова Н.М. – аспирант, препод. кафедры автомобилей, транспортных систем и процессов ЮЗГУ. E-mail: natali030119891@yandex.ru.
Пикалов С.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: drevojog@gmail.com.
Агеев Е.В. – докт. техн. наук, доцент, рук-ль науч.-образ. центра «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» ЮЗГУ. E-mail: ageev_ev@mail.ru.

Для цитирования: *Агеева Е.В., Хорьякова Н.М., Пикалов С.В., Агеев Е.В.* Состав, структура и свойства медного электроэрозионного порошка, полученного в среде керосина // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-4-8.

Ageeva E.V., Horyakova N.M., Pikalov S.V., Ageev E.V.

Composition, structure and properties of copper electroerosion powder formed in the kerosene medium

The results of studying the elemental composition, structure, and physical properties of the copper electroerosion powder material fabricated by electroerosion dispersing (EED) in kerosene from rejects of copper wire of the electrotechnical grade are presented. An original home-made installation (RF Patent No. 2449859) was used for EED of conducting materials. It is established using an Analysette 22 NanoTec laser analyzer that the average size of the powder particle is 33,56 μm. The electron probe microanalysis showed that the content of main elements in powder is 79,5 % Cu, 17,7 % C and 2,0 % O. The results of electron microscopy of studied powder showed that it is constituted by regularly shaped (spherical or elliptical), irregularly shaped (conglomerates) particles, and fragmentary-shaped particles.

Keywords: copper rejects, copper, kerosene, electroerosion dispersing, preparation of powders, granulometric composition, electron probe microanalysis, shape and morphology of powder particles.

Ageeva E.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of fundamental chemistry and chemical engineering, Southwest State University (SWSU) (305040, Kursk, 50 years of October str., 94). Tel.: (4712) 32-68-79. E-mail: ageeva-ev@yandex.ru.
Horyakova N.M. – graduate student, lecturer of Department of vehicles, transport systems and processes, SWSU. E-mail: natali030119891@yandex.ru; 79103114369@yandex.ru.
Pikalov S.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of vehicles, transport systems and processes, SWSU. E-mail: drevojog@gmail.com.
Ageev E.V. – Ph.D., associate prof., head of the Scientific-Educational Center «Powder metallurgy and functional coatings», SWSU. E-mail: ageev_ev@mail.ru.

Citation: *Ageeva E.V., Horyakova N.M., Pikalov S.V., Ageev E.V.* Sostav, struktura i svoistva mednogo elektroerozionnogo poroshka, poluchennogo v srede kerosina. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2015. No. 4. P. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-4-8.

Введение

Одним из наиболее перспективных методов переработки медных отходов является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД), с помощью которого можно получить медный порошковый материал различной дисперсности [1—3]. Высокая дисперсность продукта, экологическая

чистота основного технологического процесса и возможность получения мелкодисперсных порошков практически всех токопроводящих материалов (включая сверхтвердые, жаропрочные и пластичные) и их соединений с элементами рабочей жидкости (карбидов, оксидов, гидроксидов) определяют перспективу и актуальность данного направления исследования [4—16].

Диспергирование в среде углеродсодержащей жидкости — керосина — может быть особенно интересным, так как материалы медь—графит широко известны и используются в промышленности в качестве антифрикционных, а также для изготовления скользящих электрических контактов.

Цель настоящей работы — исследование элементного состава, структуры и физических свойств медных порошковых материалов, полученных методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина из отходов медной проволоки электротехнической чистоты.

Методика исследований

Для получения порошка меди из медных отходов использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [1—3]. Она содержит реактор электроэрозионного диспергирования для загруженных в него токопроводящих материалов, регулятор напряжения и генератор импульсов, собранный по однозвенной схеме с резонансным зарядом рабочего емкостного накопителя от источника постоянного напряжения и содержащий силовой блок и блок управления.

В качестве диспергируемого материала для выполнения намеченных исследований были выбраны отходы электротехнической медной проволоки. Рабочей жидкостью служил керосин осветительный. Процесс ЭЭД медных отходов проводили при следующих электрических параметрах установки: частота следования импульсов — 28÷44 Гц; напряжение на электродах — 200÷220 В; емкость разрядных конденсаторов — 35,5 мкФ.

При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований:

— гранулометрический состав изучали на лазерном анализаторе размеров частиц (Analysette 22 NanoTec, Германия);

— определение формы и морфологии поверхности частиц порошков проводили на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов (QUANTA 600 FEG, Германия);

— рентгеноспектральный микроанализ осуществляли с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX (США), встроенного в растровый электронный микроскоп (QUANTA 600 FEG, Германия).

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения с помощью лазерного анализатора размеров частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием в среде керосина, представлены на рис. 1. В таблице приведены обобщенные данные по исследованию процентного содержания различных фракций материала от общего объема пробы.

Установлено, что средний размер частиц изученного порошка составляет 33,56 мкм, арифметическое значение — 33,558 мкм, удельная площадь поверхности — 6834 см^2/см^3. Определено, что коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 34,578 мкм составляет 1,158.

Методом растровой электронной микроскопии с помощью детектора вторичных электронов были исследованы частицы порошка. С использо-

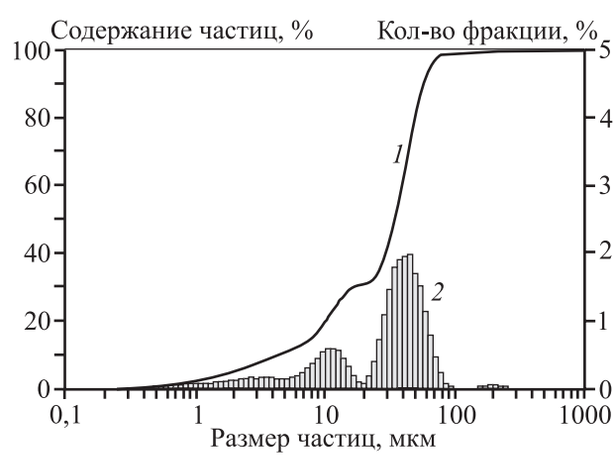


Рис. 1. Распределение по размерам микрочастиц образца медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина

1 – интегральная кривая, ***2*** – гистограмма

Обобщенные данные по результатам исследования процентного содержания фракций медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина

№	Размер частиц, мкм	Содержание фракции, %
1	0,2–0,6	0,87
2	0,6–1,4	2,40
3	1,4–3,4	4,94
4	3,4–8,4	7,73
5	8,4–20,8	14,93
6	20,8–51,6	51,82
7	51,6–127,4	16,64
8	127,4–288,0	0,70

ванием энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения, встроенного в растровый электронный микроскоп, были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности образца медного порошка. Его усредненный элементный состав оказался следующим, мас.%:

C	17,70	S	0,17
O	2,01	Cl	0,11
Mg	0,05	Ca	0,09
Si	0,11	Fe	0,24
P	0,08	Cu	79,45

Установлено, что основными элементами в исследуемом порошке являются медь (79, 5 %), углерод (17,7 %) и кислород (2,0 %).

Изучение формы и морфологии медного порошка, полученного методом ЭЭД в среде керосина, проводили на растровом электронном микроскопе (рис. 2).

Полученные данные показывают, что исследуемый порошок состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы и неправильной (конгломераты).

При ЭЭД медных отходов частицы порошка, выбрасываемые из канала разряда в жидком состоянии в рабочую жидкость, быстро кристаллизуются и закаливаются, поэтому и имеют сферическую или эллиптическую форму. После выхода из зоны разряда они весьма часто сталкиваются между собой. Если в момент столкновения кристаллизация была полностью завершена, то на частицах остаются характерные следы от ударов

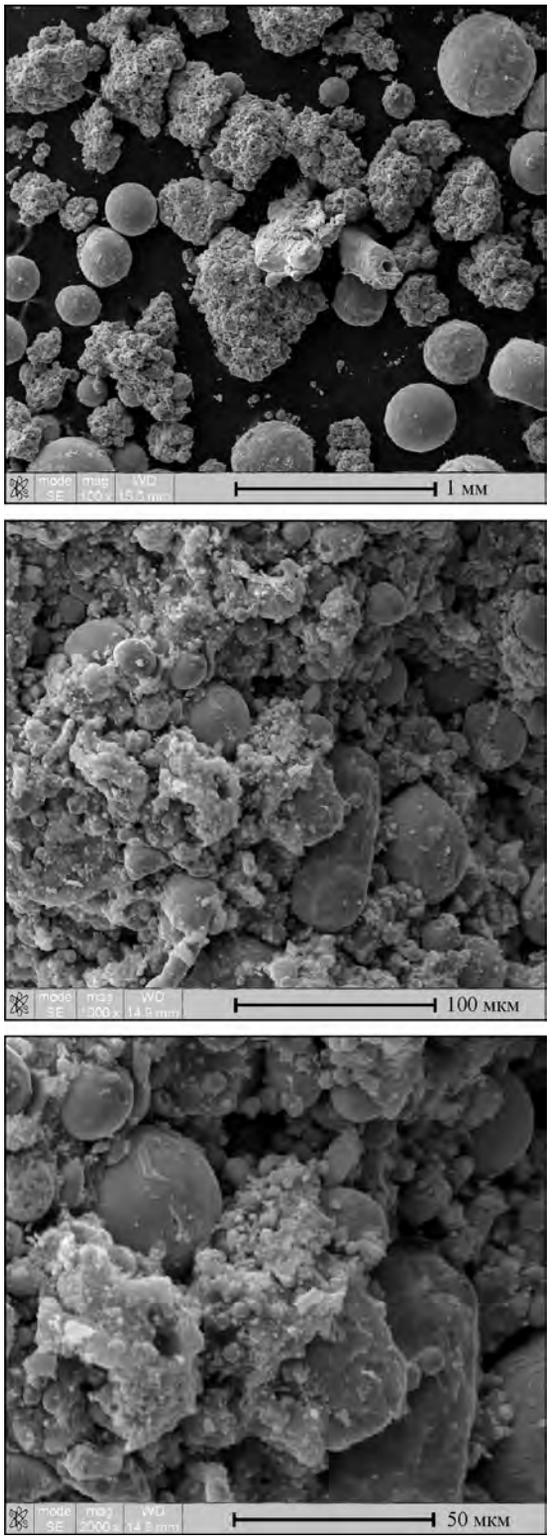


Рис. 2. Микроскопия медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина, при различных увеличениях

и сетчатая поверхность. Если разница температур столкнувшихся частиц значительна, то происходит их слипание с образованием непрочных границ [2, 6].

Выводы

По результатам проведенных экспериментальных исследований определены элементный состав, структура и физические свойства медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина из отходов электротехнической медной проволоки. Установлено, что:

1. Средний размер частиц порошка составляет 33,56 мкм, арифметическое значение — 33,558 мкм, удельная площадь поверхности — 6834 см^2/см^3, коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 34,578 мкм — 1,158.

2. Основными элементами в порошке являются медь (79,5 %), углерод (17,7 %) и кислород (2,0 %).

3. Порошок состоит из частиц правильной (сферической или эллиптической) и неправильной (конгломераты) формы.

Литература

1. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M.* Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // Russ. Eng. Res. 2014. Vol. 34. No. 11. P. 694—696. DOI: 10.3103/S1068798X14110045.
2. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M.* Morphology and composition of copper electrospark powder suitable for sintering // Russ. Eng. Res. 2015. Vol. 35. No. 1. P. 33—35. DOI: 10.3103/S1068798X15010037.
3. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M., Malukhov V.S.* Production of copper electroerosion nanopowders from wastes in kerosene medium // J. Nano. Electron. Phys. 2014. Vol. 3. P. 03011-1—03011-3. EID: 2-s2.0-84904909460. URL: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84904909460&partnerID=MN8TOARS.
4. *Оглезнева С.А., Золотухина Л.В., Арефьев И.Г., Гельчинский Б.Р.* Структура и свойства спеченных материалов, содержащих медный ультрадисперсный порошок, полученный методом газофазной конденсации // Перспект. материалы. 2010. No. 2. С. 68—73.
5. *Лебедь А.Б., Агарова Н.Е., Яковлева Л.М., Соколовская Е.Е.* Влияние параметров электролиза и стабилизации на характеристики медного электролитического порошка // Цвет. металлы. 2013. No. 8 (848). С. 83—86.
6. *Ковчур А.С., Пятов В.В.* Использование медного порошка, полученного из отходов гальванического производства, для изготовления изделий электротехнического назначения // Вестн. Витебск. гос. технол. ун-та. 2009. No. 2 (17). С. 124—127.
7. *Кузьменко А.Г., Маковски Р.* Влияние медного порошка в смазке на трение и износ сопряжений // Проблемы трибологии. 2009. No. 2 (52). С. 62—80.
8. *Соколовская Е.Е., Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Савельев А.М., Мухамадеев Ф.Ф.* Анализ структурных изменений осадка на основе мониторинга промышленного электролиза медных порошков разных марок // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 1. С. 7—13.
9. *Дорофеев Ю.Г., Липкин М.С., Науменко А.А., Рыбалко Е.А., Сиротин П.В., Ивашин И.Н., Липкин В.М.* Получение медных порошков из аммиакатных электролитов и их свойства // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 3. С. 3—7.
10. *Антонов М.А.* Метод порошковой металлургии для спекания изделий из медных порошков // Металлообработка. 2001. No. 5. С. 48-49.
11. *Золотухина Л.В., Кузнецов М.В., Гельчинский Б.Р., Жидовинова С.В., Арефьев И.Г.* Исследование поверхности частиц ультрадисперсных медных порошков, полученных способом газофазной конденсации // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. No. 1. С. 14—20.
12. *Кохан Л.С., Шульгин А.В.* Влияние спекания на изменение плотности скомпактированной заготовки из медного порошка ПМС-1 // Строит. механика инж. конструкций и сооружений. 2007. No. 1. С. 98—100.
13. *Гилев С.Д.* Электропроводность медных порошков при ударном сжатии // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. No. 3. С. 114—121.
14. *Артамонов В.В., Артамонов В.П., Перекопная Е.Ю., Абишев А.А., Суюндиков М.М., Быков П.О.* Исследование процесса цементационного осаждения медного порошка // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 2. С. 3—7.
15. *Мурашова И.Б., Трибунский О.В., Лебедь А.Б., Шполтаков А.П., Савельев А.М.* Возможность расчета структурных характеристик медного порошка при изменении условий электролиза // Цвет. металлы. 2004. No. 2. С. 19—23.

16. *Мурашова И.Б., Соколовская Е.Е., Лебедь А.Б., Юнь А.А., Бодрова М.Л.* Формирование дендритных осадков при производстве электролитических медных порошков // Цвет. металлы. 2007. No. 10. С. 46—51.

References

1. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M.* Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste. *Russ. Eng. Res*. 2014. Vol. 34. No. 11. P. 694—696.
2. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M.* Morphology and composition of copper electrospark powder suitable for sintering. *Russ. Eng. Res*. 2015. Vol. 35. No. 1. P. 33—35.
3. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M., Malukhov V.S.* Production of copper electroerosion nanopowders from wastes in kerosene medium. *J. Nano. Electron. Phys*. 2014. Vol. 3. P. 03011-1—03011-3.
4. *Oglezneva S.A., Zolotuhina L.V., Aref'ev I.G., Gel'chinskii B.R.* Struktura i svoistva spechennyh materialov, soderzhashchih mednyi ul'tradispersnyi poroshok, poluchennyi metodom gazofaznoi kondensatsii [Structure and properties of sintered materials containing ultrafine copper powder obtained by the method of gas-phase condensation]. *Perspektivnye materialy*. 2010. No. 2. P. 68—73.
5. *Lebed' A.B., Agarova N.E., Yakovleva L.M., Sokolovskaya E.E.* Vliyanie parametrov elektroliza i stabilizatsii na harakteristiki mednogo elektroliticheskogo poroshka [The influence of parameters of electrolysis and the stabilization of the characteristics of electrolytic copper powder]. *Tsvetnye metally*. 2013. No. 8 (848). P. 83—86.
6. *Kovchur A.S., Pyatov V.V.* Ispol'zovanie mednogo poroshka, poluchennogo iz othodov gal'vanicheskogo proizvodstva dlya izgotovleniya izdelii elektrotekhnicheskogo naznacheniya [The use of copper powder obtained from waste electroplating plant for manufacture of electrical goods]. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2009. No. 2 (17). P. 124—127.
7. *Kuz'menko A.G., Makovski R.* Vliyanie mednogo poroshka v smazke na trenie i iznos sopryazhenii [The influence of the copper powder in the lubricant on the friction and wear mates]. *Problemy tribologii*. 2009. No. 2 (52). P. 62—80.
8. *Sokolovskaya E.E., Osipova M.L., Murashova I.B., Darintseva A.B., Savel'ev A.M., Muhamadeev F.F.* Analiz strukturnyh izmenenii osadka na osnove monitoringa promyshlennogo elektroliza mednyh poroshkov raznyh marok [Analysis of structural changes in sediment based on the monitoring of industrial electrolysis of copper powders of different brands]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2012. No. 1. P. 7—13.
9. *Dorofeev Yu.G., Lipkin M.S., Naumenko A.A., Rybalko E.A., Sirotin P.V., Ivashin I.N., Lipkin V.M.* Poluchenie mednyh poroshkov iz ammiakatnyh elektrolitov i ih svoistva [Obtaining copper powders of amigatex electrolytes and their properties]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2012. No. 3. P. 3—7.
10. *Antonov M.A.* Metod poroshkovoi metallurgii dlya spekaniya izdelii iz mednyh poroshkov [Method of powder metallurgy sintering products of copper powders]. *Metalloobrabotka*. 2001. No. 5. P. 48—49.
11. *Zolotuhina L.V., Kuznetsov M.V., Gel'chinskii B.R., Zhidovinova S.V., Aref'ev I.G.* Issledovanie poverhnosti chastits ul'tradispersnyh mednyh poroshkov, poluchennyh sposobom gazofaznoi kondensatsii [Surface investigation of ultrafine particles of copper powders obtained by the method of gas-phase condensation]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2011. No. 1. P. 14—20.
12. *Kohan L.S., Shul'gin A.V.* Vliyanie spekaniya na izmenenie plotnosti skompaktirovannoi zagotovki iz mednogo poroshka PMS-1 [The influence of sintering on the density change kompaktirovannoi billet of copper powder PMS-1]. *Stroitel'naya mekhanika inzhenernyh konstruktsii i sooruzhenii*. 2007. No. 1. P. 98—100.
13. *Gilyov S.D.* Elektroprovodnost' mednyh poroshkov pri udarnom szhatii [The conductivity of copper powders in shock compression]. *Fizika goreniya i vzryva*. 2013. Vol. 49. No. 3. P. 114—121.
14. *Artamonov V.V., Artamonov V.P., Perekopnaya E.Yu., Abishev A.A., Suyundikov M.M., Bykov P.O.* Issledovanie protsessa tsementatsionnogo osazhdeniya mednogo poroshka [The study of the cementation process of deposition of copper powder]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2013. No. 2. P. 3—7.
15. *Murashova I.B., Tribunskii O.V., Lebed' A.B., Shpoltakov A.P., Savel'ev A.M.* Vozmozhnost' rascheta strukturnyh harakteristik mednogo poroshka pri izmenenii uslovii elektroliza [The possibility of calculating structural characteristics of copper powder in the changing conditions of electrolysis]. *Tsvetnye metally*. 2004. No. 2. P. 19—23.
16. *Murashova I.B., Sokolovskaya E.E., Lebed' A.B., Yun' A.A., Bodrova M.L.* Formirovanie dendritnyh osadkov pri proizvodstve elektroliticheskih mednyh poroshkov [The formation of dendritic precipitation in the production of electrolytic copper powders]. *Tsvetnye metally*. 2007. No. 10. P. 46—51.

УДК 621.762
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20

О роли объемных и массовых эффектов реакций в процессах реакционного спекания

© 2015 г. **В.Н. Анциферов, В.Г. Гилев**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 10.10.14 г., доработана 02.03.15 г., подписана в печать 06.03.15 г.

Обсуждаются особенности получения керамических пористых и плотных композиционных материалов на основе соединений системы Si–C–O–N с участием химических реакций и образованием новых фаз. Предпринята попытка анализа сравнительно новых технологий в терминах, развитых в ранних работах по реакционному спеканию нитрида, карбида и оксинитрида кремния. Показано, что подход к реакционному спеканию, заключающийся в выборе перспективных реакционных систем с учетом объемных эффектов реакций, протекающих в ходе получения материала, может быть распространен на случай получения пористых и высокопористых материалов. Если для получения плотных материалов применяются реакционные системы с положительными объемными эффектами, то при создании высокопористых материалов могут быть использованы реакционные системы с отрицательными объемными эффектами.

Ключевые слова: нитрид кремния, карбид кремния, сиалоны, реакционное спекание.

Анциферов В.Н. – докт. техн. наук, проф., акад. РАН, научный рук-ль Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: director@pm.pm.pstu.ac.ru.
Гилев В.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. этого Центра. E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru.

Для цитирования: *Анциферов В.Н., Гилев В.Г.* О роли объемных и массовых эффектов реакций в процессах реакционного спекания // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 9–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20.

Antsiferov V.N., Gilev V.G.

The role of bulk and mass effects of reactions in reaction sintering processes

Peculiarities of fabrication of ceramic porous and dense composite materials based on compounds of the Si–C–O–N system with the participation of chemical reactions and formation of new phases are discussed. An attempt to analyze the relatively new technologies in terms developed in earlier works on reaction sintering of silicon nitride, carbide, and oxynitride is undertaken. It is shown that the approach to reaction sintering, which includes the selection of promising reaction systems allowing for bulk effect of reactions occurring in the course of material fabrication can be extended to the case of obtaining porous and highly porous materials. In contrast to the case of fabrication of reaction dense materials, where systems with positive bulk effects are used, the reaction systems with negative bulk effects can be used when fabricating highly porous materials.

Keywords: silicon nitride, silicon carbide, sialons, reaction sintering.

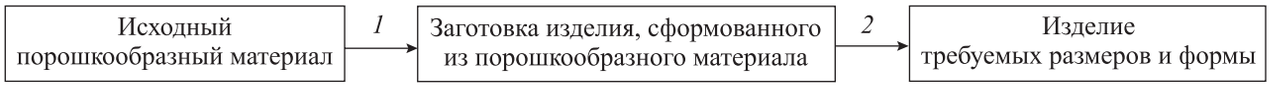
Antsiferov V.N. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of the Russian Academy of Sciences, Director of Research Centre Powder Materials Science of Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolsky pr., 29). E-mail: director@pm.pm.pstu.ac.ru.
Gilev V.G. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Research Centre of Powder Materials Science (Powder Metallurgy Department), PNRPU. E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru.

Citation: *Antsiferov V.N., Gilev V.G.* O roli ob"emnykh i massovykh effektov reaktsii v protsessakh reaktsionnogo spekaniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 9–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20.

Введение

Карбид кремния, нитрид кремния и сиалоны — основа многих перспективных материалов, для получения которых предложено большое количество различных технологических приемов [1—7]. В последние годы разработаны различные технологии получения пористых материалов на их основе [4—21]. Особое место среди этого разнообразия занимают технологии, основанные на так называемом реакционном спекании (РС) [1—3].

Термин «реакционное спекание» в справочнике [22] представлен как твердофазное спекание многокомпонентных систем, сопровождающееся взаимодействием компонентов и образованием химических соединений. Под эту формулировку подпадает широкий круг технологий получения материалов.



Получение изделий требуемых формы и размеров с использованием метода изменения свойств в объеме заготовки

Более конкретное определение в интернетовском курсе лекций дал А.Ф. Шиманский [4]: «Реакционное спекание — это процесс уплотнения и упрочнения, осуществляемый благодаря прохождению химической реакции при высоких температурах непосредственно в теле прессовки между спекаемым твердым реагентом и внешним газовым или жидким реагентом».

В работах [1—3] специалистами, занимающимися реакционно-спеченными нитридом кремния (РСНК) и карбидом кремния (РСКК), термин «реакционное спекание» трактуется также в узком смысле. При этом РС классифицируется отдельно от твердофазного спекания материалов на основе тех же веществ.

Характерным отличием РС в узком толковании (РСу), по определению И.Я. Гузмана, является сохранение размеров спекаемого тела [3]:

$$L = \text{const}, \qquad (1)$$

где L — размер спекаемого тела, т.е. другими словами — отсутствие усадки, или отсутствие сближения центров исходных зерен в прессовке.

Идею реакционного спекания при сохранении размеров тела независимо развивает С.К. Гордеев, не применяя при этом самого термина РС. Так, он пишет [23]: «Следует остановиться на одной очень важной материаловедческой особенности: материал никогда не существует вне формы. То есть форма является одной из сторон проявления материала. Преобладающее большинство известных традиционных методов основано на придании формы уже известному составу материала. Как альтернатива нами разработан подход, когда состав материала задается после того, как он обрел форму [1][1]. Имеется в виду, что формирование состава и строения материала осуществляется в объеме заданной формы. Схема получения материала в виде изделия заданной формы представлена на рис. 1. Изготовление изделий по приведенной схеме обеспечивает не только практически 100 %-ное использование сырья и устранение стадий механической обработки материалов, но и достижение принципиально новых свойств».

Фактически в приведенном отрывке высказывается идея, близкая к идее реакционного спекания при сохранении размеров и формы изделия.

Автор работы [3] ограничивается задачей получения плотных материалов, поэтому относит к перспективным только те реакции, которые ведут к снижению пористости. При соблюдении условия (1) это становится практически возможным, если один из реагентов вначале находится вне спекаемого тела, диффундирует внутрь пористой заготовки и вступает в реакцию с образованием новых фаз, суммарный объем которых больше, чем объем конденсированных фаз в исходной заготовке.

Спекание чаще всего ассоциируется с уплотнением — в частности, в вводной части монографии [24] специально оговаривается, что термин «уплотнение» употребляется как синоним термина «спекание». Однако при получении пористых материалов уплотнение нежелательно, в этом случае спекание должно придать заготовке прочность и заданные пористость и поровую структуру.

Для получения пористых материалов разработаны процессы РС, основанные на реакциях, при прохождении которых у образца повышается пористость при сохранении его размеров [5—7], т.е. выполнении требования (1).

Реакционное спекание с положительными объемными эффектами

Более подробно остановимся на том аспекте РСу, который развивает в своих работах И.Я. Гузман [3]: на выборе реакционных систем по величинам массового эффекта реакций (МЭР) и объемного эффекта реакций (ОЭР).

[1] Ссылка [1] в работе [23].

Таблица 1. **Расчетные величины эффектов изменения массы и объема для некоторых реакций в системе Si–C–O–N [3]**

Номер реакции	Реакция	Исходные реагенты (шихта)	Конечные твердые продукты	Изменения, %	
				массы Δm	объема ΔV
	Система Si–C				
1а	$Si_т + C_т = SiC_т$	Si + C	SiC	0,0	–29,8
1б	$Si_{т,ж} + C_г = SiC_т$	Si	SiC	42,7	4,5
1в	$C_т + Si_{ж,г} = SiC_т$	C	SiC	233,9	132,0
	Система Si–N				
3	$3Si_{т,ж} + 2N_2 = Si_3N_4$	3Si	Si_3N_4	66,5	23,1
	Система Si–O				
5	$Si + SiO_2 = 2SiO$	$Si + SiO_2$	2SiO	0,0	10,8
7	$Si + {}^1/_2O_2 = SiO$	Si	SiO	57,0	71,5
8	$Si + O_2 = SiO_2$	Si	SiO_2	113,9	116,7
	Система Si–C–N				
9	$Si_3N_4 + 3C = 3SiC + 2N_2$	$Si_3N_4 + 3C$	3SiC	–31,8	–39,2
12	$3SiC + 2N_2 = Si_3N_4 + 3C$	3SiC	Si_3N_4	46,6	64,4
	Система Si–O–N				
13	$2Si + {}^1/_2O_2 + N_2 = Si_2ON_2$	2Si	Si_2ON_2	78,3	50,2
22	$Si + SiO + N_2 = Si_2ON_2$	Si + SiO	Si_2ON_2	38,8	10,6
23а	$3Si + SiO_2$ (кварц) $+ 2N_2 = 2Si_2ON_2$	$3Si + SiO_2$	$2Si_2ON_2$	38,8	22,9
23б	$3Si + SiO_2$ (кристобалит) $+ 2N_2 = 2Si_2ON_2$	$3Si + SiO_2$	$2Si_2ON_2$	38,8	16,3
23в	$3Si + SiO_2$ (плавленый) $+ 2N_2 = 2Si_2ON_2$	$3Si + SiO_2$	$2Si_2ON_2$	38,8	13,7
24	$Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_2 + 2N_2$	Si_3N_4	$3SiO_2$	28,5	76,1
25	$Si_3N_4 + 5O_2 = 3SiO_2 + 4NO$	Si_3N_4	$3SiO_2$	28,5	76,1
27	$Si_2ON_2 + {}^3/_2O_2 = 2SiO_2 + N_2$	Si_2ON_2	$2SiO_2$	19,9	44,2
	Система Si–O–C				
32б	$2Si + CO = SiC + SiO\uparrow$	2Si	SiC	–28,6	–47,5
35	$3Si + 2CO = 2SiC + SiO_2$	3Si	$2SiC + SiO_2$	66,5	41,9
33	$SiO_2 + 2C = SiC + CO_2\uparrow$	$SiO_2 + 2C$	SiC	–52,3	–66,7
34	$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO\uparrow$	$SiO_2 + 3C$	SiC	–58,3	–71,2
37	$SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2\uparrow$	SiC	SiO_2	49,9	107,4
39	$SiC + O_2 = SiO_2 + C$	SiC	$SiO_2 + C$	79,8	154,0
45	$SiC + 2CO = SiO_2 + 3C$	SiC	$SiO_2 + 3C$	139,7	247,4
48	$SiC + CO_2 = SiO_2 + 2C$	SiC	$SiO_2 + 2C$	109,7	200,7
50	$SiC + 3CO_2 = SiO_2 + 4CO\uparrow$	SiC	SiO_2	49,9	107,4
29	$SiC + 2SiO_2 = 3SiO\uparrow + CO\uparrow$	$SiC + 2SiO_2$	–	–100	–
	Система Si–C–O–N				
59	$3SiO_2 + 6C + 2N_2 = Si_3N_4 + 6CO\uparrow$	$3SiO_2 + 6C$	Si_3N_4	–44,4	–60,8
68	$3Si + CO + N_2 = SiC + Si_2ON_2$	3Si	$SiC + Si_2ON_2$	66,5	35,0

В табл. 1 приведены расчетные данные [3] по реакциям, которые могут иметь место при получении и эксплуатации ряда керамических материалов в системе Si—C—O—N. При условии (1) МЭР и ОЭР легко подсчитать, зная уравнения химических реакций и плотности исходных компонентов и продуктов реакций.

Для реакции типа $A_т + B_т = AB$, разновидностью которой является реакция *1a* (см. табл. 1), подсчет можно провести по уравнениям

$$\Delta m = m_{AB} - m_A - m_B,$$

$$\Delta V = (V_{AB} - V_A - V_B)/(V_A + V_B), \qquad (2)$$

$$V_{AB} = m_{AB}/\rho_{AB},\ V_A = mA/\rho_A,\ V_B = m_B/\rho_B,$$

где m_{AB}, m_A, m_B — молекулярные и атомные массы; ρ_{AB}, ρ_A, ρ_B — плотности веществ; V_{AB}, V_A, V_B — объемы твердых фаз.

Как показано И.Я. Гузманом, сравнение величин объемных эффектов реакций может дать объяснение преимуществам давно известных технологий получения РСНК и РСКК, быть полезным при разработке новых технологий, например при выборе состава шихты при получении реакционно-спеченного оксинитрида кремния. Когда задачей является получение более плотного и прочного материала, преимущество имеют реакции и состав шихты, обеспечивающие наибольшее значение объемного эффекта. Так, известные процессы РСНК и РСКК, в результате которых получают высококачественные материалы, отличаются положительными массовыми (Δm) и объемными (ΔV) эффектами реакций, массопереносом реагентов внутрь заготовки извне и отсутствием усадки (см. табл. 1, 2).

Эти процессы достаточно сложные, и их изучению посвящено большое число работ, на основании которых И.Я. Гузманом дано следующее определение РС [3]: «РС можно определить как процесс снижения пористости керамической заготовки путем заполнения ее пор конденсированными продуктами химических реакций, протекающих при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном (в некоторых случаях жидком) состоянии. При этом обязательным условием уплотнения является увеличение молярного объема конденсированных продуктов реакции по сравнению с молярным (атомным) объемом реагирующих конденсированных фаз заготовки, т.е. положительный объемный эффект реакции. Для таких процессов характерно увеличение прочности, обусловленное уменьшением пористости и связующей ролью новообразований, при отсутствии, как правило, заметных изменений общего объема системы».

Следует также отметить, что (как показано И.Я. Гузманом) расчет величин объемных эффектов реакций может быть полезным при прогнозировании стойкости безоксидной керамики к окислению. Так, высокая стойкость пористого РСНК к окислению на воздухе при высоких температурах объясняется высоким значением ОЭР окисления нитрида кремния (см. табл. 1, реакции *24, 25*) [25]. Как известно [26], защитным механизмом, замедляющим окисление РСНК, является зарастание образующимся оксидом кремния выходящих на поверхность устьев пор, что приводит к характерной затухающей кинетике окисления. Это было бы невозможно при отрицательном или просто малом по величине значении ОЭР.

Реакционное спекание с отрицательными объемными эффектами

Как видно из приведенного выше определения термина «реакционное спекание», для автора работы [3], так же как для автора работы [24], без уплотнения нет спекания. Однако, как показано в работах [5—7], выбор реакционных систем по величине массовых и объемных эффектов реакций [3] может быть использован при получении пористых материалов. Отличием данных работ [5—7] является то, что в них для получения пористых материалов успешно применяют процессы с отрицательными массовыми и объемными эффектами реакций (см. табл. 2, реакции *5—7*). При этом синтез пористого SiC по реакции *7* отвечает основному признаку (1) в определении РС [3]. Получение по реакции *7* в процессе обжига материалов с высокой прочностью [7] говорит о том, что выполняется общий признак всех видов спекания — увеличение прочности заготовки в обжиге. Вместе с тем процесс по указанной реакции *7* идет с повышением пористости, т.е. спекание и уплотнение в общем случае — не синонимы.

По нашему мнению, основными признаками РС должны быть:

— постоянство формы и размеров заготовки в обжиге (L = const);
— увеличение прочности заготовки в обжиге;
— образование новых фаз в результате взаимодействия реагентов.

На примере процессов *1, 2, 7* (см. табл. 2) просматривается еще одна особенность реакционного спекания, которое проходит, как правило, при значительно более низких температурах, чем обычное (твердо- или жидкофазное) спекание материалов на основе тех же соединений. Это, по-видимому, является одной из причин или условий выполнения правила L = const.

Температуры проведения РС определяются оптимальными условиями осуществления той или иной стадии процесса. Так, на начальных стадиях РС нитрида кремния длительный обжиг заготовки из кремния в азоте проводится при температурах порядка 1300—1350 °С, чтобы избежать плавления кремния, а на конечной стадии температуру повышают до 1450—1600 °С.

При формировании РСКК пропитку кремнием

Таблица 2. **Особенности получения пористых материалов методом реакционного спекания и СВС**

Номер реакции	Реакция	Особенности	Температура синтеза, °С	Δm, %	ΔV, %
1	$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$	Поступление N_2 внутрь заготовки, отсутствие усадки, $\Delta L = 0$	1350, 1450–1600	+66,7	+24
2	$C_т + Si_{ж,г} = SiC$	Поступление Si извне внутрь заготовки, $\Delta L = 0 \pm 0{,}1$ %	до 1600	+234	+132
3	$3Si + SiO_2$(кварц) $+ N_2 = 2Si_2ON_2$	Поступление N_2 внутрь заготовки, отсутствие усадки, $\Delta L = 0$	1300–1450	+38,6	+22,9
4	Спекание Al_2O_3 с выгорающей добавкой 20 мас.% графита $C + O_2 = CO_2$ $2C + O_2 = 2CO$	Диффузия O_2 внутрь и удаление CO и CO_2 изнутри наружу заготовки, $\Delta L = 5 \div 20$ %	1400–1700	–20	–30,8
5	Синтез β-сиалона из каолина в смеси с 20–21,3 % графита в N_2	Диффузия N_2 извне внутрь и удаление CO и CO_2 изнутри наружу заготовки, $\Delta L = 5 \div 20$ %	1400	– (33÷40)	– (37÷45)
6	$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$	Обжиг прессовки из смеси SiO_2 + 37 % графита, удаление CO из заготовки, $\Delta L = 0 \div 2$ %	1600	–58,3	–71,2
7	$C_т + Si_т = SiC$	Обжиг прессовки из смеси Si + 30 % графита, $\Delta L = 0 \pm 0{,}1$ %, отсутствие газообмена	1100–1600	0	–29,8
8	$C_т + Ti_т = TiC$	Синтез пористого материала на основе TiC в режиме СВС Режим горения Дополнительное разрыхление заготовки из-за быстрого выделения адсорбированных газов	Зависит от шихты и других условий	0	–23,2
9	$Ti_т + 2B = TiB_2$	Синтез пористого материала на основе TiB_2 в режиме СВС Режим горения Дополнительное разрыхление заготовки из-за быстрого выделения адсорбированных газов	до 2300	0	–21,9

заготовки из первичного SiC с добавкой углерода ведут при температурах до 1600 °С, а твердофазное спекание тугоплавких соединений с ковалентной связью становится возможным при температурах ≥0,6 $T_{пл}$ [27]. Температуры твердофазного спекания SiC составляют 2100—2200 °С [2]. Поэтому синтез пористого SiC по реакции *7* (см. табл. 2) при температуре 1100 °С из высокодисперсных реакционных смесей позволяет получить материал на основе SiC в нанопористом состоянии [7].

Более низкие температуры синтеза SiC дают возможность вводить в материал сравнительно низкоплавкие твердые смазки и получать триботехнические композиционные материалы методом пропитки нанопористой керамики [28].

Еще одним примером применения реакции *7* (см. табл. 2) является технология получения пористого мембранного слоя из карбида кремния [29]. Первоначально на пористую подложку наносится слой прекурсора из смеси Si/C, при этом используется метод газофазного осаждения, газовый прекурсор — триизопропилсилан, температура осаждения 700 °С. Для превращения осажденного слоя Si/C в мембрану из SiC проводят термообработку при 1000 °С, при которой происходит реакция и достигается повышение пористости мембранного слоя.

Объемные эффекты реакций в новых технологических разработках

За последние годы в технологиях получения материалов получили развитие некоторые новые разработки, которые интересно обсудить с позиций концепции реакционного спекания вообще и объемных эффектов реакций в частности.

Так, например, вариант реакции

$$C_{алмаз} + Si_{ж} = SiC \qquad (3)$$

реализован при получении композиционного материала «скелетон» [30].

Процесс включает формование заготовки из зерен алмаза пористостью 30—60 % и последующую ее пропитку жидким кремнием, как при получении реакционно-спеченного карбида кремния. Полученный в результате высокопрочный композит «алмаз — карбид кремния — кремний» известен под названием «скелетон».

Особенностью реакции (3) является то, что плотность и особенно механические свойства конечного вещества — карбида кремния — ниже, чем свойства исходного вещества — алмаза. Поэтому полное прохождение реакции (3) нежелательно. Но так как ОЭР реакции (3) составляет величину 265 %, что значительно больше, чем у реакции *1в* с графитом (~132 %, см. табл. 1), то значительное заращивание пор образующимся SiC происходит и при неполном прохождении реакции. Степень превращения алмаза в карбид кремния зависит от пористости и достигает 27—36 %. Материал отличается высокой жесткостью и износостойкостью [31]. «Скелетон» был опробован в ЗАО «Новомет-Пермь» в качестве материала осевых опор многоступенчатых погружных насосов и показал высокую износостойкость в условиях высоких нагрузок при наличии большого количества абразива [32].

К числу технологических процессов, в ходе которых реализуются реакции с отрицательными значениями массовых объемных эффектов, можно отнести спекание с выгорающими добавками. Последние имеют чаще всего углеродную природу, и их материал выносится из объема заготовки в результате реакции окисления C + O = CO↑ (см. табл. 2, реакцию *4*).

Очень близок к этому процесс получения пористых сиалонов на основе карботермического восстановления каолина [5, 6], при котором объем пор увеличивается за счет как уменьшения объема твердой фазы, так и удаления части исходного материала в виде летучего CO и CO_2 (см. табл. 2, реакцию *5*).

Однако эти процессы сопровождаются усадкой вследствие отсутствия жесткого каркаса из огнеупорной фазы на стадии превращения. Поэтому они не отвечают требованию L = const в части отнесения их к РСу.

Можно отметить работы, в которых используются процессы силикотермии и алюмотермии каолина и других аналогичных минералов при одновременном азотировании для получения материалов на основе X- и O′—β-сиалоновых фаз [33—37]. Получение пористых материалов по технологиям [33—37] при минимальных усадках возможно, но обычно исследователи добиваются большей плотности и прочности материалов с

помощью спекающих добавок и применения высокотемпературного спекания, следующего после этапа синтеза.

В работе [19] показано, что снизить усадку почти до нуля при подобном методе получения пористого сиалона можно при использовании кианита в качестве исходного алюмосиликатного сырья. Это связано с тем, что кианит при нагреве превращается в смесь муллита и оксид кремния с увеличением объема, равным 18 %.

Работ, посвященных прямому синтезу пористой сиалоновой керамики из природных алюмосиликатов, основанному на процессе карботермического восстановления и одновременного азотирования (КВА), очень мало. Кроме наших работ [5, 6] нам известна только одна статья [19]. В то же время синтезу порошков сиалонов этим методом посвящено много работ.

Кажущаяся простота этого пути осложнена возможностью получения в продукте примесей фаз SiC, AlN, Al_2O_3 и других сиалоновых фаз в зависимости от параметров процесса, количества углерода и чистоты исходных материалов [38, 39]. Как показывают данные [19], существенное значение имеет также размер частиц в исходном сырье.

Реакция синтеза пористого карбида кремния карботермическим восстановлением оксида кремния опробована нами [40]. Получены материалы с пористостью 83 % и размером пор 1,2 мкм при усадке 1,8 %.

Реакция карботермического восстановления и одновременного азотирования оксида кремния (см. табл. 1, реакцию *59*) реализована в [14]. Материалы имеют пористость около 70 %, при этом усадка составляет 13—30 % а прочность при изгибе равна 6—8 МПа. В [15] для получения пористых нитридокремниевых материалов с различной пористостью используется комбинация реакций *59* и *3* (см. табл. 1), соответственно исходная шихта состоит из смеси кремния, оксида кремния и углерода. В зависимости от пропорций меняются пористость и прочность материала. При содержании кремния более 20 % усадка приближается к значениям, близким к нулю. Материалы, полученные таким комбинированным синтезом, выгодно отличаются от обычного РСНК отсутствием остаточного кремния.

Существуют и другие процессы получения материалов, отвечающие требованию L = const. Например, к ним относится процесс получения углеродного материала хлорированием карбидов, в частности карбида кремния [41], в ходе которого кремний из состава карбида кремния удаляется за счет взаимодействия с хлором, и в остатке образуется высокопористый материал из графита:

$$SiC + 2Cl_2 \rightarrow C_{\text{графит}} + SiCl_4\uparrow. \qquad (4)$$

В результате расчета массового и объемного эффектов реакции (4) $\Delta m = -70$ %, $\Delta V = -58{,}9$ %.

Для осуществления реакции (4) исходный материал должен быть пористым. В ходе обработки он приобретает дополнительную пористость, причем преимущественно в виде микропор, что представляет интерес для создания сорбентов.

Постоянство размеров обеспечивается при получении композиционного материала (КМ) пропиткой пористой керамической заготовки металлическим расплавом, сопровождающейся повышением прочности, но если при этом не происходит химических реакций, то этот процесс нельзя отнести к РСу. Примером могут служить пропитка пористой SiC-керамики расплавом на основе алюминия под давлением [28] или самопроизвольная пропитка каркаса из карбида хрома медным сплавом [42]. Близок к РС процесс получения пористого композита из наноалмазов, связанных осаждением пиролитического углерода [23].

Так как прочность материала определяется не только пористостью, но и площадью и силой сцепления межзеренных контактов, а также характерной арочной структурой каркаса, то требуется дальнейшее осмысление вопроса о том, какие реакции могут обеспечить прирост прочности заготовки во время процессов, ведущих к увеличению пористости.

Анализ работ по пористым материалам из нитрида кремния показывает, что преимущество по прочности при одинаковой пористости имеют материалы, в структуре которых преобладают кристаллы β-Si_3N_4 вытянутой формы.

Из опыта известно, что низкой прочностью характеризуются материалы, полученные с исполь-

зованием реакций с излишне высокими отрицательными значениями ОЭР, сопровождаемых интенсивным газовыделением, например реакций карботермического восстановления оксидов (см. табл. 1, реакции *33, 34*).

Реакционное спекание имеет много общего с технологиями самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), особенно при получении этим способом пористых керамических материалов в режиме твердофазного горения [43]. Некоторые процессы реакционного спекания, рассматриваемые в настоящей статье, например получение пористого SiC термообработкой в печи прессовок из смеси кремния и графита, можно отнести к СВС в режиме теплового взрыва по терминологии [43]. Авторы, работающие в области порошковой технологии СВС, основное внимание уделяют тепловым эффектам реакций, тепло- и массопереносу. Порошковая технология СВС выгодно отличается от традиционных порошковых технологий малым энергопотреблением и простым малогабаритным оборудованием при хорошем качестве синтезируемых пористых материалов. Типичными примерами СВС могут быть процессы синтеза пористых материалов на основе TiC и TiB_2 (реакции *8* и *9* в табл. 2) [44, 45]. В отличие от реакционного спекания режим горения при СВС может проходить при более высоких температурах и за короткое время. При этом происходит дополнительное разрыхление заготовки из-за быстрого выделения адсорбированных шихтой газов. При реакционном спекании в аналогичных системах следует избегать режима горения, например за счет малой величины изготавливаемых деталей.

Расчеты объемных эффектов реакций являются полезными ориентирами при разработке некоторых иных технологий. Так, при лазерном инжекционном легировании чугунов титаном [46, 47] небольшой прирост объема лазерной дорожки за счет подачи в расплав порошка титана компенсируется уменьшением объема за счет протекания реакции синтеза карбида титана с отрицательным объемным эффектом (реакция *8* в табл. 2). Это позволяет минимизировать высоту образующегося рельефа обработанной поверхности.

Что касается реакционного спекания, то можно дать лишь некоторые рекомендации предварительного характера по получению новых материалов методом РС. Для получения плотных конструкционных материалов, как показано еще И.Я. Гузманом, предпочтение следует отдавать реакциям синтеза с наибольшей величиной положительного ОЭР, применять заготовки на основе твердого компонента реакции в виде аллотропической модификации с наибольшей плотностью, с поступлением второго компонента извне вовнутрь заготовки в газообразном или жидком виде.

Для получения пористых материалов на основе тугоплавких соединений следует использовать реакции синтеза из реагентов, находящихся в заготовке и имеющих относительно низкую плотность по сравнению с плотностью конечного продукта.

Заключение

Таким образом, подход к реакционному спеканию, развиваемый в работах И.Я. Гузмана, заключающийся в выборе перспективных реакционных систем с учетом объемных эффектов реакций, протекающих в ходе получения материала, может быть распространен на технологии получения пористых и высокопористых материалов. Выделение в особую группу процессов реакционного спекания, отвечающих критерию постоянства размеров заготовки в обжиге, целесообразно распространить и на область технологий получения высокопористых материалов.

Литература

1. *Андриевский Р.А., Спивак И.И.* Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
2. *Гнесин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.
3. *Гузман И.Я.* Исследования в области реакционного спекания керамики на основе соединений кремния в системе Si—C—O—N: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МХТИ, 1979.
4. *Шиманский А.Ф.* Физикохимия композиционных и керамических материалов. Лекция 13. Реакционное спекание. URL: http://www.twirpx.com/file/736480/ (дата обращения 22.09.2015).
5. *Гилев В.Г.* Реакционное спекание с отрицательными объемными эффектами // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. No. 3. С. 371—377.

6. *Анциферов В.Н., Гилев В.Г.* Мембранно-пористые материалы из сиалона // Огнеупоры и техн. керамика. 2001. No. 2. С. 2—8.
7. *Гилев В.Г.* Синтез микро- и нанопористых материалов из карбида кремния в ультрадисперсных реакционных системах // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. No. 4. С. 538—543.
8. *Suh M.H., Kwon W.-T., Kim E.B., Kim S.-R., Bae S.Y., Choi D.J., Kim Y.* H2 permeable nanoporous SiC membrane for an IGCC application // J. Ceram. Process. Res. 2009. Vol. 10. No. 3. P. 359—363.
9. *Zhao H., Liu Z., Yang Y., Liu X., Zhang K., Li Z.* Preparation and properties of porous silicon carbide ceramics through coat-mix and composite additives process // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. No. 6. P. 1329—1334.
10. *Yang H., Zhao H., Li Z., Zhang K., Liu X., Tang C.* Microstructure evolution process of porous silicon carbide ceramics prepared through coat-mix method // Ceram. Int. Vol. 38. No. 4. P. 2213—2218.
11. *Zhu S., Ding S., Xi H., Ruoding Wang R.* Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. No. 5. P. 595—597.
12. *Zhu S., Hong-An Xi, Li Q., Wang R.* In situ growth of β-SiC nanowires in porous SiC ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2619—2621.
13. *Zhu S., Ding S., Xi H., Li Q., Wang R.* Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics // Ceram. Int. 2007. Vol. 3. No. 1. P. 115—118.
14. *Shan S.-Y., Yang J.-F., Gao J.-Q.* Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction—nitridation of silica // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2594—2596.
15. *Lu Y., Yang J., Lu W., Liu R., Qiao G., Bao C.* Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding // Mater. Manuf. Processes. 2011. Vol. 26. No. 6. P. 855—861.
16. *Diaz A., Hampshire S., Yang J.-F., Ohji T., Kanzaki S.* Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. No. 3. P. 698—706.
17. *Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou.* Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 124. No. 1. P. 97—101.
18. *Jiang G.-P., Yang J.-F., Gao J.-Q.* Extrusion of porous silicon nitride using different binders // J. Ceram. Process. Res. 2010. Vol. 11. No. 1. P. 126—128.
19. *Karunaratne B.S.B., Kim H.-D.* Fabrication of low cost shirinkage-free porous sialon ceramics // J. Ceram. Process. Res. 2009. Vol. 10. No. 5. P. 581—588.
20. *Xu X., Fu R., Chen K., Ferreira J.M.F.* Cost-effective fabrication of porous α-SiAlON bonded β-SiAlON ceramics // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. No. 19—20. P. 2601—2604.
21. *Yue J., Dong B., He E., Wang H.* Porous β-SiAlON ceramic with closed packed macropore // Mater. Manuf. Processes. 2011. Vol. 26. No. 9. P. 1229—1232.
22. *Шведков Е.Л., Денисенко Э.Т., Ковенский И.И.* Словарь-справочник по порошковой металлургии. Киев: Наук. думка, 1982.
23. *Гордеев С.К.* Трехмерные углеродные наноматериалы // Вопр. материаловедения. 2008. No. 2. С. 163—174.
24. *Гегузин Я.И.* Физика спекания. М.: Наука, 1984.
25. *Гузман И.Я., Литвин Ю.Н., Путря Е.В.* Кинетика окисления керамики из нитрида и оксинитрида кремния // Огнеупоры. 1974. No. 2. С. 47—52.
26. *Porz F., Thummler F.* Oxidation mechanism of porous silicon nitride // J. Mater. Sci. 1984. Vol. 19. No. 4. P. 1283—1285.
27. *Andrievskii R.A.* Nanocrystalline high melting point compound-based materials // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 614—631.
28. *Анциферов В.Н., Гилев В.Г., Рабинович А.И.* Триботехнические свойства композиционных материалов Al—SiC и Al—SiC—MnS, полученных инфильтрацией преформ на основе нанопористой керамики // Огнеупоры и техн. керамика. 2005. No. 3. С. 2—6.
29. *Ciora R.J., Fayyaz B., Liu P.K.T., Suwanmethanond V., Mallada R., Sahimi M., Tsotsis T.T.* Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes // Chem. Eng. Sci. 2004. Vol. 59. No. 22—23. P. 4957—4965.
30. *Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В., Экстрем Т.С.* Особенности получения композиционных материалов на основе алмаза, карбида кремния и кремния при низких давлениях // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. No. 6. С. 691—696.
31. *Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В.* Новые возможности применения износостойких алмазных композиционных материалов // Інструм. світ. 2003. No. 2 (18). С. 4—6.
32. *Ипполитов Н.Г.* К вопросу надежности осевых опор // Нефтегаз. машиностроение. 2006. No. 12. С. 64.
33. *Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Barris G.C., Meinhold R.H.* A new silicothermal route to the formation of *X*-phase sialon: the reaction sequence in the presence and absence of Y_2O_3 // J. Europ. Ceram. Soc. 1997. Vol. 17. No. 5. P. 667—673.

34. *Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Ryan M.J.* The physical properties of sintered *X*-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding // J. Europ. Ceram. Soc. 1998. Vol. 18. No. 3. P. 185—191.
35. *Jamshidi A., Nourbakhsh A.A., Jafari M., Naghibi S.* Combination of mechanical activation and silicothermal reduction and nitridation process to form *X*-sialon by using andalusite precursor // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2012. Vol. 555. No. 1. P. 112—120.
36. *Rouquié Y., Jones M.I., Brown I.W., White G.V.* Influence of nitrogen overpressure on the nitridation, densification and formation of β-SiAlONs produced by silicothermal reduction // J. Europ. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. No. 4. P. 859—867.
37. *Анциферов В.Н., Гилев В.Г.* Реакционное спекание нетрадиционных систем // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Тез. докл. IV Всерос. конф. (г. Сыктывкар, 4—8 июня 2001 г.). Сыктывкар, 2002. С. 12—13. URL: http://chemi.komisc.ru/old/pdf/conf/conf1-2001-abs-content.pdf (дата обращения 22.09.2015).
38. *Гилев В.Г.* ИК-спектры и структура фаз системы Si—Al—O—N, полученных карботермическим восстановлением и одновременным азотированием каолина // Неорган. материалы. 2001. No. 10. С. 1224—1229.
39. *Antsiferov V.N., Gilyov V.G., Karmanov V.I.* IR-spectra and phases structure of sialons // Vibr. Spectrosc. 2002. Vol. 30. No. 2. P. 169—173.
40. *Гилев В.Г., Бусовикова Т.М., Логинов М.Г.* Пористые карбидокремниевые материалы, реакционно спеченные при отрицательных объемных эффектах // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2003. No. 1. С. 58—64.
41. *Гордеев С.К., Вартанова А.В.* Изменение пористости в процессе получения карбидных материалов и создания на их основе компактных углеродных адсорбентов // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. No. 7. С. 1080—1084.
42. *Larsson P., Axün N., Akdogan G., Ekstrцm T., Gordeev S.* Wear of chromium carbide-copper composites with continuous phases // Tribol. Lett. 2004. Vol. 16. No. 1—2. P. 59—64.
43. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под ред. В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
44. *Андриянов Д.И., Амосов А.П., Самборук А.Р.* Использование гранулирования в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения пористого карбида титана // Вестн. Самарского гос. технич. ун-та. Сер. Техн. науки. 2014. No. 3 (43). С. 73—80.
45. *Андриянов Д.И., Амосов А.П., Латухин Е.И., Самборук А.Р., Байриков И.М., Щербовских А.Е.* Получение биосовместимых пористых материалов на основе моноборида титана методом СВС // Вестн. Самарского гос. технич. ун-та. Сер. Техн. науки. 2011. No. 4 (32). С. 96—101.
46. *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 Nov. 2003). P. 297—300.
47. *Гилев В.Г., Морозов Е.А.* Лазерное инжекционное легирование аустенитного чугуна ЧН16Д7ГХ титаном // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 44—52.

References

1. *Andrievskii R.A., Spivak I.I.* Nitrid kremniya i materialy na ego osnove [Silicon nitride based materials]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
2. *Gnesin G.G.* Karbidokremnievye materially [Silicon carbide materials]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
3. *Guzman I.Ya.* Issledovaniya v oblasti reaktsionnogo spekaniya keramiki na osnove soedinenii kremniya v sisteme Si—C—O—N [Studies on the reaction sintering of ceramics based on silicon compounds in the Si—C—O—N system]: Abstract of the dissertation of D. Sci. Moscow: MKhTI, 1979.
4. *Shimanskii A.F.* Fizikokhimiya kompozitsionnykh i keramicheskikh materialov. Lektsiya 13. Reaktsionnoe spekanie [Physical chemistry of composite and ceramic materials. Lecture 13. The reaction sintering]. URL: http://www.twirpx.com/file/736480/ (accessed: 22.09.2015).
5. *Gilev V.G.* Reaction sintering with negative volume changes. *Inorgan. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 3. P. 296—301.
6. *Antsiferov V.N., Gilev V.G.* Membrane porous materials from sialon. *Refract. Industr. Ceram*. 2001. Vol. 42. No. 1—2. P. 57—63.
7. *Gilev V.G.* Synthesis of micro- and nanoporous materials from silicon carbide in ultradisperse reaction systems. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. Vol. 77. No. 4. P. 531—537.
8. *Suh M.H., Kwon W.-T., Kim E.B., Kim S.-R., Bae S.Y., Choi D.J., Kim Y.* H2 permeable nanoporous SiC membrane for an IGCC application. *J. Ceram. Process. Res.* 2009. Vol. 10. No. 3. P. 359—363.

9. *Zhao H., Liu Z., Yang Y., Liu X., Zhang K., Li Z.* Preparation and properties of porous silicon carbide ceramics through coat-mix and composite additives process. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2011. Vol. 21. No. 6. P. 1329—1334.
10. *Yang H., Zhao H., Li Z., Zhang K., Liu X., Tang C.* Microstructure evolution process of porous silicon carbide ceramics prepared through coat-mix method. *Ceram. Int*. Vol. 38. No. 4. P. 2213—2218.
11. *Zhu S., Ding S., Xi H., Ruoding Wang R.* Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding. *Mater. Lett*. 2005. Vol. 59. No. 5. P. 595—597.
12. *Zhu S., Hong-An Xi, Li Q., Wang R.* In situ growth of β-SiC nanowires in porous SiC ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2619—2621.
13. *Zhu S., Ding S., Xi H., Li Q., Wang R.* Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics. *Ceram. Int*. 2007. Vol. 3. No. 1. P. 115—118.
14. *Shan S.-Y., Yang J.-F., Gao J.-Q.* Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction—nitridation of silica. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2594—2596.
15. *Lu Y., Yang J., Lu W., Liu R., Qiao G., Bao C.* Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding. *Mater. Manuf. Processes*. 2011. Vol. 26. No. 6. P. 855—861.
16. *Diaz A., Hampshire S., Yang J.-F., Ohji T., Kanzaki S.* Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2005. Vol. 88. No. 3. P. 698—706.
17. *Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou.* Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration. *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124. No. 1. P. 97—101.
18. *Jiang G.-P., Yang J.-F., Gao J.-Q.* Extrusion of porous silicon nitride using different binders. *J. Ceram. Process. Res.* 2010. Vol. 11. No. 1. P. 126—128.
19. *Karunaratne B.S.B., Kim H.-D.* Fabrication of low cost shirinkage-free porous sialon ceramics. *J. Ceram. Process. Res*. 2009. Vol. 10. No. 5. P. 581—588.
20. *Xu X., Fu R., Chen K., Ferreira J.M.F.* Cost-effective fabrication of porous α-SiAlON bonded β-SiAlON ceramics. *Mater. Lett*. 2005. Vol. 59. No. 19—20. P. 2601—2604.
21. *Yue J., Dong B., He E., Wang H.* Porous β-SiAlON ceramic with closed packed macropore. *Mater. Manuf. Processes.* 2011. Vol. 26. No. 9. P. 1229—1232.
22. *Shvedkov E.L., Denisenko E.T., Kovenskii I.I.* Slovar'-spravochnik po poroshkovoi metallurgii [Dictionary reference for powder metallurgy]. Kiev: Naukova dumka, 1982.
23. *Gordeev S.K.* Trekhmernye uglerodnye nanomaterialy [Three-dimensional carbon nanomaterials]. *Voprosy materialovedeniya*. 2008. No. 2. P. 163—174.
24. *Geguzin Ya.I.* Fizika spekaniya [Physics of sintering]. Moscow: Nauka, 1984.
25. *Guzman I.Ya., Litvin Yu.N., Putrya E.V.* Kinetika okisleniya keramiki iz nitrida i oksinitrida kremniya [The kinetics of the oxidation of silicon nitride and silicon oxynitride ceramics]. *Ogneupory*. 1974. No. 2. P. 47—52.
26. *Porz F., Thummler F.* Oxidation mechanism of porous silicon nitride. J. Mater. Sci. 1984. Vol. 19. No. 4. P. 1283—1285.
27. *Andrievskii R.A.* Nanocrystalline high melting point compound-based materials. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 614—631.
28. *Antsiferov V.N., Gilev V.G., Rabinovich A.I.* Tribotekhnicheskie svoistva kompozitsionnykh materialov Al—SiC i Al—SiC—MnS, poluchennykh infil'tratsiei preform na osnove nanoporistoi keramiki [Tribological properties of composite material Al—SiC and Al—SiC—MnS received by infiltration of preforms based on nanoporous ceramics]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2005. No. 3. P. 2—6.
29. *Ciora R.J., Fayyaz B., Liu P.K.T., Suwanmethanond V., Mallada R., Sahimi M., Tsotsis T.T.* Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes. *Chem. Eng. Sci*. 2004. Vol. 59. No. 22—23. P. 4957—4965.
30. *Gordeev S.K., Zhukov S.G., Danchukova L.V., Ekstrem T.S.* Osobennosti polucheniya kompozitsionnykh materialov na osnove almaza, karbida kremniya i kremniya pri nizkikh davleniyakh [Features of producing composite materials based on diamond, silicon carbide and silicon at low pressures]. *Neorganicheskie materialy*. 2001. Vol. 37. No. 6. P. 691—696.
31. *Gordeev S.K., Zhukov S.G., Danchukova L.V.* Novye vozmozhnosti primeneniya iznosostoikikh almaznykh kompozitsionnykh materialov [New applications of wear resistant diamond composite materials]. *Instrumental'nyi cvit*. 2003. Vol. 18. No. 2 (18). P. 4—6.
32. *Ippolitov N.G.* K voprosu nadezhnosti osevykh opor [On the question of the reliability of the axial bearings]. *Neftegazovoe mashinostroenie*. 2006. No. 12. P. 64.
33. *Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Barris G.C., Meinhold R.H.* A new silicothermal route to the formation of *X*-phase sialon: the reaction sequence in the presence and absence of Y_2O_3. *J. Europ. Ceram. Soc*. 1997. Vol. 17. No. 5. P. 667—673.
34. *Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Ryan M.J.* The physical properties of sintered X-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 18. No. 3. P. 185—191.

35. *Jamshidi A., Nourbakhsh A.A., Jafari M., Naghibi S.* Combination of mechanical activation and silicothermal reduction and nitridation process to form *X*-sialon by using andalusite precursor. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012. Vol. 555. No. 1. P. 112—120.
36. *Rouquié Y., Jones M.I., Brown I.W., White G.V.* Influence of nitrogen overpressure on the nitridation, densification and formation of β-SiAlONs produced by silicothermal reduction. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. No. 4. P. 859—867.
37. *Antsiferov V.N., Gilev V.G.* Reaktsionnoe spekanie netraditsionnykh sistem [Reaction sintering of non-traditional systems]. In: *Fiziko-khimicheskie problemy sozdaniya novykh konstruktsionnykh keramicheskikh materialov. Syr'e, sintez, svoistva:* IV Vseros. konf. Abstrakts (Syktyvkar, 4—8 June 2001). Syktyvkar, 2002. P. 12—13. URL: http://chemi.komisc.ru/old/pdf/conf/conf1-2001-abs-content.pdf (accessed: 22.09.2015).
38. *Gilev V.G.* IR spectra and structure of Si—Al—O—N phases prepared by carbothermal reduction of kaolin in nitriding atmosphere. *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. No. 10. P. 1041—1045.
39. *Antsiferov V.N., Gilyov V.G., Karmanov V.I.* IR-spectra and phases structure of sialons. *Vibr. Spectrosc.* 2002. Vol. 30. No. 2. P. 169—173.
40. *Gilev V.G., Busovikova T.M., Loginov M.G.* Poristye karbidokremnievye materialy, reaktsionno spechennye pri otritsatel'nykh ob"emnykh effektakh [Porous silicon carbide reaction sintered at negative volume effects]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2003. No. 1. P. 58—64.
41. *Gordeev S.K., Vartanova A.V.* Izmenenie poristosti v protsesse polucheniya karbidnykh materialov i sozdaniya na ikh osnove kompaktnykh uglerodnykh adsorbentov [Porosity changes in the process of obtaining of carbide material and during of making of them carbon adsorbents]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1994. Vol. 67. No. 7. P. 1080—1084.
42. *Larsson P., Axün N., Akdogan G., Ekstrцm T., Gordeev S.* Wear of chromium carbide-copper composites with continuous phases. *Tribol. Lett.* 2004. Vol. 16. No. 1—2. P. 59—64.
43. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov: Ucheb. pos. [Powder technology SHS of materials. Textbook]. Ed. V.N. Antsiferov. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007.
44. *Andriyanov D.I., Amosov A.P., Samboruk A.R.* Ispol'zovanie granulirovaniya v tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza dlya polucheniya poristogo karbida titana [Using the granulation SHS technology to produce porous titanium carbide]. *Vestnik Samarskogo gos. tekhnicheskogo universiteta. Ser. Tekhnicheskie nauki*. 2014. Vol. 43. No. 3 (43). P. 73—80.
45. *Andriyanov D.I., Amosov A.P., Latukhin E.I., Samboruk A.R., Bairikov I.M., Shcherbovskikh A.E.* Poluchenie biosovmestimykh poristykh materialov na osnove monoborida titana metodom SVS [Preparation of porous biocompatible materials based on mono titanium boride by SHS]. *Vestnik Samarskogo gos. tekhnicheskogo universiteta. Ser. Tekhnicheskie nauki*. 2011. No. 4 (32). P. 96—101.
46. *Verezub O.N., Kőlazi 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 Nov. 2003). P. 297—300.
47. *Gilev V.G., Morozov E.A.* Lazernoe inzhektsionnoe legirovanie austenitnogo chuguna ЧН16Д7ГХ titanom [Laser injection doping titanium austenitic iron CHN16D7GH]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 3. P. 44—52.

УДК 621.762.8 : 621.9 : 669.713.6
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-21-27

Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механические свойства композитов

Часть 1. Технологические подходы, обеспечивающие создание композиционных материалов, и применяемые методики для определения их физико-механических свойств

© 2015 г. **Д.А. Иванов, А.И. Ситников, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин**

Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского (РГТУ–МАТИ), г. Москва

Статья поступила в редакцию 24.06.14 г., доработана 16.04.15 г., подписана в печать 20.04.15 г.

Получены композиты: Al/Al_2O_3 (керметная слоистая матрица) – наполнитель (дискретные металлические волокна, дюралевая стружка, частицы графита, зерна электрокорунда, каолиновые волокна, сферолиты технического глинозема). Для формирования слоистой керметной матрицы использовали промышленно производимую алюминиевую пудру ПАП-2, состоящую из чешуйчатых частиц со стеариновым покрытием (удельная поверхность пудры – 4,1322 $м^2$/г, размеры ее частиц варьируются от 0,03 до 10 мкм). С целью создания композитов применяли следующие основные технологические операции: термообработка пудры ПАП-2 на воздухе для выжига стеарина с поверхности частиц и его замены на пассивирующую алюмооксидную пленку, смешивание полученного порошкового продукта с наполнителем, прессование и реакционное спекание порошковых заготовок в режиме фильтрационного горения на воздухе. Для изготовления композита Al/Al_2O_3–C предложен новый подход, в основе которого лежит химическая реакция «омыления» стеарина. Она протекает между стеарином на поверхности алюминиевых частиц и едким натром – продуктом гидролиза разбавленного жидкого стекла, вводимого в исходную пудру. Продукты реакции (стеарат натрия и глицерин) при последующей термообработке на воздухе разлагаются с образованием коксового остатка на поверхности частиц. Физико-механические свойства композитов определяли с использованием стандартных и общепринятых методик.

Ключевые слова: алюминиевая пудра ПАП-2, слоистый композиционный материал, кермет Al/Al_2O_3, шихта, гранулирование, прессование, реакционное спекание, фильтрационное горение.

Иванов Д.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов РГТУ–МАТИ им. К.Э. Циолковского (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: dali_888@mail.ru.

Ситников А.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории новых технологий керамики № 27 Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). E-mail: alexei.sitnikov@gmail.com.

Иванов А.В. – инженер той же кафедры РГТУ–МАТИ им. К.Э. Циолковского. E-mail: aleksandr.ivanov@gmail.com.

Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры РГТУ–МАТИ им. К.Э. Циолковского. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

Для цитирования: *Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д.* Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механические свойства композитов. Часть 1. Технологические подходы, обеспечивающие создание композиционных материалов, и применяемые методики для определения их физико-механических свойств // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 21–27. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-21-27.

Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shlyapin S.D.

The use of PAP-2 aluminum dust to fabricate powder composite materials: the features of technology, structure and physicomechanical composites. Part 1. Manufacturing approaches that provide the creation of composite materials and applied procedures for determining their physicomechanical properties

Composites Al/Al_2O_3 (lamellar cermet matrix)–filling agent (discrete metallic filaments, duralumin chips, graphite particles, fused corundum grains, kaolin filaments, and technical alumina spherolites) are fabricated. Industrially produced PAP-2 aluminum powder, which consists of scaled particles with stearin coating (specific surface of the powder is 4,1322 m^2/g, its particle sizes vary from 0,03 to 10 μm), was used to form the lamellar cermet matrix. In order to form the composites, the following production operations were used: heat treatment of PAP-2 powder in air to burn-out stearin from the particle surface and substitute it by alumina film, mixing the formed powder product with the filling agent, pressing, and reaction sintering the powder billets in a filtration burning mode in air. A new approach based on the chemical reaction of stearin saponification is proposed to fabricate the Al/Al_2O_3 composite. In this reaction, stearin on the surface of aluminum particles reacts with caustic soda resulted from the hydrolysis of diluted liquid glass introduced into initial powder. The reaction products (sodium stearate and glycerin) decompose during subsequent heat treatment in air with the

formation of coke residue on the particle surface. Physicochemical properties of composites were determined using standard and generally accepted procedures.

Keywords: PAP-2 aluminum powder, lamellar composite material, Al/Al_2O_3 cermet, charge, granulation, pressing, reaction sintering, filtration burning.

Ivanov D.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials science, Russian State Technological University n.a. K.E. Tsiolkovsky (RSTU–MATI). E-mail: dali_888@mail.ru.

Sitnikov A.I. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Institute of Metallurgy and Material Science n.a.. A.A. Baykov of RAS (119991, Moscow, Leninsky prospect, 49). E-mail: alexei.sitnikov@gmail.com.

Ivanov A.V. – engineer of the Department of materials science, RSTU–MATI. E-mail: aleksandr.ivanov@gmail.com.

Shlyapin S.D. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials science, RSTU–MATI. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

Citation: *Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shlyapin S.D.* Ispol'zovanie alyuminievoi pudry PAP-2 dlya izgotovleniya poroshkovykh kompozitsionnykh materialov: osobennosti tekhnologii, struktury i fiziko-mekhanicheskie svoistva kompozitov. Chast' 1. Tekhnologicheskie podkhody, obespechivayushchie sozdanie kompozitsionnykh materialov, i primenyaemye metodiki dlya opredeleniya ikh fiziko-mekhanicheskikh svoistv. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 21–27.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-21-27.

Введение

Алюминиевая пудра промышленной марки ПАП-2, имеющая в обиходе название «серебрянка», широко применяется в технике. Она используется в качестве наполнителя в красках, эмалях [1] и синтетических клеях [2], как источник газообразования при получении пористых ячеистых бетонов [3], а также для изготовления взрывчатых веществ [4], твердого ракетного топлива и теплоаккумулирующих материалов [5, 6].

Известно ее применение в технологии порошковых композиционных материалов. Например, гидротермальным синтезом могут быть получены металлооксидные и оксидные пористые изделия [6, 7], путем механической обработки порошковых смесей в планетарной мельнице достигается образование соединений в системах Fe—Al, Ti—Al, Ti—Al—Si [8, 9].

Ранее нами показана возможность изготовления кермета состава $Al—Al_2O_3$ со слоистой структурой путем реакционного спекания (РС) в режиме фильтрационного горения (ФГ) порошковых заготовок, состоящих из плоских частиц ПАП-2 (патенты РФ 2226516, 2266270, 2319678, 2398037, 2461530). Механизм РС в режиме ФГ подробно описан в работе [10].

Следует отметить, что разработка композиционного материала $Al—Al_2O_3$ является весьма актуальной в связи со значительной перспективой его применения в различных областях техники [11].

В настоящей статье обсуждаются технологические подходы для создания новых композитов с использованием РС в режиме ФГ порошковых заготовок, полученных прессованием шихты на основе ПАП-2, включающей различные типы наполнителя (дискретные металлические волокна, дюралевая стружка, мелкодисперсный графит, электрокорунд фракции 0,08—0,1 мм, каолиновые волокна, сферолиты технического глинозема). Кроме того, рассматриваются особенности структуры и физико-механические свойства получаемых материалов.

Методика эксперимента и исследования

Для изготовления композиционных материалов промышленно производимую пудру ПАП-2 подвергали термообработке на воздухе при температуре $t = 350$ °C в течение времени, необходимого для выжига стеаринового покрытия с поверхности ее частиц и его замены пассивирующей алюмооксидной пленкой (3—5 ч для засыпки пудры массой 300—500 г).

Вид частиц отожженной на воздухе пудры ПАП-2 показан на рис. 1. Это так называемые чешуйчатые частицы *1*, толщина которых составляет менее 1 мкм, а длина и ширина колеблются в пределах 5—50 мкм. Кроме того, фиксируется присутствие частиц *2* микро- и субмикрометровой пылевидной фракции.

Непрямолинейная изломанная кромка *3* является следствием отрыва по межзеренным границам соседних плоских зерен в измельчаемых в шаровой мельнице частицах под действием возникающих сдвиговых напряжений при удар-

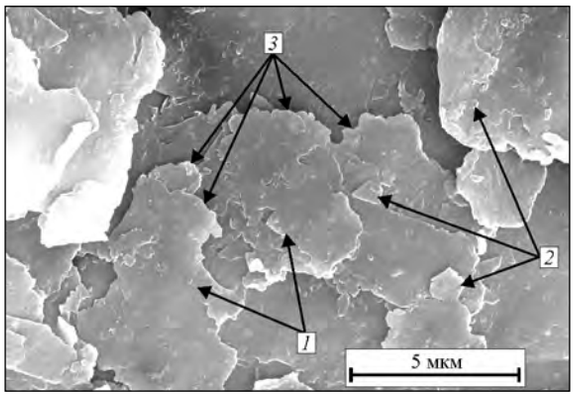


Рис. 1. Вид частиц алюминиевой пудры ПАП-2
1, ***2*** – чешуйчатые частицы; ***3*** – кромка частиц

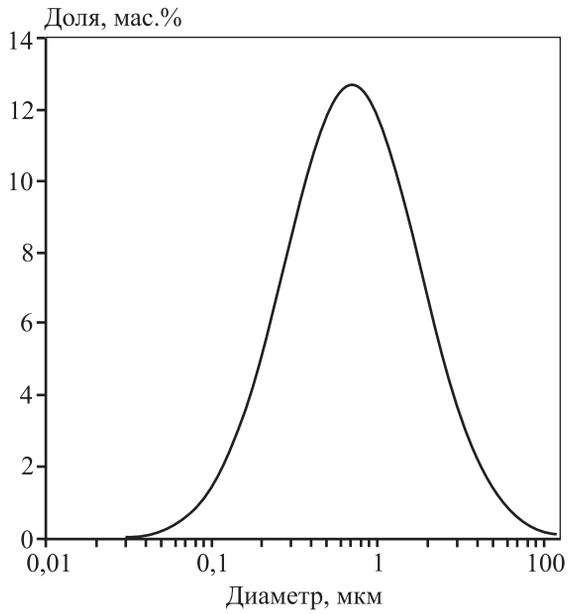


Рис. 2. Распределение по размерам частиц алюминиевой пудры ПАП-2, полученное методом акустической спектроскопии

но-истирающем воздействии мелющих тел. Распределение частиц ПАП-2 по размерам (рис. 2), полученное методом акустической спектроскопии на приборе «Spectrometer DT 1200» (США), характеризуется их варьированием в пределах 0,03—10 мкм с максимальной массовой долей, соответствующей 0,6 мкм.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) ПАП-2, установленная по методике низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе «Micromeritics Tristar 3000» (США), составляет 4,1322 м^2/г. Расчет среднего эквивалентного диаметра частиц ($d_{ср}$), в соответствии с формулой [12] $d_{ср} = 6/(\gamma_и S_{уд})$ (где $\gamma_и$ — истинная плотность материала, принятая равной 2,7 г/см^3), дает значение $d_{ср} = 0{,}54$ мкм, что хорошо согласуется с данными акустического метода.

При прессовании шихты, включающей ПАП-2, происходит укладка чешуйчатых частиц в прессовках по контактирующим сопрягаемым плоскостям, что обеспечивает формирование слоистой структуры матрицы получаемых композитов. С учетом того, что поверхность чешуйчатых частиц пассивирована алюмооксидными пленками, образующуюся слоистую матрицу можно считать керметной состава Al/Al_2O_3.

В качестве наполнителя в слоистую керметную матрицу вводили дискретные металлические волокна, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР-волокна) [13], выбранные из ряда: алюминий (В95), титан (ВТ1-0), нержавеющая сталь (12Х18Н9), а также дискретную дюралевую (Д16) стружку — отход металлообработки (количество армирующих элементов в объеме смеси составляло 10—20 %). Кроме того, наполнителями служили мелкодисперсный порошок графита марки ГК-1 (ГОСТ 4404-78), зернистый порошок электрокорунда фракции 0,08—0,1 мм (электрокорунд № 8, ГОСТ 3647-80), каолиновые волокна (ГОСТ 23619-79) и технический глинозем марки Г-00 (ГОСТ 30558-98) (содержание конкретного наполнителя в объеме смеси — 5, 10, 10—30 и 30—70 % соответственно).

Используемые ВЗР-волокна имели длину l = = 10÷15 мм, а характерный линейный размер их сечения составлял d = 0,05÷0,1 мм (l/d = 150÷200). У фрагментов дискретной дюралевой стружки длина и ширина колебались от 0,5 до 2,5 мм, а их толщина находилась в пределах 0,03—0,05 мм.

Частицы применяемого технического глинозема имели сферолитное строение (это пористые частицы шарообразной формы с преобладающими размерами 55—70 мкм, состоящие из субмикрометровых кристаллов, представленных γ-модификацией Al_2O_3). С целью обеспечения модификационного перехода $\gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$, сопровождающегося уменьшением объема на 14,3 %, исходный порошок глинозема Г-00 предварительно нагревали на воздухе до температуры 1350 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

Для изготовления указанных композитов (керметная матрица Al/Al_2O_3 — наполнитель) использовали следующую последовательность техноло-

гических операций: смешивание отожженной на воздухе алюминиевой пудры ПАП-2 с наполнителем, прессование смеси и реакционное спекание в режиме ФГ на воздухе полученных заготовок. Для смеси, содержащей ВЗР-волокна и дюралевую стружку, давление прессования составляло $P = 700$ МПа; для смеси, включающей графит, $P = 100 \div 500$ МПа; в случае применения зерен электрокорунда $P = 500$ МПа; с каолиновыми волокнами $P = 0{,}25$ МПа; для смеси с техническим глиноземом $P = 200$ МПа.

Образцы, содержащие в качестве наполнителя каолиновые волокна и технический глинозем, после завершения ФГ подвергали термообработке на воздухе при $t = 1500$ °С в течение 1 ч, обеспечивая полное окисление алюминия.

Следует отметить, что графитсодержащий композит предполагали использовать как антифрикционный материал. Его изготовление имеет свою специфику. Она связана с тем, что минимальное количество порошка графита, которое представлялось возможным равномерно распределить в смеси с пудрой ПАП-2, составляло 5 %. Превышение этого содержания приводило к образованию расслойных трещин в прессовке вследствие значительного проявления эффекта упругого последействия.

Нами установлено, что перспектива снижения количества углеродного компонента, при условии его равномерного распределения в объеме композита, может быть связана с применением нового технологического подхода. Он заключался в том, что исходную пудру ПАП-2, частицы которой содержат стеариновое покрытие, смешивали с разбавленным водой жидким стеклом (в количестве 3 мас.% на сухой остаток вещества). Смешивание проводили с использованием высокоскоростного пропеллерного смесителя в течение 1—2 мин.

При этом происходит гидролиз жидкого стекла с образованием едкого натра, который взаимодействует со стеарином с получением стеарата натрия и глицерина на поверхности частиц ПАП-2:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3NaOH = \\ = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3. \quad (1)$$

В результате реакции (1), называемой реакцией омыления стеарина, формируется вязкая глиноподобная масса, которую протирали через сито с размером ячейки 1,5 мм. Полученную совокупность гранул (рис. 3), представляющую собой влажную шихту, высушивали при комнатной температуре до полного испарения влаги.

Затем сухую гранулированную шихту термообрабатывали на воздухе (150—350 °С, 1 ч) для разложения органических компонентов, входящих в ее состав, в соответствии с химическими реакциями

$$2C_{17}H_{35}COONa + 51O_2 = \\ = Na_2O\uparrow + 35CO_2\uparrow + 35H_2O\uparrow + C, \quad (2)$$

$$2C_3H_5(OH)_3 + 6O_2 = 5CO_2\uparrow + 8H_2O\uparrow + C. \quad (3)$$

Выбранный режим термообработки позволял сохранить равномерно распределенный коксовый остаток на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих гранулы.

После завершения реакций (2) и (3) полученную шихту прессовали под давлением 500 МПа для получения порошковых заготовок, которые подвергали РС на воздухе в режиме ФГ. Коксовый остаток сохранялся в объеме спеченного материала.

На установке «TIRATEST-2000» (Германия) оценивали следующие механические характеристики спеченных образцов по общепринятым методикам [14] (скорость деформирования — 1 мм/мин): предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) сосредоточенной нагрузкой призматических образцов с размерами 8×8×50 мм; трещиностойкость (по параметру K_{1c}) надрезанных на половину вы-

Рис. 3. Вид гранулированной шихты, полученной из пудры ПАП-2

соты призматических образцов тех же размеров и при той же схеме нагружения, что и в случае определения $\sigma_{изг}$ (радиус кривизны вершины надреза — 50 мкм).

Ударную вязкость (KCU) измеряли с использованием маятникового копра на надрезанных призматических образцах в соответствии с ГОСТ 9454-78.

Открытую пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания, а плотность и общую пористость — расчетным методом [12].

Кривые смятия волокнистой теплоизоляции, полученной из каолиновых волокон, регистрировали при сжатии цилиндрических образцов диаметром 20 мм и высотой 50 мм (скорость деформирования — 0,1 мм/мин).

Показатель эффективной теплопроводности этого материала устанавливали с помощью методики «горячей проволоки» в условиях стационарного теплового потока с применением измерительного креста (ISO 8894-1).

Термостойкость высокопористой алюмооксидной керамики, полученной из сферолитов глинозема, оценивали путем построения и анализа диаграммы сопротивляемости материала термическим повреждениям (СТП-диаграммы) [15] в координатах $\sigma^{т}_{изг}$—Δt (здесь $\sigma^{т}_{изг}$ — предел прочности при изгибе призматического образца с размерами 8×8×50 мм после термоциклирования; $\Delta t = t - t_{ос}$, где t — температура нагрева образца на воздухе, $t_{ос}$ — температура охлаждающей среды). В качестве охлаждающей среды использовали сжатый атмосферный воздух (20 °С), подаваемый в виде струи через щелевидную насадку на поверхность испытуемого образца.

Кроме того, рассчитывали относительную потерю прочности:

$$X = (1 - \sigma^{т}_{изг}/\sigma^{ср}_{изг}) \cdot 100\ \%$$

указанных образцов после однократного термоцикла и 10 термоциклов в режиме 1200÷20 °С (воздушная среда). Здесь $\sigma^{ср}_{изг}$ — среднее арифметическое значение предела прочности при изгибе, рассчитанное после испытания серии из 10 образцов, не повергавшихся термоциклированию.

Трибологические свойства антифрикционного композита — износостойкость и коэффициент трения скольжения — изучали по схеме «стержень—диск» (испытуемые образцы имели диаметр 20 мм и высоту 8 мм) на приборе «Tribometer» (CSM Instr., Швейцария). Контртело — шарик из стали ШХ-15 диаметром 3 мм, его линейная скорость составляла 10 см/с. Нормальная нагрузка прижима контртела к поверхности образца — 1 Н. Площадь сечения и глубину бороздки износа измеряли с помощью оптического профилометра WYKO NT 1100 («Veeco», США).

Фазовый состав антифрикционного композита исследовали методом РФА на установке ДРОН-3 (излучение CuK_{α}) по стандартной методике.

Микротвердость материала определяли путем вдавливания в поверхность образца алмазной пирамидки с углом при вершине 136° под нагрузкой 1 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Масловпитываемость оценивали по величине относительного приращения массы образцов (%) после их пропитки маслом в условиях разрежения.

Методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе «Hitachi-F405A» (Япония) изучали структуру частиц пудры ПАП-2 с поверхности ее свободной засыпки, а структуру спеченных композиционных материалов — с поверхности излома образцов после механических испытаний.

Заключение

Рассмотрены технологические подходы, применяемые для создания композиционных материалов, состоящих из слоистой керметной матрицы Al/Al_2O_3 и входящих в нее различных типов наполнителей: дискретные металлические ВЗР-волокна (алюминиевые, титановые, стальные), дюралевая стружка, мелкодисперсные частицы графита, электрокорунд фракции 0,08—0,1 мм, каолиновые волокна и сферолиты технического глинозема.

Формирование структуры композитов достигается при прессовании шихты, включающей смесь алюминиевой пудры ПАП-2 с наполнителем (ПАП-2 предварительно термообрабатывали на воздухе для выжига стеарина с поверхности ее чешуйчатых частиц и замены стеарина на пассивирующую алюмооксидную пленку, удельная поверхность такой пудры по методу БЭТ составляла 4,1322 м^2/г). Вследствие приложения давления

прессования происходит укладка чешуйчатых частиц в прессовках по контактирующим сопрягаемым плоскостям, в результате чего формируется слоистая структура матрицы, в объеме которой равномерно распределены частицы наполнителя. Полученные прессованием сырые заготовки подвергали РС на воздухе в режиме ФГ.

Для изготовления композита Al/Al_2O_3—С использовали новый технологический подход, основанный на гранулировании пудры ПАП-2 и исключающий предварительный выжиг стеарина с поверхности ее частиц. Такое гранулирование обеспечивалось благодаря взаимодействию стеарина с едким натром — продуктом гидролиза разбавленного водой жидкого стекла, вводимого в пудру ПАП-2 $[C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3]$. Для образования гранул полученную вязкую массу протирали через сито. Совокупность гранул, представляющую шихту, высушивали и термообрабатывали на воздухе, в результате чего происходило разложение органических компонентов (стеарата натрия и глицерина), входящих в ее состав:

$$2C_{17}H_{35}COONa + 51O_2 = Na_2O\uparrow + 35CO_2\uparrow + 35H_2O\uparrow + C,$$

$$2C_3H_5(OH)_3 + 6O_2 = 5CO_2\uparrow + 8H_2O\uparrow + C.$$

Экспериментально установленный режим термообработки шихты обеспечивал сохранение равномерно распределенного коксового остатка на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц, составляющих гранулы.

Физико-механические свойства полученных композитов (плотность, пористость, масловпитываемость, прочность, трещиностойкость, ударную вязкость, микротвердость, трибологические характеристики, термостойкость и теплопроводность) определяли по стандартным и общепринятым методикам.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра «РГТУ—МАТИ» им. К.Э. Циолковского.

Литература

1. *Молотова В.А.* Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978.
2. *Кардашов Д.А.* Синтетические клеи. М.: Химия, 1976.
3. *Осокин А.С.* Основы общей химической технологии: Учеб. пос. для вузов. М.: Высш. школа, 1963.
4. *Литовка О.Б.* Исследования физико-химических и взрывчатых свойств аммиачной селитры и смесей на ее основе: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.
5. *Александров В.А., Владимиров В.В., Дмитриев Р.Д., Осипов С.О.* Ракеты-носители. М.: Воениздат, 1981.
6. *Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И.* Пористые композиты на основе оксидалюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», 2004.
7. *Афанасьева Н.А., Романенков В.Е.* Низкотемпературная пористая керамика на основе оксида алюминия // 8-я Междунар. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, 27—28 мая 2008 г.). Минск: Ин-т порошковой металлургии НАН Беларуси, Изд. дом «Белорусская наука», 2008. С. 131—132.
8. *Петюшик Е.Е., Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Евтухова Т.Е., Пинчук Т.И.* Композиционный пористый материал для каталитических мембранных реакторов // Порошковая металлургия: Респ. межвед. сб. науч. тр. Вып. 36. Минск: Изд. дом «Беларуская навука». 2013. С. 146—153.
9. *Шляпин С.Д., Сенкевич К.С., Князев М.И., Петров Л.М.* Получение порошковых катодов системы Ti—Al для нанесения ионно-вакуумных покрытий // 9-я Междунар. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, 29—30 сент. 2010 г.). Минск: Ин-т порошковой металлургии НАН Беларуси, Изд-во «Диатех», 2010. С. 123—124.
10. *Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д.* Особенности технологии и физико-механические свойства кермета Al_2O_3—Al со слоистой структурой // Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. No. 3. С. 23—29.
11. *Dinesh K., Geeta A., Rajesh P.* Properties and characterization of Al—Al_2O_3 composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) // Int. J. Latest Trends Eng. Technol. 2013. Vol. 2. No. 4. P. 486—496.
12. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. М.: Стройиздат, 1972.
13. *Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н., Серов М.М., Скуридин А.А., Лукин А.А., Яковлев В.Б.* Высокоскорост-

ное затвердевание расплава. М.: СП Интермет инжиниринг, 1998.
14. *Красулин Ю.Л., Баринов С.М., Иванов В.С.* Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений. М.: Наука, 1985.
15. *Ситников А.И.* Получение термостойкого кермета Al_2O_3—Al реакционным спеканием: Дис. ... канд. техн. наук. М.: РГТУ—МАТИ им. К.Э. Циолковского, 2005.

References

1. *Molotova V.A.* Promyshlennoe primenenie kremniiorganicheskikh lakokrasochnykh pokrytii [Industrial application of organic-silicone varnish-and-paint coatings]. Moscow: Khimiya, 1978.
2. *Kardashov D.A.* Sinteticheskie klei [Synthetic glues]. Moscow: Khimiya, 1976.
3. *Osokin A.S.* Osnovy obshchei khimicheskoi tekhnologii [Fundamentals of general chemical technology]: Ucheb. pos. dlya vuzov. Moscow: Vysshaya shkola, 1963.
4. *Litovka O.B.* Issledovaniya fiziko-khimicheskikh i vzryvchatykh svoistv ammiachnoi selitry i smesei na eye osnove [Study of physico-chemical and explosive properties of ammonium nitrate and their mixtures]: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2010.
5. *Aleksandrov V.A., Vladimirov V.V., Dmitriev R.D., Osipov S.O.* Rakety-nositeli [Carrier-Rockets]. Moscow: Voenizdat, 1981.
6. *Tikhov S.F., Romanenkov V.E., Sadykov V.A., Parmon V.N., Rat'ko A.I.* Poristye kompozity na osnove oksid-alyuminievykh kermetov (sintez i svoistva) [Porous composites based on oxide-aluminum cermets (synthesis and properties)]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, filial «GEO», 2004.
7. *Afanas'eva N.A., Romanenkov V.E.* Nizkotemperaturnaya poristaya keramika na osnove oksida alyuminiya [Low-temperature porous ceramics based on aluminum oxide]. In: *8 Mezhdun. nauchno-tekhn. konf. «Novye materialy i tekhnologii: Poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka»*. Minsk: GNU Institut poroshkovoi metallurgii NAN Belarusi, izdatel'skii dom «Belorusskaya nauka», 2008. P. 131—132.
8. *Petyushik E.E., Tikhov S.F., Romanenkov V.E., Evtukhova T.E., Pinchuk T.I.* Kompozitsionnyi poristyi material dlya kataliticheskikh membrannykh reaktorov [Composite porous material for catalytic membrane reactors]. In: *Poroshkovaya metallurgiya*: Respubl. mezhved. sbornik nauchnykh trudov. No. 36. Minsk: Izdatel'skii dom «Belaruskaya navuka», 2013. P. 146—153.
9. *Shlyapin S.D., Senkevich K.S., Knyazev M.I., Petrov L.M.* Poluchenie poroshkovykh katodov sistemy Ti—Al dlya naneseniya ionno-vakuumnykh pokrytii [Preparation of powder Ti—Al cathodes for of ion-vacuum coatings]. In: *9 Mezhdunar. nauchno-tekhn. konf. «Novye materialy i tekhnologii: Poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka»*. Minsk: Institut poroshkovoi metallurgii NAN Belarusi, izd-vo «Diatekh», 2010. P. 123—124.
10. *Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Shlyapin S.D.* Osobennosti tekhnologii i fiziko-mekhanicheskie svoistva kermeta Al—Al_2O_3 so sloistoi strukturoi [Technological features and physico-mechanical properties of Al—Al_2O_3 cermet with a lamelled structure]. In: *Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2008. No. 3. P. 23—29.
11. *Dinesh K., Geeta A., Rajesh P.* Properties and characterization of Al—Al_2O_3 composites processed by casting and powder metallurgy routes (review). *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.* 2013. Vol. 2. No. 4. P. 486—496.
12. Praktikum po tekhnologii keramiki i ogneuporov [Workshop on the technology of ceramics and refractories]. Eds D.N. Poluboyarinov, R.Ya. Popil'skii. Moscow: Stroiizdat, 1972.
13. *Vasil'ev V.A., Mitin B.S., Pashkov I.N., Serov M.M., Skuridin A.A., Lukin A.A., Yakovlev V.B.* Vysokoskorostnoe zatverdevanie rasplava [High-speed solidification of melt]. Moscow: SP Intermet Inzhiniring, 1998.
14. *Krasulin Yu.L., Barinov S.M., Ivanov V.S.* Struktura i razrushenie materialov iz poroshkov tugoplavkikh soedinenii [Structure and fracture of materials from powders of refractory compounds]. Moscow: Nauka, 1985.
15. *Sitnikov A.I.* Poluchenie termostoikogo kermeta Al_2O_3—Al reaktsionnym spekaniem [Obtaining heat-resistant Al_2O_3—Al cermet by reaction sintering]: Dissertation of PhD. Moscow: RGTU— MATI im. K.E. Tsiolkovskogo, 2005.

УДК 621.762
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-28-33

Получение и свойства композиционных материалов из смеси механически легированных гранул и медного порошка

© 2015 г. **В.А. Довыденков, А.В. Довыденкова, М.В. Ярмолык**

Поволжский государственный технический университет (ПГТУ), г. Йошкар-Ола

ООО «Наномет», г. Йошкар-Ола

ЗАО «Завод металлокерамических материалов «Метма», г. Йошкар-Ола

Статья поступила в редакцию 02.04.15 г., доработана 29.04.15 г., подписана в печать 04.05.15 г.

Из порошков меди, ее оксида, алюминия и графита методом механического легирования в аттриторе в воздушной среде изготовлены гранулы размером 45–315 мкм. Их структура представляет собой медную основу с размером зерен 150–300 нм, по границам которых расположены включения фазы γ-Al_2O_3 размерами 30–60 нм и небольшие количества промежуточной фазы Cu–Al_2O_3 и углерода. Микротвердость гранул находится в пределах 1500–2100 МПа. Путем двукратного прессования–спекания смеси медного порошка и механолегированных гранул получены образцы композиционных материалов с содержанием гранул 30, 50 и 70 мас.%. Исследовались их механические свойства, электропроводность и структура в зависимости от температуры спекания и количества гранул. При различных содержаниях гранул свойства материалов, спеченных при 900 °С, изменяются в следующих пределах: электропроводность – 55÷70 % от электропроводности меди марки М1, твердость – 60÷93 HB, предел прочности на растяжение – 150÷230 МПа. При этом прочность и твердость при увеличении массовой доли гранул возрастают, а электропроводность – снижается. Структура материала, содержащего 30 % гранул, представляет собой медную матрицу с включениями на основе гранул, микротвердость которых составляет 1150–1700 МПа. В образцах, в составе которых присутствует 70 мас.% гранул, образуется каркас, заполненный медной фазой. Твердость материала с массовой долей гранул 50 % после нагрева в течение 120 мин при t = 900 °С уменьшается менее чем на 15 %.

Ключевые слова: механическое легирование, гранулы, медный порошок, композиционный материал, электропроводность.

Довыденков В.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и машиностроения ПГТУ (424000, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3), директор ООО «Наномет» (424008, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Панфилова, 41). Тел.: (8362) 41-42-99. E-mail: ya.dovydenkov@yandex.ru.

Довыденкова А.В. – канд. техн. наук, ген. директор ЗАО «Завод металлокерамических материалов «Метма» (424007, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, Россия, ул. Крылова, 53а). Тел.: (8362) 49-55-50. E-mail: pm@metma12.ru.

Ярмолык М.В. – аспирант кафедры материаловедения и машиностроения ПГТУ, инженер-технолог ЗАО «Метма». Тел.: (8362) 49-55-49. E-mail: milayr@mail.ru.

Для цитирования: *Довыденков В.А., Довыденкова А.В., Ярмолык М.В.* Получение и свойства композиционных материалов из смеси механически легированных гранул и медного порошка // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-28-33.

Dovydenkov V.A., Dovydenkova A.V., Yarmolyk M.V.

Fabrication and properties of composite materials from the mixture of mechanically alloyed granules and copper powder

Granules 45–315 μm in size are fabricated from powers of copper, its oxide, as well as aluminum and graphite by mechanical alloying in the attritor in air medium. Their structure represents a copper base with the grain size of 150–300 nm bordered by inclusions of the γ-Al_2O_3 phase 30–60 nm in size and small amounts of the Cu–Al_2O_3 phase and carbon are arranged. Microhardness of granules is in limits of 1500–2100 MPa. The samples of composite materials with the content of granules of 30, 50, and 70 wt.% are prepared by double compaction–sintering of a mixture of copper powder and mechanically alloyed granules. Their mechanical properties, electrical conductivity, and structure are investigated depending on the sintering temperature and amount of granules. Depending on the content of granules, properties of materials sintered at 900 °C, vary in the following limits: electrical conductivity is 55–70 % of electrical conductivity of copper of brand M1, hardness 60–93 HB, and tensile yield strength is 150–230 MPa. The strength and hardness increase with an increase in the weight fraction of granules, while electrical conductivity decreases. The structure of the material containing 30 % granules represents a copper matrix with granule-based inclusions, microhardness of which is 1150–1700 MPa. A skeleton filled with a copper phase is formed in the samples containing 70 % granules. Hardness of the material with a weight fraction of granules of 50 % decreases less than by 15 % after annealing at 900 °C for 120 min.

Keywords: mechanical alloying, granules, copper powder, composite material, electrical conductivity.

Dovydenkov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of material science and machine building, Volga State University of Technology (424000, Rep. Mari El, Yoshkar-Ola, Lenin sq., 3), director of LLC Nanomet (424008, Rep. Mari El, Yoshkar-Ola, Panfilov str., 41). E-mail: ya.dovydenkov@yandex.ru.

Dovydenkova A.V. – Cand. Sci. (Tech.), general director of CJSC Metma (424007, Rep. Mari El, Yoshkar-Ola, Krylov str., 53-a) E-mail: pm@metma12.ru.

Yarmolyk M.V. – postgraduate student, Department of material science and machine building, Volga State University of Technology, production engineer, CJSC Metma. E-mail: milayr@mail.ru.

Citation: *Dovydenkov V.A., Dovydenkova A.V., Yarmolyk M.V.* Poluchenie i svoistva kompozitsionnykh materialov iz smesi mekhanicheski legirovannykh granul i mednogo poroshka. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2015. No. 4. P. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-28-33.

Введение

Создание новых контактных материалов на основе меди с высокой электропроводностью и одновременно повышенной жаропрочностью до сих пор остается актуальной задачей [1—6]. Известно, что увеличение дисперсности структуры чистой меди эту проблему не решает. Так, нанокристаллическая медь способна к рекристаллизации уже при комнатной температуре [7]. В работах [2—6] показано, что данная задача может быть решена путем создания в меди субмикрокристаллической структуры, границы зерен в которой закреплены наноразмерными кластерами оксидов, карбидов, нитридов или углерода. Такие материалы могут иметь температуру рекристаллизации более $0{,}8t_{пл}$ и отличаются высокой структурной и термомеханической стабильностью [8—12].

Метод механического легирования (МЛ) широко применяется для получения термически стабильных материалов с наноразмерной структурой и представляет собой высокоэнергетический процесс многократно повторяющегося цикла агломерации—разрушения частиц металлического порошка. При этом под воздействием механической энергии помольных тел происходят значительное уменьшение размера зерен, формирование новых поверхностей, накопление дислокаций и других дефектов, ускорение твердофазных химических реакций с образованием наноразмерных твердых растворов и аморфных фаз.

Дополнительный высокотемпературный отжиг, осуществляемый с целью дегазации и окончательного прохождения твердофазных реакций, способствует формированию необходимой структуры. Например, обработка в окислительной атмосфере механически легированного сплава меди с алюминием приводит к внутреннему окислению последнего и обеспечивает высокие электрические и механические свойства материала в целом [6, 11—13]. Дисперсно-упрочненный сплав меди, полученный МЛ смеси медного порошка с алюминием, углеродом и оксидом меди с последующим высокотемпературным отжигом, во время которого происходят захват алюминием атомов кислорода и восстановление оксида меди, эффективно применяется для изготовления электрических контактов, сварочных наконечников, износостойких деталей машин [8].

Данные материалы имеют субмикрокристаллическую структуру с нанодисперсными включениями, обеспечивающую совокупность полезных свойств, таких как высокая электропроводность, низкая адгезионная способность, повышенные твердость, прочность, жаропрочность (температура рекристаллизации 870 °С) и износостойкость в условиях скользящего электрического контакта, позволяющих эффективно работать в условиях повышенных температур, больших токовых и механических нагрузок [14—16].

Однако при всех достоинствах существуют по крайней мере три основных недостатка процесса механического легирования — высокая стоимость конечного изделия, сложность при формовании и загрязненность продуктами реакции и веществами помольных тел [17]. Высокая стоимость обусловлена, в том числе, большими энерго- и трудозатратами при компактировании, заключающемся в высокотемпературной обработке давлением, а также значительным количеством отходов при изготовлении конечных изделий механообработкой. Все это сдерживает широкое применение материалов данного класса в промышленности.

Новые возможности возникают при использовании механолегированных гранул как элемента композиции в комплексе с медным порошком. Воздействие высоких температур в процессе спекания, безусловно, приводит к структурным изменениям в гранулах, поэтому в ходе исследования особое внимание оказано влиянию температуры спекания на структуру и свойства гранул в составе композиции.

Цель настоящей работы — изучение свойств композиционных материалов, полученных из смесей механолегированных гранул и медного порошка, в зависимости от температуры спекания и рецептуры.

Методика проведения эксперимента

Гранулы механолегированной меди получены путем обработки в аттриторе порошков меди, алюминия, графита и оксида меди в течение 60 мин при удельной энергии 2,5 кВт/кг. По окончании основного времени МЛ в аттритор вводился медный порошок марки ПМВД-1 и проводилась

дополнительная обработка смеси в течение 15 мин. Химико-термический отжиг гранул осуществлялся при температуре 870 °С. Состав загружаемых в аттритор компонентов приведен ниже, мас.%:

Алюминий ПП-1 0,5
Графит ГК-3 0,5
Оксид меди (ЧДА) 2,7
Медь ПМВД-1 6
Медь ПМС-1.....ост.

Сухим смешиванием гранул с медным порошком марки ПМС-1 и стеаратом цинка (0,5 мас.%) получены смеси с количеством гранул 30, 50 и 70 мас.%. Из каждого состава изготавливались бруски размером 10×10×55 мм по следующей схеме:

1) прессование при давлении $P = 600$ МПа;
2) спекание в среде эндогаза в течение 1,5 ч при $t = 900$ °С. Образцы, содержащие 50 мас.% гранул, спекались при $t = 800$, 850, 900, 950 и 1000 °С;
3) второе прессование при $P = 700$ МПа;
4) второе спекание в среде эндогаза при $t = 870$ °С.

На полученных образцах определялись электропроводность 4-зондовым методом, твердость методом Бринелля и микротвердость на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 10 г. Микроструктура исследовалась на оптическом микроскопе «Polivar-Met» с возможностью вывода изображения на цифровой фотоаппарат, а также методом зондовой микроскопии поверхности шлифа с помощью оборудования «Нано Лаборатория Интегра Прима». Для оценки временного сопротивления разрыву ($\sigma_в$) из брусков методом механической обработки изготавливались образцы с рабочей длиной 25 мм и диаметром 5 мм. Температура рекристаллизации определялась как температура, при которой происходит падение твердости на 15 % после отжига образцов в течение 2 ч. Размер гранул оценивали с применением ситового анализа.

Рис. 1. Гранулы после механического легирования (×2)

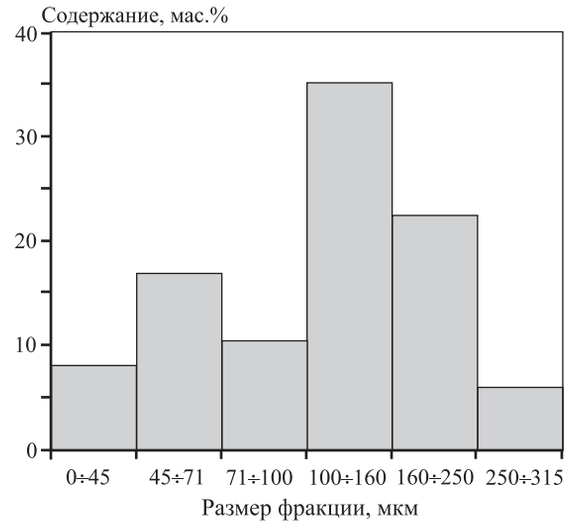


Рис. 2. Диаграмма гранулометрического состава механолегированных гранул

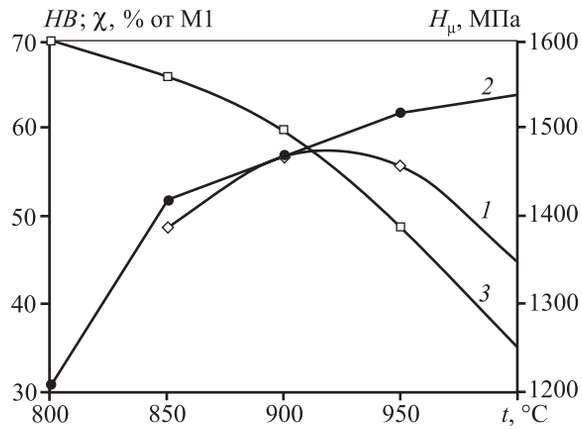


Рис. 3. График зависимости твердости (***1***), электропроводности (***2***) относительно электропроводности меди М1 и микротвердости (***3***) образцов, содержащих 50 мас.% гранул, от температуры спекания

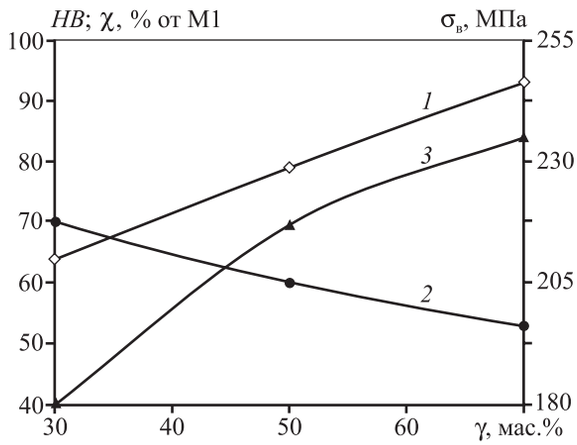


Рис. 4. Твердость (***1***), электропроводность (***2***) относительно электропроводности меди М1 и прочность (***3***) композиционного материала в зависимости от содержания гранул в его составе

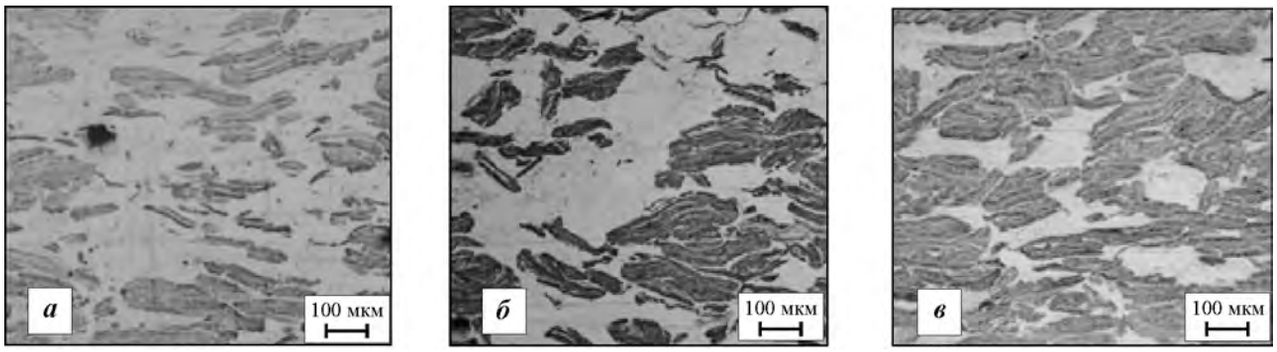


Рис. 5. Микроструктура композиционных материалов с разным содержанием гранул
а – 30 мас.%, ***б*** – 50, ***в*** – 70

Результаты и их обсуждение

Гранулы механолегированной меди (рис. 1) имеют чешуйчатую форму, их размер находится в интервале 45—315 мкм при среднем значении 119 мкм (рис. 2), а микротвердость составляет 1500—2100 МПа. Исследования [16], выполненные с применением просвечивающей электронной микроскопии, показали, что структура гранул представляет собой зерна матричного металла размером 150—300 нм, по границам которых расположены включения фазы γ-Al_2O_4 величиной 30—60 нм, а также незначительное количество промежуточной фазы Cu—Al_2O_4. Кроме того, в их составе присутствует около 0,08 мас.% углерода.

Графики зависимостей микро- (H_μ) и макро- (*HB*) твердости, а также относительной электропроводности (χ) от температуры спекания материала с 50 мас.% гранул (рис. 3) показывают наличие критической температуры в районе 900 °С, ниже которой спекание частиц порошковой композиции не происходит. Точка на кривой *HB* при t = 800 °С отсутствует, так как спеченные при этой температуре образцы разрушились при измерении. Микротвердость областей, сформированных на месте первоначальных гранул, на образцах, полученных при t < 900 °С, имеет высокие значения, однако их относительная электропроводность и твердость заметно ниже соответствующих показателей у образцов, спеченных при 900 °С.

При t > 900 °С одновременно с увеличением электропроводности наблюдается снижение общей твердости образцов и микротвердости областей, образовавшихся на месте гранул. Таким образом, в дальнейшем образцы спекались при температуре 900 °С.

Графики зависимостей *HB*, χ и $\sigma_в$ от соотношения меди и гранул в исходном составе (рис. 4) показывают возрастание механических свойств и снижение относительной электропроводности при увеличении массовой доли гранул (γ).

Микроструктура композиционных материалов представляет собой расположенные в медной матрице твердые слоистые нанокристаллические включения, при увеличении содержания которых образуется непрерывный каркас, заполненный медью (рис. 5).

Микротвердость областей, сформированных на месте первоначальных гранул после прохождения образцами всего цикла изготовления, составляет 1150—1700 МПа.

При 2-часовом отжиге таких образцов с 50 мас.% гранул (рис. 6) падение твердости на 15 % происхо-

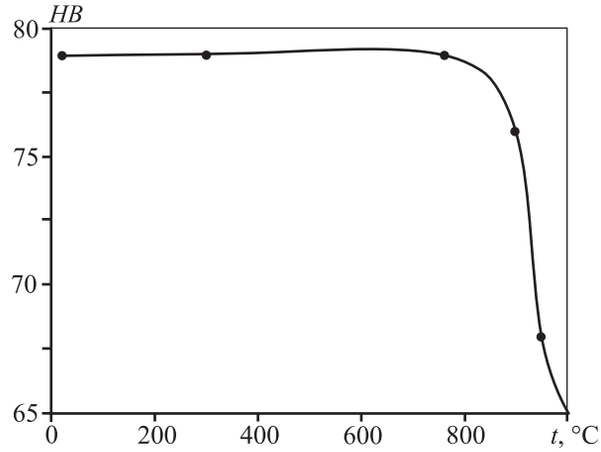


Рис. 6. Изменение твердости при увеличении температуры отжига образцов с 50 мас.% гранул

дит при их нагреве выше 900 °С, что больше температур рекристаллизации горячепрессованных прутков из материалов этого класса.

Заключение

Таким образом, установлена возможность получения композиционных материалов нового класса на основе медного порошка и механолегированных гранул системы Cu—Al—C—O. Определена оптимальная температура их спекания, составляющая 900 °С, ниже которой образцы не спекаются, а выше — происходит рекристаллизация областей, сформированных на месте первоначальных гранул.

Исследования свойств указанных материалов в зависимости от рецептуры показали, что их электропроводность может регулироваться в пределах от 55 до 70 % от электропроводности меди М1, твердость — от 60 до 93 HB, временное сопротивление разрыву — от 150 до 230 МПа. Отличительной характеристикой полученных композитов является высокая температура рекристаллизации, составляющая более 900 °С. По этому параметру они не уступают свойствам горячепрессованных прутков из гранул.

Для изготовления изделий из указанных материалов могут применяться высокопроизводительные процессы смешивания, автоматического прессования и спекания. Это создает предпосылки для дальнейших работ, направленных на практическое применение полученных результатов.

Литература

1. *Ganapathis S., Owen D.M., Chokshi A.H.* The kinetics of grain growth in nanostructured Cu // Scripta Met. Mater. 1991. Vol. 25. No. 18. P. 2699—2704.
2. *Michalski A., Rosiński M., Siemiaszko D., Jaroszewicz J., Kurzydłowski K.J.* Pulse plasma sintering of nano-crystalline Cu powder // Solid State Phenomena. 2006. Vol. 114. P. 239—244.
3. *Michalski A., Jaroszewicz J., Rosiński M., Siemiaszko D., Kurzydłowski K.J.* Nanocrystalline Cu—Al_2O_3 composites sintered by the pulse plasma technique // Solid State Phenomena. 2006. Vol. 114. P. 227—232.
4. *Afshar A., Simchi A.* Abnormal grain growth in alumina dispersion strengthened copper produced by an internal oxidation process // Scripta Mater. 2008. Vol. 58. P. 966—969.
5. *Afshar A., Simchi A.* Flow stress dependence on the grain size in alumina dispersion-strengthened copper with a bimodal grain size distribution // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 518. No. 1. P. 41—46.
6. *Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М.* Механическое легирование / Отв. ред. Е.Г. Поляков. М.: Наука, 2005.
7. *Gertsman V.Y., Birringer R.* On the Room-temperature grain growth in nanocrystalline copper // Scripta Met. Mater. 1994. Vol. 30. No. 5. P. 577—581.
8. *Шалунов Е.П., Довыденков В.А.* Высокоресурсные электроды контактной сварки из медных композиционных материалов с нанодисперсными упрочняющими фазами // Электрические контакты и электроды: Тр. Ин-та проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2004. С. 190—201.
9. *Lovshenko F., Lovshenko G.* Mechanically alloyed heat resistant materials. Theory and manufacturing technology // Mater. 14th Sci. Intern. Conf. CO-MA-TECH. Trnava (Slovak Republic), 2006. P. 778—784.
10. *Fujimaki Hirohoko, Takaai Tetsuya, Kiuchi Mahabu.* Aluminum oxide dispersion strengthened copper by mechanical alloying // Funtai Oyobi Funmatsu Yakin. 1996. Vol. 43. No. 3. P. 377—382.
11. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling. N.Y.: Marcel Dekker, 2004.
12. *Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Хина Б.Б., Ловшенко З.М., Лозиков И.А.* Термодинамическое моделирование гетерогенного взаимодействия при механическом легировании в системах на основе меди // Вестн. Белорус.-Росс. ун-та. 2012. No. 1. С. 23—35.
13. *Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю.* Технологии горячего прессования и деформирования порошковых заготовок // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: История, достижения, перспективы / Под ред. А.Ф. Ильющенко, Е.Е. Петюшик, В.В. Савич. Минск: Изд. центр «Книга», 2010. С. 85.
14. *Dovydenkov V.A., Simonov V.S., Shalunov E.P., Yarmolyk M.V.* Granule formation kinetics in the process of mechanical alloying and their influence upon the properties of materials Cu—Al—O—C and Cu—Ti—C—O // Proc. World Congress PM-2004. Vienna, 2004. Vol. 1. P. 177—180.
15. *Довыденков В.А., Ярмолык М.В.* Гранулирование композиций на основе меди при реакционном размоле в атриторе // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. No. 3. С. 18—22.

16. *Довыденков В.А., Ярмолык М.В., Буев А.Р., Леухин А.В.* Нанокристаллические материалы с термически устойчивой структурой // Изв. вузов. Физ.-мат. науки. Поволжский регион. 2009. No. 2. С. 136—142.
17. *Suryanarayana C.* Recent developments in mechanical alloying // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. No. 18. С. 203—211.

References

1. *Ganapathis S., Owen D.M., Chokshi A.H.* The kinetics of grain growth in nanostructured Cu. *Scripta Met. Mater.* 1991. Vol. 25. No. 18. P. 2699—2704.
2. *Michalski A., Rosiński M., Siemiaszko D., Jaroszewicz J., Kurzydłowski K.J.* Pulse plasma sintering of nano-crystalline Cu powder. *Solid State Phenomena*. 2006. Vol. 114. P. 239—244.
3. *Michalski A., Jaroszewicz J., Rosiński M., Siemiaszko D., Kurzydłowski K.J.* Nanocrystalline Cu—Al_2O_3 composites sintered by the pulse plasma technique. *Solid State Phenomena*. 2006. Vol. 114. P. 227—232.
4. *Afshar A., Simchi A.* Abnormal grain growth in alumina dispersion strengthened copper produced by an internal oxidation process. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. P. 966—969.
5. *Afshar A., Simchi A.* Flow stress dependence on the grain size in alumina dispersion-strengthened copper with a bimodal grain size distribution. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 518. No. 1. P. 41—46.
6. *Kuz'mich Yu.V., Kolesnikova I.G., Serba V.I., Freidin B.M.* Mekhanicheskoe legirovanie [Mechanical alloying]. Ed. Ye.G. Polyakov. Moscow: Nauka, 2005.
7. *Gertsman V.Y., Birringer R.* On the Room-temperature grain growth in nanocrystalline copper. *Scripta Met. Mater.* 1994. Vol. 30. No. 5. P. 577—581.
8. *Shalunov Ye.P., Dovydenkov V.A.* Vysokoresursnyye elektody kontaknoy svarki iz mednykh kompozitsionnykh materialov s nanodispersnymi uprochnyayushchimi fazami. In: *Elektricheskie kontakty i elektrody*: Tr. Instituta problem materialovedeniya NAN Ukrainy [High yield electrode of contact welding of copper composites with nano-dispersion reinforcing phases. In: *Electrical contacts and electrodes*]. Kiev, 2004. P. 190—201.
9. *Lovshenko F., Lovshenko G.* Mechanically alloyed heat resistant materials. Theory and manufacturing technology: *Mater. 14th Sci. Intern. Conf. CO-MA-TECH*. Trnava (Slovak Republic). 2006. P. 778—784.
10. *Fujimaki Hirohoko, Takaai Tetsuya, Kiuchi Mahabu.* Aluminum oxide dispersion strengthened copper by mechanical alloying. *Funtai Oyobi Funmatsu Yakin*. 1996. Vol. 43. No. 3. P. 377—382.
11. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling. New York: Marcel Dekker, 2004.
12. *Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Khina B.B., Lovshenko Z.M., Lozikov I.A.* Termodinamicheskoye modelirovaniye geterogennogo vzaimodeystviya pri mechanicheskom legirovanii v sistemakh na osnove medi [Thermodynamic simulation of heterogeneous interaction on the process of mechanical alloying of the systems based on copper]. *Vestnik Belorussko-Rosiiskogo Univesiteta*. 2012. No. 1. С. 23—35.
13. *Dorofeev Yu.G., Dorofeev V.Yu.* Tekhnologii goryachego pressovaniya i deformirovaniya poroshkovykh zagotovok In: *50 let poroshkovoy metallurgii Belarusi: Istoriya, dostizheniya, perspektivy* [Technology of hot pressing and deformation powder blanks. In: *50 years of powder metallurgy of Belarus: history, achievements and prospects*]. Eds. A.F. Ilyushchenko, Ye.Ye. Petyushik, V.V. Savich. Minsk: Izdatelskiy tsentr «Kniga», 2010. P. 85.
14. *Dovydenkov V.A., Simonov V.S., Shalunov E.P., Yarmolyk M.V.* Granule formation kinetics in the process of mechanical alloying and their influence upon the properties of materials Cu—Al—O—C and Cu—Ti—C—O. In: *Proc. World Congress PM-2004*. Vienna, 2004. Vol. 1. P. 177—180.
15. *Dovydenkov V.A., Yarmolyk M.V.* Granulirovaniye kompozitsiy na osnove medi pri reaktsionnom razmole v attritore [Granulating compositions based on copper under reaction grinding in an attritor]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgya i funkts. pokrytiya*. 2009. No. 3. P. 18—22.
16. *Dovydenkov V.A., Yarmolyk M.V., Buev A.R., Leukhin A.V.* Nanokristallicheskie materialy s termicheski ustoychivoy structuroy [Nano-crystalline materials with thermally stable structure]. *Izv. vuzov. Fiz.-mat. nauki. Povolzhskiy region*. 2009. No. 2. P. 136—142.
17. *Suryanarayana C.* Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. No. 18. P. 203—211.

УДК 661.66 : 616.477
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39

Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы

© 2015 г. **В.А. Горина, Е.Г. Чеблакова**

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.02.15 г., доработана 29.04.15 г., подписана в печать 20.05.15 г.

Методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 проведены исследования удельной поверхности и пористой структуры углеродных волокон на основе вискозы производства Красноярского завода химических волокон. Показана зависимость величины их удельной поверхности и характера распределения пор по размерам от режимов газофазной активации в токе диоксида углерода при температуре 900 °С. Установлено, что при активации адсорбционная поверхность углеродных волокон может вырасти от 0,3 до 1900 м^2/г. Выявлено, что увеличение времени активации ведет к повышению удельной поверхности волокон за счет появления большого количества новых микропор и развития микропористой структуры.

Ключевые слова: углеродные волокна, активация, удельная поверхность, сорбционная емкость, пористая структура, микропоры.

Горина В.А. – науч. сотр. Испытательного центра АО «НИИграфит» (111524, г. Москва, ул. Электродная, 2). E-mail: valentgor@bk.ru.

Чеблакова Е.Г. – канд. хим. наук, начальник этого Центра. E-mail: labchim76@yandex.ru.

Для цитирования: *Горина В.А., Чеблакова Е.Г.* Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 34–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39.

Gorina V.A., Cheblakova E.G.

Influence of activation modes on the specific surface and development of a microporous structure of viscose-based carbon fibers

Specific surface and porous structure of carbon fibers based on viscose produced by the Krasnoyarsk Plant of Chemical Fibers are investigated by low-temperature nitrogen absorption using an ASAP 2020 device. The dependence of their specific surface and character of the pore-size distribution on the modes of gas-phase activation in the carbon dioxide stream at 900°C is shown. It is established that the adsorption surface of carbon fibers can grow from 0,3 to 1900 m^2/g in the course of activation. It is revealed that an increase in the activation time leads to an increase in the specific surface of fibers due to the appearance of numerous new micropores and development of the microporous structure.

Keywords: carbon fibers, activation, specific surface, sorption capacity, porous structure, micropores.

Gorina V.A. – researcher of Testing Centre of SC «Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIgraphit”» (111524, Russia, Moscow, Elektrodnaya str., 2). E-mail: valentgor@bk.ru.

Cheblakova E.G. – Cand. Sci. (Tech.), superior of Testing Centre SC “NIIgraphit”. E-mail: elcheblakova@yandex.ru.

Citation: *Gorina V.A., Cheblakova E.G*. Vliyanie rezhimov aktivatsii na udel’nuyu poverkhnost’ i razvitie mikroporistoi struktury uglerodnykh volokon na osnove viskozy. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 34–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39.

Введение

Углеродные волокна (УВ) являются одними из наиболее важных и интересных материалов, которые применяются в различных отраслях промышленности, что обусловлено уникальным комплексом физико-химических характеристик, которыми они обладают.

Высокая сорбционная способность и химическая стойкость УВ позволяют использовать их при фильтрации агрессивных сред и очистке газов, в системах улавливания вредных выбросов и защиты органов дыхания, для изготовления защитных костюмов, а также выделения из технологических газов и жидкостей ценных компонентов (комплексных ионов металлов платиновой группы, золота, хрома). Из модифицированных УВ изготавливают электроды, термопары, жесткие и гибкие

электронагреватели, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники. В настоящее время углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей, а также в качестве армирующих элементов композиционных материалов [1, 2].

Углеродные материалы также широко востребованы в медицине. Это связано с тем, что они не токсичны и не канцерогенны, легко и быстро стерилизуются, не подвергаются коррозии и не выделяют экстрагируемых продуктов при контакте с живыми тканями. Материалы и композиции на основе углеродных волокон с успехом применяются при изготовлении эндопротезов, имплантатов и перевязочных материалов для ортопедии, в травматологии, офтальмохирургии, нейрохирургии и челюстно-лицевой хирургии [3].

При использовании УВ в качестве сорбентов к ним предъявляется особое требование — высокая сорбционная способность, характеризующаяся такими величинами, как удельная поверхность и сорбционная емкость. Для получения необходимых значений этих параметров карбонизованные и графитированные УВ подвергают активации. Активация — это процессы, направленные на развитие пористой структуры материалов. Варьируя условия активации (температуру, время, атмосферу, специальные добавки-модификаторы), можно контролировать общую пористость полученных материалов и их внутреннюю структуру, которая характеризуется распределением пор по размерам [4—6].

Целью настоящей работы являлось исследование изменения пористой структуры углеродных волокон в процессе их активации.

Экспериментальная часть

В качестве объекта для изучения было использовано волокно на основе гидратцеллюлозы (вискозы) производства Красноярского завода химических волокон, прошедшее карбонизацию и графитацию с конечной температурой обработки 1600 °С.

Газофазная активация этих волокон проводилась при температуре 900 °С в токе диоксида углерода. Ее длительность варьировалась от 40 до 60 мин. Нагрев волокон до температуры опыта и их охлаждение осуществлялись в токе аргона. Условия проведения процесса были подобраны таким образом, чтобы после активации УВ имели большую удельную поверхность и сохраняли высокую механическую прочность. Влияние режимов активации на удельную поверхность УВ подробно освещено в [6]. Процессы, происходящие при окислении волокон, детально описаны в работах [6—13].

Удельную поверхность ($S_{уд}$) и пористость ($П$) образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» (США). Изотермы адсорбции—десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений p/p_s = 0,0÷1,0 при температуре 77 К. Величину $S_{уд}$ оценивали методом БЭТ исходя из изотермы адсорбции при p/p_s = 0,05÷0,30.

Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали с помощью метода Баррета, Джойнера и Халенды (BJH) при p/p_s = 0,35÷0,95, а для микропор использовали способ Хорвата—Кавазое [8] и находили эти показатели по изотерме адсорбции—десорбции азота в интервале p/p_s = 0,00÷0,01.

Исследование структуры поверхности углеродных волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе марки «Hitachi TM-3000» (Япония).

Результаты и их обсуждение

Характеристики пористой структуры углеродного волокна до активации представлены ниже:

Удельная поверхность, м^2/г 0,32

Сорбционная емкость, см^3/г..... 0,07

Общий объем пор с d < 480 Å, см^3/г ..... $9\cdot10^{-4}$

Средний диаметр пор, Å 248

Общий объем пор с d < 20 Å, см^3/г ..... $2\cdot10^{-5}$

Исходное УВ — малопористое вещество. Его изотерма адсорбции—десорбции представлена на рис. 1. Она относится к 4-му типу по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ) [14]. На адсорбционной ветви наблюдается медленный

рост величин сорбции с повышением p/p_s, а в области давлений, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие значительного количества мезопор размером 2—50 нм, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемой изотерме петля гистерезиса соответствует типу *B* и характерна для материалов с щелевидной формой пор.

Распределение относительного объема пор по диаметру для исходного углеродного волокна приведено на рис. 2. На графике можно отметить наличие нескольких максимумов, что свидетельствует о присутствии в образцах нескольких групп пор, различающихся по среднему значению диаметра (*d*).

На фотографии структуры исходного УВ (рис. 3) хорошо видны фибриллы, имеющие довольно плотный внутренний объем и гладкую поверхность.

Для исследования влияния режима активации на изменение структуры УВ были выбраны 3 значения времени окисления при постоянной температуре 900 °С: τ = 40, 50 и 60 мин. Изменение

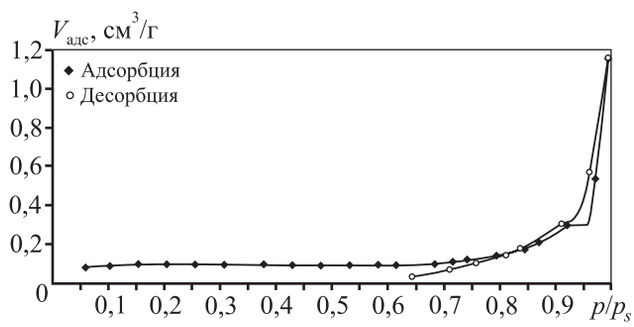


Рис. 1. Изотерма адсорбции–десорбции азота исходного углеродного волокна

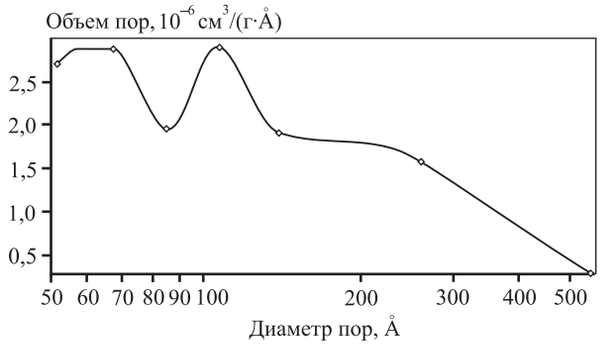


Рис. 2. Распределение относительного объема пор по диаметру для исходного углеродного волокна

Таблица 1. **Характеристики углеродных волокон после активации**

τ, мин	$S_{уд}$, м^2/г	Сорбционная емкость, см^3/г
40	784	178
50	1241	287
60	1655	380

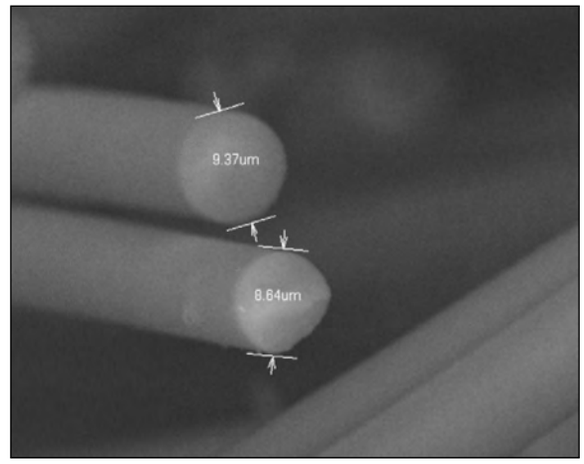


Рис. 3. Фотография исходного углеродного волокна (×5000)

массы исходных образцов при этом составило 27, 34 и 54 % соответственно. Скорость окисления, вычисленная по потере массы УВ, практически одинакова — $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ г/(г·с). В результате активации волокон существенно изменились значения удельной поверхности и сорбционной емкости (табл. 1).

В процессе активирования при t = 850÷950 °С происходит диффузия CO_2 в порах УВ, сопровождающаяся химическим взаимодействием с углеродом. В первую очередь выгорает наименее плотный (аморфный) углерод и появляются микропоры d < 2 нм нерегулярного строения. Они имеют высокое соотношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение измеряемой величины $S_{уд}$ активированных волокон.

На фотографиях УВ после активации (рис. 4) видно, как изменилась их структура по сравнению с исходной (см. рис. 3). Поверхность фибрилл с увеличением продолжительности активации становится все более рыхлой, образуются дополнительные транспортные поры, обеспечивающие доступ газа-окислителя к более глубоким слоям УВ. Хоро-

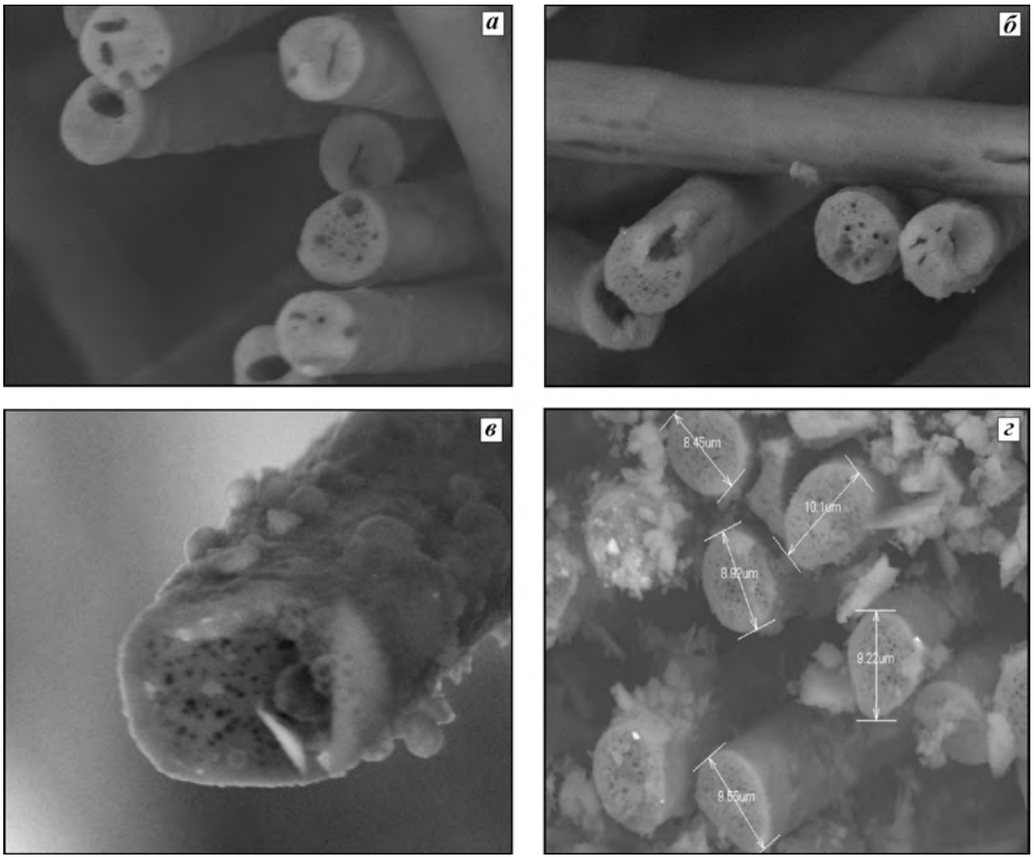


Рис. 4. Углеродное волокно, активированное в течение 40 (***а***), 50 (***б***) и 60 (***в***, ***г***) мин
а, б – увеличение 5000×; ***в, г*** – 12000×

Таблица 2. **Характеристики пористой структуры активированного углеродного волокна**

τ, мин	Общий объем пор d < 480 Å, см^3/г	Мезопоры $d_{ср}$, Å	Общий объем пор d < 20Å, см^3/г	Микропоры $d_{ср}$, Å
40	0,41	40,5	0,26	6,9
50	0,62	34,5	0,38	6,8
60	0,83	32,8	0,46	6,7

шо заметны появившиеся микропоры, ориентированные вдоль осей фибрилл. Они имеют характерное игольчатое строение, а их количество сильно возрастает с увеличением времени процесса.

Изотерма адсорбции азота на волокнах после активации (рис. 5) имеет вид, характерный для физической адсорбции микропористыми телами (1-й тип изотермы) по вышеуказанной классификации. На ней наблюдаются крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом). Имеющийся небольшой гистерезис может говорить о частичном разрушении структуры волокна в процессе адсорбции.

Изотермы, хотя и принадлежат к одному и тому же 1-му типу, отличаются друг от друга количеством адсорбированного вещества. Такое различие может быть проиллюстрировано значениями общего объема пор определенного размера, представленными в табл. 2. Общий объем пор измерен при давлении насыщения p/p_s = 0,97 при адсорбции и десорбции азота.

Можно заметить, что соотношение объемов микро- и мезопор в активированном волокне остается практически постоянным и не зависит от времени активации. Доля микропор составляет в среднем 61 % от измеренного общего объема пор.

В результате активации изменился характер распределения мезопор по размерам (рис. 6): про-

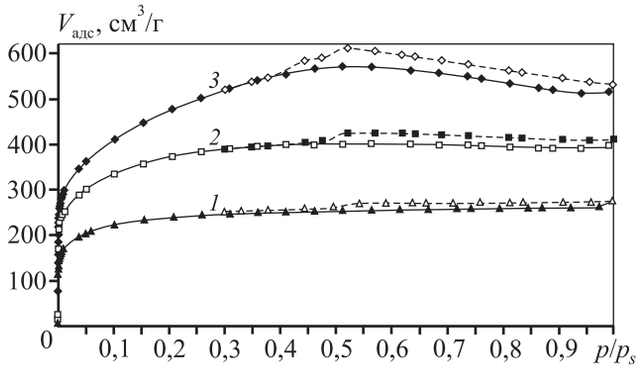


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции углеродных волокон после активации
1 – τ = 40 мин, ***2*** – 50 мин, ***3*** – 60 мин

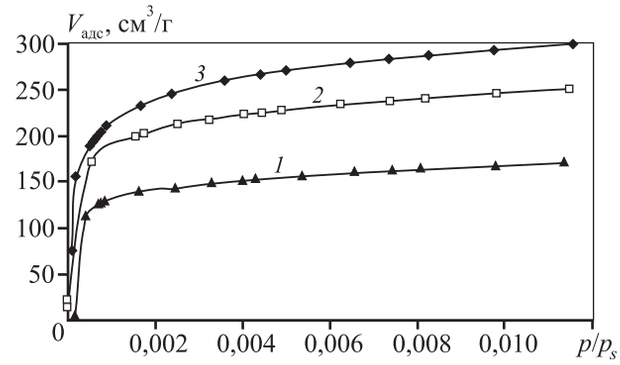


Рис. 7. Начальные участки изотерм активированных углеродных волокон
1 – τ = 40 мин, ***2*** – 50 мин, ***3*** – 60 мин

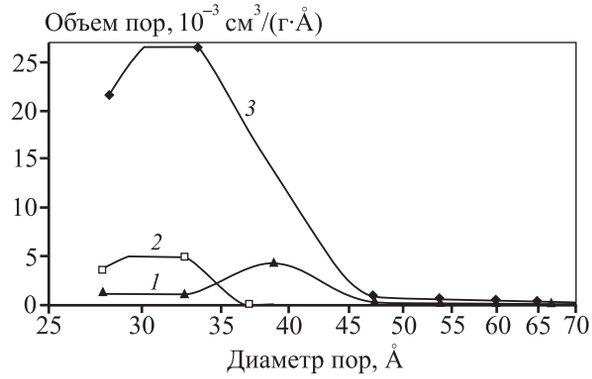


Рис. 6. Распределение относительного объема пор по диаметру для активированных углеродных волокон
1 – τ = 40 мин, ***2*** – 50 мин, ***3*** – 60 мин

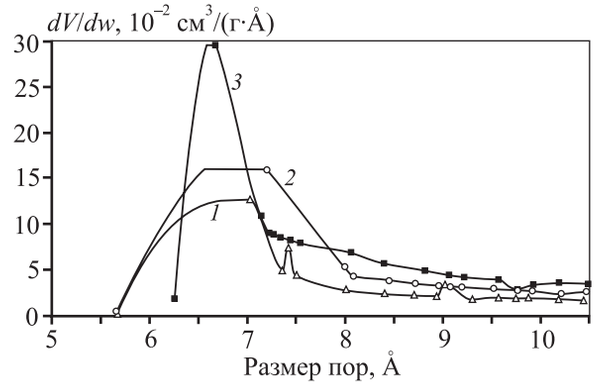


Рис. 8. Распределение микропор по размерам для активированных углеродных волокон
1 – τ = 40 мин, ***2*** – 50 мин, ***3*** – 60 мин

изошло смещение максимума их распределения по диаметру в область меньших значений.

На рис. 7 представлены начальные участки изотерм адсорбции—десорбции азота для активированных волокон. В интервале p/p_s = 0÷0,01 происходит заполнение микропор по специфическому объемному механизму без образования адсорбционной пленки на их поверхности.

В последнее время микропоры дополнительно разделяют на ультрамикропоры (d < 1 нм) и супермикропоры (d = 1÷2 нм). При этом только ультрамикропоры (ширина которых допускает размещение всего 2—3 молекул N_2) рассматриваются как «истинные микропоры» [3, 15]. В нашем случае можно говорить о том, что мы имеем дело именно с ультрамикропорами, а следовательно, можем применить объемную модель заполнения в последующих расчетах [12].

С увеличением времени активации возрастает объем микропор, образующихся в УВ при окислении. Значительное увеличение удельной поверхности вызвано образованием новых микропор, а не развитием уже существующих, что наглядно иллюстрирует рис. 8.

Преобладающий размер микропор остается практически одинаковым, однако их объем существенно возрастает с увеличением времени активации. Таким образом, варьируя только длительность активации для одного и того же исходного УВ, можно получать материал с контролируемым соотношением пор разного размера. Следует заметить, что волокна, приобретая в процессе активации большие значения удельной поверхности, сильно теряют в прочности [3], что сужает область их дальнейшего применения.

Заключение

В результате исследований влияния активации углеродных волокон на основе вискозы в токе

диоксида углерода на их удельную поверхность и пористую структуру установлено следующее:

— в процессе активации волокон изменяется их пористая структура: образуются микропоры, а среднее значение диаметров мезопор смещается в область более низких значений;

— увеличение удельной поверхности УВ в ходе активации вызвано появлением большого количества новых микропор, а не развитием уже существовавших;

— варьируя условия активации для одного и того же исходного материала, можно получать материал с необходимым распределением пор по размерам.

Литература

1. *Костиков В.И.* Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. No. 5. С. 492—499.
2. Углеродные волокна и углекомпозиты / Пер. с англ. под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988.
3. *Золкин П.И., Островский В.С.* Углеродные материалы в медицине. М.: Металлургиздат, 2014.
4. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.
5. *Кузнецов Б.Х.* Синтез и применение углеродных сорбентов. М.: Химия, 1999.
6. *Ляшенко С.Е., Соболева И.В., Дробышев В.М.* Исследование свойств синтезируемых углеволокнистых адсорбентов на основе гидратцеллюлозного волокна с целью управления процессом активации // Успехи современного естествознания. 2014. No. 1. С. 70—73.
7. *Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Золкин П.И.* Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы // Порошковая металлургия. 2012. No. 4. С. 62—65.
8. *Фридман Л.И.* Углеволокнистые адсорбенты, теоретические основы получения // Хим. волокна. 2010. No. 5. С. 30—32.
9. *Shibagaki K., Motojima S., Umemoto Y., Nishitanib Y.* Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1337—1342.
10. *Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A.* Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorbtion // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 531—540.
11. *Shibagaki K., Motojima S.* Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 2087—2093.
12. *Horvath G., Kawazoe K.* Characterization of powder surfaces // J. Chem. Eng. Jap. 1983. Vol. 16. No. 6. P. 470—474.
13. *Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P.* Surface-oxidized carbon fibers. Surface structure and chemistry // Carbon. 1996. Vol. 34. P. 983—998.
14. *Грэг С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
15. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость // Современные проблемы теории адсорбции. М.: Наука, 1995. С. 34—42.

References

1. *Kostikov V.I.* Uglerod-uglerodnye kompozitsionnye materialy [The carbon-carbon composites]. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. 1989. Vol. 34. No. 5. P. 492—499.
2. Uglerodnye volokna i uglekompozity [Carbon fiber and uglekompozity]. Ed. E.Fittser. Moscow: Mir, 1988.
3. *Zolkin P.I., Ostrovskiy V.S.* Uglerodnye materialy v meditsine [Carbon materials in medicine]. Moscow: Metallurgizdat, 2014.
4. *Fenelonov V.B.* Poristyi uglerod [The porous carbon]. Novosibirsk: IK SO RAN, 1995.
5. *Kuznetsov B.H.* Sintez i primenenie uglerodnyh sorbentov [Synthesis and use of carbon adsorbents]. Moscow: Himiya, 1999.
6. *Lyashenko S.E., Soboleva I.V., Drobyshev V.M.* Issledovanie svoistv sinteziruemyh uglevoloknistyh adsorbentov na osnove gidrattsellyuloznogo volokna s tsel'yu upravleniya protsessom aktivatsii [Studying the properties of carbon fiber synthesized adsorbents based on rayon to manage the activation process]. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2014. No.1. P. 70—73.
7. *Gorina V.A., Cheblakova E.G., Zolkin P.I.* Vliyanie rezhimov termicheskoy obrabotki na udel'nuyu poverhnost' i poristuyu strukturu uglerodnyh volokon na osnove viskozy [Effect of heat treatment on the specific surface area and pore structure of the carbon fibers based on viscose]. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2012. No. 4. P.62—65.
8. *Fridman L.I.* Uglevoloknistye adsorbenty, teoreticheskie osnovy polucheniya [Carbon fiber adsorbents, theoretical bases of reception]. *Khimicheskie volokna*. 2010. No. 5. P. 30—32.
9. *Shibagaki K., Motojima S., Umemoto Y., Nishitanib Y.* Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils. *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 1337—1342.
10. *Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A.* Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorbtion. *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 531—540.
11. *Shibagaki K., Motojima S.* Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas. *Carbon*. 2000. Vol. 38. P. 2087—2093.
12. *Horvath G., Kawazoe K.* Characterization of powder surfaces. *J. Chem. Eng. Jap.* 1983. Vol. 16. No. 6. P. 470—474.
13. *Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P.* Surface-oxidized carbon fibers. Surface structure and chemistry. *Carbon*. 1996. Vol. 34. P. 983—998.
14. *Greg S., Sing K.* Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost', poristost' [Adsorption, surface area and porosity]. Moscow: Mir, 1984.
15. *Dubinin M.M.* Adsorbtsiya i poristost'. In: *Sovremennye problemy teorii adsorbtsii* [Adsorption and porosity. In: *Modern problems of the theory of adsorption*]. Moscow: Nauka, 1995. P. 34—42.

УДК 621.9.048.7
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-40-44

Упрочнение и наплавка волоконным лазером как способы целенаправленного формирования структуры и свойств титанового сплава ВТ6

© 2015 г. **А.И. Горунов, А.Х. Гильмутдинов**

Казанский национальный исследовательский технический университет (КНИТУ) им. А.Н. Туполева

Статья поступила в редакцию 13.11.14 г., доработана 24.04.15 г., подписана в печать 28.04.15 г.

Приведены результаты изучения микроструктуры и твердости поверхностных слоев наплавленного с использованием волоконного лазера никелевого сплава на титановый $\alpha + \beta$-сплав после их комбинированного упрочнения при воздействии лазерного излучения. Лазерная наплавка позволяет получать покрытия с высокой твердостью и закалочными структурами в поверхностных слоях титанового сплава. Твердость наплавленного металла после высокоскоростного охлаждения с температуры расплава на поверхности титановой подложки в 2,7 раза больше твердости мартенситного слоя, сформированного в титановом сплаве после закалки.

Ключевые слова: лазерная наплавка, лазерное упрочнение, титановый сплав, микроструктура, микротвердость.

Горунов А.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры лазерных технологиий КНИТУ (420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10). E-mail: gorunow.andrej@yandex.ru.

Гильмутдинов А.Х. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. этой кафедрой. E-mail: Albert.Gilmutdinov@kstu-kai.ru.

Для цитирования: *Горунов А.И., Гильмутдинов А.Х.* Упрочнение и наплавка волоконным лазером как способы целенаправленного формирования структуры и свойств титанового сплава ВТ6 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 40–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-40-44.

Gorunov A.I., Gilmutdinov A.Kh.

Hardening and welding with a fiber laser as the methods of purposeful formation of the structure and properties of VT6 titanium alloy

The results of studying microstructure and hardness of surface layers of nickel alloy welded on titanium $\alpha + \beta$ alloy using fiber laser after their combined hardening under the effect of laser radiation are presented. Laser cladding makes it possible to form coatings with high hardness and quenching structures in surface layers of titanium alloy. Hardness of welded metal after the high-speed cooling from the melt temperature on the titanium substrate surface is larger than the density of martensite alloy formed in the titanium alloy after quenching.

Keywords: laser cladding, laser hardening, titanium alloy, microstructure, microhardness.

Gorunov A.I. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department «Laser Technology», Kazan National Research Technical University (KNRTU) n.a. A.N. Tupolev (420111, Russia, Kazan, K. Marx str., 10). E-mail: gorunow.andrej@yandex.ru.

Gilmutdinov A.Kh. – D. Sci. (Phys-Math.), prof., Department «Laser Technology», KNRTU. E-mail: Albert.Gilmutdinov@kstu-kai.ru.

Citation: *Gorunov A.I., Gilmutdinov A.Kh.* Uprochnenie i naplavka volokonnym lazerom kak sposoby tselenapravlennogo formirovaniya struktury i svoistv titanovogo splava VT6. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 40–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-40-44.

Введение

В изделиях современного авиа- и машиностроения широкое применение находят титановые $\alpha + \beta$-сплавы благодаря высоким прочностным и антикоррозионным свойствам, а также хорошей свариваемости. Они используются в крупногабаритных сварных конструкциях летательных аппаратов [1]. Однако из-за высокой склонности к схватыванию и задиранию при работе на трение скольжения их применение для изготовления подвижных деталей машин и механизмов ограниченно [2].

Анализ работ отечественных и зарубежных исследователей показывает, что повышение износостойкости титановых сплавов может быть достигнуто созданием функциональных покрытий [3—5], поверхностным легированием [6], термической [7, 8] и термомеханической обработкой [9, 10], а также комбинированными методами обработки [11].

Одним из перспективных и современных методов улучшения физико-механических характеристик титановых сплавов является обработка поверхности концентрированными потоками энергии, в частности лазерная обработка [12]. При этом изменение физико-механических свойств упрочняемых материалов связано с образованием в поверхностных слоях высокодисперсной структуры. Лазерные методы поверхностной обработки используются для получения высокой твердости, увеличения сопротивления коррозии и повышения износостойкости деталей. Однако выбор режима лазерной обработки выбирается индивидуально для каждого сплава в зависимости от исходного структурного состояния материала, его химического состава и многих других параметров. В работах современных исследователей установлена связь между условиями облучения, формирующимися при этом структурами и свойствами обрабатываемых материалов. Наиболее подходящим для рассматриваемого процесса является волоконный лазер, поскольку его КПД в 2,5 раза выше, чем у других лазеров для этой технологии. По сравнению с классическими CO_2-лазерами у него также выше яркость лазерного пучка (в 3—5 раз) и ресурс (в 2 раза).

Не менее привлекательным способом восстановления старых или повышения прочности новых деталей машин и механизмов является лазерная наплавка [13]. Ее технология характеризуется минимальным тепловым вложением в наплавляемую деталь, что позволяет сохранить без изменений структуру сердцевины детали и получить высокодисперсную структуру наплавленного металла [14].

Совершенствование технологии создания покрытий на поверхности конструкционных материалов, в том числе титановых сплавов, привело к появлению набирающих популярность в последние годы методов селективного лазерного плавления и прямого лазерного нанесения материалов [15, 16].

В этой связи актуальной становится задача комбинированной лазерной поверхностной обработки конструкционных титановых сплавов. Целью настоящей работы являлось изучение микроструктуры и твердости поверхностных слоев наплавленного с использованием волоконного лазера никелевого сплава на титановый $\alpha + \beta$-сплав после их комбинированного упрочнения при воздействии лазерного излучения. Установлено, что эффект упрочнения никелевого покрытия на поверхности титанового $\alpha + \beta$-сплава достигается за счет его мгновенного разогрева сканирующим лазерным излучением и последующего скоростного охлаждения.

Методика проведения исследований

Объектом исследования являлись образцы из титанового $\alpha + \beta$-сплава ВТ6, химический состав которого следующий, мас.%: 86,485—91,2 Ti; 5,3—6,8 Al; 3,5—5,3 V; до 0,1 C; до 0,3 Fe; до 0,15 Si; до 0,3 Zr; до 0,2 O; до 0,05 N; до 0,015 H.

В исходном состоянии ВТ6 имеет пластинчатую β-превращенную структуру (рис. 1). Толщина пластин α-фазы составляет $b = 3 \div 5$ мкм, размер колоний $d = 140 \div 160$ мкм, а ширина прослоек β-фазы не превышает 0,2—0,3 мкм.

Лазерное упрочнение проводили с помощью волоконного лазера с длиной волны 1064 нм, мощностью до 2 кВт и различными скоростями

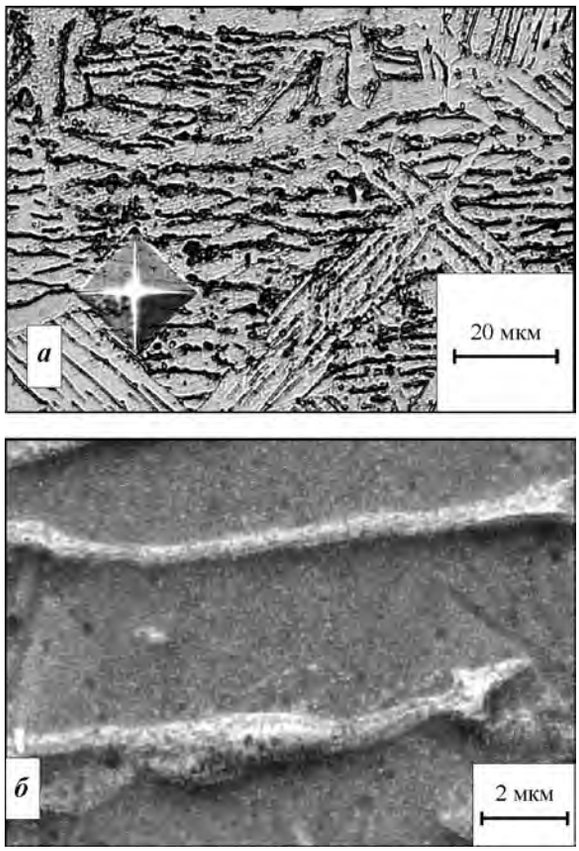


Рис. 1. Исходная микроструктура титанового сплава ВТ6

движения луча лазера. В состав установки лазерного упрочнения входит оптическая головка, работа которой основана на скоростном последовательном сканировании лазерного излучения в направлении, нормальном к линии движения, и скоростном смещении строк вдоль линии сканирования посредством гальванических дефлекторов. На этой же установке осуществляли лазерную наплавку на поверхность образцов из титанового сплава порошка на основе никеля состава, мас.%: 0,75 C; 14,8 Cr; 4,3 Si; 3,7 Fe; 3,1 B, ост. Ni. Размеры частиц порошка составляли 45—125 мкм.

Подготовка поверхности образца включала шлифование, грубое и тонкое полирование. Осуществляли химическое травление микрошлифов в подготовленном реактиве состава, см^3: HF — 15, HNO_3 — 35, H_2O — 200, глицерин — 100. Для измерения твердости применяли твердомер HX- 1000TM. Структуру поверхности металлографических образцов анализировали при помощи универсального инвертированного микроскопа «Axiovert-200M». Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов получено на рабочей станции «Aurig CrossBeam».

Результаты исследований

Лазерное упрочнение осуществлялось по двум механизмам с оплавлением поверхности и без оплавления за счет полиморфного превращения. Фрагменты структур титанового сплава ВТ6 после лазерного упрочнения приведены на рис. 2.

В обоих случаях упрочнение достигалось за счет мгновенного разогрева минимального объема поверхности металла излучением волоконного лазера и последующего скоростного охлаждения.

В процессе лазерного упрочнения без оплавления (рис. 3, *а*) можно наблюдать две зоны. Первая (*I*) — высокодисперсный мартенсит, формируемый в результате скоростного нагрева и последующего охлаждения, находится возле подложки, или структуры основного металла (*O*) титанового сплава ВТ6. Вторая область (*II*) — это тонкая оксидная пленка, возникающая на самой поверхности в результате взаимодействия титана с атмосферой воздуха. Эта зона имеет повышенные значения твердости, а ее толщина не превышает 2 мкм.

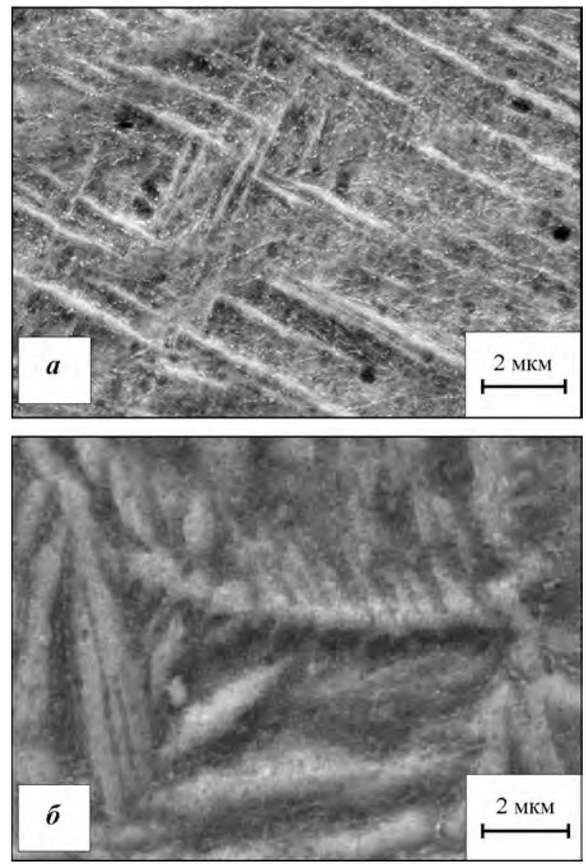


Рис. 2. Фрагменты микроструктуры титанового сплава ВТ6 после лазерного упрочнения
а – с оплавлением поверхности, ***б*** – без оплавления

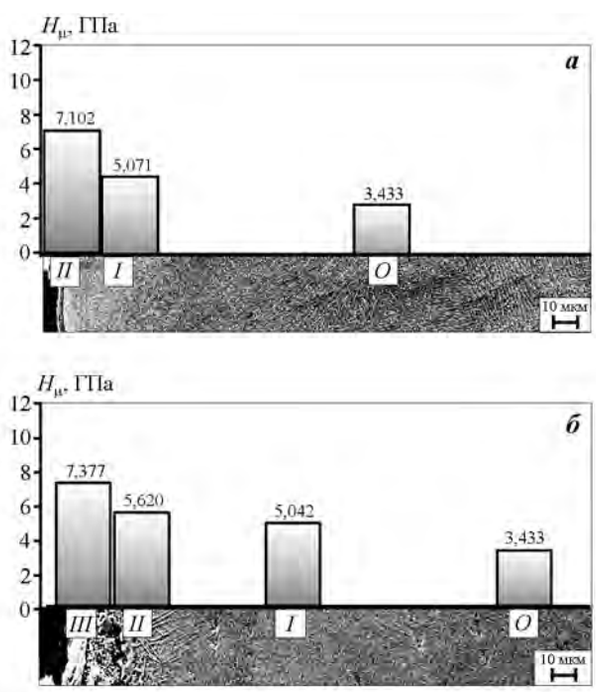


Рис. 3. Твердость структурных зон после лазерного упрочнения сплава ВТ6 без оплавления (***а***) и с оплавлением (***б***)

По мере продвижения в глубь металла размер мартенситных пластин увеличивается.

В случае лазерного упрочнения с оплавлением (рис. 3, *б*) можно различить в поверхностном слое три характерных зоны, в которых микроструктура отличается от основного материала (*О*). Первая зона (*I*) характеризуется мартенситной микроструктурой α′. Так же, как и в случае упрочнения без оплавления, здесь наблюдается повышение твердости относительно исходной в 1,5 раза.

Далее эта область трансформируется в промежуточную зону *II* с дендритной структурой. Зона *III*, лежащая близко к поверхности, содержит хорошо развитые дендриты, направленные от основного металла к поверхности. Однако повышенная твердость этого дендритного слоя, расположенного в приповерхностных слоях, достигается оксидированием в воздушной среде.

Кристаллизация происходит за счет высокого температурного градиента, она приводит к образованию высокодисперсных столбчатых или дендритных структур, вытянутых вдоль теплового потока. Такая картина наблюдается в результате наплавки никелевого сплава с использованием самофлюсующегося порошка (рис. 4).

Наплавка никелевого сплава обуславливает формирование закалочных структур в поверхностных слоях титанового сплава (зона *I* на рис. 4).

Большинство дендритов в поверхностном слое титанового сплава ориентированы в направлении поверхность—подложка, в то время как некоторые кончики дендритов (зона *II* на рис. 4), имеют направленность под углом к поверхности.

Установлено (рис. 5), что с возрастанием мощности излучения размер дендритных осей может сильно меняться — от 1 до 30 мкм. Направленность дендритных осей определяется температурным градиентом.

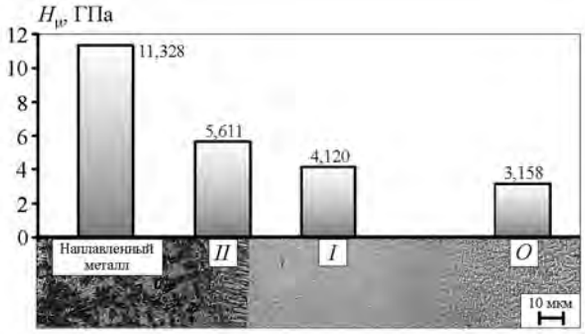


Рис. 4. Твердость структурных зон титанового сплава ВТ6 и никелевого наплавляемого металла

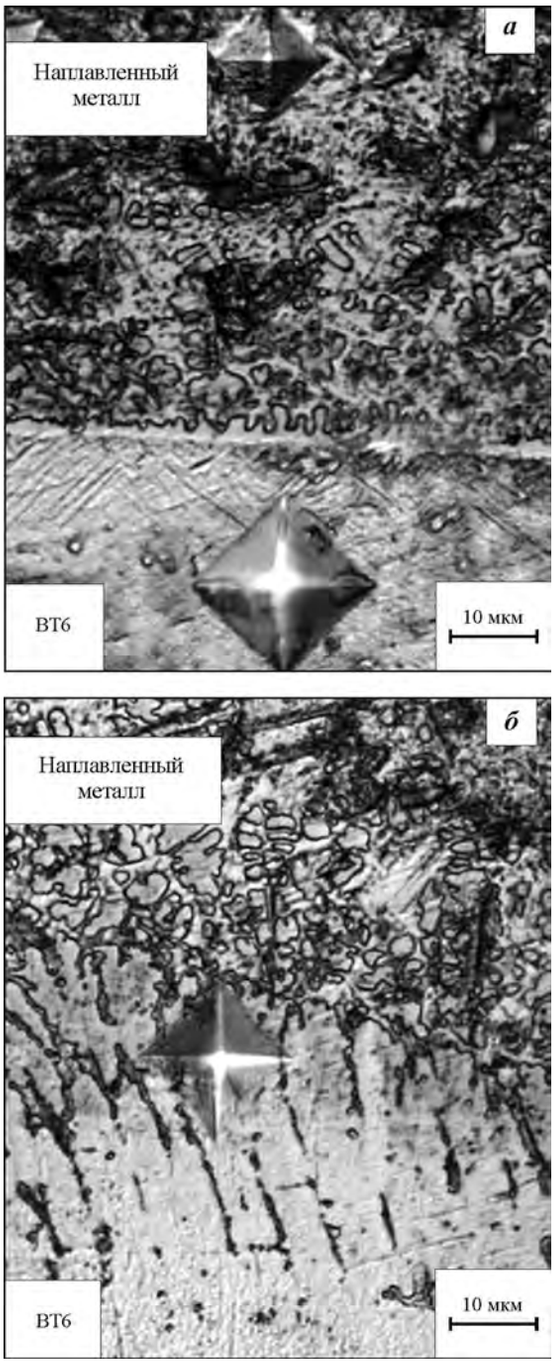


Рис. 5. Структура переходной зоны сварного соединения «титановый сплав ВТ6 – никелевый сплав» при различных значениях мощности лазерного излучения

а – P = 700 Вт, ***б*** – 1200 Вт

В результате наплавки на поверхности титанового сплава образуется слой с высокой твердостью. Твердость наплавленного металла после лазерной

наплавки и резкого охлаждения на поверхности титановой подложки в 2,7 раза больше упрочненного мартенситного слоя, сформированного в титановом сплаве после закалки. При повышенных значениях мощности лазерного излучения на границе сплавления «титан — наплавленный металл» (рис. 5, *б*) наблюдается значительное увеличение размера дендритных осей титанового слоя. Прирост микротвердости титанового сплава у границы условной линии сплавления объясняется его легированием углеродом, входящим в состав присадочного порошка, образующим карбид TiC. В этой связи наплавка с оплавлением позволяет добиться повышения твердости титанового сплава не только за счет образования мартенситной структуры, аналогично случаю без оплавления, но и посредством легирования поверхностных слоев титанового сплава.

Заключение

Установлено, что лазерная наплавка порошковой смеси на основе никеля на поверхность титанового сплава позволяет получить покрытие с твердостью 11300 МПа.

Лазерная наплавка волоконным лазером на малой мощности приводит к формированию мартенситной структуры в поверхностном слое титановых сплавов.

При высокой мощности лазерного излучения происходят расплавление поверхности титанового сплава и образование развитой дендритной структуры на границе покрытие—подложка. При этом твердость титанового сплава повышается за счет образования мартенситной структуры в приповерхностных слоях и их легирования элементами, входящими в состав наплавочного покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (постановление № 220 от 9.04.2010 г., госконтракт № 14.z50.31.0023) и РФФИ (грант № 14-08-31712 мол_а, 14-29-10281 офи_м).

Литература/References

1. *Boyer R.R.* An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Mater. Sci. Eng. A*. 1996. Vol. 213. P. 103—114.
2. *Santecchia E., Hamouda A.M.S., Musharavati F., Zalnezhad E., Cabibbo M., Spigarelli S.* Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 9. Pt. A. P. 10349—10379.
3. *Li H.C., Wang D.G., Chen C.Z., Weng F.* Effect of CeO_2 and Y_2O_3 on microstructure, bioactivity and degradability of laser cladding $CaO—SiO_2$ coating on titanium alloy. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. 2015. Vol. 127. P. 15—21.
4. *Gharbi M., Peyre P., Gorny C., Carin M.* Influence of various process conditions on surface finishes induced by the direct metal deposition laser technique on a Ti—6Al—4V alloy. *J. Mater. Process. Technol*. 2013. Vol. 213. P. 791— 800.
5. *Yinghua Lin, Yongping Lei, Hanguang Fu, Jian Lin*. Mechanical properties and toughening mechanism of TiB_2/NiTi reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding. *Mater. Design*. 2015. Vol. 80. P. 82—88.
6. *Liu Y., Baker T.N.* Deformation characteristics of IMI685 titanium alloy under β isothermal forging solutions. *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. Vol. 197. P. 125—131.
7. *Chen J., Li C., Ren Y.J., Li W., He J.J., Chen J.H.* Effect of solution heat treatment on the stress-induced martensite transformation in two new titanium alloys. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 641. P. 192—200.
8. *Wang X., Jahazi M., Yue S.* Substructure of high temperature compressed titanium alloy IMI 834. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 434. P. 188—193.
9. *Bagmutov V.P., Vodopunov V.I., Zaharov I.N., Gorunov A.I., Denisevich D.S.* Effect of intense thermomechanical treatment on the structure and properties of titanium pseudo-α alloys during electromechanical treatment. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2013. Vol. 2013. No. 9. P. 712—715.
10. *Nalla R.K., Altenberger I., Noster U., Liu G.Y., Scholtes B., Ritchie R.O.* On the influence of mechanical surface treatments — deep rolling and laser shock peening — on the fatigue behavior of Ti—6Al—4V at ambient and elevated temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. Vol. 355. P. 216—230.
11. *Guo Y. B., Caslaru R.* Fabrication and characterization of micro dent arrays produced by laser shock peening on titanium Ti—6Al—4V surfaces. *J. Mater. Process. Technol.* 2011. Vol. 211. P. 729—736.
12. *Hemmati I., Ocelík V., De Hosson J.Th.M.* Effects of the alloy composition on phase constitution and properties of laser deposited Ni—Cr—B—Si coatings. *Phys. Procedia*. 2013. Vol. 41. P. 302—311.
13. *Hemmati I., Ocelík V., De Hosson J.Th.M.* Dilution effects in laser cladding of Ni—Cr—B—Si—C hardfacing alloys. *Mater. Lett*. 2012. Vol. 84. P. 69—72.
14. *Yadroitsev I., Smurov I.* Surface morphology in selective laser melting of metal powders. *Phys. Procedia*. 2011. Vol. 12. P. 264—270.
15. *Karg M., Ahuja B., Kuryntsev S., Gorunov A., Schmidt M.* Processability of high strength aluminium-copper alloys AW-2022 and 2024 by laser beam melting in powder bed. *25th Ann. Int. Solid FreeForm Fabrication Symp.* (Austin, Texas, USA). 2014. P. 420—436.
16. *Amend P., Hentschel O., Scheitler K, Gorunov A.I., Schmidt M.* Effect of additive manufactured metallic structures on laser-based thermal joining of thermoplastic metal hybrids. *Key Eng. Mater.* 2015. Vol. 651—653. P. 777—782.

УДК 621.762 : 620.22-419 : 669.25
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-45-58

Особенности получения спеченных электродов состава Ti–Ti_3P–CaO и их применение в технологии импульсной электроискровой обработки титана

© 2015 г. **П.А. Логинов, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, А.Е. Кудряшов, О.С. Манакова, Н.В. Швындина, И.В. Сухорукова**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.08.15 г., подписана в печать 23.10.15 г.

Исследовано влияние механической обработки на структуру и фазовый состав порошковых смесей Ti–10%$Ca_3(PO_4)_2$. По технологии прессования и вакуумного спекания получены керамические электродные материалы Ti–Ti_3P–CaO с высокой однородностью компонентов и остаточной пористостью 5–7 %. Изучена эрозионная способность спеченного металлокерамического электрода Ti–Ti_3P–CaO при импульсной электроискровой обработке титановых подложек и проведено сравнение с электродами $TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO, изготовленными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Покрытия, полученные при использовании электродов Ti–Ti_3P–CaO и $TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO, характеризовались высокой сплошностью, толщиной до 20 мкм, микротвердостью до 3,6 ГПа, шероховатостью 3,3–4,6 мкм, наличием и равномерным распределением биоактивных элементов кальция и фосфора.

Ключевые слова: импульсная электроискровая обработка, планетарная центробежная мельница, спекание, биоактивное покрытие, керамика.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук., проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Кудряшов А.Е. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел./факс: (495) 955-00-26. E-mail: aekudr@rambler.ru.

Манакова О.С. – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: manakova_ol@mail.ru.

Швындина Н.В. – вед. инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

Сухорукова И.В. – инженер науч.-иссл. лаборатории неорганических наноматериалов МИСиС. Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina_btnn@mail.ru.

Для цитирования: *Логинов П.А., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Кудряшов А.Е., Манакова О.С., Швындина Н.В., Сухорукова И.В.* Особенности получения спеченных электродов состава Ti–Ti_3P–CaO и их применение в технологии импульсной электроискровой обработки титана // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 45–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-45-58.

Loginov P.A., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukov I.V.

Peculiarities of formation of sintered electrodes of the Ti–Ti_3P–CaO composition and their application in technology of pulsed electric-discharge machining of titanium

The influence of mechanical treatment on the structure and phase composition of Ti–10%$Ca_3(PO_4)_2$ powder mixtures is investigated. The Ti–Ti_3P–CaO ceramic electrode materials with a high uniformity of components and residual porosity of 5–7% are fabricated according to the pressing and vacuum sintering technology. The erosion ability of the Ti–Ti_3P–CaO metal–ceramic electrode under the pulsed electric-discharge machining of titanium substrates is investigated and compared with the $TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO electrodes fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. Coatings fabricated when using Ti–Ti_3P–CaO and $TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO electrodes are characterized by high continuity, thickness up to 20 µm, microhardness up to 3,6 GPa, roughness to 3,3–4,6 µm, and the presence and uniform distribution of calcium and phosphorus bioactive elements.

Keywords: pulsed electric-discharge machining, planetary ball mill, sintering, bioactive coating, ceramics.

Loginov P.A. – Ph. D., junior research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). Tel.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of RANS, head of Department of powder metallurgy and functional coatings MISIS, director of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Potanin A.Yu. – Ph. D., junior research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Kudryashov A.E. – Ph. D., leading research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel./fax: (495) 955-00-26. E-mail: aekudr@rambler.ru.

Manakova O.S. – engineer of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-44-42. E-mail: manakova_ol@mail.ru.

Shvyndina N.V. – leading engineer of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-44-42.
E-mail: natali19-03@list.ru.
Sukhorukova I.V. – engineer of Scientific-research laboratory of inorganic nanomaterials, MISIS. Tel.: (495) 638-44-47.
E-mail: irina_btnn@mail.ru.

Citation: *Loginov P.A., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukov I.V.* Osobennosti polucheniya spechennykh elektrodov sostava Ti–Ti_3P–CaO i ikh primenenie v tekhnologii impul'snoi elektroiskrovoi obrabotki titana. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2015. No. 4. C. 45–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-45-58.

Введение

Биоматериалы на основе фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ представляют особый интерес в эндопротезирующей хирургии и находят применение в восстановлении или замене участков поврежденной костной ткани [1—3]. $Ca_3(PO_4)_2$ широко используется в качестве биоактивной границы раздела между поверхностью металлического имплантата и окружающей тканью благодаря близости химического состава (особенно по соотношению числа атомов Ca/P [4, 5]) с компонентами зубной и костной тканей. $Ca_3(PO_4)_2$ обладает высокой (даже по сравнению с другими биоматериалами — такими, как гидроксиапатит (ГАП)) биорезорбируемостью и способностью к формированию прочной связи на границе раздела с костной тканью. Низкие прочность и пластичность $Ca_3(PO_4)_2$ не позволяют применять его в чистом виде для изготовления имплантатов, работающих под нагрузкой [6, 7]. Реализовать сочетание высоких механических и биоактивных свойств возможно при нанесении покрытий, содержащих фосфор и кальций, на прочную подложку, которая будет служить каркасом.

Наиболее известны такие методы нанесения покрытий на основе $Ca_3(PO_4)_2$, как импульсное лазерное осаждение, ионно-пучковое нанесение, осаждение распылением, электрохимические осаждение [8]. Однако использование данных методов зачастую не позволяет получить покрытия с высокой адгезией к подложке [9—12]. Таким образом, существует опасность попадания продуктов износа в организм человека. Данная проблема может быть успешно решена применением импульсной электроискровой обработки (ИЭО) как метода нанесения покрытий. В процессе ИЭО на поверхности подложки образуется своеобразный композиционный материал, в состав которого входят не только компоненты обоих электродов (анода и катода), но и продукты их взаимодействия друг с другом, а также с элементами межэлектродного пространства [13, 14]. Высокая адгезия обеспечивается в результате приплавления (микросварки) наносимого материала в дуге искрового разряда с материалом подложки и протекания диффузионных процессов.

Метод ИЭО долгое время был невостребованным в медицине. Его использование ограничивалось упрочнением различного медицинского инструмента [15—17]. Имеющиеся работы по ИЭО титановых сплавов демонстрируют возможность модифицирования поверхностных слоев с целью снижения в них концентрации алюминия и ванадия [18]. Известна работа, посвященная получению методом ИЭО на поверхности титанового сплава Ti—6Al—4V твердого износостойкого покрытия на основе TiC [19]. Авторами показана возможность улучшения закрепления клеток на поверхности имплантата без влияния на пролиферацию клеток.

В работе [20] описаны методика получения путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), структура и свойства керамических электродных материалов в системе $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO, предназначенных для нанесения биоактивных покрытий. В то же время представляет интерес создание композиционного (металлокерамического) электрода с титановой матрицей, в которую импрегнированы фазы фосфата или фосфида титана и оксида кальция, обеспечивающие биоактивность материала. Также важно сопоставить эрозионную способность керамических электродов состава $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO с металлокерамическими аналогами.

Целью данной работы являлось получение методом порошковой металлургии спеченного металлокерамического электрода состава Ti—Ti_3P—CaO, исследование влияния режимов механической обработки на эволюцию микроструктурных

туры порошковой смеси, процесс прессования и кинетику спекания, а также изучение микроструктуры и эрозионной способности спеченного материала при ИЭО титановой подложки. Важное значение придавалось сравнительному анализу состава и структуры покрытий, полученных при использовании двух типов электродов — спеченного металлокерамического Ti—Ti_3P—CaO и СВС керамического $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO.

Методика исследований

В качестве исходных материалов использованы порошки титана марки ПТС (ТУ 14-22-57-92) и фосфата кальция β-$Ca_3(PO_4)_2$. В первом помимо фазы α-Ti присутствовал гидрид титана TiH_2. Наличие водорода обусловлено гидридно-кальциевым способом получения данного порошка и допускается по ТУ 14-22-57-92. Порошок титана просеивали с помощью просеивающего сепаратора с целью получения фракции менее 45 мкм. Фосфат кальция предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре $t = 800$ °C в течение 3 ч в воздушной атмосфере.

Смешивание и механическую обработку (МО) порошковых смесей осуществляли в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки «Активатор-2s» (ООО «Машиностроительный завод «Активатор», г. Новосибирск) в стальных барабанах со стальными размольными телами со скоростью 900 об/мин, центробежным фактором 120*g* и соотношением масс шаров к массе порошка 15 : 1. Фосфат кальция вводили в порошковые смеси в количестве 10 мас.%. Для оценки влияния предварительной МО на спекание и структуру спеченных образцов порошки также смешивались в лабораторном смесителе «Турбула С 2.0» (ООО «Вибротехник», г. Санкт-Петербург) в течение 3 ч.

Исследование прессуемости порошковых смесей проводили с помощью универсальной испытательной сервогидравлической машины марки LF-100 kN («Walter + Bai AG», Швейцария). Для этого были сняты кривые прессования в диапазоне давлений от 0,1 до 70 МПа. Погрешность значений усилия прессования для данного прибора составляла 1 % при давлениях до 12,5 МПа и 0,5 % при давлениях от 12,5 до 70 МПа. Для последующего спекания образцы брикетировали на гидравлическом прессе в пресс-формах с прямоугольным сечением.

Спекание брикетированных образцов осуществляли в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями при температурах от 900 до 1260 °C и изотермической выдержке 60 мин. Остаточную пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов фирмы A&D (Япония). Точность измерения массы составляла 10^{-4} г.

Для сравнения эрозионной способности по технологии СВС были изготовлены электродные материалы состава $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO из реакционной смеси (Ti + 0,5C) + 10 % $Ca_3(PO_4)_2$ по аналогии с [20]. Синтез спрессованного до относительной плотности 55—60 % шихтового брикета диаметром 48 мм проводили в песчаной реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе ДА-1532Б. После завершения процесса горячие продукты синтеза прессовали при давлении 7 МПа. По окончании процесса силового СВС-компактирования пресс-форма разгружалась, а горячие продукты синтеза подвергались термической обработке в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 1100 °C в течение 30 мин. Затем полученные материалы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматизированного CoK_α-излучения в геометрии Брегга-Брентано. Для монохроматизации излучения применяли графитовый монохроматор. Периоды решетки измеряли с относительной ошибкой $\Delta\alpha/\alpha = 10^{-4}$.

Структуру и химический состав частиц порошковых смесей после МО, а также шлифованных поверхностей спеченных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN» («Thermoscientific», США).

Исследования методом инфракрасной спектроскопии (ИК) осуществляли с использованием вакуумного спектрометра «Vertex 70v» («Bruker», США) по методу неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне частот 500—4000 $см^{-1}$ с

разрешением 4 см$^{-1}$. Все спектры обрабатывались после коррекции базовой линии.

Теплоемкость спеченных и СВС-электродов измеряли посредством дифференциального сканирующего калориметра «Netzsch DSC 204 F1» («Netzsch», Германия). Для этого по 3 раза проводили нагрев пустого тигля, тигля с сапфировым эталоном и тиглей с исследуемыми образцами до 300 °С со скоростями нагрева и охлаждения 5 °С/мин. Обработку полученных данных и определение значений теплоемкости выполняли с помощью программы «Proteus Analysis 6». Температуропроводность определяли на приборе LFA447 («Netzsch», Германия) при t = 25 °С в соответствии с ГОСТ 8.140-82 и 8.141-75. На основе полученных данных была рассчитана теплопроводность по формуле

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м·К); α — температуропроводность, м^2/с, C_p — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ — плотность, кг/м^3.

Эрозионную способность электродных материалов исследовали на электроискровой установке марки «Alier-Metal 303» (НИТУ «МИСиС»—SCINTI SRL, Россия—Молдова) в следующем режиме: сила тока 120 А, длительность 20 мкс, частота импульсов 3200 Гц. Осаждение покрытий проводили в среде аргона поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода. В качестве материала катода (подложки) для исследований был выбран титан марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91), широко применяющийся для изготовления медицинских имплантатов. Образцы катодов имели размеры 10×10×3 мм.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода ΔA и удельный привес катода ΔK) снимали гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 с точностью 10^{-5} г через каждую минуту легирования.

Суммарный привес катода [21, 22], определяли по формуле

$$\Sigma\Delta K = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + ... + \Delta K_5)/\rho, \quad (2)$$

где ΔK_i — привес катода за i-ю минуту легирования, г; i = 1, 2, ..., 5; ρ — плотность электродного материала, г/см^3.

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода $\Sigma\Delta A$.

Микротвердость образцов с ИЭО-покрытиями измеряли на приборе ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 5 г и времени выдержки под нагрузкой 10 с.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния режима МО на структуру и фазовый состав порошка

Интенсивная МО смесей порошков Ti и $Ca_3(PO_4)_2$ привела к изменению структуры и взаимодействию исходных компонентов. Анализ рентгенограмм исходной порошковой смеси (рис. 1, *а*, табл. 1) показал наличие фаз α-Ti, TiH_2 и $Ca_3(PO_4)_2$. Интенсивность и ширина дифракционных пиков α-Ti, TiH_2 на рентгенограмме порошковой смеси, полученной после 3-минутной МО, практически не изменились, следовательно, порошок титана не претерпел структурных превращений (рис. 1, *б*). Исчезновение пиков $Ca_3(PO_4)_2$ может указывать на аморфизацию и сильное измельчение его частиц [23].

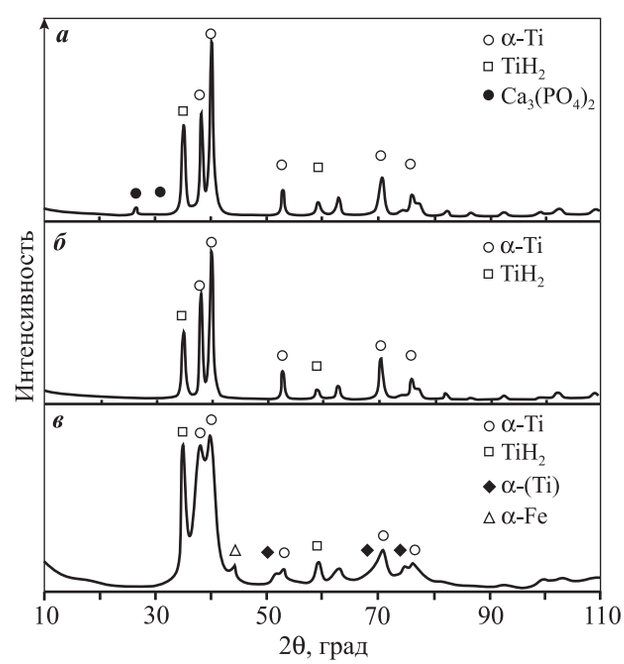


Рис. 1. Рентгенограммы порошковой смеси Ti + 10 % $Ca_3(PO_4)_2$ – исходной (***а***) и после ее обработки в ПЦМ в течение 3 (***б***) и 10 (***в***) мин

Таблица 1. **Фазовый состав порошков Ti + $Ca_3(PO_4)_2$ после обработки в ПЦМ**

Устройство	τ, мин	Фаза (символ Пирсона)											
		α-Ti (hP2/1)			TiH_2 (cF12/1)		α-(Ti) (hP4/16)			α-Fe (cI2/1)		$Ca_3(PO_4)_2$ (hR92/2)	
		Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки *a*, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки *a*, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å
			a	*c*				*a*	*c*				
Лабораторный смеситель «Turbula»	180	80	2,949	4,680	15	4,399	–	–	–	–	–	5	–
ПЦМ	3	83	2,949	4,680	17	4,399	–	–	–	–	–	–	–
ПЦМ	5	77	2,950	4,681	22	4,399	–	–	–	1	2,899	–	–
ПЦМ	7	60	2,950	4,684	18	4,398	20	2,975	4,821	2	2,900	–	–
ПЦМ	10	36	2,947	4,692	25	4,396	35	2,978	4,825	4	2,900	–	–

После 10-минутной МО порошковой смеси в ПЦМ существенно меняются ее структура и фазовый состав (рис. 1, *в*). Это видно по уширению дифракционных пиков всех фаз (что является следствием формирования более тонкой структуры), раздвоению пиков α-Ti. Последнее свидетельствует о частичном превращении α-Ti в твердый раствор на его основе α-(Ti). Пики фазы α-(Ti) сдвинуты в сторону меньших значений углов 2θ. Таким образом, данная фаза имеет бóльшие значения параметров решетки (a = 2,978 Å и c = 4,825 Å) по сравнению с чистым α-Ti (a = 2,944 Å, c = 4,678 Å, ICDD card № 89-5009).

Анализ порошковых смесей методом ИК-спектроскопии выявил наличие связей Ti—O—Ti в порошке после МО (рис. 2). Этой функциональной группе соответствуют пики при ν = 400, 658 и 862 $см^{-1}$ [24, 25]. Наличие данных пиков в ИК-спектрах МО-смесей указывает на растворение кислорода в решетке титана (максимальная растворимость кислорода в титане — 32 ат.% [26]). Максимальная относительная интенсивность этих пиков отмечена на ИК-спектре образца, полученного после МО в течение 10 мин, что свидетельствует о более полном взаимодействии титана с кислородом.

Для сравнения с МО-порошками был снят ИК-спектр порошка, приготовленного в смесителе «Turbula». Пики, характерные для связи Ti—O—Ti, отсутствовали. Во всех порошковых смесях фосфор находился в составе функциональной группы PO_4^{3-} (пары пиков при ν = 570÷603 и 1048÷1092 $см^{-1}$ [27, 28]).

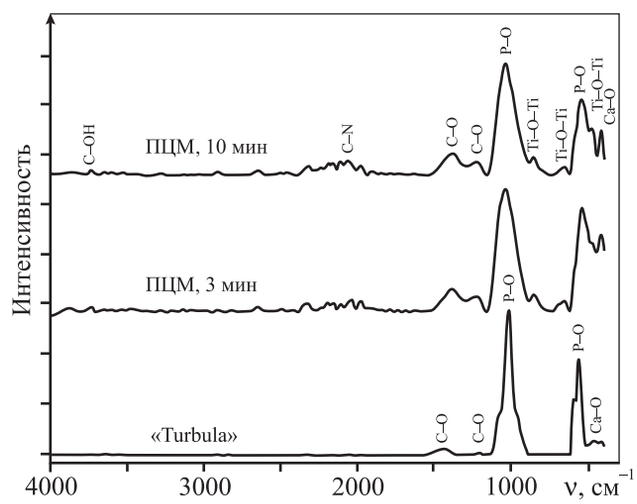


Рис. 2. ИК-спектры порошковых смесей Ti + $Ca_3(PO_4)_2$ после лабораторного смесителя «Turbula» и ПЦМ

На рис. 3 представлены микроструктуры шлифованных поверхностей частиц порошковых смесей Ti + $Ca_3(PO_4)_2$ после МО в ПЦМ, демонстрирующие изменение их морфологии. Наблюдаемые при механическом легировании процессы структурообразования являются характерными для системы материалов «пластичный—хрупкий» [29]. Как видно на рис. 3, *а*, после 3-минутной МО в результате соударений с размольными телами происходят сплющивание частиц титана и измельчение $Ca_3(PO_4)_2$. Мелкие (около 1 мкм) частицы $Ca_3(PO_4)_2$ покрывают значительную часть поверхности деформированных частиц ти-

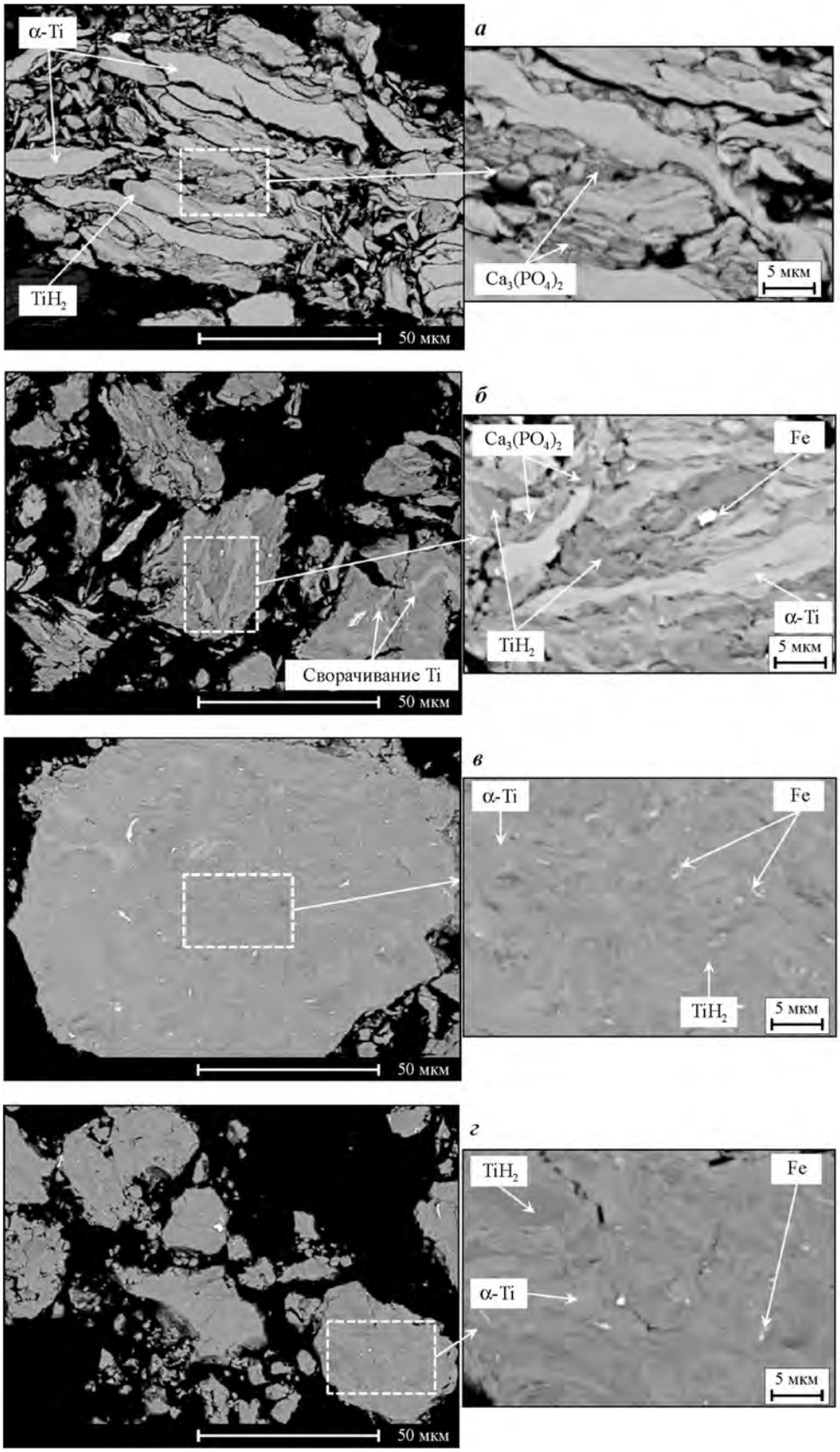


Рис. 3. Микроструктура порошков Ti + $Ca_3(PO_4)_2$ после механической обработки в ПЦМ в течение 3 (***а***), 5 (***б***), 7 (***в***) и 10 (***г***) мин

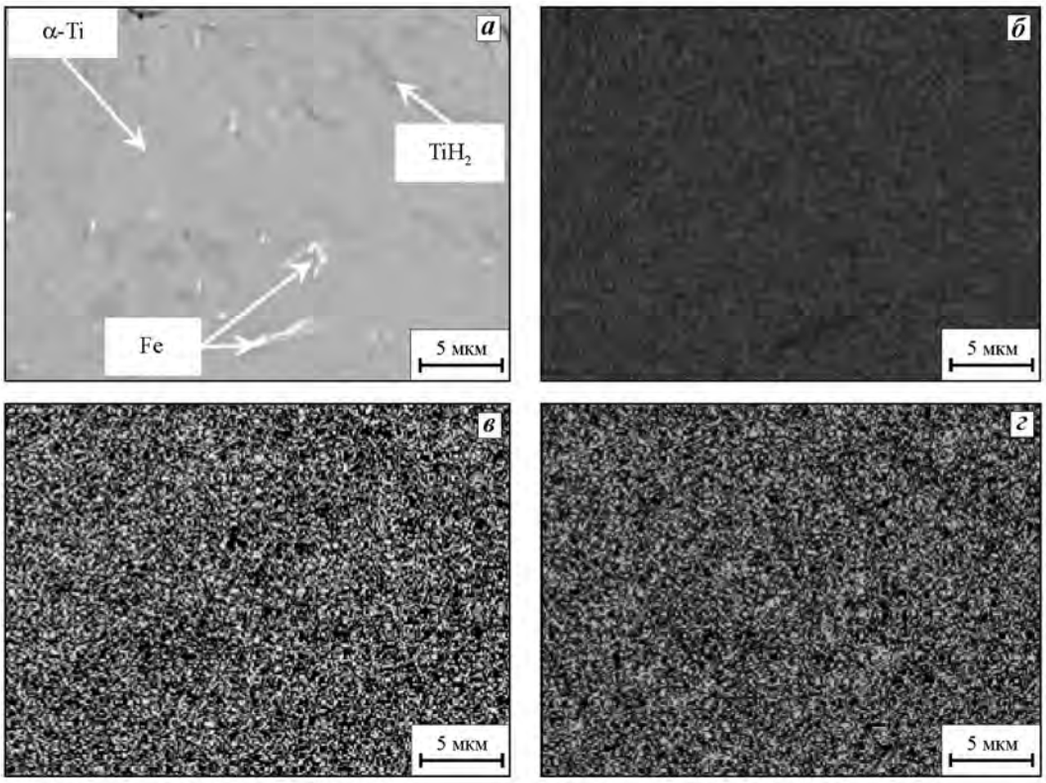


Рис. 4. Микроструктура частиц Ti + $Ca_3(PO_4)_2$ после 10 мин механической обработки в ПЦМ (***а***) и распределение титана (***б***), кальция (***в***) и фосфора (***г***)

тана. Таким образом, увеличиваются удельная поверхность частиц и их контактная поверхность. С ростом продолжительности МО отмечаются уменьшение межламеллярного пространства (расстояния между слоями) и формирование прочных композиционных гранул (рис. 3, *б*) в результате протекания процессов холодной сварки [30]. Слои титана в них имеют меньшую толщину (до 5—7 мкм) и, подвергаясь сдвиговой деформации, начинают «сворачиваться». Частицы $Ca_3(PO_4)_2$ равномерно распределяются в объеме порошковой смеси. Дальнейшая МО приводит сначала к агломерации композиционных частиц (рис. 3, *в*), а затем к их измельчению (рис. 3, *г*), так как из-за высокой концентрации твердого раствора α-(Ti) (см. табл. 1) порошок становится более хрупким. После 10-минутной обработки структура порошковых гранул становится однородной. Исследование шлифов частиц методом ЭДС показало равномерное распределение всех компонентов (рис. 4). Также в структуре было обнаружены частицы железа (тонкие светлые области) размером до 5 мкм, натершиеся с размольных тел и стенок барабанов.

Исследование влияния режима МО на процессы прессования, спекания и структуру спеченных электродов

Предварительная МО порошка в ПЦМ оказывает влияние на его уплотняемость как при прессовании, так и при спекании. Процессы, протекающие при холодном прессовании, во многом зависят от формы и размеров частиц. При спекании важную роль играют накопленные при МО дефекты кристаллической решетки и увеличенная поверхность контакта между компонентами.

На рис. 5 представлены кривые прессования порошковых смесей Ti—$Ca_3(PO_4)_2$. Видно, что их характер схож. Можно выделить два участка, в которых ход кривой зависимости относительной плотности от давления различается. Часть кривых, соответствующая давлениям до 5 МПа, описывает уплотнение порошка на стадии структурной деформации, т.е. путем перегруппировки частиц под давлением. На этой стадии прессования относительная плотность (Θ) порошковых заготовок быстро повышается с ростом приложенного давления, причем лучше уплотняются

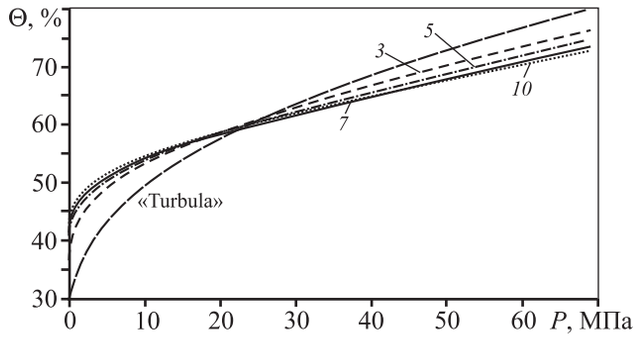


Рис. 5. Кривые прессования порошковых смесей Ti + $Ca_3(PO_4)_2$

Оцифровка кривых соответствует времени обработки в ПЦМ

порошковые смеси после обработки в ПЦМ в течение 10 мин. Форма частиц в этих смесях ближе к сферической (см. рис. 3, *г*), поэтому они легче перемещаются друг относительно друга. При высоких давлениях прессования бóльшую уплотняемость имеют порошковые смеси, приготовленные в лабораторном смесителе «Turbula», поскольку такой порошок не нагартован и легче подвергается пластической деформации.

Для изучения кинетики спекания порошковые смеси Ti + $Ca_3(PO_4)_2$ были предварительно спрессованы под давлением 30 МПа. Как показали исследования их поведения при прессовании, такое давление обеспечивает минимальный разброс относительной плотности (62—63 %). При этом прессовки обладают достаточно высокой прочностью.

Перед основным спеканием проводили предварительную 2-часовую изотермическую выдержку при t = 500 °С, в течение которой происходило разложение гидрида титана TiH_2 с образованием чистого α-Ti. При температуре спекания в результате взаимодействия исходных компонентов формировались фазы α-(Ti), Ti_3P и CaO (табл. 2). Недостаточная равномерность распределения компонентов при использовании смесителя «Turbula» привела к тому, что значительная часть фазы α-Ti не взаимодействовала с $Ca_3(PO_4)_2$.

Худшей уплотняемостью при спекании (пористость 30 % при температуре спекания 1260 °С) обладали образцы из порошка, приготовленного в смесителе «Turbula» (рис. 6). Причиной этого является неравномерность распределения исходных компонентов в порошковой смеси. Частицы титана и $Ca_3(PO_4)_2$ сохраняют свои размеры (до 45 мкм), вследствие чего контактная поверхность компонентов меньше, чем при обработке в ПЦМ. Микроструктура спеченных образцов характеризуется высокой пористостью и слабо развитыми межчастичными контактами (рис. 7, *а*).

Зависимость относительной плотности от температуры спекания образцов Ti + 10 % $Ca_3(PO_4)_2$ после обработки в ПЦМ в течение 3 мин имеет монотонно возрастающий характер с выходом на горизонтальный участок (Θ = 93÷95 %) при

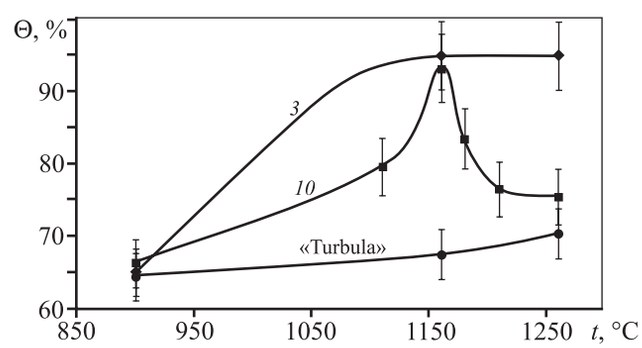


Рис. 6. Кривые уплотнения при реакционном спекании смеси Ti + 10 % $Ca_3(PO_4)_2$, приготовленной в лабораторном смесителе «Turbula», а также в ПЦМ в течение 3 и 10 мин (цифры у кривых)

Таблица 2. **Фазовый состав спеченных образцов Ti—Ti_3P—CaO**

$t_{спек}$, °С	$\tau_{МО}$, мин	Фаза (символ Пирсона)												
		α-Ti (hP2/1)			α-(Ti) (hP4/16)			Ti_3P (tP32/9)			CaO (cF8/2)		α-Fe (cI2/1)	
		Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки *a*, Å	Доля, мас.%	Период решетки *a*, Å
			a	*c*		*a*	*c*		*a*	*c*				
1260	0	40	2,949	4,683	50	2,949	4,680	7	4,399	–	3	–	–	–
1260	3	–	–	–	75	2,949	4,680	20	4,399	–	5	–	–	–
1160	10	–	–	–	78	2,963	4,760	13	9,982	4,982	5	4,811	4	2,900

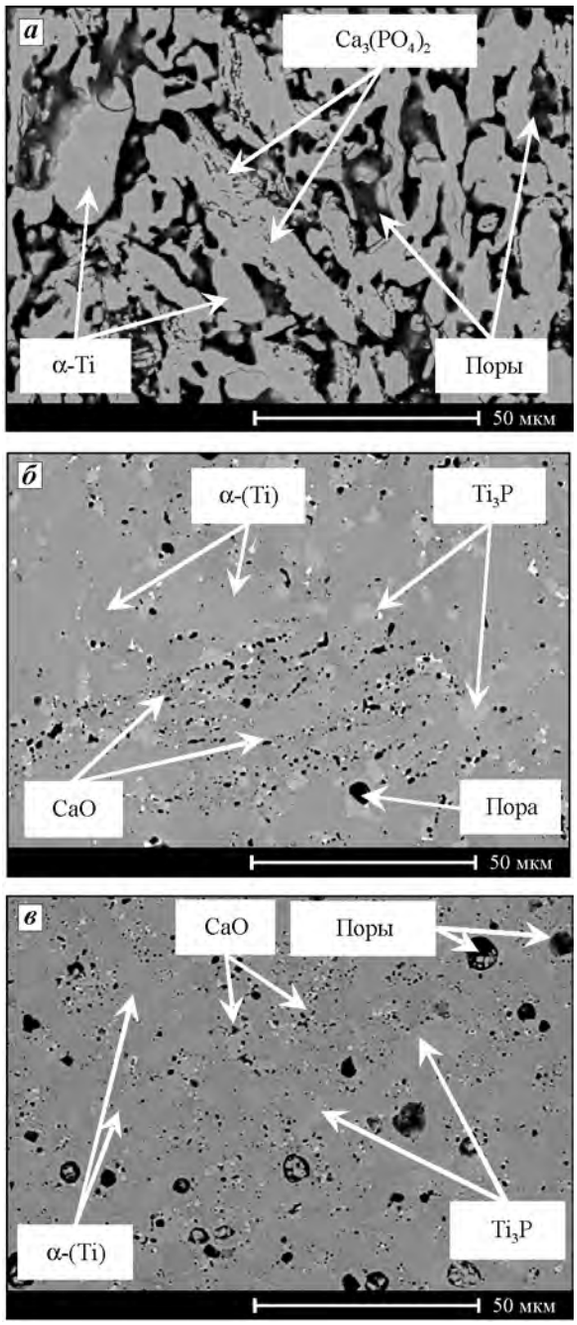


Рис. 7. Микроструктура спеченных при $t_{спек}$ = 1160 °С электродов состава Ti–Ti_3P–CaO, полученных из порошков после их смешивания в лабораторном смесителе «Turbula» (***а***) или механической обработки в ПЦМ 3 (***б***) и 10 (***в***) мин

$t_{спек}$ = 1160÷1260 °С (см. рис. 6). Согласно данным РФА, при температуре 900 °С протекает химическое взаимодействие исходных компонентов с образованием фаз Ti_3P и CaO. Также при спекании происходит растворение кислорода в α-Ti. С увеличением температуры спекания до 1260 °С других превращений в образцах не наблюдалось. Самой низкой пористостью (около 5 %) обладают образцы, спеченные при 1260 °С. В структуре данных образцов выделяются зерна CaO (участки черного цвета на рис. 7, *б*), Ti_3P (области светло-серого цвета) и матрица α-(Ti). Следует отметить, что в спеченных материалах наследуется слоистая структура (аналогичная структуре исходных композиционных частиц), что видно по расположению зерен CaO. Фаза Ti_3P со средним размером зерен 5 мкм равномерно распределена по объему материала и находится, как правило, на границах раздела с фазой CaO.

Кривая относительной плотности для образцов, полученных из порошка, прошедшего 10-минутную МО, имеет экстремальный характер с максимумом при $t_{спек}$ = 1160 °С (см. рис. 6). По результатам исследований фазового состава спеченных образцов установлено, что при температурах выше 1180 °С происходит взаимодействие фазы α-(Ti) с примесным железом с образованием фазы Ti_4Fe_2O (рис. 8). С ростом температуры спекания от 1180 до 1260 °С ее содержание увеличивается с 3 до 12 мас.%. Одной из причин возникновения пористости (снижения относительной плотности) может быть то, что данная тугоплавкая фаза ($t_{пл}$ > > 2000 °С [31]) появляется на начальной стадии спекания в указанном диапазоне температур и блокирует часть поверхности частиц, препятствуя протеканию диффузионных процессов при изотермической выдержке. Другой возможной причиной роста пористости может являться то, что фаза Ti_4Fe_2O имеет больший удельный объем по сравнению с железом (плотность Ti_4Fe_2O — 5,84 г/см^3, железа — 8,9 г/см^3). Следовательно, формирование данной фазы приводит к созданию

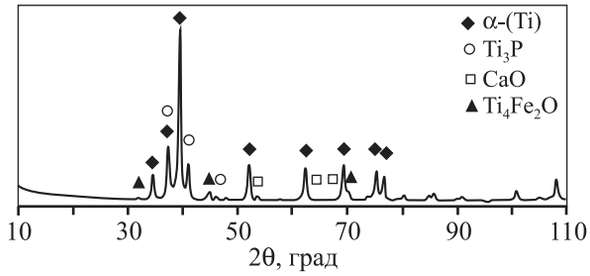


Рис. 8. Рентгенограмма образца Ti–Ti_3P–CaO, спеченного при 1260 °С из порошковой смеси после механической обработки в ПЦМ в течение 10 мин

Таблица 3. **Свойства электродных материалов**

Материал	λ, Вт/(м·К)	C_p, Дж/(кг·К)	$T_{пл}$, К	ρ, кг/м^3	Пористость, %
Катод-подложка					
Сплав ВТ1-0	21,6*	528*	1944*	4540*	–
Анод-электрод					
Ti–Ti_3P–CaO	5,7	565	2306 (Ti_3P)	4105	6
$TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO	9,3	595	2306 (Ti_3PO_x)	4380	4

*По данным [32].

растягивающих напряжений, деформированию образцов и возникновению пористости.

После спекания при температуре 1160 °С прессовок из порошков Ti + 10 % $Ca_3(PO_4)_2$, обработанных в ПЦМ в течение 3 и 10 мин, были получены близкие по структуре образцы (см. рис. 7, *б* и *в*). Однако при одинаковом среднем размере зерен биоактивных компонентов и их равномерном распределении спеки из смеси после 10 мин обработки в ПЦМ имеют бóльшую пористость и больше примесного железа. Поэтому для дальнейших исследований эрозионной способности были выбраны спеченные электроды, изготовленные из порошков после 3-минутной МО.

Исследование эрозионной способности электродных материалов и микроструктуры покрытий, полученных методом ИЭО

Теоретически оценить характер взаимодействия между электродом и подложкой, предсказать состав покрытия можно, рассчитав критерий Палатника ($\tau_а/\tau_к$) [32]. Соотношение, использующее только физические константы материалов электродов (теплоемкость C, теплопроводность λ, плотность ρ), описывает процессы переноса (или определяет преобладающее направление процесса массопереноса) и имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_а}{\tau_к} \cong \frac{C_а \rho_а \lambda_а (T_а - T_0)^2}{C_к \rho_к \lambda_к (T_к - T_0)^2}, \qquad (3)$$

где $\tau_а$ и $\tau_к$ — характерные времена эрозии (образования очагов плавления в зоне разряда) анода и катода соответственно; $C_{а,к}$ — теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho_{а,к}$ — плотность, кг/м^3; $\lambda_{а,к}$ — теплопроводность, Вт/(м·К); $T_{а,к}$ — температура плавления, К; T_0 — температура окружающей среды, К.

По величине критерия Палатника различаются 3 вида взаимодействия катода и анода при электрической эрозии:

а) $\tau_а/\tau_к \ll 1$ — образуется покрытие на твердой поверхности катода;

б) $\tau_а/\tau_к \sim 1$ — возможно формирование покрытия в виде сплава анода и катода;

в) $\tau_а/\tau_к \gg 1$ — происходит эрозия подложки, и образование покрытий маловероятно.

Для расчета критерия Палатника было проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материалов анодов. Полученные значения, а также данные справочников [33] для материалов катодов, необходимые для указан-

Таблица 4. **Значения критерия Палатника**

Материал анода	$\tau_а/\tau_к$
Ti–Ti_3P–CaO	0,284
$TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO	0,523

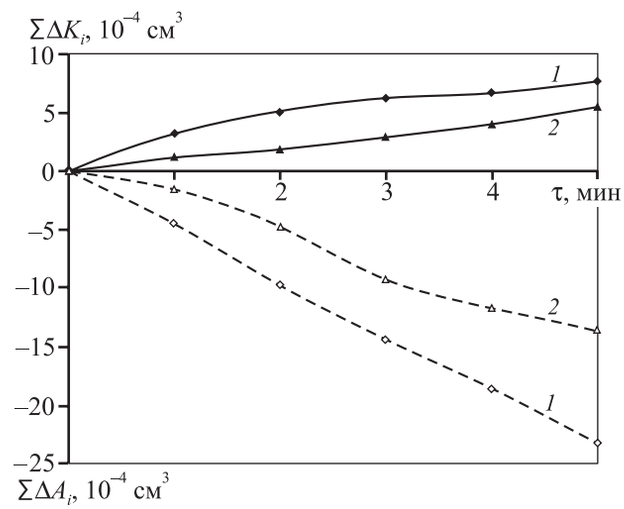


Рис. 9. Зависимость суммарной эрозии анода $\sum\Delta A_i$ (штриховые линии) и суммарного привеса катода $\sum\Delta K_i$ (сплошные) от времени ИЭО в аргоне
1 – Ti–Ti_3P–CaO; ***2*** – $TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO

ного расчета, представлены в табл. 3. Результаты расчета критерия Палатника ($\tau_a/\tau_к$) приведены в табл. 4.

Исходя из полученных значений критерия Палатника (см. табл. 4), можно сделать вывод о том, что в случае электродов составов Ti—Ti_3P—CaO и $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO возможно получение качественных покрытий на подложке из титанового сплава ВТ1-0 ($\tau_a/\tau_к$ ~ 1).

Для изучения эрозионной способности электродов была исследована кинетика массопереноса при ИЭО. Зависимости суммарной эрозии анода $\sum\Delta A_i$ и суммарного привеса катода $\sum\Delta K_i$ от времени ИЭО при использовании электродных материалов Ti—Ti_3P—CaO и $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO приведены на рис. 9. Видно, что керамический СВС-электрод на основе карбида титана $TiC_{0,5}$ имеет меньшую эрозионную способность по срав-

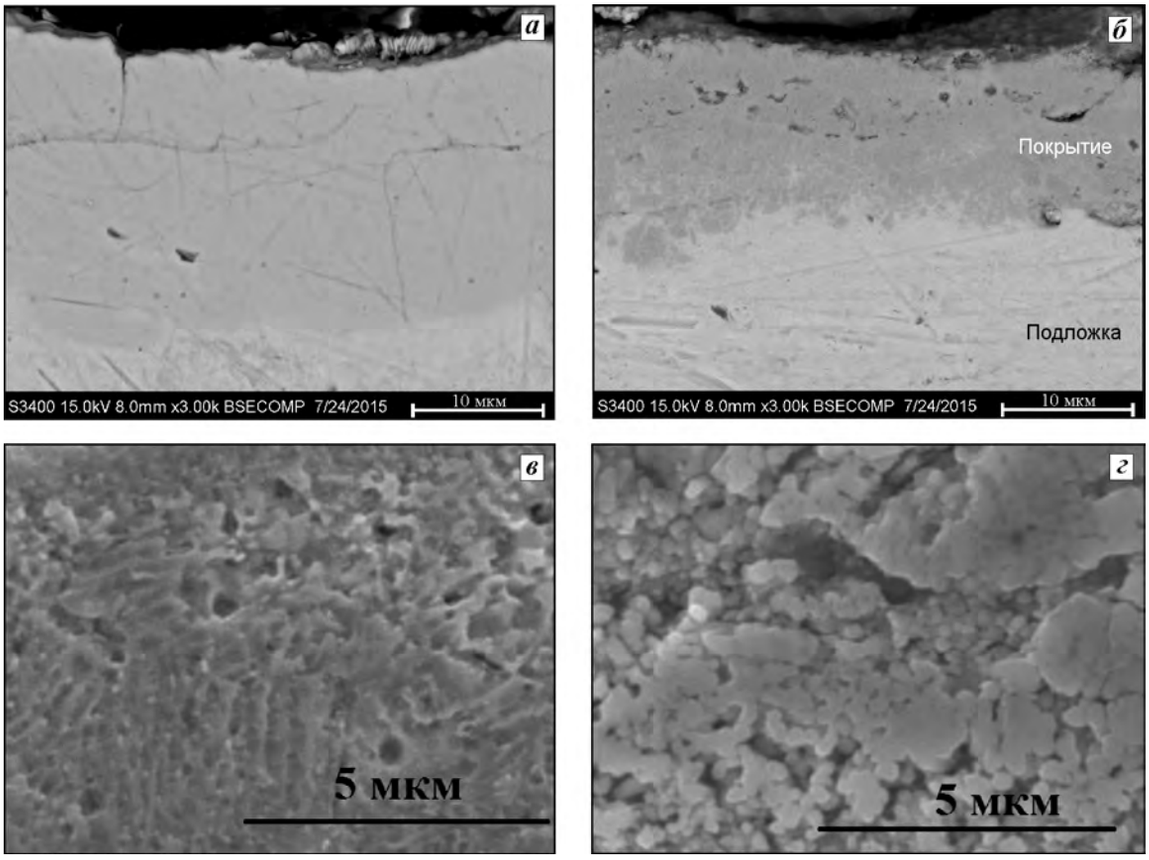


Рис. 10. Микроструктура ИЭО-покрытий на подложке из сплава ВТ1-0 при использовании электродов Ti–Ti_3P–CaO (***а, в***) и $TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO (***б, г***)

Таблица 5. **Параметры процесса ИЭО**

Электродный материал	$\sum\Delta K_i$, 10^{-4} см^3	$\sum\Delta A_i$, 10^{-4} см^3	Коэффициент переноса, %
Ti–Ti_3P–CaO	5,5	13,5	41
$TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO	7,6	23,2	33

Таблица 6. **Свойства ИЭО-покрытий**

Электродный материал	Сплошность, %	Толщина, мкм	Микротвердость*, ГПа	Шероховатость R_a, мкм
Ti–Ti_3P–CaO	до 100	15	2,2	3,3
$TiC_{0,5}$–Ti_3PO_x–CaO	до 100	20	3,6	4,6

*Микротвердость титанового сплава ВТ1 составляет 0,25–0,3 ГПа [34, 35].

Таблица 7. **Состав областей МРСА (см. рис. 11)**

Электродный материал	Область	C	Al	P	Ca	Ti
$Ti–Ti_3P–CaO$	1 (покрытие)	–	0,4	0,6	0,2	98,8
	2 (подложка)	–	0,4	–	–	99,6
$TiC_{0,5}–Ti_3PO_x–CaO$	3 (покрытие)	12,4	1,0	1,0	0,9	84,7
	4 (подложка)	–	0,4	–	–	99,6
	5 (карбидное зерно)	17,0	–	–	–	83,0

нению со спеченным электродом по причине более высокой эрозионной стойкости тугоплавких соединений [22], что находится в согласии с проведенной выше оценкой критерия Палатника.

Установлено, что процесс ИЭО на выбранном режиме характеризуется стабильным и устойчивым массопереносом продуктов эрозии на титановую подложку. Параметры процесса ИЭО представлены в табл. 5. Более высокий коэффициент переноса (41 %) отмечен у спеченного электрода.

В результате ИЭО на поверхности титанового сплава ВТ1-0 получены покрытия толщиной до 20 мкм, сплошностью до 100 % (рис. 10) и шероховатостью от 3,3 до 4,6 мкм (табл. 6). Трещин на границе «подложка—покрытие» не обнаружено.

На травленом шлифе при более высоком увеличении видно, что покрытие из спеченного электрода напоминает дендритную структуру (рис. 10, *в*), а структура покрытия из СВС-электрода представляет собой субмикрометровые карбидные зерна размером около 500 нм с тонкой прослойкой связки (см. рис. 10, *г*).

Свойства покрытий приведены в табл. 6. Из ее данных следует, что при ИЭО электродами $Ti—Ti_3P—CaO$ и $TiC_{0,5}—Ti_3PO_x—CaO$ твердость поверхностного слоя, по сравнению с подложкой, увеличивается в 6—10 раз.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) покрытий из электрода $Ti—Ti_3P—CaO$ показал наличие в их составе кальция (0,2 %) и фосфора (0,6 %) (рис. 11, *а*, табл. 7). Покрытия из СВС-электрода $TiC_{0,5}—Ti_3PO_x—CaO$ состоят из частиц твердого раствора титана с содержанием кальция 0,9 % и фосфора 1,0 %, а также зерен $TiC_{0,5}$ (рис. 11, *б*, табл. 7). При более высоком увеличении (рис. 11, *в*) видно, что зерна карбида имеют размеры 0,2—1,5 мкм.

Таким образом, при ИЭО титанового сплава электродом $Ti—Ti_3P—CaO$ установлен более

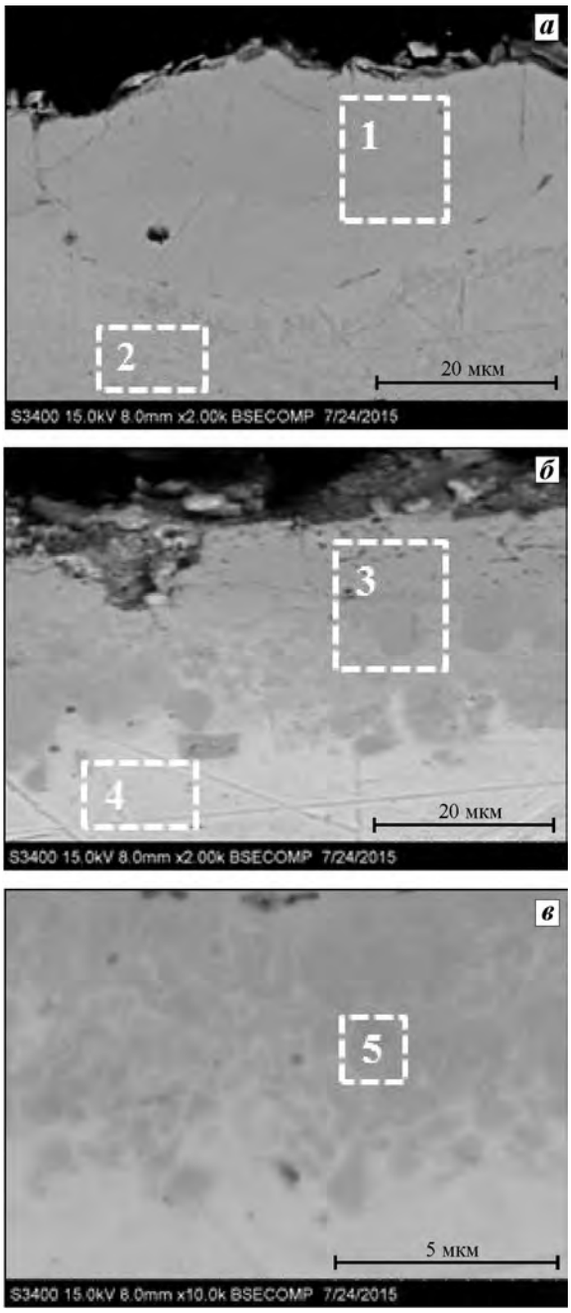


Рис. 11. Области ИЭО-покрытия, исследованные методом МРСА

а – электрод $Ti–Ti_3P–CaO$; ***б, в*** – электрод $TiC_{0,5}–Ti_3PO_x–CaO$

высокий коэффициент переноса. В то же время покрытия из электродного материала $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO характеризуются бóльшими значениями толщины и микротвердости. Полученные покрытия имеют высокую сплошность, химическую и структурную однородность, содержат биоактивные элементы кальций и фосфор, что может обеспечить биоактивные свойства поверхности и повышенную остеоинтеграцию имплантатов к живым тканям. Результаты медико-биологических исследований in vitro, in vivo будут представлены в дальнейшем.

Выводы

1. Исследовано влияние режимов механической обработки смесей Ti—$Ca_3(PO_4)_2$ на эволюцию микроструктуры порошковых гранул, процессы прессования и кинетику спекания, а также фазовый состав и структуру спеченного материала Ti—Ti_3P—CaO.

2. Определены оптимальные режимы механического легирования в ПЦМ и режимы спекания, обеспечивающие получение качественных электродов с остаточной пористостью 5—7 % и высокой структурной однородностью.

3. Изучена эрозионная способность спеченного металлокерамического электрода Ti—Ti_3P—CaO в сравнении с керамическим СВС-электродом $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO. СВС-электрод имеет меньшую эрозионную способность, что согласуется с проведенными расчетами по критерию Палатника.

4. В результате ИЭО титана ВТ1-0 получены покрытия толщиной до 20 мкм с высокой сплошностью, микротвердостью до 3,6 ГПа, контролируемой шероховатостью, наличием биоактивных элементов кальция и фосфора, что позволяет рекомендовать электроды Ti—Ti_3P—CaO, $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO и технологию импульсной электроискровой обработки для использования в функционализации поверхности титана медицинского назначения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг. (№ К2-2014-012) в части исследования влияния механической активации на структуру порошковых гранул, прессование и спекание, а также в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (соглашение № 14.578.21.0086, проект RFMEFI57814X0086) в части изучения эрозионной способности электродов, кинетики и механизма формирования электроискровых покрытий на титане.

Литература/References

1. *Arahira T., Maruta M., Matsuya S., Todo M.* Development and characterization of a novel porous β-TCP scaffold with a three-dimensional PLLA network structure for use in bone tissue engineering. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 152. P. 148—150.
2. *Shavandi A., Bekhit A.E.A., Sun Z., Ali A., Gould M.* A novel squid pen chitosan/hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate composite for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 2015. Vol. 55. P. 373—383.
3. *Puvaneswary S., Talebian S., Raghavendran H.B., Murali M.R., Mehrali M., Afifi A.M., Kasim N.H.B.A., Kamarul T.* Fabrication and in vitro biological activity of βTCP-Chitosan-Fucoidan composite for bone tissue engineering. *Carbohyd. Polym.* 2015. Vol. 134. P. 799—807.
4. *Meyers M.A., Chen P.-Y., Lin A.Y.-M., Seki Y.* Biological materials: Structure and mechanical properties. *Prog. Mater. Sci.* 2008. Vol. 53. Iss. 1. P. 1—206.
5. *Kannan S., Rocha J.H.G., Ventura J.M.G., Lemos A.F., Ferreira J.M.F.* Effect of Ca/P ratio of precursors on the formation of different calcium apatitic ceramics — An *X*-ray diffraction study. *Scr. Mater.* 2005. Vol. 53. Iss. 11. P. 1259—1262.
6. *Legeros R.Z., Lin S., Rohanizadeh R., Mijares D., Legeros J.P.* Biphasic calcium phosphate bioceramics: Preparation, properties and applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2003. Vol. 14. Iss. 3. P. 201—209.
7. *Bouslama N., Ben Ayed F., Bouaziz J.* Effect of fluorapatite additive on densification and mechanical properties of tricalcium phosphate. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.* 2010. Vol. 3. Iss. 1. P. 2—13.
8. *Leon B., Jansen J.A.* Thin calcium phosphate coatings for medical implants. N.Y.: Springer, 2009.
9. *Zheng X., Huang M., Ding C.* Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings. *Biomaterials.* 2000. Vol. 21. P. 841—849.
10. *Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N.* Plasma-surface modification of biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R.* 2002. Vol. 36. P. 143—206.
11. *Probst J., Gbureck U., Thull R.* Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 148. P. 226—233.

12. *Liu C., Bi Q., Matthews A.* Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti—6Al—4V artificial hip joints. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163—164. P. 597—604.
13. *Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Yurechko D.V., Talash V.N.* Spark-deposited coatings on magnesium alloys. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 2010. Vol. 49. Iss. 1—2. P. 55—60.
14. *Panteleenko F.I., Sarantsev V.V., Stolin A.M., Bazhin P.M., Azarenko E.L.* Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrospark alloying. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 47. Iss. 4. P. 328—337.
15. *Mukha I.M., Verkhoturov A.D., Shcherbakova L.I.* Effect of electrode (tool) material density on the electric-spark alloying process. *Soviet Powder Metall. and Metal Ceram.* 1981. Vol. 20 (7). P. 486—488.
16. *Verkhoturov A.D., Koval'chenko M.S., Podchernyaeva I.A.* Effect of structure of titanium diboride on the conditions of formation of coatings in the electric-spark alloying of steel. *Soviet Powder Metall. and Metal Ceram.* 1983. Vol. 22 (8). P. 626—629.
17. *Ablesimov N.E., Verkhoturov A.D., Pyagin S.A.* On energetic criterion of metal erosion resistance. *Poroshk. Metall.* 1998. Vol. 1—2. P. 111—116.
18. *Parkansky N., Beilis I.I., Boxman R.L., Goldsmith S., Rosenberg Yu.* Anode mass loss during pulsed air arc deposition. *Surf. Coat. Technol.* 1998. Vol. 108—109. P. 253—256.
19. *Chang-bin T., Dao-xin L., Zhan W., Yang G.* Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. Iss. 15. P. 6364—6371.
20. *Potanin A.Y., Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Shvindina N.V., Kovalev D.Y.* The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the $TiC_{0,5}$—Ti_3PO_x—CaO system. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 6. P. 8177—8185.
21. *Levashov E.A., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Sviridova T.A.* Specific features of formation of nanostructured electrospark protective coatings on the OT4-1 titanium alloy with the use of electrode materials of the TiC—Ti_3AlC_2 system disperse-strengthened by nanoparticles. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. No. 5. P. 368—378.
22. *Levashov E.A., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Voevodin A.A., Sanz A.* Nanoparticle dispersion-strengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515. P. 1161—1165.
23. *Bae J., Ida Y., Sekine K., Kawano F., Hamada K.* Effects of high-energy ball-milling on injectability and strength of β-tricalcium-phosphate cement. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.* 2015. Vol. 47. P. 77—86.
24. *Zheng M., Gu M., Jin Y., Jin G.* Preparation, structure and properties of TiO_2—PVP hybrid films. *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. Vol. 77. Iss. 1. P. 55—59.
25. *Permpoon S., Houmard M., Riassetto D., Rapenne L., Berthomé G., Baroux B., Joud J.C., Langlet M.* Natural and persistent superhydrophilicity of SiO_2/TiO_2 and TiO_2/SiO_2 bi-layer films. *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516. P. 957—966.
26. *Cancarevic M., Zinkevich M., Aldinger F.* Thermodynamic description of the Ti—O system using the associate model for the liquid phase. *Calphad.* 2007. Vol. 31. Iss. 3. P. 330—342.
27. *Nasiri-Tabrizi B., Fahami A.* Production of poorly crystalline tricalcium phosphate nanopowders using different mechanochemical reactions. *J. Ind. Eng. Chem.* Vol. 20. Iss. 4. P. 1236—1242.
28. *Kolmas J., Kaflak A., Zima A., Ślósarczyk A.* Alpha-tricalcium phosphate synthesized by two different routes: Structural and spectroscopic characterization. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 4. P. 5727—5733.
29. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. Iss. 1—2. P. 1—184.
30. *Gilman P.S., Benjamin J.S.* Mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Res.* 1983. Vol. 13. P. 279—300.
31. *Kobyakov V.P., Kovalev D.Yu.* Phase constitution of the combustion products of thermite mixtures modified by titanium oxide. *Combust. Explos. Shock Waves.* 2007. Vol. 43. No. 6. P. 674—681.
32. *Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Petrzhik M.I.* Pulsed electrospark deposition of MAX phase Cr_2AlC based coatings on titanium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 235. P. 454—460.
33. *Brandes E.A., Brook G.B.* Smithells metals reference book. 8-th ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.
34. *Zadra M., Casari F., Girardini L., Molinari A.* Microstructure and mechanical properties of cp-titanium produced by spark plasma sintering. *Powder Metall.* 2008. Vol. 51. Iss. 1. P. 59—65.
35. *Todaka Y., Umemoto M., Yamazaki A., Sasaki J., Tsuchiya K.* Effect of strain path in high-pressure torsion process on hardening in commercial purity titanium. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. Iss. 1. P. 47—53.

УДК 621.9.048.4
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-59-70

Кинетика осаждения, структура и свойства электроискровых покрытий Cr–Al–Si–B на жаропрочном никелевом сплаве

© 2015 г. **А.Е. Кудряшов, Д.Н. Лебедев, А.Ю. Потанин, Н.В. Швындина, И.В. Сухорукова, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.08.15 г., подписана в печать 19.10.15 г.

Исследована кинетика осаждения электроискровых покрытий на жаропрочном никелевом сплаве ЭП718-ИД при использовании трех составов СВС-электродов системы Cr–Al–Si–B. Установлен оптимальный частотно-энергетический режим нанесения (E = 0,048 Дж, I = 120 А, f = 3200 Гц, τ = 20 мкс), характеризующийся минимальной величиной эрозии электрода при удовлетворительной скорости осаждения покрытий. Проведены комплексные исследования структуры, фазового состава и свойств покрытий. Показано, что электроискровые покрытия, сформированные электродами Cr–Al–Si–B, заметно повышают твердость, жаростойкость и износостойкость никелевого сплава ЭП718-ИД и могут быть рекомендованы для защиты поверхности ответственных деталей и узлов из никелевых сплавов.

Ключевые слова: электроискровое легирование (ЭИЛ), частота и энергия разряда, электрод, покрытие, подложка, состав, окисление, износостойкость, коэффициент трения.

Кудряшов А.Е. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел./факс: (495) 955-00-26. E-mail: aekudr@rambler.ru.

Лебедев Д.Н. – аспирант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел./факс: (495) 955-00-26. E-mail: nikolovich92@bk.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Швындина Н.В. – вед. инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

Сухорукова И.В. – инженер науч.-иссл. лаборатории неорганических наноматериалов МИСиС. Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina_btnn@mail.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук., проф. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, гл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук., проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: *Кудряшов А.Е., Лебедев Д.Н., Потанин А.Ю., Швындина Н.В., Сухорукова И.В., Штанский Д.В., Левашов Е.А.* Кинетика осаждения, структура и свойства электроискровых покрытий Cr–Al–Si–B на жаропрочном никелевом сплаве // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 59–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-59-70.

Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Yu., Shvyndina N.V., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A.

Kinetics of deposition, structure, and properties of Cr–Al–Si–B electric-discharge coatings on refractory nickel alloy

The deposition kinetics of electrospark coatings on EP718-ID heatproof nickel alloy is investigated using three compositions of SHS electrodes of the Cr–Al–Si–B system. The optimal frequency–energy deposition mode (E = 0,048 J, I = 120 A, f = 3200 Hz, and τ = = 20 μs), which is characterized by a minimal electrode erosion with the satisfactory coating deposition rate, is established. Complex investigations into the structure, phase composition, and properties of coatings are performed. It is shown that electrospark coatings formed by Cr–Al–Si–B electrodes noticeably increase hardness, heat resistance, and wear resistance of EP718-ID nickel alloy and can be recommended to protect the surface of important parts and units made of nickel alloys.

Keywords: electrospark alloying (ESA), discharge frequency and energy, electrode, coating, substrate, composition, oxidation, wear resistance, friction coefficient.

Kudryashov A.E. – Ph. D., leading research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). Tel./fax: (495) 955-00-26. E-mail: aekudr@rambler.ru.

Lebedev D.N. – postgraduate student of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel./fax: (495) 955-00-26. E-mail: nikolovich92@bk.ru.

Potanin A.Yu. – Ph. D., junior researcher of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Shvyndina N.V. – leading engineer of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

Sukhorukova I.V. – engineer of Scientific-research laboratory of inorganic nanomaterials, MISIS (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). Tel.: (495) 638-44-47. E-mail: irina_btnn@mail.ru.

Shtansky D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings MISIS, chief research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of RANS, head of Department of powder metallurgy and functional coatings MISIS, head of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: *Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Yu., Shvyndina N.V., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A.* Kinetika osazhdeniya, struktura i svoistva elektroiskrovykh pokrytii Cr–Al–Si–B na zharoprochnom nikelevom splave. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. C. 59–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-59-70.

Введение

Развитие авиационной промышленности во многом определяет формирование машиностроительного комплекса и оказывает существенное влияние на экономику. Двигателестроение является высокозатратной отраслью машиностроения по применяемым материалам и комплектующим изделиям, энергоемкости и трудоемкости технологических операций [1].

Для повышения сроков службы ответственных деталей из никелевых сплавов широко используются защитные покрытия, которые наносят различными методами инженерии поверхности [2]. Наиболее эффективным способом защиты от окисления при высоких температурах является введение в состав сплава элементов, образующих термодинамически прочные оксидные соединения. Основные элементы, способствующие созданию защитного слоя на железоуглеродистых, никелевых и других сплавах, — это хром, алюминий и кремний. Они окисляются при высоких температурах на воздухе легче, чем легируемый металл, и образуют сплошную защитную оксидную пленку [2].

Одним из перспективных методов осаждения покрытий является электроискровое легирование (ЭИЛ) [3—13], которое находит применение для защиты от окисления никелевых сплавов [14, 15]. К достоинствам ЭИЛ-покрытий относятся высокая адгезия, возможность локальной обработки поверхности, в том числе крупногабаритных изделий, относительная простота реализации, отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед нанесением, высокая надежность оборудования [3, 16, 17]. Технологический процесс нанесения покрытий является экологически чистым, характеризуется низким энергопотреблением, высокой рентабельностью и быстрой самоокупаемостью инвестиций.

В качестве электродных материалов применяют металлы, графит, твердые сплавы на основе карбида вольфрама марок ВК и ТК. Однако покрытия из этих электродных материалов не обеспечивают высокий уровень жаростойкости никелевых сплавов, работающих в экстремальных условиях. Поэтому разработка новых составов электродов, содержащих оксидообразующие элементы и позволяющих получать жаростойкие и износостойкие покрытия с высокими эксплуатационными свойствами, является важной и актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в изучении особенностей формирования, состава, структуры и свойств электроискровых покрытий на подложках из жаропрочного сплава ЭП718-ИД при использовании электродных материалов системы Cr—Al—Si—B.

Материалы и методы исследований

В качестве электродов (анодов) были использованы сплавы Cr—Al—Si—B, полученные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [18]. Химический и фазовый составы отобранных электродных материалов приведены в табл. 1.

Подложкой (катодом) служил распространенный жаропрочный никелевый сплав ЭП718-ИД (ХН45МВТЮБР-ИД), широко применяемый в двигателестроении. Состав сплава соответствует ТУ14-1-3905-85 (C ≤ 0,1 %; Cr ~ 14,0÷16,0; Ni ~ ~ 43,0÷47,0; Fe ~ 22,0÷33,0; Mo ~ 4,0÷5,2; W ~ 2,5÷3,2; Nb ~ 0,8÷1,5; Ti ~ 1,9÷2,4; Al ~ 0,9÷1,4; Mn ~ 0,60; Si ~ 0,30; Zr ~ 0,02; Ce ~ 0,10; B ~ 0,008; S ~ 0,010; P ~ 0,015).

Размер образцов для исследований составлял 10×10×5 мм, площадь обрабатываемой поверхности — 1 см^2. Размер образцов для трибологических испытаний — 21×21 мм.

Таблица 1. **Химический и фазовый составы и свойства электродных материалов**

Электродный материал	Содержание, %				Фазовый состав, %	ρ, г/см^3	*П*, %
	Cr	Al	Si	B			
Состав *1*	69,4	8,1	12,0	10,5	$65CrB + 27Cr(Si,Al)_2 + 8Cr_5Si_3B_x$	5,3	13,2
Состав *2*	65,8	16,2	12,0	6,0	$35CrB + 26Cr_5Si_3 + 39Cr_4Al_{11}$	4,9	8,2
Состав *3*	63,4	21,6	12,0	3,0	$15CrB + 24Cr_5Si_3 + 57Cr_4Al_{11} + 4Cr_5Si_3B_x$	4,7	2,1

Таблица 2. **Энергетические режимы ЭИЛ-обработки**

Режим	Напряжение U, В	Амплитудное значение тока I, А	Длительность импульса τ, мкс	Энергия единичного импульсного разряда E, Дж	Частота f, Гц	Суммарная энергия импульсных разрядов за 1 мин, $\sum E^*$, кДж·мин$^{-1}$
1	20	120	20	0,048	3200	9,2
2	20	120	40	0,096	1600	9,2
3	20	120	80	0,192	800	9,2
$^*\sum E = Ef \cdot 60$ с.						

Для нанесения покрытий использовали серийно выпускаемую электроискровую установку «Alier-Metal 303», имеющую микропроцессорное управление и выполненную по схеме независимого генератора (отсутствие синхронизации импульсов тока с частотой касания электрода с деталью). Частота вибрации электрода-анода составляла 600 Гц. Применяемые частотно-энергетические режимы электроискровой обработки приведены в табл. 2.

Данные режимы ЭИЛ характеризуются одинаковыми силой тока (120 А) и величиной суммарной энергии импульсных разрядов (за промежуток времени), но различаются по частоте и длительности импульсных разрядов. Осаждение покрытий проводили на воздухе поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода ΔA и удельный привес катода ΔK) снимали гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 с точностью 10^{-5} г через каждую минуту легирования.

Суммарный привес катода $\Sigma\Delta K$ [3, 16] определяли по формуле

$$\Sigma\Delta K = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + ... + \Delta K_{10})/\rho, \qquad (1)$$

где ΔK_i — привес катода за i-ю минуту легирования, г; $i = 1, 2, ..., 10$, мин; ρ — плотность электродного материала, г/см^3.

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода $\Sigma\Delta A$.

Шлифы готовили на полировальной машине «Roto Pol-21» фирмы «Struers» (Дания) в автоматическом режиме. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе «Neophot-32» (Германия) и сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3М при нагрузке 20 г по ГОСТ 9450-76. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) покрытий проводили на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматического CuK_α-излучения (длина волны 1,54178 Å). Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10 \div 110°$, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция — 2÷5 с.

Испытания на жаростойкость выполнены в электропечи марки SNOL 7,2/1200 (Литва) при температуре 700 °С и выдержке 40 ч. Показатель окисления (Δm_S) (изменение массы образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности) определяли по формуле

$$\Delta m_S = (m_1 - m_0)/S_0, \qquad (2)$$

где m_0 — начальная масса образца, г; m_1 — масса образца с продуктами окисления, г; S_0 — площадь поверхности образца, м^2.

Трибологические свойства покрытий оценивали в соответствии с международными стандартами ASTMG 99-959 и DIN 50324 на высокотемпературной машине трения «High-temperature Tribometer» («CSM Instruments», Швейцария) по схеме pin-on-disk. В качестве контртела брали шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм. Линейная скорость скольжения образцов с покрытием выбрана равной 10 см/с, нагрузка — 1 Н. Температура эксперимента составляла 500 °С. Зависимость коэффициента трения трущейся пары от длины пробега контртела (300 м) строилась на компьютере с помощью программного обеспечения «InstrumX».

Профиль дорожки износа и шероховатость покрытий (среднее арифметическое отклонение

профиля — R_a) исследовали на оптическом профилометре «Veeco WYKONT NT 1100» (США).

Скорость износа рассчитывали по формуле

$$W = sL/(Hl), \quad (3)$$

где W — скорость износа, мм^3·Н$^{-1}$·м$^{-1}$; L — длина окружности, мм; s — площадь сечения износа канавки, мм^2; H — нагрузка, Н; l — путь трения, м.

Состав продуктов износа анализировали с помощью ИК-спектроскопии на вакуумном инфракрасном Фурье-спектрометре «Bruker Vertex 70v» (Германия) с приставкой НПВО (неполного внутреннего отражения). В качестве фона использовался вакуум. Для всех спектров применялась коррекция базовой линии. Измерение спектров проводилось в спектральном диапазоне 400—4000 см$^{-1}$. Разрешение составляло 4 см$^{-1}$.

Результаты исследований и их обсуждение

В практике ЭИЛ для получения информации об электродном материале снимают зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A$ и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K$ от времени обработки. Такие зависимости позволяют определить интенсивность переноса электродного материала на деталь и толщину формируемого покрытия, а косвенно — дают представление о динамике роста покрытия. На основе этих зависимостей задают частотно-энергетические параметры процесса ЭИЛ. На рис. 1, *а* показана зависимость суммарного привеса катода и суммарной эрозии анода от времени ЭИЛ электродным материалом 65%CrB + 27%$Cr(Si,Al)_2$ + + 8%$Cr_5Si_3B_x$ (состав *1*) при варьировании энергии единичных импульсных разрядов. Видно, что с увеличением времени ЭИЛ растет суммарная эрозия анода. Максимальная эрозия наблюдается на высокоэнергетическом режиме при $E = 0{,}192$ Дж.

Зависимости суммарного привеса катода от времени ЭИЛ более сложные, они имеют характерный максимум. В начальный период (2—3 мин) прирост $\Sigma\Delta K$ достигает своего максимума, а дальнейшая обработка приводит к убыли массы подложки. После 10-минутного ЭИЛ масса катода-подложки с покрытием оказывается меньше массы исходных образцов, что связано с образованием на электроде-аноде вторичной структуры и более интенсивной эрозией подложки. Минимальная величина $\Sigma\Delta K$ установлена при использовании высокочастотного режима обработки *1* (см. табл. 2 и рис. 1, *а*).

На рис. 1, *б* и *в* приведены зависимости суммарного привеса катода и суммарной эрозии анода от времени ЭИЛ для электродов соответственно составов *2* и *3*. По сравнению с электродом состава *1* характер временных зависимостей $\Sigma\Delta A$ для электродов составов *2* и *3* качественно не изменился, в отличие от суммарного привеса катода. При обработке составом *2*, в зависимости от энергии импульсного разряда, прирост массы катода наблюдался до 5—7 мин. При дальнейшей обработке скорость формирования покрытий снижается. Прибавка массы на катоде происходила на протяжении всех 10 мин ЭИЛ в случае состава *3*, характеризующегося меньшим содержанием тугоплавкой фазы борида хрома и большим количеством алюминида и силицида хрома. Максимальная величина $\Sigma\Delta K$ отмечена на высокоэнергетическом режиме *1* (см. табл. 2).

Результаты измерений топографии поверхности образцов представлены в табл. 3. Видно, что электроискровая обработка приводит к росту шероховатости поверхностного слоя от $R_a = 0{,}38$ мкм (образец без покрытия) до $R_a = 8{,}49$ мкм. С увеличением энергии единичных импульсных разрядов параметр R_a уменьшается только в случае электрода состава *1*. Это связано с особенностями формирования электроискровых покрытий. На торце электрода состава *1*, имеющего большое содержание тугоплавкого борида хрома, после определенного времени ЭИЛ на воздухе формируется, как показано ниже из данных РФА покрытий, эрозионно стойкая вторичная структура с высокой (до 70 %) долей борида хрома и оксида алюминия. Такая структура сохраняется в процессе ЭИЛ при $E = 0{,}048$ Дж вплоть до $t = 5$ мин, после чего, наряду с эрозией электрода, усиливается эрозия подложки. Образующаяся на торце электрода тугоплавкая оксидно-боридная керамика разрушает покрытие и подложку, масса подложки оказывается меньше массы исходного образца, шероховатость поверхности снижается. Аналогичные особенности кинетики формирования ЭИЛ-покрытий отмечались и на других составах электродов в работах [19, 20].

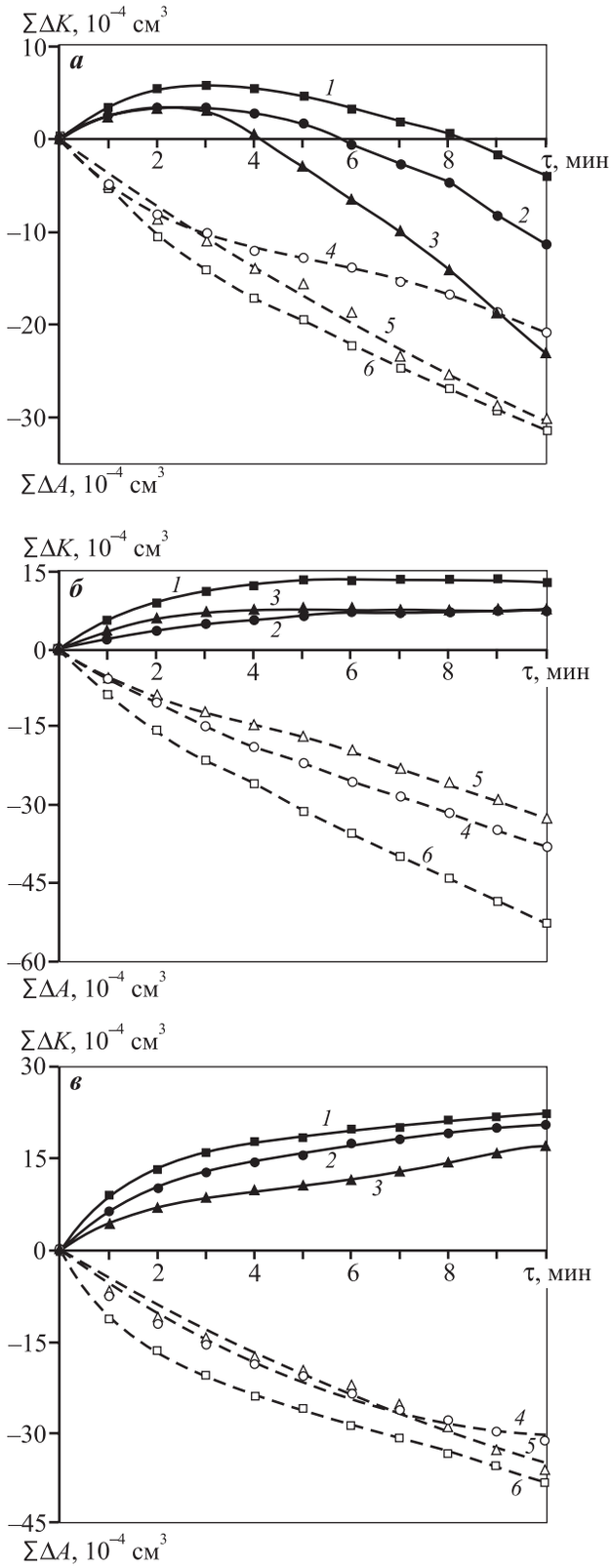


Рис. 1. Зависимости суммарного привеса катода (∑Δ*K*) (***1–3***) и суммарной эрозии анода (∑Δ*A*) (***4–6***) от времени ЭИЛ для электродов составов *1* (***а***), *2* (***б***) и *3* (***в***) *E*, Дж: 0,192 (***1, 6***); 0,096 (***2, 4***); 0,048 (***3, 5***)

Для электродов составов *2* и *3* со значительно меньшим содержанием боридной фазы привес на катоде (подложке) наблюдался при всех рассмотренных временах и энергиях ЭИЛ. Причем с ростом доли легкоплавких фаз $Cr(Si,Al)_2$, Cr_5Si_3, Cr_4Al_{11} (состав *3*) покрытие формируется более интенсивно из-за увеличения количества расплава в дуге разряда (см. рис. 1, *в*).

Одним из путей снижения шероховатости покрытий является высокочастотное электроискровое легирование, в результате которого увеличиваются толщина и сплошность покрытий, сглаживается шероховатость, повышается коэффициент переноса материалов [21]. Так, применение высокочастотного режима (E = 0,048 Дж, I = 120 А, f = 3200 Гц, τ = 20 мкс) и электродных материалов составов *2* и *3* позволили получить покрытия с меньшей шероховатостью (хотя в случае состава *1* величина R_a значительно выше). Данный режим характеризуется устойчивым массопереносом и определен как оптимальный.

В результате электроискровой обработки сплава ЭП718-ИД на выбранном оптимальном режиме формируются покрытия толщиной 15—25 мкм, сплошностью до 100 % и твердостью 3,0—4,9 ГПа (табл. 4), что в 2,1—3,5 раза выше твердости никелевого сплава. Наибольшую твердость (4,9 ГПа) имеет композитное покрытие, полученное из электрода состава *1*.

Микроструктура электроискрового покрытия на сплаве ЭП718-ИД представлена на рис. 2. По-

Таблица 3. **Результаты измерений топографии поверхности образцов (*t* = 10 мин)**

Электродный материал	*E*, Дж	R_a, мкм
Состав *1*	0,048	8,49
	0,096	6,96
	0,192	5,90
Состав *2*	0,048	2,89
	0,096	4,35
	0,192	7,54
Состав *3*	0,048	3,45
	0,096	3,46
	0,192	5,19

Примечание. Шероховатость образца без покрытия R_a = 0,38 мкм.

Таблица 4. **Свойства электроискровых покрытий (подложка ЭП718-ИД, E = 0,048 Дж, t = 10 мин)**

Электродный материал	Сплошность, %	Толщина, мкм	Твердость, ГПа	Y	V, 10^{-6}г/(м^2·с)
Состав *1*	100	15	4,9	3,5	1,43
Состав *2*	100	20	3,0	2,1	1,61
Состав *3*	100	25	3,0	2,1	2,68

Примечание. Твердость никелевого сплава ЭП718-ИД – 1,4 ГПа.
Y – коэффициент упрочнения, равный отношению микротвердости покрытия к микротвердости подложки [10].
Скорость окисления никелевого сплава ЭП718-ИД составляет $V = 2{,}59 \cdot 10^{-6}$ г/(м^2·с).

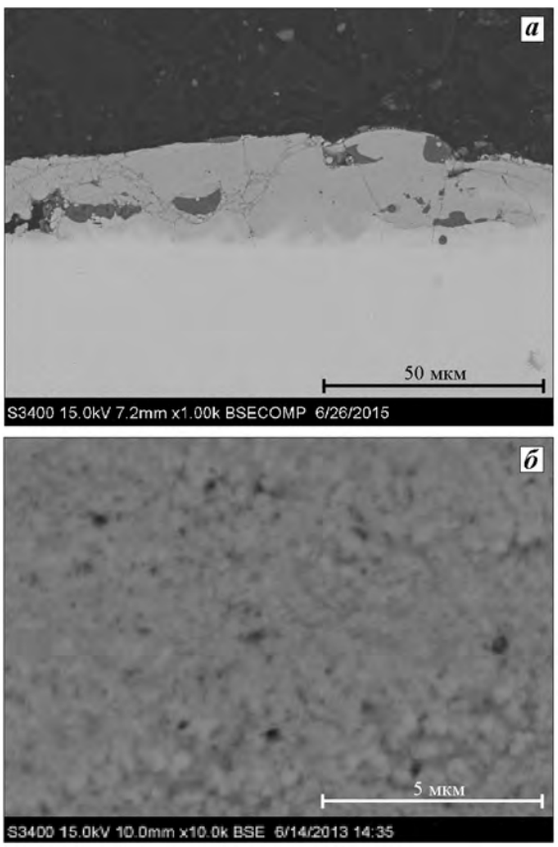


Рис. 2. Микроструктура электроискрового покрытия, полученного с помощью электрода состава *1* при E = 0,048 Дж
а – увеличение 200×, ***б*** – 10000×

крытие имеет толщину ~25 мкм и состоит из зерен размером менее 300 нм (см. рис. 2, *б*). Трещин между покрытием и подложкой не выявлено.

В покрытии, полученном с помощью электрода состава *1*, наблюдаются две характерные области (рис. 3): в первой (светлого цвета) — содержатся элементы, входящие в состав электрода-анода (Cr—Al—Si), во второй (темного цвета) — преимущественно алюминий и кислород. Можно предположить, что структурная составляющая области *2* — это фаза оксида алюминия. В процессе ЭИЛ соединение $Cr(Si,Al)_2$ взаимодействует с кислородом воздуха с образованием Al_2O_3.

Карта распределения элементов в данном покрытии представлена на рис. 4. Наличие в поверхностном слое никеля, железа и молибдена свидетельствует о перемешивании элементов материала катода с продуктами эрозии в процессе обработки, что, очевидно, способствует высокой адгезии сформированного покрытия.

Динамику фазо- и структурообразования покрытий изучали на примере электрода состава *1* при E = 0,048 Дж. После ЭИЛ в течение 3, 5 и 10 мин проводили РФА покрытий. После 3-минутной обработки в покрытии обнаружены твердые растворы на основе никеля и хрома, бориды хрома (CrB, Cr_2B) и железа (Fe_3B), а также оксид алюминия γ-Al_2O_3 (табл. 5). При этом борид хрома CrB содержится в электроде, твердый раствор на ос-

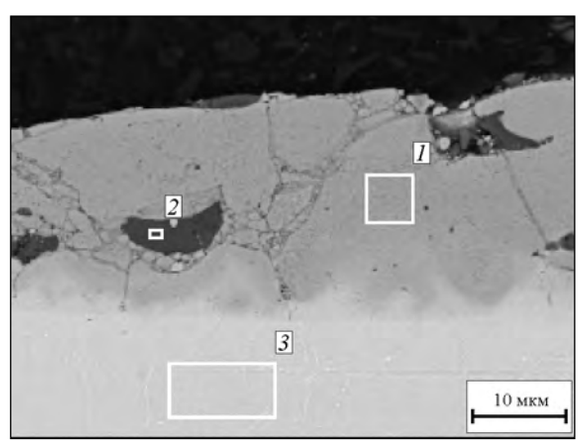


Рис. 3. Структура и состав (%) покрытия, полученного из электрода состава *1* при E = 0,048 Дж (t = 10 мин)

Область	B	C	N	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	W
1	1,3	6,4	–	–	10,5	11,0	0,3	61,1	3,8	5,6	–	–
2	–	4,5	6,7	35,8	50,3	0,4	–	2,3	–	–	–	–
3	–	–	–	–	1,2	–	2,3	15,8	29,2	44,1	4,0	3,4

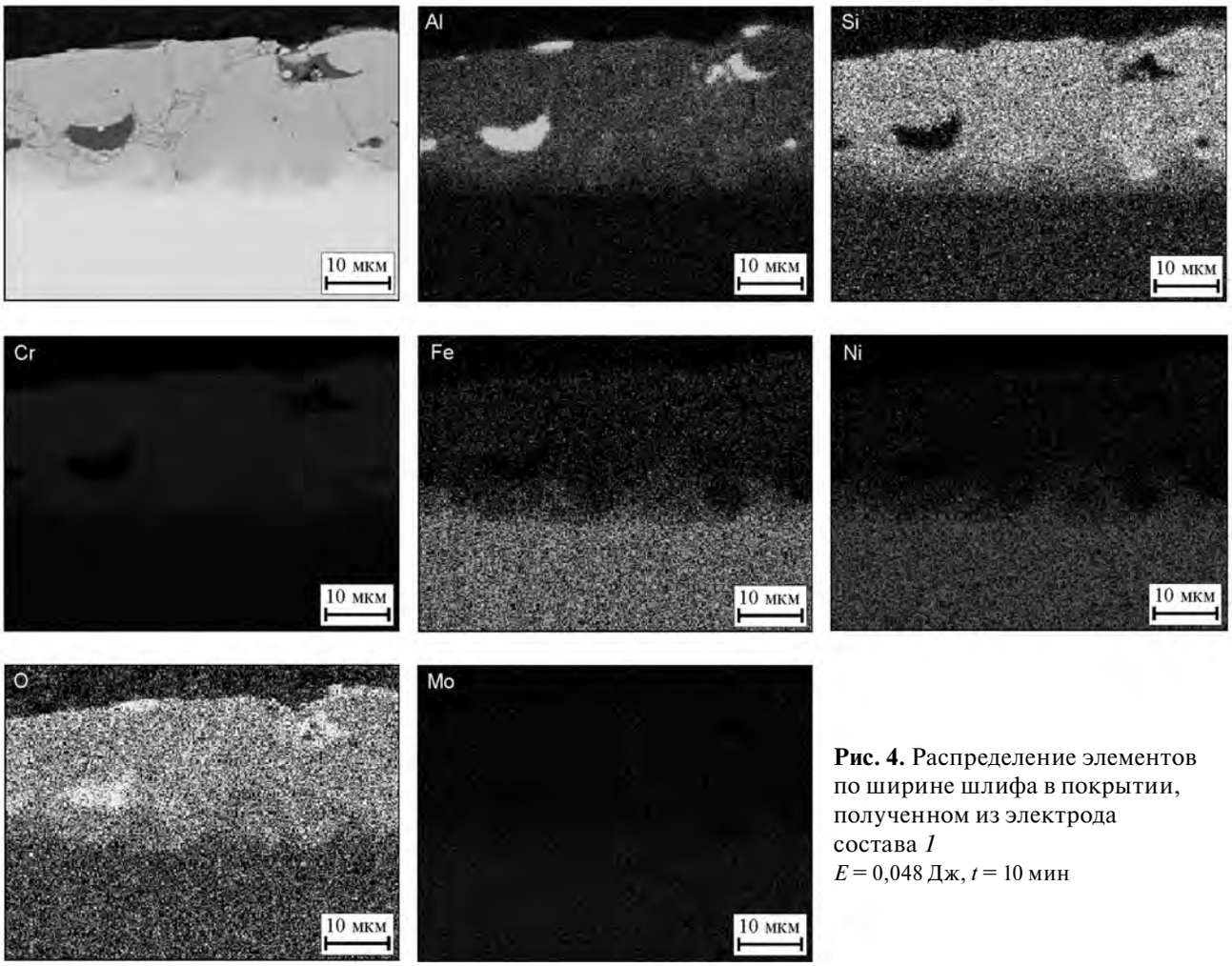


Рис. 4. Распределение элементов по ширине шлифа в покрытии, полученном из электрода состава *1*
E = 0,048 Дж, t = 10 мин

нове никеля соответствует материалу подложки, а другие фазы образуются в процессе ЭИЛ. Относительно высокое содержание γ-Al_2O_3 связано с окислением фазы $Cr(Si,Al)_2$. Кремний, вероятно, переходит в твердый раствор никеля.

В случае t = 5 мин фазовый состав качественно не меняется. Так, после ЭИЛ-обработки в течение 3 мин содержание боридов (CrB, Cr_2B, Fe_3B) составляет 51 %, а после 5 мин — 49 %. При увеличении времени обработки до 10 мин фазовый состав меняется кардинально: повышается содержание твердого раствора на основе никеля (67 %) и борида хрома Cr_2B (23 %), а также снижается доля Al_2O_3 (10 %). Высокое содержание твердого раствора на основе никеля свидетельствует о преимущественной эрозии материала подложки и уменьшении толщины покрытия.

В покрытии из электрода состава *2* (после 10-минутной обработки) обнаружены силициды и бориды хрома и железа (Cr_3Si, Fe_3Si и Cr_3B_4, Fe_3B), свободный хром и Al_2O_3.

При использовании электрода состава *3* в покрытии обнаружены оксид алюминия (46 %), силициды хрома Cr_5Si_3 (30 %), Cr_3Si (8 %), алюминид хрома Cr_5Al_8 (6 %), а также следы (<5 %) хрома, нитрида хрома, силицида железа.

Методом МРСА изучен элементный состав покрытия. В поверхности, обработанной в течение 10 мин электродом состава *1* (E = 0,048 Дж), наблюдаются кислород (20,9 %), алюминий (10,6 %), кремний (4,6 %), титан (3,3 %), хром (27,2 %), железо (12,0 %), никель (19,9 %) и молибден (1,5 %) (обл. *1* на рис. 5). В поверхности обнаружены две характерные области — светлая (обл. *2*) и темная (обл. *3*). В обл. *2* преимущественно содержатся хром, железо и никель. Можно предположить, что в данной области находится твердый раствор на основе никеля, а также борид хрома.

Таблица 5. **Фазовый состав покрытий, полученных при *E* = 0,048 Дж**

Электродный материал	Фаза	Символ Пирсона	Содержание		Период, Å
			об.%	мас.%	
Образец без покрытия	Тв. раствор на основе Ni	cF4	100	100	*a* = 3,611
Состав *1* (*t* = 3 мин)	Тв. раствор на основе Cr	cI2	8	10	*a* = 2,944
	Тв. раствор на основе Ni	cF4	12	17	*a* = 3,582
	CrB	oC8	26	27	*a* = 2,990 *b* = 7,916 *c* = 2,931
	Cr_2B	tI12	6	7	*a* = 5,206 *c* = 4,290
	Fe_3B	oP16	13	17	*a* = 5,138 *b* = 6,783 *c* = 4,605
	γ-Al_2O_3	cF120	35	22	*a* = 7,930
Состав *1* (*t* = 5 мин)	Тв. раствор на основе Cr	cI2	9	12	*a* = 2,936
	Тв. раствор на основе Ni	cF4	9	13	*a* = 3,573
	CrB	oC8	22	23	*a* = 2,984 *b* = 7,909 *c* = 2,930
	Cr_2B	tI12	9	10	*a* = 5,197 *c* = 4,286
	Fe_3B	oP16	12	16	*a* = 5,130 *b* = 6,800 *c* = 4,585
	γ-Al_2O_3	cF120	39	26	*a* = 7,928
Состав *1* (*t* = 10 мин)	Тв. раствор на основе Ni	cF4	56	67	*a* = 3,582
	γ-Al_2O_3	cF56	20	10	*a* = 7,938
	Cr_2B	tI12	24	23	*a* = 5,099 *c* = 4,289
Состав *2* (*t* = 10 мин)	Cr_3Si	cP8	31	38	*a* = 4,562
	Cr	cI2	6	9	*a* = 2,877
	Fe_3Si	cF16	6	8	*a* = 5,594
	Cr_3B_4	oI14	7	8	–
	γ-Al_2O_3	cF56	46	32	*a* = 7,920
	Fe_3B	oP16	4	5	–
Состав *3* (*t* = 10 мин)	Cr_3Si	cP8	6	8	*a* = 4,572
	Cr	cI2	1	2	*a* = 2,885
	Fe_3Si	cF16	3	4	*a* = 5,599
	γ-Al_2O_3	cF56	57	46	*a* = 7,949
	Cr_5Si_3	tI32	23	30	*a* = 9,170 *c* = 4,615
	Cr_2N	hP4	3	4	*a* = 2,755 *c* = 4,441
	Cr_5Al_8	cI52	7	6	*a* = 9,013

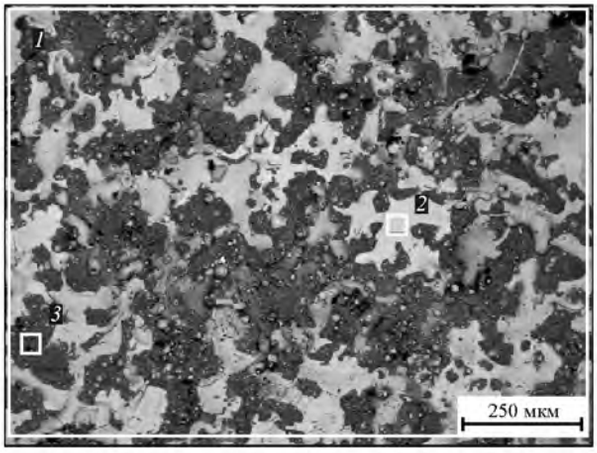


Рис. 5. Структура и элементный состав (%) поверхностного слоя, полученного из электрода состава *1* при *E* = 0,048 Дж (*t* = 10 мин)

Область	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	Фазы
1	20,9	10,6	4,6	3,3	27,2	12,0	19,9	1,5	Тв. раствор на основе Ni, Cr_2B, γ-Al_2O_3
2	–	1,1	3,7	0,9	36,2	19,6	35,5	3,0	Тв. раствор на основе Ni, Cr_2B
3	35,5	12,0	7,9	3,0	22,3	7,5	11,0	0,7	Al_2O_3, тв. раствор на основе Ni

В обл. *3* наблюдаются кислород (35,5 %), алюминий (12,0 %), а также хром (22,3 %), никель (11,0 %), кремний (7,9 %) и железо (7,5 %). Состав данной области представлен оксидом алюминия, а также, возможно, имеется твердый раствор никеля. Методом РФА установлены твердый раствор на основе никеля, борид хрома и оксид алюминия.

Кинетические зависимости процесса окисления образцов приведены на рис. 6. Температура испытаний выбрана равной 700 °С, так как это максимальная рабочая температура сплава ЭП718-ИД. Установлено, что окисление протекает по параболическому закону, а рост оксидного слоя лимитируется диффузией кислорода через образовавшийся оксидный слой.

Минимальным показателем окисления 0,20 г/м^2 (лучшей жаростойкостью) обладает покрытие, осажденное из электрода состава *1*. Максимальный показатель окисления имеет покрытие из электрода состава *3* и образец без покрытия (соответственно 0,38 и 0,37 г/м^2). Следует отметить, что при расчетах данного параметра не учитывалась бóльшая геометрическая площадь поверхности

образца с покрытием по сравнению с исходной подложкой по причине шероховатости.

В работе [22] изучали скорость окисления СВС-сплавов Cr—Al—B—Si при высокотемпературном окислении (температура эксперимента — 1000 °С). Наименьшей скоростью окисления характеризовался состав *1*. Увеличение концентрации алюминия и снижение содержания бора способствовали росту скорости окисления СВС-сплавов. По данным [23, 24], фазы CrB и $Cr(Si,Al)_2$ обладают повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению.

Таким образом, покрытия электродами Cr—Al—Si—B позволяют снизить скорость окисления сплава ЭП718-ИД в 1,6—1,8 раза (см. табл. 4).

Фазовый состав образцов после испытаний на жаростойкость приведен в табл. 6. После окисления образца без покрытия на поверхности, помимо твердого раствора на основе никеля, также наблюдаются оксиды $NiFe_2O_4$ и Fe_2O_3 (гематит).

В окисленном покрытии из электрода состава *1* обнаружен твердый раствор на основе никеля, а также силициды и бориды хрома и железа (Cr_3Si, Fe_3Si и Cr_2B, Fe_3B) при наличии следов Al_2O_3 (4 %). В покрытии из электрода состава *2* после окисления идентифицированы хром (15 %), оксид алюминия (19 %, что выше, чем в покрытии из состава *1*), твердый раствор на основе никеля (8 %), силициды и бориды хрома и железа (соответственно Cr_3Si, Fe_3Si и Cr_2B, Fe_3B). В составе покрытия из электрода состава *3* отмечены твердый раствор на основе никеля (7 %), хром (14 %), силициды хрома и железа (Cr_3Si, Fe_3Si), борид железа и кремния (Fe_5Si_2B), борид хрома Cr_2B (следы), оксиды $NiAl_2O_4$ и Al_2O_3.

Более низкое содержание оксидных фаз в покрытиях из электродов состава *1* (Al_2O_3 — 4 %),

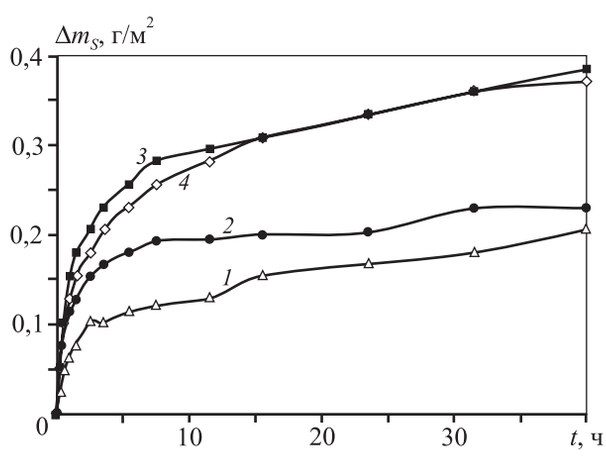


Рис. 6. Зависимость показателя окисления покрытий, полученных электродами составов *1*, *2* и *3*, от времени ЭИЛ (T = 700 °С)

4 – образец без покрытия

Таблица 6. **Фазовый состав покрытий после высокотемпературного окисления (E = 0,048 Дж, t = 3 мин, T = 700 °С)**

Электродный материал	Фаза	Символ Пирсона	Содержание		Период, Å
			об.%	мас.%	
Образец без покрытия	Тв. раствор на основе Ni	cF4	60	70	a = 3,596
	$NiFe_2O_4$	cF56	21	16	a = 8,332
	Fe_2O_3 (гематит)	hR10	19	14	a = 5,027 c =13,696
Состав *1*	Тв. раствор на основе Ni	cF4	26	32	a = 3,587
	Cr_3Si	cP8	12	11	a = 4,563
	Fe_3Si	cF16	6	6	a = 5,588
	Al_2O_3	cF56	9	4	a = 7,935
	Fe_3B	oP16	18	19	a = 5,345 b = 6,755 c = 4,357
	Cr_2B	tI12	29	28	a = 5,179 c = 4,281
Состав *2*	Тв. раствор на основе Ni	cF4	6	8	a = 3,588
	Cr_3Si	cP8	25	28	a = 4,563
	Cr	cI2	13	15	a = 2,876
	Fe_3Si	cF16	5	7	a = 5,606
	Al_2O_3	cF56	31	19	a = 7,962
	Fe_3B	oP16	11	14	a = 5,303 b = 6,693 c = 4,469
	Cr_2B	tI12	9	9	a = 5,186 c = 4,287
Состав *3*	Тв. раствор на основе Ni	cF4	5	7	a = 3,589
	Cr_3Si	cP8	38	41	a = 4,563
	Cr	cI2	11	14	a = 2,879
	Fe_3Si	cF16	5	6	a = 5,626
	Al_2O_3	cF56	18	11	a = 7,957
	Cr_2B	tI12	2	3	–
	$NiAl_2O_4$	cF56	14	10	a = 8,125
	Fe_5Si_2B	tI32	7	8	a = 8,844 c = 4,319

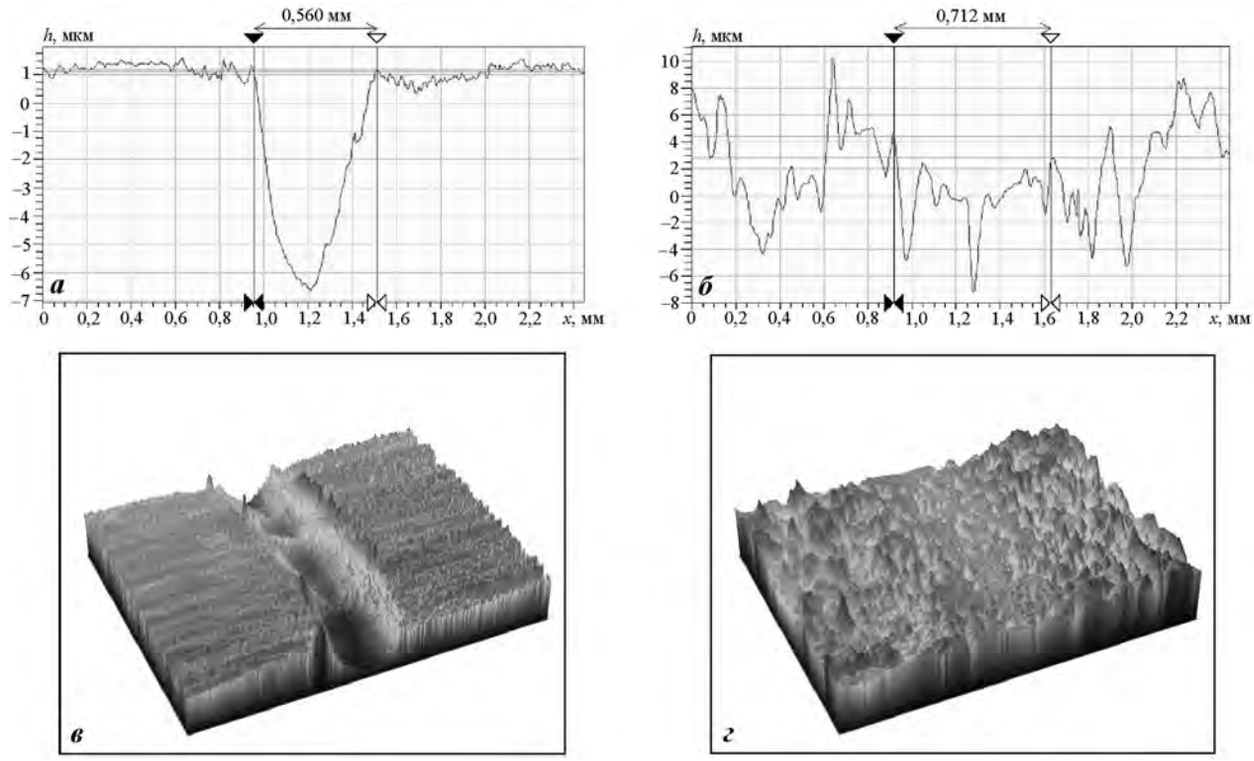


Рис. 7. Профиль дорожки износа образцов (***а, б***) и ее 3D-изображение (***в, г***)

а, в – образец без покрытия; ***б, г*** – образец с покрытием, полученным электродом состава *1* (P = 1 Н, l = 300 м, T = 500 °С)

состава *2* (Al_2O_3 — 19 %) и состава *3* (Al_2O_3 — 11 %, $NiAl_2O_4$ — 10 %) указывает на способность покрытий противостоять высокотемпературному окислению по сравнению с никелевым сплавом ЭП718-ИД ($NiFe_2O_4$ — 16 %, Fe_2O_3 — 14 %).

Наряду с испытаниями по окислению были проведены высокотемпературные трибологические исследования покрытий (рис. 7). Из табл. 7 видно, что ЭИЛ-покрытие увеличивает коэффициент трения ($K_{тр}$) в паре с контртелом, но при этом снижает скорость износа. Так, в случае покрытия из электродного материала состава *1* скорость износа снижается в 1,9 раза.

При проведении трибологических исследований в дорожке износа образуются продукты износа, которые под действием нагрузки подпрессовываются (рис. 8, *а, в*). Частицы продуктов износа имеют округло-осколочную форму конгломератов размером меньше 300 нм (см. рис. 8, *б*). Исследован элементный состав в трех различных областях дорожки износа покрытия из электрода состава *1*. В темных областях *1* и *2* (см. рис. 8, *а*) отмечено повышенное содержание кислорода как в результате натирания контртела из Al_2O_3, так и из-за окисления поверхностного слоя при трении. Высокое содержание хрома (48,2 %) и кремния (6,8 %) и отсутствие кислорода в светлой области *3* свидетельствуют о неполном истирании покрытия.

Таблица 7. **Результаты трибологических испытаний (P = 1 Н, l = 300 м, T = 500 °С, t = 3 мин)**

Электродный материал	$K_{тр}$	W, 10^{-6} мм^3/(м·Н)
Образец без покрытия	0,68	260,10
Состав *1*	0,79	133,97
Состав *2*	0,96	222,33
Состав *3*	0,87	225,48

На дорожке износа покрытия из электрода состава *3* видна сетка мелких трещин, которые возникли под действием контртела. При силовом воздействии более твердого материала контртела (P = 1 Н; 15 ГПа) происходит хрупкое разрушение покрытия, а трещины способствуют выкрашиванию материала, что приводит к увеличению скорости износа (см. табл. 7).

Дополнительно были проведены исследования скорости износа покрытия из электродного материала состава *1* при нагрузке 5 Н (l = 250 м, T = 500 °С). Покрытие характеризуется меньшей скоростью износа, чем образец без покрытия.

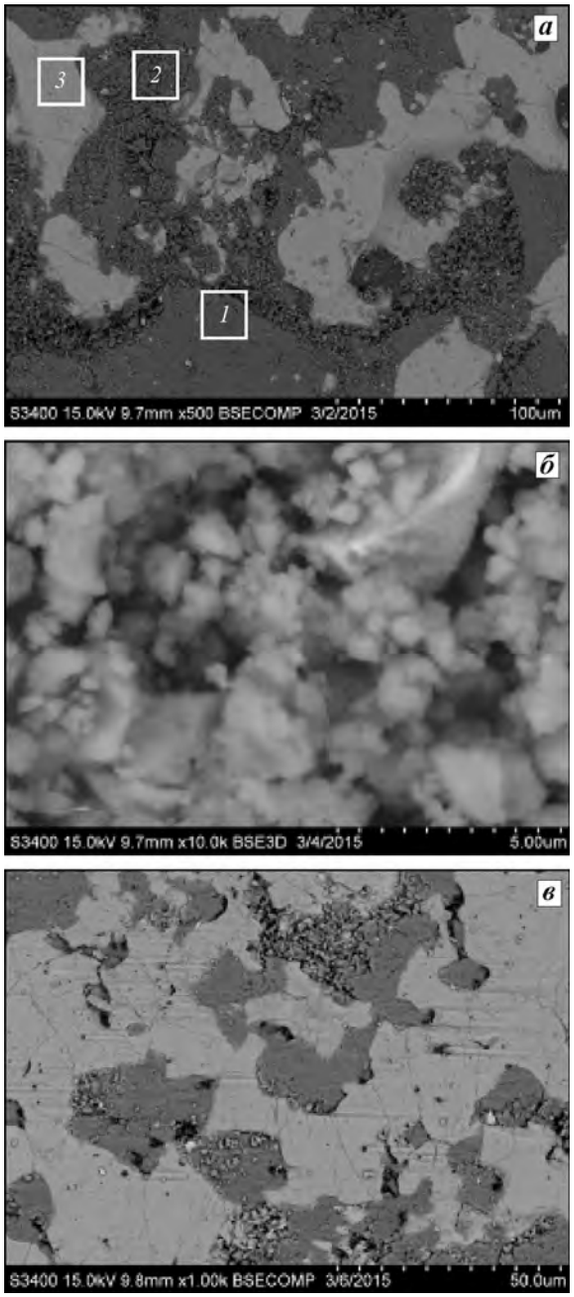


Рис. 8. Микроструктура дорожек износа и состав (%) продуктов износа покрытий

а – дорожка износа покрытия из электрода состава *1*
б –внешний вид продуктов износа в покрытии из электрода *2*
в – дорожка износа покрытия из электрода состава *3*

Область на рис. 8, *а*	B	C	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Ti
1	0,0	1,9	41,8	17,3	3,0	19,6	5,5	9,2	1,1	0,6
2	0,0	2,1	38,1	16,8	2,9	22,5	6,0	9,8	0,9	0,9
3	2,1	2,7	0,0	0,9	6,8	48,2	12,8	23,0	2,6	0,9

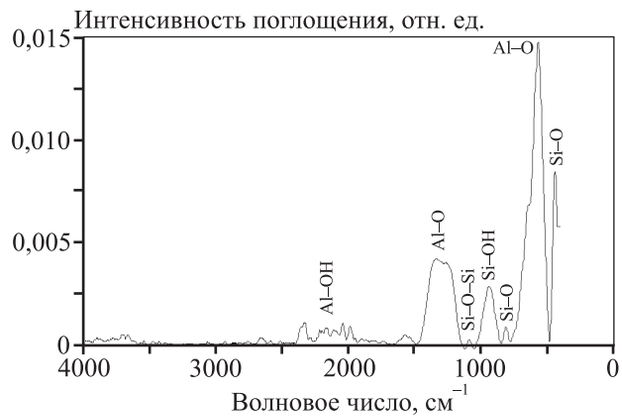


Рис. 9. ИК-спектр продуктов износа покрытия состава *1*

Методом ИК-спектроскопии изучен состав продуктов износа покрытия из электрода *1*. ИК-спектр представлен на рис. 9. Наличие функциональных групп Al и Si, связанных с кислородом, свидетельствует о присутствии оксидов алюминия и кремния в дорожке износа, что и приводит к высоким значениям $K_{тр}$.

Таким образом, электроискровые покрытия из электродного материала состава *1* в наибольшей степени повышают износо- и жаростойкость никелевого сплава ЭП718-ИД. Это позволяет рекомендовать технологию ЭИЛ для защиты деталей из сплава ЭП718-ИД с целью увеличения ресурса работы и надежности эксплуатации.

Выводы

1. Изучены особенности формирования, состав, структура и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЭП718-ИД при использовании электродов системы Cr—Al—Si—B. В случае электрода 65%CrB + 27% $Cr(Si,Al)_2$ + + 8%$Cr_5Si_3B_x$ наблюдается убыль массы катода (подложки) после 5-минутного ЭИЛ, а в случае электрода 15%CrB + 4%$Cr_5Si_3B_x$ + 24%Cr_5Si_3 + + 57%Cr_4Al_{11} привес катода происходит на протяжении всего цикла осаждения покрытия.

2. Установлен оптимальный высокочастотный режим ЭИЛ: E = 0,048 Дж, I = 120 А, f = 3200 Гц, τ = 20 мкс, характеризующийся минимальной эрозией электрода при удовлетворительной ско-

рости осаждения покрытий и относительно низкой шероховатостью.

3. Электроискровая обработка электродами Cr—Al—Si—B способствует увеличению твердости, жаростойкости и износостойкости сплава ЭП718-ИД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности базовой части государственного задания № 2014/113, НИР 28.58. в части изучения эрозионной способности керамических электродных материалов на основе боридов, а также в рамках проекта РНФ № 15-19-00203 в части исследования состава, структуры и свойств покрытий, а также механизма высокотемпературного окисления и износа.

Литература/References

1. *Soboyejo W.O., Srivatsan T.S.* Advanced structural materials: Properties, design optimization and applications. USA: CRC Press, 2006.
2. *Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Teplenko M.A., Podol'skii V.I.* Protective coatings on heat-resistant nickel alloys: Review. *Powder Metall. and Metal Ceram*. 2000. Vol. 39. No. 9—10. P. 434—444.
3. *Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Petrzhik M.I.* Pulsed electrospark deposition of MAX phase Cr_2AlC based coatings on titanium alloy. *Surf. Coat. Technol*. 2013. Vol. 235. P. 454—460.
4. *Johnson R.N., Sheldon G.L.* Advances in the electrospark deposition coating process. *J. Vacuum Sci. Technol. Vacuum Surf. Films*. 1986. Vol. 4. No. 6. P. 2740—2746.
5. *Cadney S., Brochu M.* Formation of amorphous $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ coatings via the electrospark deposition process. *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. No. 4. P. 518—523.
6. *Reynolds J.L., Holdren R.L., Brown L.E.* Electro-spark deposition. *Adv. Mater. Process*. 2003. Vol. 161. P. 35—37.
7. *Hua Yu, Hong-xin Shi, Yao-li Wang, Ke-ke Zhang, Wen-yan Wang, Li-juan Han, Qing-hua Pang.* NiCr alloy coating deposited on the surface of 35CrMo steel by the electrospark process. *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 575—578. P. 827—832.
8. *Wang Ruijun, Qian Yiyu, Liu Jun*. Interface behavior study of WC_{92}—Co_8 coating produced by electrospark deposition. *Appl. Surf. Sci*. 2005. Vol. 240. No. 1—4. P. 42—47.
9. *Luo Cheng, Dong Shijie, Xiong Xiang.* Microstructure and properties of tic coating by vibrating electrospark deposition. *Key Eng. Mater.* 2008. Vol. 373—374. P. 180—183.
10. *Wang P.-Z., Pan G.-S., Zhou Y., Qu J.-X., Shao H.-S.* Accelerated electrospark deposition and the wear behavior of coatings. *J. Mater. Eng. Perform*. 1997. Vol. 6. No. 6. P. 780—784.
11. *Frangini S., Masci A.* A study on the effect of a dynamic contact force control for improving electrospark coating properties. *Surf. Coat. Technol*. 2010. Vol. 204. No. 16—17. P. 2613—2623.
12. *Ribalko A.V., Sahin O.* The use of bipolar current pulses in electrospark alloying of metal surfaces. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 168. No. 2—3. P. 129—135.
13. *Ribalco A.V., Sahin O., Korkmaz K.* A modified electrospark alloying method for low surface roughness. *Surf. Coat. Technol*. 2009. Vol. 203. No. 23. P. 3509—3515.
14. *Yu-jiang Xie, Mao-cai Wang.* Isothermal oxidation behavior of electrospark deposited MCrAlX-type coatings on a Ni-based superalloy. *J. Alloys Compd*. 2009. Vol. 480. No. 2. P. 454—461.
15. *Yu-jiang Xie, Mao-cai Wang.* Microstructural morphology of electrospark deposition layer of a high gamma prime superalloy. *Surf. Coat. Technol*. 2006. Vol. 201. No. 3—4. P. 691—698.
16. *Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I.* Electrospark coatings deposited onto an Armco iron substrate with nano- and microstructured WC—Co electrodes: Deposition process, structure, and properties. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. No. 15. P. 3715—3722.
17. *Akihiro Goto, Masao Akiyoshi, Hiroyuki Ochiai, Mitsutoshi Watanabe*. Development of micro spark coating: *Proc. 24-th Intern. Congress of the Aeronautical Science (ICAS 2004)* (Yokohama, Japan, Sept. 2004). 2004. P. 1—7.
18. *Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu.* The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr—Al—Si—B system. *Ceram. Intern*. 2014. Vol. 40. No. 10. P. 16299—16308.
19. *Levashov E.A., Malochkin O.Y., Kudryashov A.E., Glukhov S.A., Sviridova T.A., Gammel F., Zuhentrung R.* Influence of nanosized powders on combustion processes and formation of composition, structure, and properties of alloys of the system Ti—Al—B. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2003. No. 1. P. 54—59.
20. *Levashov E.A., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Vakaev P.V., Sviridova T.A., Zamulaeva E.I., Milonich S., Todorovich M.* An investigation of the influence of the parameters of pulse discharges on mass transfer, structure, composition, and properties of TiC—NiAl-based electrical spark coatings modified by nanodispersed components. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2004. Vol. 45. No. 11. P. 32—40.
21. *Lešnjak A., Tušek J.* Processes and properties of deposits in electrospark deposition. *Sci. Technol. Weld. Join*. 2002. Vol. 7. No. 6. P. 391—396.
22. *Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Potanin A.Yu., Vlasova A.Yu., Novikov A.V., Kochetov N.A.* Combustion synthesis of multicomponent targets based on ceramics in the Cr—Al—Si—B system for PVD of heat-resistant thin films. In: *Book of Jahrbuch Oberflächen technik*. Bd. 69. Ed. R. Suchentrunk. Bad Saulgau, Germany: Eugen G. Leuze Verlag KG, 2013. P. 126—132.
23. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bauer J.Ph., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Strengthening Cr—Al—Si—B—(N) coatings with heat resistance to 1200 °C. *Glass Phys. Chem.* 2011. Vol. 37. No. 4. P. 411—417.
24. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V.* Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.

Памяти ученого

Гуревич Юрий Григорьевич

(8.05.1921 г.–2.09.2015 г.)

Прохожий, помни, без сомненья,
Жизнь протекает, как мгновенье.
И вот ты здесь, тебя нет больше.
Дела твои живут подольше.
Так будь решителен и смел,
Оставь на свете много дел!

Ю.Г. Гуревич

2 сентября 2015 г. на 95-м году ушел из жизни известный в нашей стране и за рубежом советский и российский ученый – металловед в области порошковых сталей и композиционных материалов – Юрий Григорьевич Гуревич. Он являлся одним из основателей нового направления в науке о композитах – теории и технологии производства карбидосталей и карбидочугунов.

Юрий Григорьевич родился 8 мая 1921 г. в г. Ялта (Крым). В 1939 г. с отличием закончил среднюю школу. В марте 1940 г. начал трудовую деятельность шофером военного объекта. В 1946 г. закончил с отличием Московский институт стали, получив специальность «Металлургия черных металлов (электрометаллургия стали и ферросплавов)» и квалификацию инженера-металлурга.

Общий трудовой стаж Юрия Григорьевича – 69 лет, из них 54 года трудовой деятельности непрерывно связаны с высшей школой.

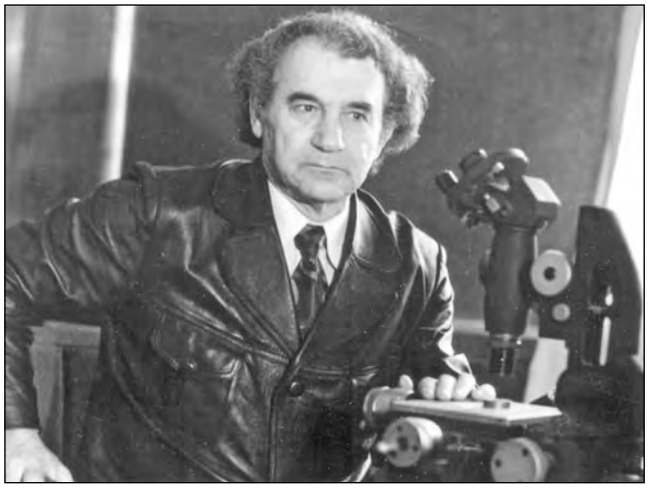
С 1951 по 1970 г. Ю.Г. Гуревич являлся организатором и первым руководителем Златоустовского филиала Южно-Уральского государственного университета (ЗФ ЮУрГУ). С его участием были созданы лаборатории, открыты отделения (заочное, вечернее, дневное), основаны несколько кафедр, в том числе кафедра металлургии черных металлов.

В 1974 г. Юрий Григорьевич получил звание профессора и основал научную школу «Фазовые превращения в порошковых сталях, чугунах и композиционных материалах». При его содействии в 1975 г. была открыта аспирантура по специальности «Порошковая металлургия и композиционные материалы», в 1988 г. создана вузовско-академическая лаборатория «Порошковая металлургия и композиционные материалы» УрО РАН.

Ю.Г. Гуревич являлся членом координационного совета «Порошковая металлургия» Института металлургии УрО РАН, ученого совета Политехнического музея (2001 г., Москва). Он внес значительный вклад в развитие уральских заводов, содействовал открытию цеха порошковой металлургии на Курганском машиностроительном заводе.

В 1994 г. за особые заслуги и высокое мастерство в профессиональной деятельности ему было присвоено звание «Почетный гражданин города Златоуста», а в 2011 г. за большой вклад в развитие науки, производства и высшего образования, а также подготовку научно-педагогических кадров – звание «Почетный профессор» ЗФ ЮУрГУ.

Юрий Григорьевич неоднократно награждался почетными грамотами, дипломами и премиями, среди них нагрудные знаки «За отличные успехи в работе» (1988 г.) и «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (1998 г.), медали «За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина» (1970 г.), «Ветеран труда» (1985 г.), «За добросовестный и самоотверженный труд в период Великой Отечественной войны 1941–1945 гг.» (1993 г.), юбилейные награды к 50-, 60-, 65- и 70-летию Победы в Ве-



ликой Отечественной войне. Он неоднократно становился победителем социалистического соревнования.

Более 50 лет своей жизни Ю.Г. Гуревич посвятил изучению булатной стали. Исследовав ее структуру и свойства, он объединил все известное о булате в единую систему, дал современную трактовку классификации булатов по макро- и микроструктуре. Юрий Григорьевич является автором теории, представляющей булат как один из первых в мире композиционных материалов. Им раскрыты многие секреты производства булата и его лучшего представителя – индийского вутца. Изделия из булатной стали демонстрируются в музеях Москвы, Челябинска, Златоуста, Кургана. Булатный меч в 2006 г. признан памятником науки и техники.

Ю.Г. Гуревич работал до последних дней своей жизни. В 90 лет им опубликованы монография «Загадка булатного узора» (изд. 2-е, испр. и доп. М.: КРАСАНД, 2011), «Очерки по истории производства чугуна и стали» (Курган: КГУ, 2011). В 91 год напечатаны 10 его статей в научных журналах. В 92 года в соавторстве издан курс лекций для студентов-заочников «Теория термической обработки стали» (Курган: КГУ, 2013), вышли 8 статей в научных журналах. В 93 года опубликована монография Ю.Г. Гуревича «Оптимизация познавательной деятельности студентов на учебных занятиях» (Курган: КГУ, 2014), а также изданы 6 статей в научных журналах.

Ученый, современный педагог-новатор, Юрий Григорьевич много сил и энергии отдавал делу подготовки специалистов и научных кадров. Под его руководством подготовлены 3 доктора и 27 кандидатов наук. Многие его ученики работают в России и за рубежом. Он является автором 38 монографий, книг и учебных пособий по материаловедению, теории и истории металлургии, опубликовал более 480 статей в научных журналах, получил 88 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Также значимо было его постоянное участие в международных, республиканских, зональных и областных научно-технических конференциях, совещаниях и симпозиумах.

Юрий Григорьевич прожил долгую и интересную, трудную и многообразную жизнь не зря. Всем родным и близким друзьям будет не хватать его остроумного юмора, жизнелюбия, к месту рассказанного анекдота, но они навсегда сохранят в своих сердцах добрую, вечную и светлую память о Юрии Григорьевиче Гуревиче.

Пор-мет-2-3_Цвет-мет-2-2015-2-3.qxd 09.12.2015 16:41 Page 2

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

В редакционную коллегию входят известные ученые из разных вузов и академических институтов. Регулярное ознакомление с публикуемыми материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов
- Металловедение и термическая обработка
- Структурная макрокинетика. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- Инженерия поверхности, функциональные покрытия. Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение
- Автоматизация технологических процессов

Журнал включен в перечень ВАК и переводится американским издательством «Аллертон Пресс»

На обложке журнала мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

Адрес редакции:
119049, ГСП-1, г. Москва, В-49
Ленинский пр-т, д. 4, МИСИС , редакция журнала "Известия вузов. Цветная металлургия"
Тел./факс: (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.nmt.misis.ru; www.kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца, распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом. Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО «Роспечать» (индекс 70382) или объединенному каталогу АПР, т.1 (индекс 38610), а также непосредственно в редакции

ПМ и ФП
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

Известия вузов

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Публикует научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Журнал ориентирован на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие ученые России в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий.

Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в систему РИНЦ и перечень ВАК и переводится американским издательством "Аллертон Пресс"

Журнал выходит с 2008 г. 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Оформить подписку можно как непосредственно через редакцию, так и в любом почтовом отделении по каталогу ОАО "Роспечать" (индекс 80752) или Объединенному каталогу АПР, т. 1 (индекс 44337).

Адрес редакции:
119049, г. Москва, В-49,Ленинский пр-т, д. 4, МИСиС, редакция журнала “ПМ и ФП”.
Тел./факс: (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru; http://www.pm.misis.ru

Приглашаем Вас к сотрудничеству по вопросам опубликования статей и размещения рекламы. С благодарностью примем Ваши пожелания и предложения