Пор-мет-1-4_Пор-мет-1-4.qxd 02.03.2016 13:50 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, 2016, № 1

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

# Порошковая металлургия и функциональные покрытия

**1**
**2016**

**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

**1 - 2016**

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал индексируется в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

**ООО «Калвис» (издатель)**

**Фактический адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)
**Почтовый адрес:** 119034, Москва, а/я 48 для ООО «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

**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://powder.misis.ru
http:// www.kalvis.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 15.02.2016 г. Подписано в печать 15.03.2016 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

© ПМ и ФП. Известия вузов, НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2016 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

**1 - 2016**

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) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

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

**LLC «Kalvis» (Publisher)**

**Actual address:** off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 48, LLC «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

**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://powder.misis.ru
http:// www.kalvis.ru

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,0.

Signed print 15.03.2016 г.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПМ и ФП ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

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

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya », 2016

## 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

**Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И.**
Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле ..... 4

## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

**Полюшко В.А., Бирюков Ю.А., Ивонин И.В., Объедков А.Ю.**
Получение порошков нитрида алюминия с использованием пневмоциркуляционного метода и определение их значимых характеристик ..... 12

## 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 2. Изучение свойств и структуры полученных композитов ..... 20

## Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

**Агеева Е.В., Латыпов Р.А., Хорьякова Н.М., Агеев Е.В.**
Исследование физико-механических и трибологических свойств медных гальванических покрытий, полученных с добавлением медного электроэрозионного нанопорошка ..... 35

**Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А., Мелконьян К.С.**
Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно-электролитического оксидирования ..... 44

**Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О., Серов А.Г.**
Трансформация химического и фазового составов слоистых покрытий систем Al–Ni и Al–Ni–Cr после высокотемпературных нагревов ..... 51

## Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

**Полушин Н.И., Богатырев А.В., Лаптев А.И., Сорокин М.Н.**
Влияние состава, структуры и свойств матриц на стойкость алмазного бурового инструмента ..... 60

**Разинская О.И., Алибеков С.Я., Фоминых В.В.**
Воздействие ультразвуковых волн на процесс инфильтрации дисперсных частиц в поры порошкового материала ..... 67

## Хроника

Памяти выдающегося ученого – академика Владимира Никитовича Анциферова ..... 72


# Contents


## Production Processes and Properties of Powders

**Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Kotov S.I.**
Some features of nanodispersed and micron-size nickel powders produced by hydrogen reduction in the eddy magnetic field ..... 4

## Self-Propagating High-Temperature Synthesis

**Polyushko V.A., Biryukov Yu.A., Ivonin I.V., Obyedkov A.Yu.**
Production of aluminium nitride powders by the pneumatic circulation method and determination of their significant features ..... 12

## Refractory, Ceramic and Composite Materials

**Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shlyapin S.D.**
The use of PAP-2 aluminium powder when manufacturing powder composites: the features of technology, structure, physical and mechanical properties of the composites. Part 2: Study of composite properties and structure ..... 20

## Nanostructured Materials and Functional Coatings

**Ageeva E.V., Latypov R.A., Horyakova N.M., Ageev E.V.**
Study of physical, mechanical and tribological properties of copper electroplated coatings obtained with the addition of electroerosion copper nanopowder ..... 35

**Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A., Melkonyan K.S.**
Wear-resistant black decorative coating produced by the plasma electrolytic oxidation method on titanium alloys ..... 44

**Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O., Serov A.G.**
Transformation of chemical and phase composition of the Al–Ni and Al–Ni–Cr laminated coatings after high-temperature heating ..... 51

## Application of Powder Materials and Functional Coatings

**Polushin N.I., Bogatyrev A.V., Laptev A.I., Sorokin M.N.**
Influence of the matrix composition, structure and properties on the service life of diamond drills ..... 60

**Razinskaya O.I., Alibekov S.Ya., Fominykh V.V.**
Effect of ultrasonic waves on the process of disperse particle infiltration into powder material pores ..... 67

## Chronicle

In memory of the outstanding scientist – the academician Vladimir Nikitovich Antsiferov ..... 72

**УДК** 620.22 + 544.4 : 537.63
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11

# Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле

© 2016 г. **В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, С.И. Котов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 30.09.15 г., доработана 16.10.15 г., подписана в печать 19.10.15 г.*

Исследованы кинетические закономерности протекания процессов восстановления нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородом в неподвижном слое, в слое с наложением бегущего магнитного поля высокой мощности и в вихревом слое, создаваемом ферромагнитными телами под действием данного поля. Кинетические параметры процесса рассчитывали в условиях линейного нагрева и в изотермии с использованием моделей Фримена–Кэрола и Мак Кевана соответственно. С помощью таких методов, как термогравиметрия, рентгеновская дифрактометрия, измерение удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота и электронная сканирующая микроскопия, были исследованы свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов.

**Ключевые слова:** нанопорошки, никель, оксид, степень восстановления, неподвижный слой, магнитное поле, аппарат вихревого слоя, механоактивация, константы скорости, ферромагнитные рабочие тела, термогравиметрический анализ, удельная поверхность.

**Нгуен В.М.** – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: chinhnhan88@gmail.com.

**Конюхов Ю.В.** – канд. техн. наук, доцент, зам. заведующего этой кафедрой. Тел.: (495) 955-00-49. E-mail: martensit@mail.ru.

**Рыжонков Д.И.** – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, профессор-консультант той же кафедры НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 955-00-49. E-mail: diryzhonkov@mail.ru.

**Котов С.И.** – аспирант той же кафедры. E-mail: ukotov@yandex.ru.

**Для цитирования:** *Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И.* Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11.

*Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Kotov S.I.*

***Some features of nanodispersed and micron-size nickel powders produced by hydrogen reduction in the eddy magnetic field***

The study covers some kinetic regularities observed in hydrogen reduction processes of nanodisperse and micron-size nickel powders in a rigid layer, in a layer subjected to high power travelling magnetic field, and in an eddy layer created by ferromagnetic bodies subjected to such field. The process kinetic parameters were calculated both under the linear heating and in isothermal conditions using the Freeman–Carroll and McKewan models, respectively. The properties of the original, intermediary and final products were examined using such methods as thermogravimetric analysis, *X*-ray diffraction, measurements of the specific surface area by low temperature nitrogen adsorption and scanning electron microscopy.

**Keywords:** nanopowders, nickel, oxide, step of reduction, rigid layer, magnetic field, eddy layer device, mechanical activation, rate constants, ferromagnetic working bodies, thermo-gravimetric analysis, specific surface area.

**Nguyen V.M.** – postgraduate student, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM) of the National University of Science and Technology «MISIS» (Russia, 119049, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: chinhnhan88@gmail.com.

**Konyukhov Yu.V.** – PhD. Sci. (Eng.), associate prof., Department of FNS&HTM NUST «MISIS». Tel.: (495) 955-00-49. E-mail: martensit@mail.ru.

**Ryzhonkov D.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RANS, prof., Department of FNS&HTM NUST «MISIS». Tel.: (495) 955-00-49. E-mail: diryzhonkov@mail.ru.

**Kotov S.I.** – postgraduate student, Department of FNS&HTM NUST «MISIS». E-mail: ukotov@yandex.ru.

**Citation:** *Nguyen V.M., Konyuokhov Y. V., Ryzhonkov D.I., Kotov S.I.* Osobennosti polucheniya nanodispersnykh i mikronnykh nikelevykh poroshkov vodorodnym vosstanovleniem v vikhrevom magnitnom pole. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11.

## Введение

В настоящее время нанопорошки (НП) на основе никеля находят достаточно широкое применение в различных областях промышленности, в технике, медицине и т.д. Например, в порошковой металлургии их используют для создания различных наноструктурных материалов, таких

как твердые сплавы с повышенными прочностью, износостойкостью и ударной вязкостью, дисперсно-упрочненные и модифицированные конструкционные сплавы с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками; в качестве катализаторов для синтеза нанотрубок из углеводородов, очистки отходящих газов, переработки промышленных отходов и т.д.

Для получения НП никеля применяют методы электрического взрыва проводников, плазмохимического синтеза и распыления расплава струей газа, которые являются высокоэнергозатратными и, как правило, не позволяют контролировать свойства продукта в ходе его получения [1]. В связи с этим особую актуальность приобретает использование достаточно простых, экологически безопасных и энергоэффективных способов синтеза НП. Этим требованиям отвечает химико-металлургический метод, заключающийся в осаждении кислородсодержащих соединений металлов, отмывке, сушке, разложении и восстановлении [2], — достаточно простой, производительный, позволяющий отслеживать свойства продукта на каждой стадии его получения. Готовые НП характеризуются чистотой и узким распределением частиц по размерам. Кроме того, в качестве исходного сырья в данной технологии возможно применение отходов, в том числе техногенных [3].

Наиболее долгой и энергозатратной стадией процесса является восстановление из-за необходимости поддерживать заданную температуру до полного протекания реакций. Увеличение температуры восстановления приводит к интенсификации процессов спекания наночастиц и формированию порошков микронных размеров. Для получения НП никеля необходимо проводить восстановление нанодисперсных оксидов никеля в диапазоне температур 250—300 °С [4].

Использование установок с кипящим слоем [5] позволяет ускорить процесс восстановления за счет устранения диффузии через слой порошка, что имеет место в неподвижном слое. Однако даже в случае кипящего слоя при восстановлении газом вокруг отдельной твердой частицы формируется ламинарный слой, состоящий из газа-восстановителя и продуктов реакции [6], что приводит к замедлению процесса. Толщина диффузионного слоя может быть уменьшена за счет увеличения газового потока либо реагирующей поверхности.

Для интенсификации технологических процессов применяют методы механоактивации порошкообразных материалов в мельницах, дезинтеграторах и аналогичных измельчительных аппаратах, где помимо диспергирования наблюдаются такие эффекты, как деформация кристаллов, образование большого количества дефектов, локальный подъем температуры и давления, фазовые превращения, аморфизация, разрыв химических связей, ускорение процессов диффузии и т.д., приводящие к значительному повышению реакционной способности и, как следствие, к ускорению физико-химических процессов.

К эффективным разработкам в области механоактивации можно по праву отнести технологии, основанные на использовании энергии вращающегося (бегущего) магнитного поля высокой мощности. Такие установки получили название «аппараты вихревого слоя» (АВС) [7]. Принцип работы, заложенный в АВС, основан на одновременном воздействии на обрабатываемые материалы вращающегося магнитного поля и механических рабочих тел (иголок), находящихся в смеси с обрабатываемыми веществами и вращающихся под действием этого поля.

В работах [8—10] изучали кинетику восстановления оксидов Fe, Co и других металлов при наложении бесконтактного магнитного поля с ферромагнитной металлической затравкой. Было показано, что скорость восстановления возрастает при формировании в смеси достаточного количества магнитных частиц, необходимого для обеспечения вращения, а температура начала восстановления снижается на 25—90 °С.

Цель работы — исследование влияния вихревого магнитного поля и эффекта механоактивации на кинетику процессов восстановления микронного и нанодисперсного порошков оксида никеля водородом, а также изучение свойств полученных продуктов.

## Материалы и методики исследований

Нанопорошок NiO был получен прокаливанием при температуре 300 °С в течение 2 ч нанодисперсного $Ni(OH)_2$, синтезированного методом химического осаждения из 10 %-ного раствора $Ni(NO_3)_2$ щелочью при постоянном pH = 9. Перед прокаливанием осадок промывали дистиллированной водой до полной отмывки анионов и сушили при температуре 30 °С в муфельной печи. В ка-

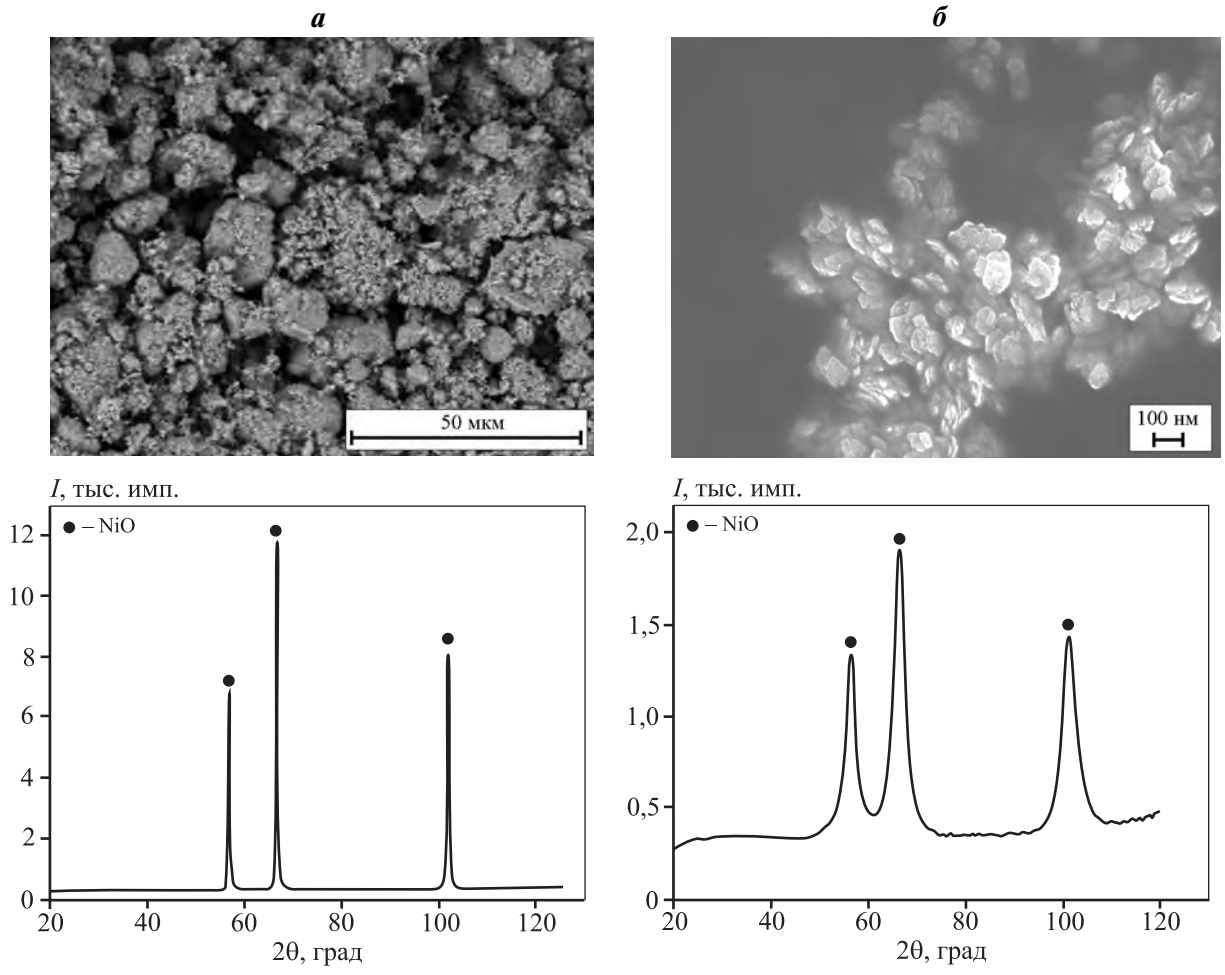



**Рис. 1.** Микрофотографии и рентгенограммы исходных порошков NiO
***а*** – микронный; ***б*** – нанодисперсный

честве микрокристаллического NiO использовали порошок производства Уральского завода химреактивов (МРТУ 6-09-6600-70) (рис. 1).

Видно (см. рис. 1), что наночастицы формируются в виде тонких плоских чешуек, имеющих характерные размеры до 100 нм с толщиной до 10 нм. Микронный порошок NiO состоит из агрегатов с большим распределением по размерам (0,5—25 мкм). Удельная поверхность нано-NiO и микро-NiO составляет 145,2 и 6 м$^2$/г соответственно. Рентгеновский анализ показывает, что в исходных образцах содержится чистая фаза NiO. Уширение пиков нанодисперсного NiO обусловлено его высокой дисперностью.

Опыты по кинетике восстановления проводились в установке УАП-3 (производство ООО «Передовые технологии XXI века», г. Москва), дополнительно оснащенной печью сопротивления. Схема установки представлена на рис. 2.

АВС представляет собой магнитный индуктор *1* с вставляемым внутрь реактором *4* из нержавеющей стали, внутри которого наводится мощное

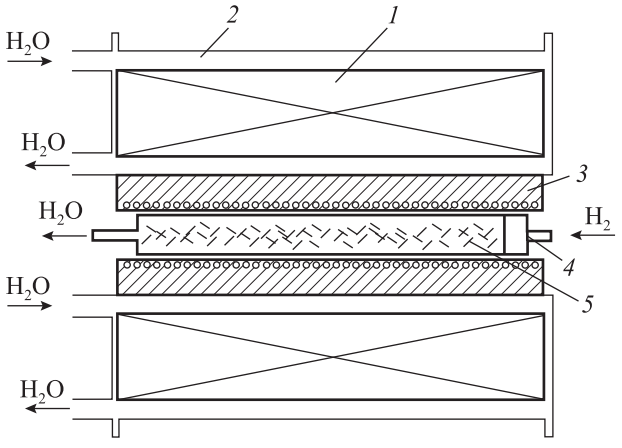



**Рис. 2.** Схема модифицированного АВС УАП-3
***1*** – катушка; ***2*** – контур водяного охлаждения; ***3*** – трубчатая печь электросопротивления; ***4*** – реактор из нержавеющей стали; ***5*** – ферромагнитные иглы

вращающееся электромагнитное поле, которое взаимодействует с рабочими телами (иголками) *5*, приводя их в интенсивное движение, и формируется вихревой слой.

Для одной загрузки реактора использовалось ~20 г материала, а масса ферромагнитных игл составляла 50—60 г.

Производительность генератора водорода САМ-1 — 80 л/ч. Газ осушался с помощью системы с силикагелем.

Для установления экспериментальных условий проведения процессов восстановления исходные образцы нанодисперсного и микронного оксида никеля были исследованы термогравиметрическим (ТГ) методом с помощью термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США) в условиях линейного нагрева со скоростью 5 °С/мин в интервале температур 25—475 °С.

Рентгеновский анализ образцов был проведен на рентгеновском дифрактометре «Дифрей» (АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург). При этом выполнялся как качественный, так и количественный фазовый анализ. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с анодом из Cr (рабочий ток — до 6 мА, напряжение — до 30 кВ). Средний размер частиц ($D_{ср}$, м) вычисляли по методу Селякова — Шеррера [11]. Его расчет по данным измерения удельной поверхности осуществляли по формуле

$$D_{ср} = 6/(\rho S), \qquad (1)$$

где ρ — плотность исследуемого образца, кг/м$^3$; $S$ — удельная поверхность, м$^2$/кг.

Микрофотографии нанодисперсных образцов были получены с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F (JEOL, Япония).

Измерение удельной поверхности исходных, промежуточных и конечных образцов проводилось на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments, США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Кинетические кривые восстановления для изотермических условий были получены гравиметрическим методом анализа с помощью прецизионных весов.

Расчет энергии активации процессов восстановления в неизотермических условиях осуществляли разностно-дифференциальным методом с использованием модели Фримена—Кэрола [12]. Основное уравнение неизотермической кинетики имеет вид [13]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{b} f'(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (2)$$

где α — степень восстановления, доли ед.; $T$ — температура, К; $A$ — предэкспоненциальный множитель, с$^{-1}$; $b$ — скорость нагрева, К/с; $E$ — энергия активации, Дж/моль; $R$ — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ — функция зависимости скорости реакции от степени восстановления; $n$ — порядок реакции.

Константы скоростей протекания реакций в изотермических условиях ($k$, м/с) рассчитаны по кинетическому уравнению, соответствующему модели Мак Кевана [14]:

$$D_{ср} d_O [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k\tau, \qquad (4)$$

где $d_O$ — доля кислорода в оксиде; τ — время, с.

## Результаты исследований и их обсуждение

Анализ ТГ-кривых, полученных в ходе восстановления водородом микронного NiO, показывает, что процесс протекает в два этапа (рис. 3). На первом этапе в диапазоне температур от 275 до 330 °С происходит сама химическая реакция восстановления:

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O. \qquad (1)$$

Максимальная удельная скорость процесса зафиксирована при температуре $t_{max1}$ = 316 °С, и ее значение составило $V_{max1} = 166{,}6 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$.

На втором этапе в диапазоне температур от 330 до 370 °С величина $V_{max2}$ достигает $39{,}0 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$ при $t_{max2}$ = 341 °С. Раздвоение пика является следствием того, что крупные частицы оксида восстанавливаются дольше и позже, чем мелкие.

Процесс восстановления нанодисперсного NiO водородом протекает в один этап (см. рис. 3), характеризующий металлизацию однородного оксида никеля, в диапазоне $t$ = 240÷310 °С с максимальной удельной скоростью $V_{max3} = 203{,}8 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$ при $t_{max3}$ = 280 °С.

По результатам ТГ-анализа в условиях линейного нагрева очевидно, что процесс восстановления нанодисперсного NiO протекает с более высокой максимальной удельной скоростью при более низкой температуре по сравнению с микронным образцом.

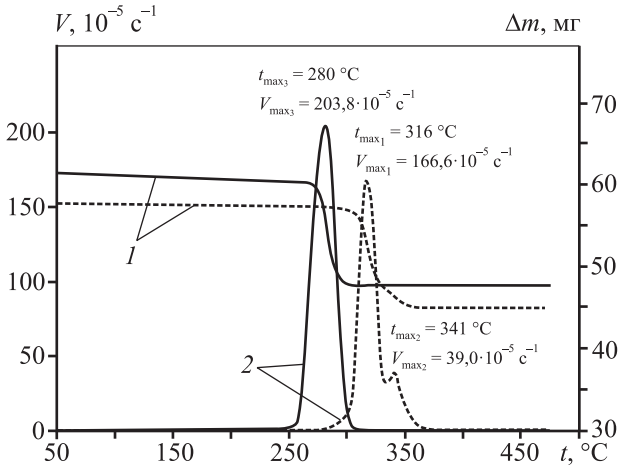



**Рис. 3.** ТГ-кривые восстановления микронного и нанодисперсного NiO в атмосфере водорода

Сплошные кривые – нано, штриховые – микро
***1*** – изменение массы образца ($\Delta m$); ***2*** – удельная скорость восстановления ($V$)

По данным ТГ-анализа разностно-дифференциальным методом были рассчитаны энергии активации процессов восстановления: $E_a$ = 74 и 43 кДж/моль для микро-NiO и нано-NiO соответственно — для нанодисперсных частиц величина $E_a$ оказалась почти в 2 раза меньше.

Для изучения влияния вихревого магнитного поля и эффекта механоактивации в АВС на кинетику процессов восстановления микро- и нанодисперсного NiO на основе ТГ-анализа были выбраны экспериментальные температуры 250 и 280 °С. Опыты проводили в условиях неподвижного слоя без переменного магнитного поля и с наложением поля (без участия игл), а также в вихревом слое.

На рис. 4 приведены кинетические кривые восстановления порошков нано- и микро-NiO. Рассчитанные значения констант скорости ($k$) представлены в табл. 1.

Видно (см. рис. 4), что кривые, описывающие процесс восстановления в магнитном поле, во всех случаях проходят несколько ниже кривых, полученных без наложения магнитного поля. В литературе отсутствует описание подобного явления применительно к процессу восстановления оксидов. В настоящее время влияние внешнего магнитного поля на физико-химические процессы — такие, как, например, физическая и химическая адсорбция, десорбция на поверхности твердых тел в гетерогенных системах, изучено недостаточно. Тем не менее в ряде работ отмечается воздействие магнитного поля на адсорбцию—десорбцию газообразных реагентов в процессах на поверхности твердого тела [15, 16]. В нашем случае наложение магнитного поля может сказываться на способности адсорбции водорода на поверхности частиц оксида никеля. Затруднение подвода восстановителя к реакционной поверхности частиц приводит к отставанию скорости восстановления в магнитном поле.

Восстановление нанодисперсных образцов в вихревом слое идет со скоростью в 4—5 раз боль-

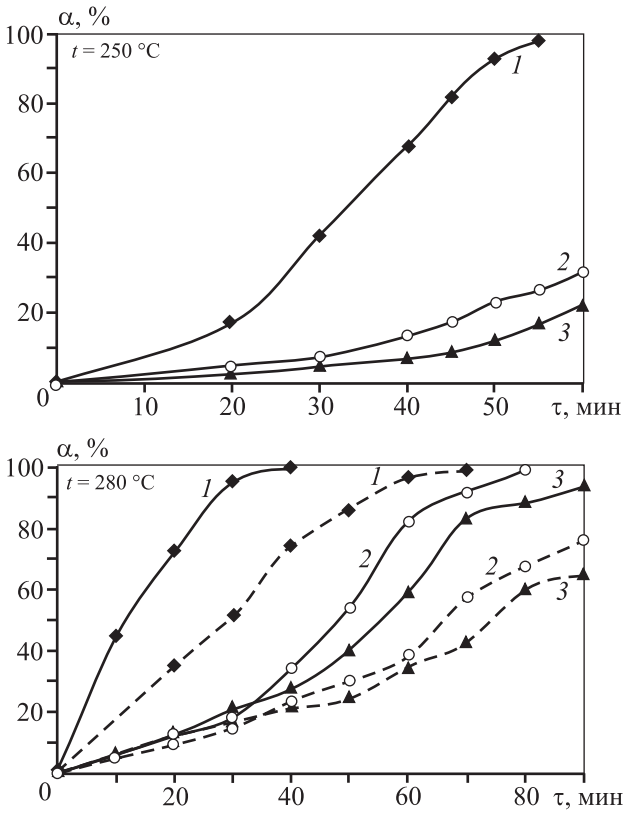



**Рис. 4.** Графики временной зависимости степени восстановления в АВС образцов нано- и микро-NiO

Сплошные кривые – нано, штриховые – микро
***1*** – вихревой слой; ***2*** – неподвижный слой без магнитного поля; ***3*** – неподвижный слой с магнитным полем

Таблица 1. **Константы скорости восстановления порошка NiO для различных условий**

| Вид слоя | $k \cdot 10^{13}$, м/с | | |
|---|---|---|---|
| | 250 °С | 280 °С | |
| | нано-NiO | нано-NiO | микро-NiO |
| Неподвижный без поля | 7,4 | 26,4 | 14,7 |
| Неподвижный с полем | 4,3 | 21,6 | 12,8 |
| Вихревой | 38,5 | 109,6 | 49,7 |

шей, чем в неподвижных слоях. Например, при $t$ = = 250 °С процесс фактически заканчивается после 1 ч обработки. Степень превращения в неподвижных слоях за 1 ч при указанной температуре достигает только 20—30 %. Увеличение скорости восстановления в вихревом слое объясняется существенным влиянием на процесс эффекта механоактивации. Механоактивация в вихревом слое приводит к локальному нагреву обрабатываемого материала, стимулирующему частицы к химической реакции, а также снижает влияние диффузионного слоя в ходе восстановления благодаря интенсивному перемешиванию.

Скорость восстановления образцов микронного размера почти в 2 раза меньше нанодисперсных ввиду их меньшей удельной площади реакционной поверхности. Эффект механоактивации при использовании вихревого слоя позволяет увеличить скорость восстановления микропорошков в 3—4 раза.

Результаты определения удельной поверхности и среднего размера частиц восстановленных при $t$ = 280 °С порошков в различных условиях представлены в табл. 2.

Удельная поверхность восстановленных образцов значительно меньше, чем у исходного оксида никеля. Это объясняется протеканием процесса коагуляции восстановленных металлических частиц при высоких температурах. У образцов, полученных при восстановлении в магнитном поле, по сравнению с образцами, полученными без поля, величина $S$ больше. Обработка материалов в вихревом поле приводит к образованию крупных гранул.

Расчет среднего размера частиц конечных продуктов по данным измерения удельной поверхности и методу Шеррера дает сравнительно близкие результаты. При этом самыми дисперсными являются частицы, полученные в неподвижном слое с наложением магнитного поля.

Как уже отмечалось, в магнитном поле формируются более мелкодисперсные частицы, чем в неподвижном слое без наложения поля, что также подтверждается результатами электронно-микроскопического анализа (рис. 5, *а, б*). Данный эффект

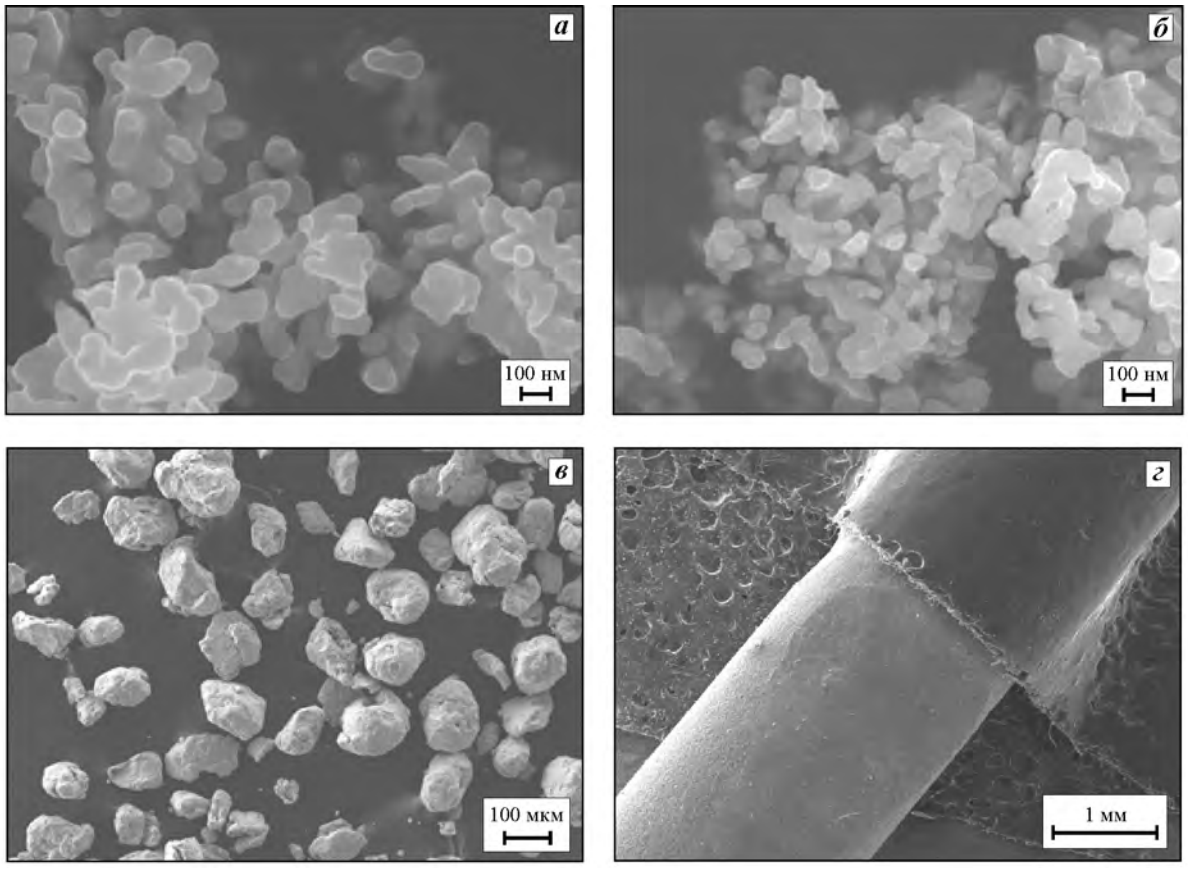



**Рис. 5.** Микрофотографии конечных продуктов восстановления нанодисперсного NiO (***а*–*в***) и фрагмента ферромагнитного рабочего тела (***г***)

***а*** – в неподвижном слое без магнитного поля; ***б*** – в неподвижном слое с полем; ***в*** – в вихревом слое

Таблица 2. **Результаты измерения удельной поверхности и среднего размера частиц порошков Ni, восстановленных при температуре 280 °С**

| Вид порошка | Условия восстановления | Время обработки τ, ч | Удельная поверхность $S$, м$^2$/г | Средний размер частиц $D_{ср}$, нм | Средний размер частиц по Шерреру $D_{Шер}$, нм |
|---|---|---|---|---|---|
| Нано | Исходный NiO | – | 145,2 | 6 | 7 |
| | Неподвижный слой без магнитного поля | 1,5 | 7,3 | 92 | 76 |
| | Неподвижный слой с полем | 1,5 | 10,9 | 63 | 65 |
| Микро | Исходный NiO | – | 6,0 | 150 | – |
| | Неподвижный слой без магнитного поля | 2,5 | 1,5 | 450 | – |
| | Неподвижный слой с полем | 2,5 | 1,8 | 375 | – |

может быть следствием возникновения перемешивания частиц после образования достаточного количества магнитной массы. Перемешивание несколько замедляет процесс спекания и коагуляции. Средний размер частиц, по данным электронной микроскопии, при восстановлении при $t$ = 280 °С составляет 58 и 83 нм соответственно с наложением поля и без магнитного воздействия.

На рис. 5, *г* представлен фрагмент рабочего тела с частично зачищенной поверхностью. Анализ фотографии позволяет предположить, что процесс восстановления протекает по всему объему слоя перемешиваемого порошка оксида никеля. Образованные частицы металлического никеля налипают на иголки, затем в результате соударения иголок между собой и о стенку реактора происходят сколы слоя налипания, формируются свободные плотные крупные частицы размером 10—100 мкм (рис. 5, *в*). Полученные гранулы с таким размером целесообразно использовать для порошковой металлургии и других целей.

## Выводы

**1.** Разработана экспериментальная установка для исследования кинетики восстановления кислородсодержащих соединений металлов в условиях вращающегося магнитного поля и вихревого слоя, вызванного вращением рабочих тел.

**2.** Показано, что энергия активации процесса восстановления нанодисперсных частиц NiO почти в 2 раза меньше по сравнению с микрочастицами.

**3.** Установлено не отмеченное ранее в литературе явление замедления процесса восстановления NiO в реакторе в неподвижном слое нано- и микроразмерных порошков при наложении магнитного поля.

**4.** Выявлено, что процесс восстановления в вихревом слое протекает в 3—5 раз интенсивнее, чем в неподвижных слоях без переменного магнитного поля и с полем, как для нанодисперсного, так и для микронного NiO. В процессе восстановления происходит укрупнение частиц с образованием гранул размером до 100 мкм и более, которые целесообразно использовать для порошковой металлургии. Применение вихревого слоя позволяет понизить температуру протекания процесса восстановления оксида никеля. Процесс восстановления идет интенсивно уже при 250 °С для нанодисперсного оксида и при 280 °С для микронного.

## Литература


1. *Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Наноматериалы: Учеб. пос. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
2. *Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Получение нанопорошков железа из железорудного сырья // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2005. No. 3. С. 11—15.
3. *Михайлов И.Ю., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Костицын М.А.* Получение молибденовых нанопорошков из отходов нефтехимической промышленности // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 3. С. 51—56.
4. *Сидорова Е.Н., Дзидзигури Э.Л., Левина В.В.* Дисперсные характеристики нанопорошка никеля // Металлы. 2008. No. 6. С. 78—82.
5. *Шамро Э.А., Вязьмин О.А., Евланов С.Ф.* Кинетика процесса газового восстановления промышленной закиси никеля в кипящем слое // Цвет. металлы. 1970. No. 12. С. 10—14.

6. *Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В.* Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989.
7. *Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П.* Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Киев: Техника, 1976.
8. *Рыжонков Д.И., Аникин Ю.А., Костырев С.Б., Васильев А.В., Михайлов М.А.* Учет внешней диффузии при восстановлении оксидов железа в вихревом слое // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1988. No. 11. С. 16—18.
9. *Костырев С.Б., Рыжонков Д.И., Горчаков Ю.А.* Кинетика восстановления железо-никель (II) — медных (II) оксидных смесей во вращающем электромагнитном поле // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1990. No. 5. С. 101—102.
10. *Чернавский П.А., Казак В.О., Панкина Г.В., Перов Н.С.* Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления $Co_3O_4$ // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. No. 1. С. 121—125.
11. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982.
12. *Eli S. Freeman, Benjamin Carroll.* The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62. P. 394—397.
13. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел / Пер. с англ. В.Б. Охотникова, А.П. Чупахина. М.: Мир, 1983; Brown M., Dollimore D., Galwey A. Reactions in the solid state. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980.
14. *McKewan W.M.* Kinetics of iron oxide reduction // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. Vol. 218. P. 2—6.
15. *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
16. *Андреев Д.В.* Исследование влияния сверхпроводящего состояния ВТСП-оксидов на низкотемпературную адсорбцию простых газов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2000.

## References

1. *Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L.* Nanomaterialy: Uchebnoe posobie [Nanomaterials: Textbook]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2012.
2. *Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L.* Poluchenie nanoporoshkov zheleza iz zhelezorudnogo syr'ya [Preparation of iron nanopowders from the iron ore]. *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*. 2005. No. 3. P. 11—15.
3. *Mikhailov I.Yu., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Kostitsyn M.A.* Poluchenie molibdenovykh nanoporoshkov iz otkhodov neftekhimicheskoi promyshlennosti [Production of molybdenum nanopowders from petrochemical industry waste]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2012. No. 3. P. 51—56.
4. *Sidorova E.N., Dzidziguri E.L., Levina V.V.* Dispersnye kharakteristiki nanoporoshka nikelya [Dispersion characteristics of nickel nanopowder]. *Metally*. 2008. No. 6. P. 78—82.
5. *Shamro E.A., Vyaz'min O.A., Evlanov S.F.* Kinetika protsessa gazovogo vosstanovleniya promyshlennoi zakisi nikelya v kipyashchem sloe [Kinetics of industrial nickel oxide gas reduction in a fluidized bed]. *Tsvetnye metally*. 1970. No. 12. P. 10—14.
6. *Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V.* Teoriya metallurgicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1989.
7. *Logvinenko D.D., Shelyakov O.P.* Intensifikatsiya tekhnologicheskikh protsessov v apparatakh s vikhrevym sloem [Intensification of technological processes in vortex bed equipment]. Kiev: Tekhnika, 1976.
8. *Ryzhonkov D.I., Anikin Ju.A., Kostyrev S.B., Vasil'ev A.V., Mihailov M.A.* Uchet vneshnei diffuzii pri vosstanovlenii oksidov zheleza v vihrevom sloe [Registration of external diffusion in the reduction of iron oxides in a vortex bed]. *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1988. No. 11. P. 16—18.
9. *Kostyrev S.B., Ryzhonkov D.I., Gorchakov Ju.A.* Kinetika vosstanovleniya zhelezo-nikel' (II) — mednyh (II) oksidnyh smesei vo vrashchayushchem elektromagnitnom pole [The reduction kinetics of iron-nickel (II) - copper (II) oxide mixtures in a rotating electromagnetic field]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1990. No. 5. P. 101—102.
10. *Chernavskii P.A., Kazak V.O., Pankina G.V., Perov N.S.* Vliyanie vneshnego magnitnogo polya na kinetiku vosstanovleniya $Co_3O_4$ [Influence of an external magnetic field on the kinetics of $Co_3O_4$ reduction]. *Kinetika i kataliz*. 2014. Vol. 55. No. 1. P. 121—125.
11. *Umanskii Ja.S., Skakov Ju.A.* Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya [Crystallography, radiography and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
12. *Eli S. Freeman, Benjamin Carroll.* The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Phys. Chem*. 1958. Vol. 62. P. 394—397.
13. *Brown M., Dollimore D., Galwey A.* Reactions in the solid state. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980.
14. *McKewan W.M.* Kinetics of iron oxide reduction. Trans. Met. Soc. AIME. 1960. Vol. 218. P. 2—6.
15. *Buchachenko A.L., Sagdeev R.Z., Salihov K.M.* Magnitnye i spinovye effekty v himicheskih reaktsiyah [Magnetic and spin effects in chemical reactions]. Novosibirsk: Nauka, 1978.
16. *Andreev D.V.* Issledovanie vliyaniya sverhprovodyashchego sostoyaniya VTSP-oksidov na nizkotemperaturnuyu adsorbtsiyu prostyh gazov [Investigation of the influence of the HTSC oxides superconducting states on low temperature adsorption of simple gases]: PhD Chemistry thesis. Novosibirsk: IK SO RAN, 2000.

**УДК** 621.926 : 678.053
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-12-19

# Получение порошков нитрида алюминия с использованием пневмоциркуляционного метода и определение их значимых характеристик

© 2016 г. **В.А. Полюшко, Ю.А. Бирюков, И.В. Ивонин, А.Ю. Объедков**

Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ)

*Статья поступила в редакцию 03.11.15 г., доработана 18.12.15 г., подписана в печать 21.12.15 г.*

Пневмоциркуляционным методом получены различные фракции порошков алюминия и нитрида алюминия. Порошки Al имеют высокую дисперсность и минимальное содержание $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. При переработке порошков нитрида алюминия СВС-К и СВС-Н при одинаковых режимах работы выявлено существенное отличие в морфологии частиц, обусловленное методами получения этих материалов. Для частиц AlN значение форм-фактора *K* в процессе переработки изменяется от 20,5 у исходного порошка до 11,8 у остатка порошка в установке. Применение пневмоциркуляционного метода в процессе получения порошков AlN определяет особенности их морфологии и электрокинетических характеристик в суспензии. Установлено влияние pH на дзета-потенциал (ζ) частиц AlN. Изменение величины pH порошка AlN с 3 до 8 приводит к изменению значения ζ с +15 до –23 мВ.

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, алюминий, порошки, фракционирование, морфология, гранулометрический состав, дзета-потенциал.

**Полюшко В.А.** – науч. сотр. инновационно-технологического научно-образовательного центра (ИТНОЦ) Томского государственного университета (ТГУ) (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36). Тел.: (3822) 52-98-90. E-mail: polyushko@niipmm.tsu.ru.

**Бирюков Ю.А.** – директор ИТНОЦ ТГУ, зав. лабораторией аэромеханики Научно-исследовательского института прикладной математики и механики (НИИ ПММ) ТГУ. Тел.: (3822) 52-97-06. E-mail: powder@niipmm.tsu.ru.

**Ивонин И.В.** – докт. физ.-мат. наук, проф., проректор по научной работе ТГУ, зав. кафедрой физики полупроводников ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-78. E-mail: iiv@phys.tsu.ru.

**Объедков А.Ю.** – науч. сотр. лаборатории аэромеханики НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-98-90. E-mail: powder@niipmm.tsu.ru.

**Для цитирования:** *Полюшко В.А., Бирюков Ю.А., Ивонин И.В., Объедков А.Ю.* Получение порошков нитрида алюминия с использованием пневмоциркуляционного метода и определение их значимых характеристик // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-12-19.

*Polyushko V.A., Biryukov Yu.A., Ivonin I.V., Obyedkov A.Yu.*

***Production of aluminium nitride powders by the pneumatic circulation method and determination of their significant features***

A variety of powdered aluminium and aluminium nitride fractions were obtained by the pneumatic circulation method. The aluminium powders have small particle sizes and low content of $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Processing the SHS-K and SHS-N aluminium nitride powders under the same operating conditions revealed significant difference in particles morphology which depends on the methods of obtaining these materials. For AlN particles the *K* form-factor value changes when processing from 20,5 for the original powder to 11,8 for the powder residue in the unit. Applying the pneumatic circulation method in order to obtain AlN powders reveals their morphology features and electrokinetic characteristics in the dispersion. The effect of pH on the zeta potential (ζ) of the AlN particles was determined. Changing the pH value for the AlN powder from 3 to 8 leads to changing the value ζ from +15 to –23 mV.

**Keywords:** aluminium nitride, aluminium powders, fractionating, morphology, particle size distribution, zeta potential.

**Polyushko V.A.** – researcher of Innovation-technological research and education centre (ITREC) of Tomsk State University (TSU) (634050, Russia, Tomsk, Lenin av., 36). Tel.: (3822) 52-98-90. E-mail: polyushko@niipmm.tsu.ru.

**Biryukov Yu.A.** – director of ITREC TSU, head of laboratory of aeromechanics of Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics (RIAMM) TSU. Tel.: (3822) 52-97-06. E-mail: powder@niipmm.tsu.ru.

**Ivonin I.V.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., vice rector for research, head of the Department of semiconductor physics, TSU. Tel.: (3822) 52-95-78. E-mail: iiv@phys.tsu.ru.

**Obyedkov A.Yu.** – researcher of laboratory of aeromechanics of RIAMM TSU. Tel.: (3822) 52-98-90. E-mail: powder@niipmm.tsu.ru.

**Citation:** *Polyushko V.A., Biryukov Yu.A., Ivonin I.V., Obyedkov A.Yu.* Poluchenie poroshkov nitrida alyuminiya s ispol'zovaniem pnevmotsirkulyatsionnogo metoda i opredelenie ikh znachimykh kharakteristik. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-12-19.

## Введение

Нитрид алюминия (AlN) признан весьма перспективным материалом при создании различных керамик для энергетики и микроэлектроники. Он также является одним из компонентов при получении высокотемпературной совместно обжигаемой керамики (HTCC), низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC), α/β-сиалоновой керамики (SiAlON) [1—4].

Свойства изделий из нитрида алюминия (теплопроводность и электропроводность) определяются прежде всего характеристиками исходного порошка (химической чистотой, дисперсностью) и влиянием различных добавок [5].

Теплопроводность вещества зависит от длины свободного пробега «фононов» (тепловая упругая волна) и степени нарушения гармоничности колебаний тепловых волн во время их прохождения через вещество. То есть теплопроводность определяется структурой вещества, числом и видом атомов и ионов, рассеивающих волновые колебания. Например, существенный вклад в снижение теплопроводности вносит присутствие в составе AlN оксида алюминия ($Al_2O_3$). Данный факт обусловлен наличием оксидной пленки из гидроксида алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($2Al(OH)_3$) у всех частиц алюминия, используемых при получении AlN методом азотирования порошков алюминия путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), печного и т.д.

При уменьшении размеров частиц порошка AlN возможно получение более тонких пленок сырой необожженной керамики для производства HTCC и LTCC. В процессах создания HTCC и LTCC применяются керамические суспензии [6]. Но при изготовлении суспензий из более мелких керамических порошков возникает проблема, которая состоит в том, что как пограничная площадь между частицами твердой фазы и жидким носителем, так и число частиц в данном объеме значительно возрастают. Это приводит к сильному физико-химическому взаимодействию между твердыми частицами в жидкой фазе. Следовательно, можно ожидать, что преимуществу от частиц меньшего размера может противодействовать необходимость перехода к сниженным объемам загрузки в суспензиях или шликерах. Здесь важную роль также играет и форма частиц, сильно влияющая на вязкость шликера.

## Материалы и методы исследований

Проведены работы по получению фракций алюминия из стандартного порошка АСД-6 с использованием пневмоциркуляционного метода [7]. Данный метод характеризуется возможностью обработки частиц ударом, скалыванием и обдиром в процессе управляемого циркуляционного движения под действием высокоскоростных газовых струй с одновременным фракционированием частиц на лопаточном роторе и во внешних сепарационных элементах [8, 9]. На рис. 1 представлена схема установки К-05 для диспергирования и классификации, на которой проводились исследования.

В пневмоциркуляционную установку периодически загружался исходный порошок АСД-6 и далее осуществлялся процесс его измельчения. Во время работы установки происходило непрерывное фракционирование порошков по размерам на двух ступенях циклонных пылеуловителей и фильтре.

Аналогичным образом достигалось разделение на фракции порошков нитрида алюминия: порошка под торговой маркой СВС-К (ТУ 88-1-200-92, г. Екатеринбург) и порошка, полученного авторами из выделенных фракций алюминия СВС-методом в реакторе СП-Р60 и обозначенного как СВС-Н. Нитрид алюминия получали в среде азота при давлении газа $P = 4$ МПа. В состав шихты входило 70 % Al и 30 % AlN как инертного наполнителя.

Измерения полученных частиц выполняли на лазерном дифрактометре «Mastersizer-2000» (Великобритания) (в виде интегральных — $Q(d)$ — и дифференциальных — $F(d)$ — функций объемного распределения частиц по размерам, где $d$ — размер частиц) и анализаторе удельной поверхности «Tristar 3000» (США).

Динамику изменения основных фаз (Al, $Al_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) и структурных параметров полученных образцов нитрида алюминия исследовали на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 6000» (Япония) ($CuK_\alpha$-излучение). Анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных PCPDFWIN.

Измерение дзета-потенциала частиц нитрида алюминия проводили с помощью прибора для характеризации наночастиц «Malvern Zetasizer Nano-ZS» (Великобритания).

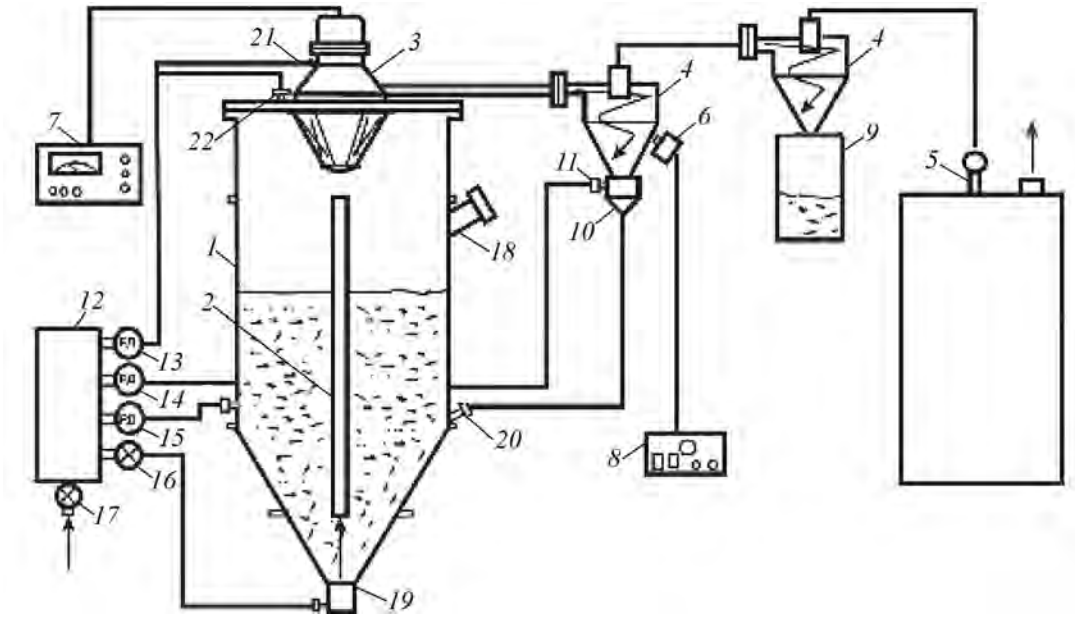



**Рис. 1.** Принципиальная схема пневмоциркуляционной установки типа К-05

***1*** – корпус; ***2*** – циркуляционная труба; ***3*** – ротационный сепаратор; ***4*** – циклонные сепараторы; ***5*** – фильтр тонкой газоочистки; ***6*** – встряхиватель; ***7*** – пульт управления; ***8*** – задатчик импульсов; ***9*** – приемный бункер; ***10***, ***11*** – эжекционное устройство; ***12*** – ресивер; ***13***–***17*** – воздухораспределительный узел; ***18*** – загрузочный патрубок; ***19*** – рабочее сопло; ***20*** – патрубок возврата фракции на доизмельчение; ***21***, ***22*** – поддув газа в подшипниковый узел ротационного сепаратора

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлен гранулометрический состав фракций, полученных при переработке порошка алюминия АСД-6 в пневмоциркуляционной установке. По горизонтальной оси отложены размеры частиц ($d$), а по вертикальной — их объемное процентное содержание (дифференциальная функция распределения частиц по размерам $F(d)$). Видно, что в процессе переработки исходного порошка произошло его разделение на несколько различных фракций.

Дифференциальные функции $F(d)$ объемного распределения частиц по размерам полученных фракций алюминия имеют узкую ширину распределения $S_{pan} = (d_{90} - d_{10})/d_{50} \approx 1$, где $d_{90}$, $d_{50}$, $d_{10}$ — размеры, определяющие границу, для которой интегральное значение объемной доли частиц, имеющих меньший размер, составляет 90, 50 и 10 об.% соответственно.

В табл. 1 приведены данные по фазовому составу полученных образцов. Видно, что образец Ф содержит наибольшее количество фазы $Al_2O_3{\cdot}3H_2O$, а образец Ц2 — максимальную долю Al.

Как видно из представленной на рис. 3, *а* фотографии, фракция Ф содержит большое количество частиц несферической (пластинки и чешуйки) формы. В то же время во фракции Ц2 частицы с

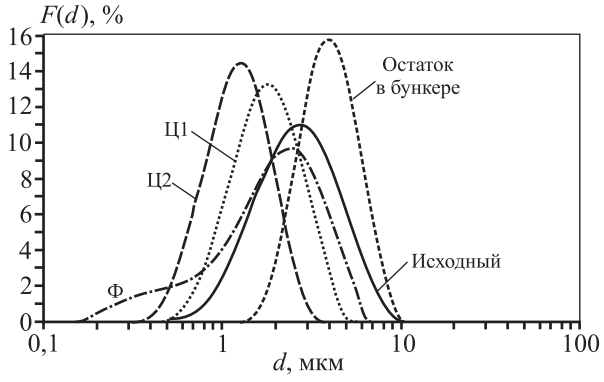



**Рис. 2.** Гранулометрический состав различных фракций после диспергирования и классификации исходного порошка

Ц1 – фракция из циклонного сепаратора 1-й ступени
Ц2 – фракция из циклонного сепаратора 2-й ступени
Ф – фракция из фильтра (3-я ступень)

Таблица 1. **Содержание фаз Al и $Al_2O_3{\cdot}3H_2O$ на разных ступенях фракционирования**

| Ступень фракционирования | Образец | Обнаруженные фазы | Содержание фаз, об.% |
|---|---|---|---|
| 1 | Ц1 | Al | 96 |
| | | $Al_2O_3{\cdot}3H_2O$ | 4 |
| 2 | Ц2 | Al | 98 |
| | | $Al_2O_3{\cdot}3H_2O$ | 2 |
| 3 | Ф | Al | 70 |
| | | $Al_2O_3{\cdot}3H_2O$ | 30 |

несферической формой практически отсутствуют (рис. 3, *б*).

Высокое содержание $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ во фракции Ф (см. табл. 1) связано со следующими причинами:

— уменьшение размеров частиц алюминия данной фракции при практически постоянной толщине поверхностной оксидной пленки приводит к увеличению объемной доли гидроксида алюминия;

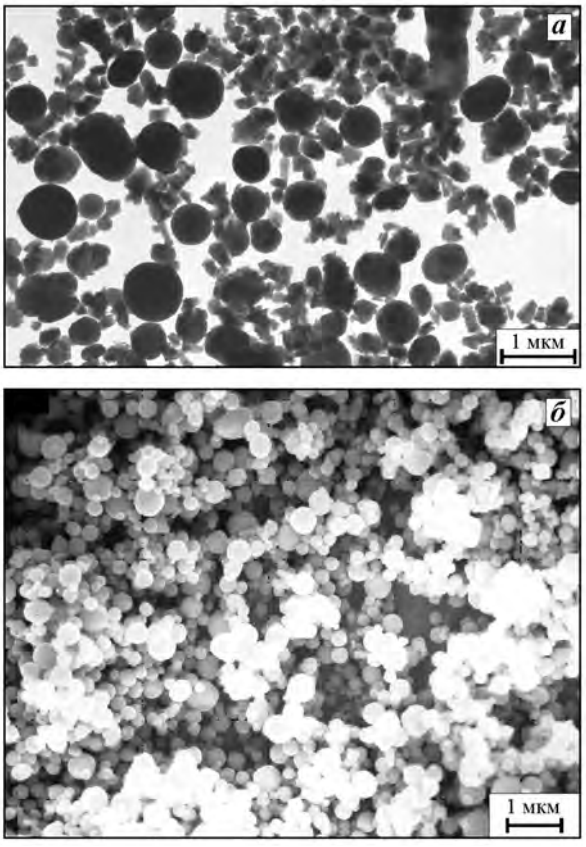



**Рис. 3.** Фотографии фракций алюминия Ф (***а***) и Ц2 (***б***), полученные с помощью просвечивающего (***а***) и сканирующего (***б***) электронных микроскопов (× 10000)

— присутствующие во фракции Ф частицы в виде пластинок и чешуек образовались в результате обдира поверхностной оксидной пленки частиц алюминия при их многократных интенсивных соударениях в пневмоциркуляционной установке и имеют соответствующий фазовый состав.

Таким образом, в ходе процесса переработки происходит разделение частиц по размерам и морфологии, что приводит к изменению фазового состава получаемых фракций.

Использование пневмоциркуляционного метода позволяет получать Al-порошки с высокой дисперсностью, узкой шириной распределения их частиц по размерам и минимальным содержанием фазы $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Это повышает качество синтезируемого из таких порошков AlN.

Из выделенных фракций алюминия СВС-методом в реакторе СП-Р60 был получен нитрид алюминия, обозначенный как СВС-Н. Полученные синтезом в среде азота спеки после дробления были диспергированы и классифицированы на установке К-05 при тех же режимах, что и порошок нитрида алюминия СВС-К.

В табл. 2 приведены данные по гранулометрическому составу и удельной поверхности различных фракций порошков СВС-К и СВС-Н, а также коэффициент *K*, учитывающий форму частиц (форм-фактор). Форм-фактор определяется из известного соотношения

$$S_{\text{уд}} \approx \frac{K}{\rho d(3.2)},$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность; $d(3.2) = \sum_{i=1}^{n} \frac{d_i^3}{d_i^2}$ — средний поверхностный диаметр частиц ($d_i$ — диаметр частиц *i*-й фракции); ρ — плотность материала.

Значения *K* составляют: для сфер — 6, для

Таблица 2. **Удельная поверхность и гранулометрический состав порошков СВС-К и СВС-Н**

| Марка порошка | Ступень классификации | $S_{\text{уд}}^{\text{BET}}$, м$^2$/г | $d_{10}$, мкм | $d_{50}$, мкм | $d_{90}$, мкм | $d(3.2)$, мкм | $S_{pan}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| СВС-К | Остаток | 0,47 | 5,15 | 7,81 | 11,81 | 7,42 | 0,9 | 11,8 |
| СВС-К | Исходный | 0,68 | 3,86 | 9,43 | 18,93 | 5,93 | 1,6 | 20,5 |
| СВС-К | 1 | 1,13 | 1,57 | 3,41 | 6,87 | 2,74 | 1,6 | 12,3 |
| СВС-Н | 1 | 2,87 | 0,76 | 1,56 | 3,06 | 1,34 | 1,5 | 14,3 |
| СВС-К | 2 | 3,52 | 0,66 | 1,24 | 2,32 | 1,11 | 1,4 | 14,0 |
| СВС-Н | 2 | 6,25 | 0,62 | 1,05 | 1,77 | 0,97 | 1,1 | 21,0 |
| СВС-Н | 3 | 9,89 | 0,28 | 0,65 | 1,28 | 0,53 | 1,5 | 20,6 |

призм ≈ 12, для пластин ≈ 18, для тонких чешуек ≈ 18÷30, для пористых частиц $K > 30$.

Для различных фракций AlN параметр $K$ меняется в диапазоне от 11,8 до 21,0 (см. табл. 2).

При анализе полученных данных выявлены различия:

— в гранулометрическом составе исследуемых порошков на аналогичных ступенях классификации;

— в морфологии (значениях форм-фактора $K$) частиц нитрида алюминия одной и той же марки порошка на разных ступенях классификации;

— в морфологии частиц СВС-К и СВС-Н, выделенных на одной и той же ступени классификации;

— в ширине дифференциальной функции объемного распределения частиц по размерам ($S_{pan}$).

Фотография с оптического микроскопа и функции распределения частиц по размерам (дифференциальная $F(d)$ и интегральная $Q(d)$) исходного порошка AlN марки СВС-К приведены на рис. 4.

На рис. 5 представлены фотография с оптического микроскопа и функции распределения частиц по размерам порошка AlN марки СВС-К на

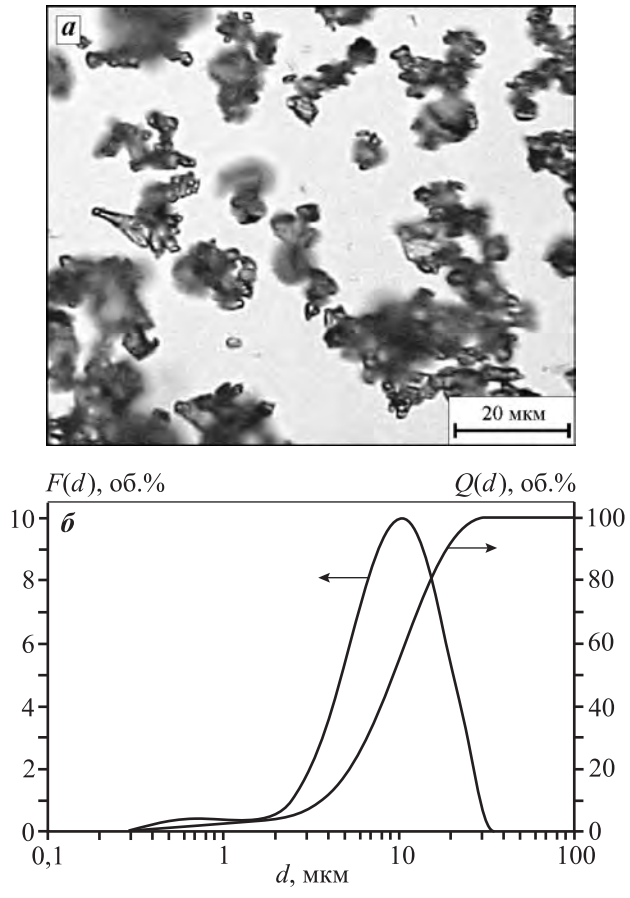



**Рис. 4.** Фотография (× 500) частиц (***а***) и функции их объемного распределения по размерам (***б***) для исходного AlN марки СВС-К

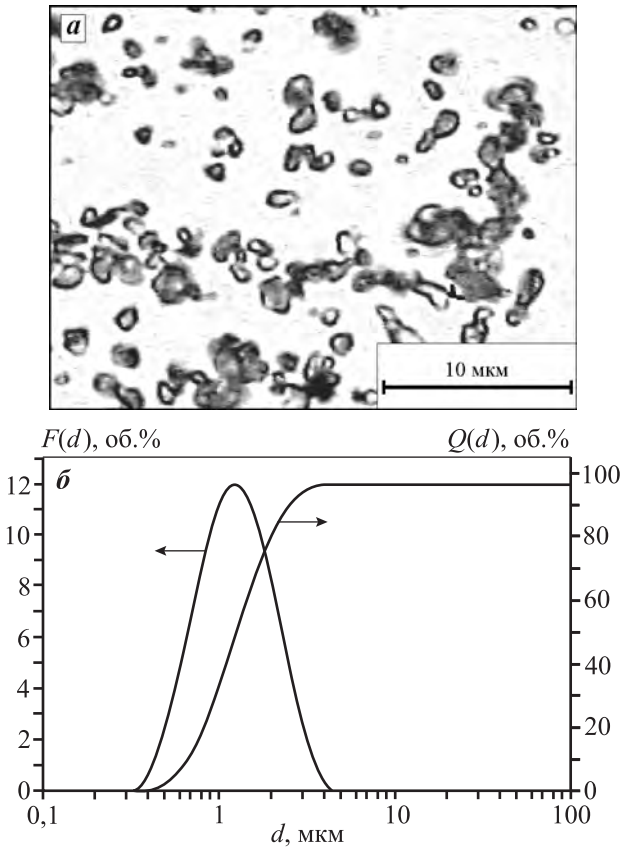



**Рис. 5.** Фотография (× 1000) частиц (***а***) и функции их объемного распределения по размерам (***б***) для фракции порошка AlN марки СВС-К, полученной на 2-й ступени классификации

2-й ступени классификации пневмоциркуляционной установки.

Из полученных результатов следует, что процесс измельчения нитрида алюминия на пневмоциркуляционном аппарате происходит за счет постепенного откалывания острых граней на поверхности частиц, в которых сосредоточены максимальные напряжения (см. рис. 4, *а* и 5, *а*).

Из табл. 2 видно, что значение форм-фактора $K$ изменяется от 20,5 у исходного порошка СВС-К до 11,8 у его остатка в пневмоциркуляционной установке. В процессе обработки в ней разрушение частиц происходит в основном по откольному типу, приводящему к сфероидизации частиц. То есть в процессе измельчения в аппарате крупные частицы изменяют свою морфологию от пластин и чешуек до призматических (ближе к сфере) частиц.

При этом, как и в случае с частицами алюминия, процесс классификации осуществляется не только по размерам, но и по морфологии частиц. Очевидно, что на первой ступени классификации для обоих материалов AlN происходит сепарация

частиц с морфологией, близкой к призме, так как форм-фактор $K$ у этих частиц составляет порядка 12—14 (см. табл. 2).

Различие в морфологии частиц для разных порошков на одних и тех же ступенях классификации при одинаковых режимах работы пневмоциркуляционного аппарата свидетельствует о том, что были неодинаковыми исходные материалы СВС-К и СВС-Н. Это связано с режимом их СВС-синтеза. Предполагается, что данный факт обусловлен процессами, происходящими после прохождения волны горения, т.е. связан с режимом догорания и темпом остывания образовавшегося спека нитрида алюминия. Именно в этот момент из-за большой разницы градиента температур возникают трещины и напряжения в кристаллической структуре нитрида алюминия.

Шликер с использованием сфероидизированных частиц AlN будет иметь более низкую вязкость при заданной концентрации твердой фазы. Этот вывод подтверждается приведенными в работе [10] данными о влиянии объемного процентного содержания твердой фазы Ф и формы частиц на относительную вязкость шликера η (рис. 6).

Для контроля реологических свойств шликера, наряду с варьированием состава, размера и морфологии частиц, используются различные физико-химические процессы, связанные с применением поверхностно-активных веществ, диспергаторов, дегазаторов и т.д. [11—14].

Частицы полученного нитрида алюминия СВС-Н были исследованы на устойчивость к агрегированию в водной суспензии.

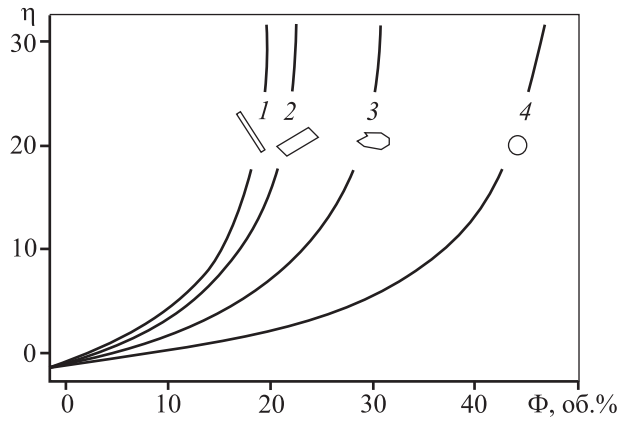



**Рис. 6.** Зависимость относительной вязкости шликера от содержания твердой фазы и формы частиц [11]

***1*** – палочки, ***2*** – пластинки, ***3*** – несферические частицы, ***4*** – сферы

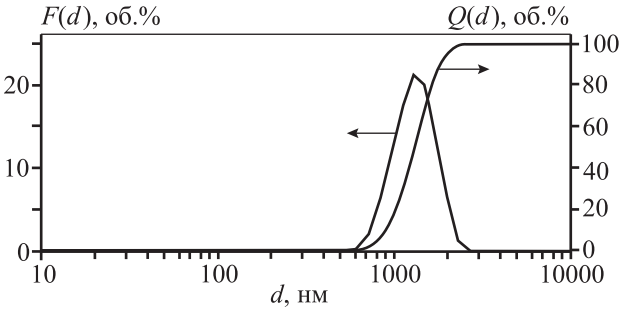



**Рис. 7.** Функции объемного распределения частиц порошка AlN по размерам при pH = 4

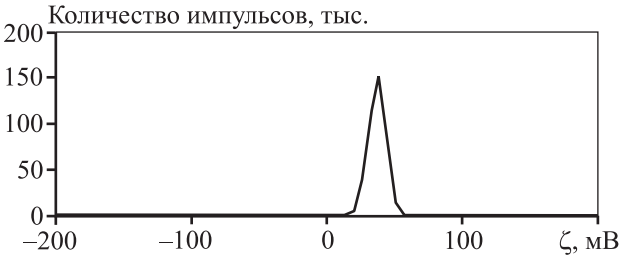



**Рис. 8.** Распределение ζ-потенциала порошка AlN при pH = 4

Стабильность состояния частиц в шликере связана с дзета-потенциалом (ζ), который зависит от pH и температуры. Величина ζ определяет структурообразование суспензии, так как влияет на агрегацию и дезагрегацию частиц. В [15] утверждается, что наиболее предпочтительное значение ζ находится в диапазоне либо +10÷+40 мВ, либо –10÷–40 мВ. При $\zeta < \pm 10$ мВ наблюдается состояние суспензии, когда электростатическое отталкивание является недостаточным для предотвращения агломерации частиц.

В результате исследования полученных частиц AlN (рис. 7) с размером $d_{50}$ = 1200 нм (1,2 мкм) определено влияние pH на их ζ-потенциал (рис. 8, 9).

Распределение порошка AlN на рис. 8 представлено в виде зависимости величины ζ от количества импульсов, детектируемых прибором «Malvern Zetasizer Nano-ZS».

На рис. 9 приведены значения ζ-потенциала в зависимости от водородного показателя дисперсной среды. Видно, что изменение величины pH порошка AlN с 3 до 8 обусловливает изменение значения ζ от +15 мВ до –23 мВ.

Максимальным значениям электрокинетического потенциала (ζ) соответствуют наиболее устойчивое к агрегированию состояние шликера и минимальные значения его вязкости, а соответственно, минимальные значения усадки и пористости при обжиге в конечное изделие [12].

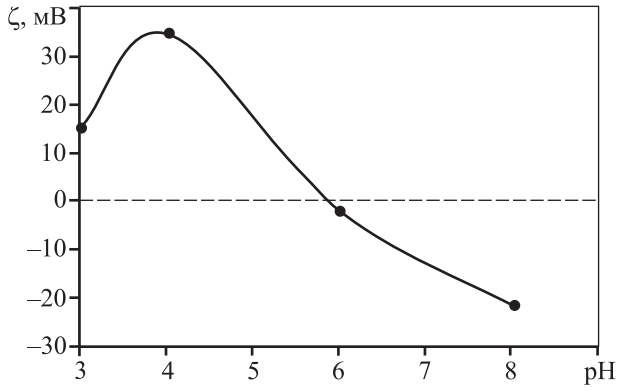



**Рис. 9.** Зависимость величины ζ-потенциала частиц порошка AlN от pH

Таким образом, в процессах шликерного литья появляется возможность использования pH и температуры, от которых зависит ζ-потенциал, в качестве инструмента, позволяющего структурировать частицы за счет изменения системной устойчивости, а в итоге — регулировать эксплуатационные характеристики керамики.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что пневмоциркуляционный метод позволяет получать порошковые компоненты высокой дисперсности для синтеза и создания керамики из AlN. Применение метода снижает наличие посторонних примесей в частицах Al относительно исходного материала за счет селективного фракционирования по размерам и морфологии частиц.

Пневмоциркуляционная переработка и многоступенчатое фракционирование порошков дают возможность получения сфероидизированных частиц AlN. Шликер с такими частицами будет иметь более низкую вязкость при заданной концентрации твердой фазы, что подтверждается данными других авторов.

Измерения дзета-потенциала могут быть использованы для оптимизации реологических свойств и предотвращения агрегации (повышения устойчивости) частиц в керамических дисперсных составах. Контроль ζ-потенциала является существенным фактором при получении конечного керамического продукта с наименьшим количеством дефектов.

*Авторы выражают признательность сотрудникам Томского регионального Центра коллективного пользования Томского государственного университета за проведение рентгеноструктурных исследований.*

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы», уникальный идентификатор проекта RFMEFI57814X0027.*

## Литература

1. *Imanaka Y.* Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. Boston: Springer Science Business Media, Inc., 2005.
2. *Чигиринский С.* Особенности и преимущества производства многослойных структур на основе керамики (LTCC, HTCC, MLCC) // Степень интеграции. 2009. No. 2. С. 26—28.
3. *Непочатов Ю., Кумачева С., Швецова Ю., Дитц А.* Разработка отечественного керамического материала для изготовления изделий по технологии LTCC // Соврем. электроника. 2014. No. 4. С. 12—14.
4. *Погребенков В.М., Пашков Д.А.* Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания для электронной техники // Высокие технологии в современной науке и технике: Сб. науч. тр. III междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых (г. Томск, апр. 2014 г.). Томск: Национ. исслед. Томский политехн. ун-т, 2014. С. 139—141.
5. *Непочатов Ю., Земницкая А., Муль П.* Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники // Соврем. электроника. 2011. No. 9. С. 14—18.
6. *Ларина К.В., Дитц А.А.* Разработка составов и исследования свойств шликерных композиций, пленочных материалов и керамики на основе AlN // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение: Тр. междунар. науч.-практ. конф. (г. Новосибирск, сент. 2011 г.). Новосибирск: Нонпарель, 2011. С. 125—126.
7. *Бирюков Ю.А., Бузник В.М., Дунаевский Г.Е., Ивонин И.В., Ищенко А.Н., Лернер М.И., Лымарь А.М., Объедков А.Ю., Псахье С.Г., Цветников А.К.* Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / Под ред. акад. В.М. Бузника. Томск: Изд-во НТЛ, 2009.
8. *Бирюков Ю.А., Иванов А.В., Зорин В.Д., Богданов Л.Н., Шифрис Г.С., Быков А.А., Анциферов В.Н., Кульметьева В.Б., Романдин В.И.* Получение наноразмерных порошков в пневматических циркуляционных аппаратах // Новые перспективные материалы и технологии их получения: Сб. тр. междунар. конф. (г. Волгоград, окт. 2007 г.). Волгоград: Изд-во РПК «Политехник», 2007. С. 24—25.
9. *Полюшко В.А.* Особенности получения компонентов для керамики из нитрида алюминия // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. No. 9/3. С. 100—105.
10. *Barnes A., Howard A.* Handbook of elementary rheology.

Aberystwyth, United Kingdom: University of Wales. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
11. *Чигиринский С.* LTCC-технология. Материалы и подготовка шликера // Электроника НТБ. 2010. Вып. 2. С. 90—92. URL: http://www.electronics.ru/journal/article/34/ (дата обращения 22.09.2015).
12. *Olhero S.M., Miranzo P., Ferreira J.M.F.* AlN ceramics processed by aqueous slip casting // J. Mater. Res. 2006. Vol. 21. No. 10. P. 2460—2469.
13. *Saito K.* Use of organic materials for ceramic-modeling process-binder, deffloculant, plasticizer, lubricant, solvent, protective colloid // J. Adhes. Soc. Jpn. 1981. Vol. 17. No. 3. P. 104—113.
14. *Saravanan L., Subramanian S.* The importance of zeta potential in ceramic processing. (1) Alumina. URL: http://www.malvern.com/en/support/resource-center/application-notes/AN101104/ (дата обращения 22.09.2015).
15. *Джеймс Х. Адэйр, Стивен А. Константино.* Керамическая шликерная композиция и способ ее приготовления: Пат. 2139266 (РФ). 1995.

## References

1. *Imanaka Y.* Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. Boston: Springer Science Business Media, Inc., 2005.
2. *Chigirinskii S.* Osobennosti i preimushchestva proizvodstva mnogoslo'nih struktur na osnove keramiki (LTCC, HTCC, MLCC) [Features and advantages of the production of multilayer structures based on ceramics (LTCC, HTCC, MLCC)]. *Stepen' integratsii*. 2009. No. 2. P. 26—28.
3. *Nepochatov Yu., Kumacheva S., Shvetsova Yu., Dits A.* Razrabotka otechestvennogo keramicheskogo materiala dlya izgotovleniya izdelii po tekhnologii LTCC [Development of domestic ceramic material for the manufacture of LTCC technology]. *Sovremennaya elektronika*. 2014. No. 4. P. 12—14.
4. *Pogrebenkov V.M., Pashkov D.A.* Steklokeramicheskie materialy nizkotemperaturnogo spekaniya dlya elektronnoi tekhniki [Ceramic materials for low-temperature sintering of electronic engineering]. In: *Vysokie tekhnologii v sovremennoi nauke i tekhnike [High technologies in modern science and equipment]:* Sbornik nauchnykh trudov III mezhdunarodnoi konferentsii molodykh uchenykh (Tomsk, April 2014). Tomsk: Tomskii politekhnicheskii un-t, 2014. P. 139—141.
5. *Nepochatov Yu., Zemnitskaya A., Mul' P.* Razrabotka keramiki na osnove nitrida alyuminiya dlya izdelii elektronnoi tekhniki [Development of ceramics based on aluminum nitride for electronic devices]. *Sovremennaya elektronika*. 2011. No. 9. P. 14—18.
6. *Larina K.V., Ditts A.A.* Razrabotka sostavov i issledovaniya svoistv shlikernykh kompozitsii, plenochnykh materialov i keramiki na osnove AlN [Development of compositions and study the properties of slip compositions, plastic materials and ceramics based on AlN]. In: *Sovremennye keramicheskie materialy. Svoistva. Tekhnologii. Primenenie [Modern ceramic materials. Properties. Technologies. Application].* Trudy mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Novosibirsk, Sept. 2011). Novosibirsk: Nonparel, 2011. P. 125—126.
7. *Biryukov Yu.A., Buznik V.M., Dunaevskii G.E., Ivonin I.V., Ishchenko A.N., Lerner M.I., Lymar' A.M., Ob"edkov A.Yu., Psakh'e S.G., Tsvetnikov A.K.* Ul'tradispersnye i nanorazmernye poroshki: sozdanie, stroenie, proizvodstvo i primenenie [Ultrafine and nanosized powders: creation, structure, production and application]. Tomsk: Izd-vo NTL, 2009.
8. *Biryukov Yu.A., Ivanov A.V., Zorin V.D., Bogdanov L.N., Shifris G.S., Bykov A.A., Antsiferov V.N., Kul'met'eva V.B., Romandin V.I.* Poluchenie nanorazmernykh poroshkov v pnevmaticheskikh tsirkulyatsionnykh apparatakh [Obtaining of nanosized powders in pneumatic circulation apparatus]. In: *Novye perspektivnye materialy i tekhnologii ikh polucheniya [New perspective materials and technologies of their receiving].* Sbornik trudov mezhdunar. konf. (Volgograd, Oct. 2007). Volgograd: Izd-vo RPK Politekhnik, 2007. P. 24—25.
9. *Polyushko V.A.* Osobennosti polucheniya komponentov dlya keramiki iz nitrida alyuminiya [Especially for producing of components for aluminum nitride ceramic]. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2012. Vol. 55. No. 9/3. P. 100—105.
10. *Barnes A., Howard A.* Handbook of elementary rheology. Aberystwyth, United Kingdom: University of Wales. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
11. *Chigirinskii S.* LTCC-tekhnologiya. Materialy i podgotovka shlikera [LTCC technology. Materials and preparation of slip]. *Elektronika NTB*. 2010. No. 2. P. 90—92. URL: http://www.electronics.ru/journal/article/34/ (accessed: 22.09.2015).
12. *Olhero S.M., Miranzo P., Ferreira J.M.F.* AlN ceramics processed by aqueous slip casting. *J. Mater. Res*. 2006. Vol. 21. No. 10. P. 2460—2469.
13. *Saito K.* Use of organic materials for ceramic-modeling process-binder, deffloculant, plasticizer, lubricant, solvent, protective colloid. *J. Adhes. Soc. Jpn*. 1981. Vol. 17. No. 3. P. 104—113.
14. *Saravanan L., Subramanian S.* The importance of zeta potential in ceramic processing. (1) Alumina. URL: http://www.malvern.com/en/support/resource-center/application-notes/AN101104/ (accessed: 12.10.2015).
15. *Dzheims Kh. Adeir, Stiven A. Konstantino.* Keramicheskaya shlikernaya kompozitsiya i sposob ee prigotovleniya [Ceramic slip composition and method method of its preparation]: Pat. 2139266 (RF). 1995.

**УДК** 621.762.8 : 621.9 : 669.713.6
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-20-34

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

## Часть 2. Изучение свойств и структуры полученных композитов

© 2016 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 20.04.15 г., подписана в печать 22.04.15 г.*

Показана возможность армирования слоистой керметной матрицы $Al/Al_2O_3$ металлическими ВЗР-волокнами (сталь, титан, алюминий), а также дискретной дюралевой стружкой. Максимальный эффект армирования достигался при использовании титановых и стальных волокон при их содержании соответственно 20 и 10 об.% благодаря реализации нескольких энергоемких механизмов разрушения. Полученные композиты характеризуются следующими свойствами: $\rho$ = 2,30÷÷2,85 г/см$^3$, $\sigma_{изг}$ = 180÷250 МПа, $K_{1c}$ = 7,5÷15 МПа·м$^{1/2}$ и *KCU* = (18÷35)·10$^3$ Дж/м$^2$. Композит «$Al/Al_2O_3$ – $C_{кокс.\ остаток}$» имеет $\rho$ = 2,21÷2,23 г/см$^3$ при весьма низком коэффициенте трения скольжения – 0,17 (контртело – шарик из стали ШХ-15 под нагрузкой 1 Н). В композите «$Al/Al_2O_3$ – зерна электрокорунда» формируется оксидно-адгезионный тип связи, позволяющий удалять из рабочей шлифзоны отработанные зерна и реализовывать режим самозатачивания. Материал, содержащий каолиновые волокна, является ультралегковесной керамической теплоизоляцией (0,25–0,5 г/см$^3$), $\lambda$ = 0,07÷÷0,2 Вт/(м·К) в интервале 20–1000 °С. Материал, включающий алюмооксидные сферолиты, сочетает достаточно высокую прочность ($\sigma_{изг}$ = 10÷50 МПа) и пористость (42–52 %), при этом отличается повышенной термостойкостью благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение.

**Ключевые слова:** композит, упрочненный волокнами; металлические волокна, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР-волокна); антифрикционный композиционный материал; абразивный композиционный материал; волокнистая теплоизоляция; термостойкая алюмооксидная керамика.

**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 2. Изучение свойств и структуры полученных композитов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 20–34. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-20-34.

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

***The use of PAP-2 aluminium powder when manufacturing powder composites: the features of technology, structure, physical and mechanical properties of the composites. Part 2: Study of composite properties and structure***

This paper shows the possibility to reinforce the $Al/Al_2O_3$ laminated cermet matrix with metal fibres of rapidly solidified alloys (steel, titanium, and aluminium), as well as with discontinuous duralumin chips. Several energy-intensive destruction mechanisms resulted in the maximum reinforcement effect achieved by using titanium and steel fibres with their content of 20 and 10 vol.%, respectively. The resulting composites have the following properties: $\rho$ = 2,30÷2,85 g/cm$^3$; $\sigma_{bend}$ = 180÷250 MPa; $K_{1s}$ = 7,5÷15 MPa·m$^{1/2}$ and *KSU* = (18÷35)·10$^3$ J/m$^2$. The composite «$Al/Al_2O_3$ – $C_{coke\ residue}$» has $\rho$ = 2,21÷2,23 g/cm$^3$ with a very low sliding friction coefficient of 0,17 (the counter-face was a ball made of Steel ShKh-15 loaded by 1 N). The oxide-adhesive type of bonding is formed in the «$Al/Al_2O_3$ – alumina grains» composite which allows removing spent grains from the grinding work zone and achieving the self-sharpening mode. The material containing kaolin fibres is an ultra lightweight (0,25–0,5 g/cm$^3$) ceramic insulation with $\lambda$ = 0,07÷÷0,2 W/(m·K) in the 20–1000 °C range. The material comprising alumina spherulites combines both relatively high hardness ($\sigma_{bend}$ = = 10÷50 MPa) and porosity (42–52 %) with high thermal stability which is the result of rapid elimination of the temperature gradient from micron-size structure elements.

**Keywords:** fibre-reinforced composite, metal fibres produced by rapid alloy solidification (RSM-filaments), composite antifriction material, composite abrasive material, laminated composite, fibrous insulation, heat-resistant alumina ceramics.

**Ivanov D.A.** – Cand. Sci. (Eng.), 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. (Eng.), senior researcher of the Institute of Metallurgy and Material Science n.a. A.A. Baykov of RAS (119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 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. (Eng.), 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' 2. Izuchenie svoistv i struktury poluchennykh kompozitov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 20–34. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-20-34.

В первой части статьи [1] были рассмотрены технологические подходы, обеспечивающие создание композиционных материалов (КМ) с использованием алюминиевой пудры ПАП-2, и применяемые методики для определения их физико-механических свойств. В данной части анализируются результаты реализации предложенных подходов, свойства и структура композитов с различными наполнителями.

Все известные способы получения композиционного материала Al—$Al_2O_3$ базируются, в основном, на твердофазном [2—7] и жидкофазном [8—11] совмещении металлического и оксидного компонентов.

Использование в данной работе метода реакционного спекания (РС) в режиме фильтрационного горения (ФГ) прессовок из ПАП-2, содержащих различные типы наполнителя, предполагает специфику технологического процесса, определяющую особенности структуры и свойств получаемых композитов.

## Физико-механические свойства и особенности структуры КМ типа: слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$ – дискретные ВЗР-волокна, выбранные из ряда: алюминий (В95), титан (ВТ1-0), нержавеющая сталь (12Х18Н9), а также слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$ – дискретная дюралевая (Д16) стружка

Установлено, что существует оптимальное наполнение слоистой керметной матрицы $Al/Al_2O_3$ стальными ВЗР-волокнами (полученными методом высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР)), соответствующее 10 об.%, при котором обеспечивается их регулярное распределение, характеризующееся наличием непрерывных матричных прослоек между соседними волокнами. При этом достигаются максимальные значения плотности и механических свойств композита (рис. 1).

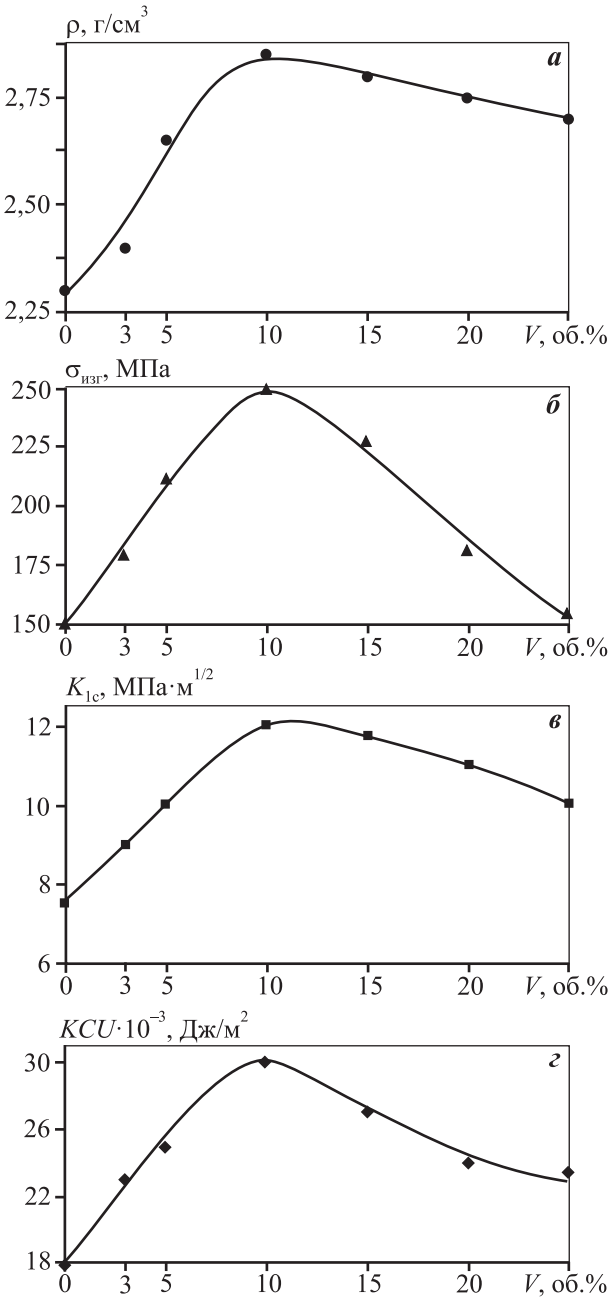



**Рис. 1.** Зависимость физико-механических свойств композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – сталь (волокно)» от объемной доли волокон ($V$)

***а*** – плотность; ***б*** – прочность при изгибе; ***в*** – трещиностойкость; ***г*** – ударная вязкость

С превышением объемной доли ($V$) стальных волокон более 10 об.% наблюдаются перехлесты между волокнами с образованием из них скоплений, не разделенных промежуточной матричной фазой. На этапе получения сырой заготовки, после снятия давления прессования, наличие таких скоплений приводит к проявлению эффекта упругого последействия, сопровождающегося увеличением объема образца и снижением его плотности. В то же время они являются концентраторами напряжений, на которых инициируется разрушение, что объясняет падение механических свойств при возрастании величины $V$ более 10 об.%.

В случае использования в качестве арматуры алюминиевых и титановых ВЗР-волокон, а также дискретной дюралевой стружки максимальное наполнение матрицы указанными элементами, при котором между ними отсутствуют перехлесты, достигается при $V$ = 20 об.%. Это объясняется их большей пластичностью (по сравнению со стальными волокнами) и, как следствие, более высокой способностью к регулярной укладке при более тонких непрерывных матричных прослойках между соседними элементами (для сравнения: жесткие стальные волокна при $V$ > 10 об.% прорезают матричные прослойки с образованием перехлестов).

Далее рассмотрим физико-механические свойства композитов, содержащих оптимальное количество армирующих элементов в слоистой керметной матрице с оксидным типом связи по границе раздела «матрица—арматура» (рис. 2). Можно видеть, что использование алюминиевых ВЗР-волокон не обеспечивает эффекта армирования: наблюдается снижение трещиностойкости и ударной вязкости композита по сравнению с этими характеристиками для матричного материала. По-видимому, разупрочнение данного композита можно объяснить высокой активностью алюминиевых ВЗР-волокон по отношению к окислителю — кислороду атмосферного воздуха. Поэтому в процессе РС в режиме ФГ может происходить интенсивный синтез алюмооксидной фазы на поверхности волокон и по границе раздела «волокно—матрица». В результате при нагружении наблюдается поперечный излом армирующих волокон с образованием характерной ямочной структурой (*3* на рис. 3) на его поверхности. Несмотря на то, что такая ямочная структура является признаком вязкого излома [12], проявления значительной пластической деформации, как высокоэнергоемкого механизма

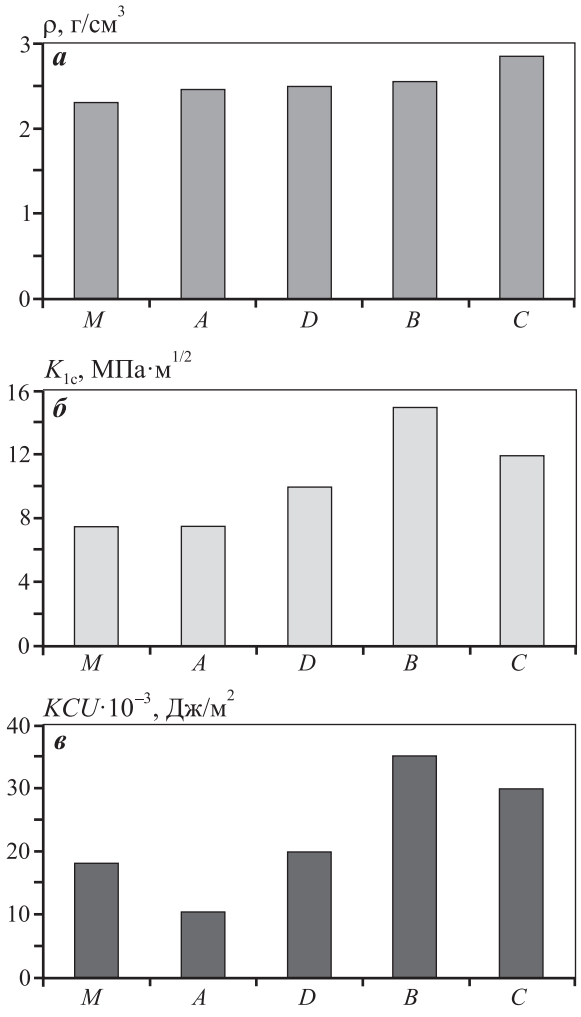



**Рис. 2.** Показатели физико-механических свойств композиционных материалов

***а*** – плотность, ***б*** – трещиностойкость, ***в*** – ударная вязкость
*M* – материал матрицы $Al/Al_2O_3$
*A* – $Al/Al_2O_3$ (матрица) – 20 об.% Al (волокно)
*D* – $Al/Al_2O_3$ (матрица) – 20 об.% Д16 (стружка)
*B* – $Al/Al_2O_3$ (матрица) – 20 об.% Ti (волокно)
*C* – $Al/Al_2O_3$ (матрица) – 10 об.% сталь (волокно)
При изготовлении композитов давление прессования составляло 700 МПа

разрушения, не наблюдалось вследствие существенного охрупчивания поверхности волокон.

Введение в керметную слоистую матрицу дискретной дюралевой стружки позволило несколько повысить показатели механических свойств ($K_{1c}$ и $KCU$) благодаря более плотной литой структуре используемых армирующих элементов, в большей степени инертных по отношению к окислителю (по сравнению с алюминиевыми ВЗР-волокнами). Наличие канавок (*4* на рис. 4) на вязком изломе стружки свидетельствует о затратах энергии пластической деформации, препятствующей развитию разрушения.

Максимальный эффект армирования слоистой керметной матрицы достигается при использовании титановых ВЗР-волокон благодаря возможности реализации сразу нескольких энергоемких механизмов разрушения (рис. 5). Они связаны с затратами энергии распространяющейся трещины на процесс расслоения (*3* на рис. 5) по границе раздела «волокно—матрица» (вскрытие границ), на преодоление сил трения для выдергивания волокон из матрицы, на их удлинение с возникновением шейки *4* вследствие значительной пластической деформации и на образование вязкого поперечного излома волокон с формированием ямочной структуры *5*.

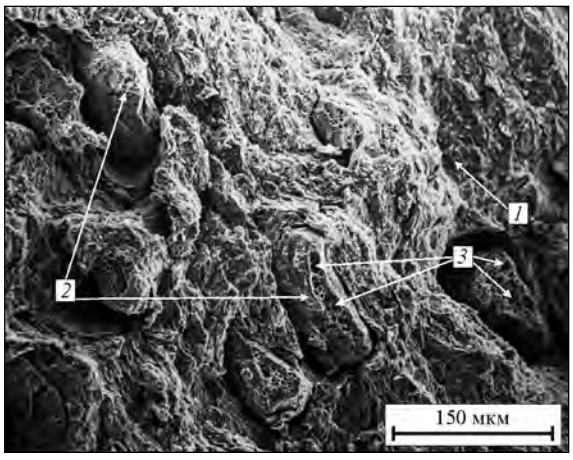



**Рис. 3.** Вид поверхности излома композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – 20 об.% Al (волокно)» после испытания на ударную вязкость

***1*** – слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$
***2*** – алюминиевое волокно
***3*** – ямочная структура на изломе алюминиевого волокна

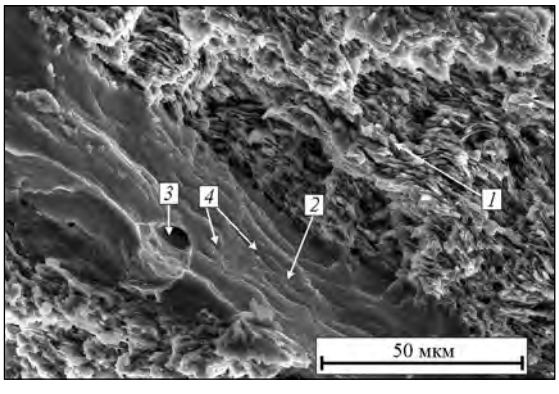



**Рис. 4.** Вид поверхности излома композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – 20 об.% Д16 (стружка)» после испытания на ударную вязкость

***1*** – слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$;
***2*** – фрагмент дискретной стружки Д16; ***3*** – пора;
***4*** – канавки на изломе стружки Д16

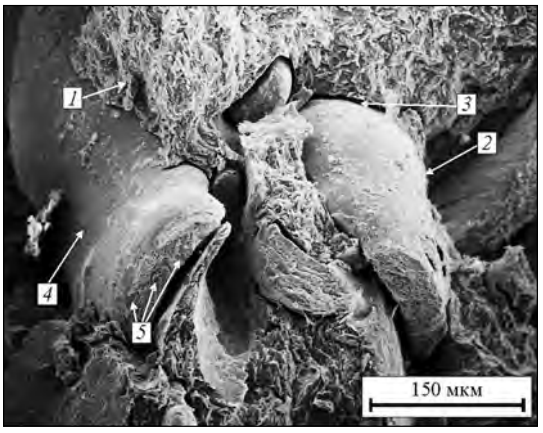
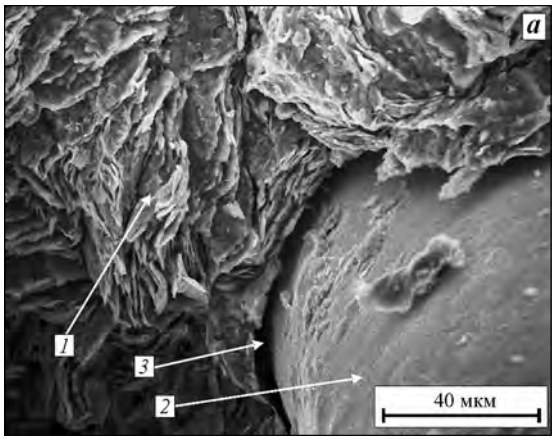



**Рис. 5.** Вид поверхности излома композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – 20 об.% Ti (волокно)» после испытания на ударную вязкость

***1*** – слоистая керметная матрица; ***2*** – титановое волокно;
***3*** – область расслоения по границе раздела матрица–волокно;
***4*** – шейка на титановом волокне;
***5*** – ямочная структура на изломе титанового волокна



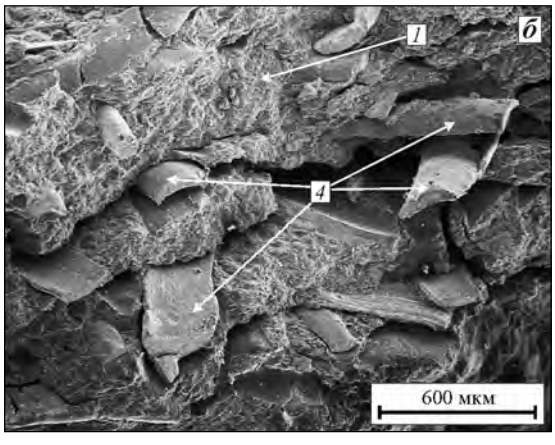




**Рис. 6.** Вид поверхности излома композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – 10 об.% сталь (волокно)» после испытания на ударную вязкость

***1*** – слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$;
***2*** – стальное волокно; ***3*** – область расслоения по границе раздела матрица–волокно;
***4*** – стальные волокна, выдернутые из матрицы

Армирование слоистой керметной матрицы стальными ВЗР-волокнами также обеспечивает заметный эффект увеличения параметров $K_{1c}$ и *KCU*, однако он ниже, чем в случае титановых волокон. Это объясняется тем, что при разрушении композита $Al/Al_2O_3$—сталь наблюдаются преимущественно только два энергоемких механизма разрушения (рис. 6): вскрытие границ (*3*) и выдергивание волокон из матрицы (*4*).

Следует отметить, что применение всех вышеуказанных типов армирующих элементов позволило получить достаточно легкие КМ (невысокая плотность $\rho$ = 2,30÷2,85 г/см$^3$) со средними показателями механических свойств ($\sigma_{изг}$ = 180÷÷250 МПа; $K_{1c}$ = 7,5÷15 МПа·м$^{1/2}$; *KCU* = (18÷35)·10$^3$ Дж/м$^2$). Перспектива данного технологического подхода может быть связана с использованием высокомодульных металлических непрерывных волокон и их направленной укладкой в объеме матрицы.

## Физико-механические, трибологические свойства и особенности структуры антифрикционного композиционного материала $Al/Al_2O_3$–C

Использовали два метода получения данного композита.

**По первому методу** в состав КМ вводили карандашный графит (ГК) в количестве 5 об.%. Наблюдалось закономерное повышение плотности и прочности (а также снижение открытой пористости и масловпитываемости) композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) — С (5 об.% ГК)» и собственно материала матрицы с возрастанием давления прессования порошковых заготовок (рис. 7). Это объясняется увеличением протяженности и площади контактных мостиков «Al—Al», образующихся в местах разрыва алюмооксидных пленок на чешуйчатых частицах, по мере роста давления прессования (рис. 8). При этом по местам контактных мости-

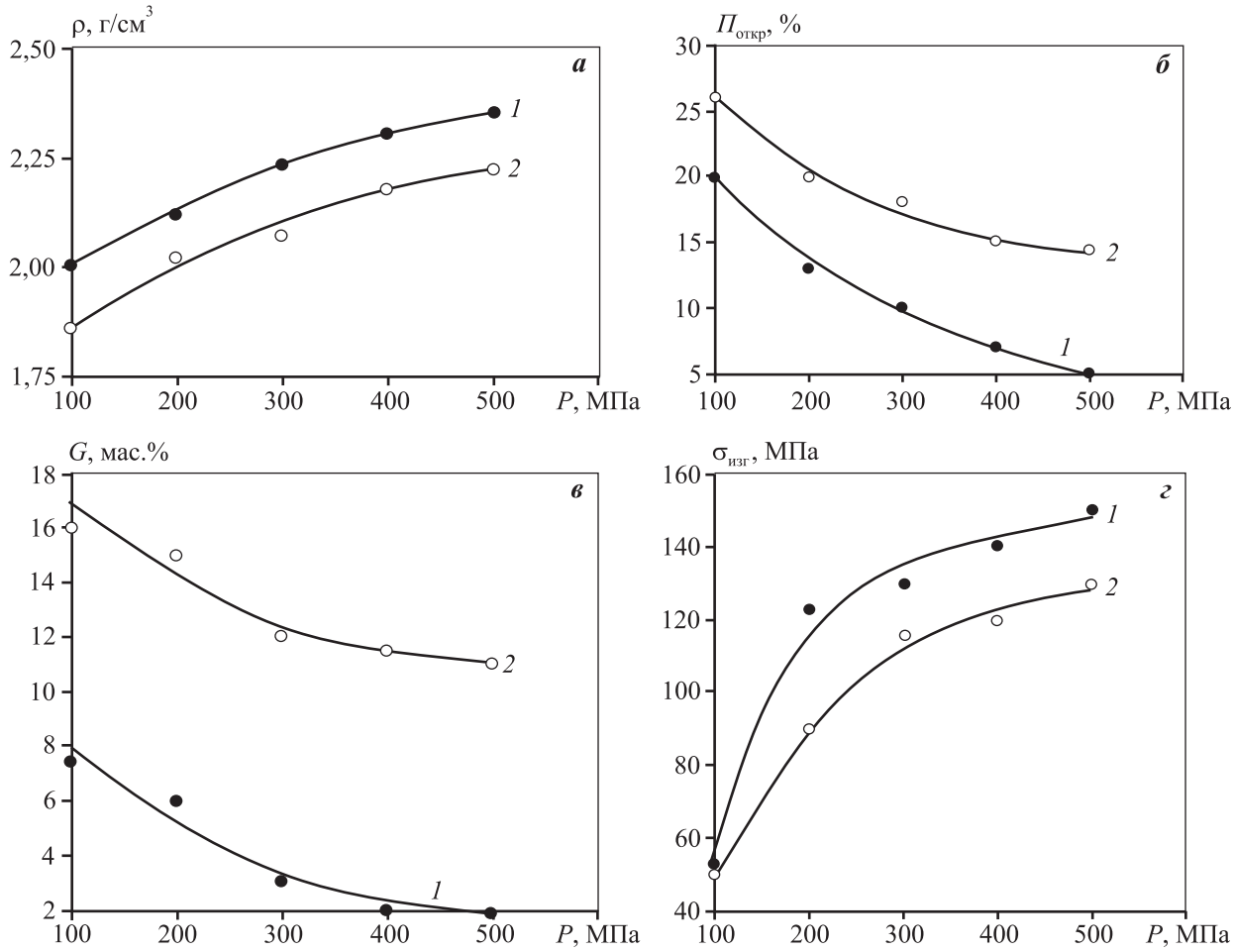



**Рис. 7.** Зависимость физико-механических свойств материалов от давления прессования

***а*** – плотность, ***б*** – открытая пористость, ***в*** – масловпитываемость, ***г*** – прочность при изгибе
***1*** – материал матрицы $Al/Al_2O_3$; ***2*** – композит «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – С (5 об.% ГК)»

Таблица 1. **Значения ударной вязкости (*KCU*) и коэффициента трещиностойкости ($K_{1c}$) материалов (*P* = 500 МПа)**

| Материал | *KCU*, $10^3$ Дж/м$^2$ | $K_{1c}$, МПа·м$^{1/2}$ |
|---|---|---|
| Композит «Al/$Al_2O_3$ (матрица) – С (5 об.% ГК)» | 9,8 | 2,8 |
| Материал матрицы Al/$Al_2O_3$ | 8,0 | 6,3 |

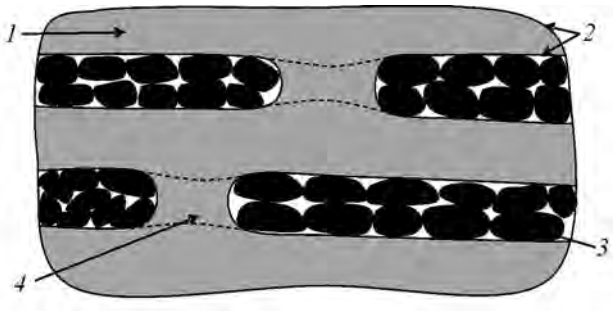



**Рис. 8.** Схематическое представление фрагмента структуры композита «Al/$Al_2O_3$ (матрица) – С (5 об.% ГК)»

***1*** – чешуйчатые Al-частицы с поверхностной алюмооксидной пленкой ***2***; ***3*** – частицы графита (ГК); ***4*** – области контакта Al-частиц (контактный мостик «Al–Al») в местах разрыва алюмооксидных пленок

ков «Al—Al» имеет место холодная сварка соседних чешуйчатых частиц с образованием пакетов, в объеме которых содержатся промежуточные слои из частиц графита. В процессе ФГ по указанным контактным мостикам происходит жидкофазное сращивание.

Следует отметить, что наличие промежуточных графитовых слоев несколько снижает несущую способность матрицы, поэтому механические характеристики ($\sigma_{изг}$, $K_{1c}$) композита «Al/$Al_2O_3$ (матрица) — С (5 об.% ГК)», полученные при статическом нагружении, уступают матричному материалу (см. рис. 7, табл. 1). В этом случае разрушение сопровождается магистральным распространением трещины.

Однако ударная вязкость указанного композита превышает данный показатель для матричного материала. Это связано с проявлением энергоемкого механизма разрушения при приложении ударной нагрузки, в результате которого происходит вырыв многочисленных слоистых пакетов по границам раздела «графитовый слой — матрица» с образованием полостей (рис. 10, *а*). Таким образом, в процесс разрушения вовлекается значительный

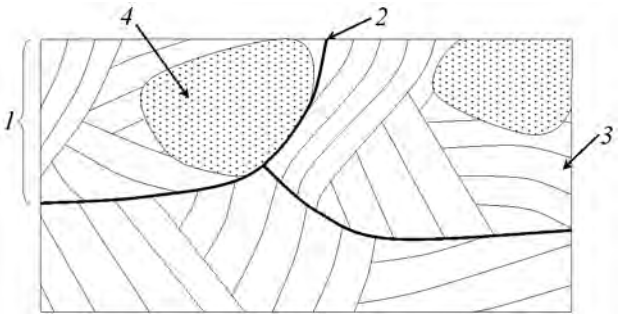



**Рис. 9.** Схематическое представление фрагмента структуры композита «Al/$Al_2O_3$ (матрица) – С (коксовый остаток)»

***1*** – гранулы; ***2*** – межгранульные границы; ***3*** – чешуйчатые алюминиевые частицы; ***4*** – углерод (коксовый остаток) на поверхности чешуйчатых частиц ***3***

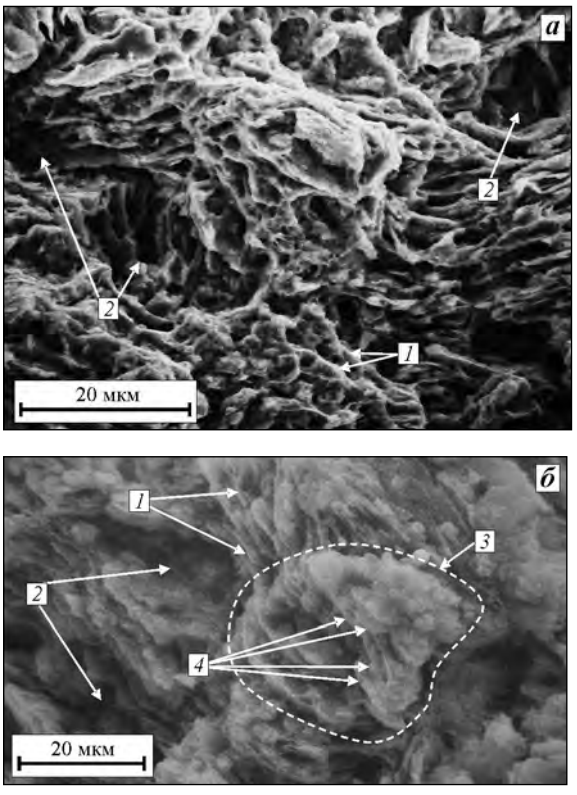



**Рис. 10.** Вид поверхности излома композитов Al/$Al_2O_3$–С после испытания на ударную вязкость

***а*** – Al/$Al_2O_3$ (матрица) – С (5 об.% ГК)
***б*** – Al/$Al_2O_3$ (матрица) – С (коксовый остаток)
***1*** – чешуйчатые частицы; ***2*** – полости, образованные вследствие вырыва слоистых пакетов; ***3*** – слоистые гранулы; ***4*** – ступеньки, появившиеся в результате сдвига чешуйчатых частиц внутри слоистых гранул ***3***

объем материала, что сопровождается затратами энергии трещины на преодоление сил трения на сдвиг слоистых пакетов.

**Второй метод** предполагает наличие в составе материала углерода — коксового остатка, образующегося вследствие термического разложения на воздухе стеарата натрия и глицерина (см. реакции (2) и (3) в [1]) на поверхности чешуйчатых частиц в объеме гранул. Рентгенофазовый анализ фиксирует сохранение углерода в композиционном материале после завершения РС.

Фазовый состав композита был следующим (об.%): Al (90); $\gamma$-$Al_2O_3$ (7,5); Si (1,0); C (1,5) (для случая предварительной термообработки гранулированной шихты на воздухе при $t$ = 350 °C, $\tau$ = 1 ч). Образование алюмооксидной фазы и кремния связано с протеканием экзотермических реакций в процессе ФГ:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3, \quad (1)$$

$$4Al + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si. \quad (2)$$

Коксовый остаток равномерно распределен в виде тонких молекулярных слоев по поверхностям чешуйчатых частиц, слагающих структуру спеченного материала (рис. 9). Он выполняет функцию твердой смазки, обеспечивая возможность работы данного композита в условиях перманентного самосмазывания.

Второй метод представляется более перспективным по сравнению с первым, поскольку позволяет добиваться равномерного распределения в матрице весьма малой добавки углерода (1,5 об.%) и специально не использовать порошок графита как ингредиент в составе шихты.

Для композита «Al/$Al_2O_3$ (матрица) — C (коксовый остаток)» установлено возрастание плотности и механических свойств с увеличением температуры термообработки гранулированной шихты на воздухе (табл. 2). Этот факт, по-видимому, можно объяснить наиболее плотным сращиванием чешуйчатых частиц по контактирующим плоскостям в объеме гранул при термическом разложении органического компонента шихты с ростом температуры. Следует отметить также, что ударная вязкость данного композита выше, чем у материала «Al/$Al_2O_3$ (матрица) — C (5 об.% ГК)», благодаря реализации дополнительного энергоемкого механизма разрушения, связанного со сдвигом чешуйчатых частиц внутри гранул *3* с образованием ступенек *4* (см. рис. 10, *б*).

Трибологические свойства композиционного материала «Al/$Al_2O_3$ (матрица) — C (коксовый остаток)» по сравнению с матричным материалом (табл. 3) являются наиболее предпочтительными. Это обеспечивается эффективным действием коксового остатка как твердой смазки, распределенной по упругопластичному рабочему поверхностному слою композита. Такой поверхностный слой

Таблица 2. **Физико-механические свойства композита «Al/$Al_2O_3$ (матрица) – C (коксовый остаток)»**

| Тип материала | $t_г$, °C | $П_{общ}$ | ρ, г/см$^3$ | $\sigma_{изг}$, МПа | *KCU*, $10^3$ Дж/м$^2$ | $H_V$, $10^2$ МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *1* | 150 | 18 | 2,21 | 67 | 10 | 10,0 |
| *2* | 250 | 18 | 2,21 | 117 | 12 | 10,5 |
| *3* | 350 | 17 | 2,23 | 160 | 15 | 12,5 |

Примечание. Давление прессования образцов составляло $P$ = 500 МПа.
$t_г$ – температура термообработки на воздухе гранулированной шихты в течение 1 ч; $П_{общ}$ – общая пористость; ρ – плотность; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; *KCU* – ударная вязкость; $H_V$ – микротвердость по Виккерсу.

Таблица 3. **Трибологические свойства материалов**

| Материал | Износ контртела | Износ образца, мм$^3$/Н/м | Коэффициент трения скольжения | | | | Пробег, циклы/м |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | начальный | максимальный | средний | конечный | |
| Композит «Al/$Al_2O_3$ (матрица) – C (коксовый остаток)» | Отсутствует | Шероховатость поверхности сопоставима с глубиной бороздки износа | 0,35 | 0,35 | 0,17 | 0,18 | 401/20,2 |
| Материал матрицы Al/$Al_2O_3$ | Налипание продуктов износа | $18{,}70 \cdot 10^{-3}$ | 0,76 | 0,91 | 0,51 | 0,48 | 401/20,2 |

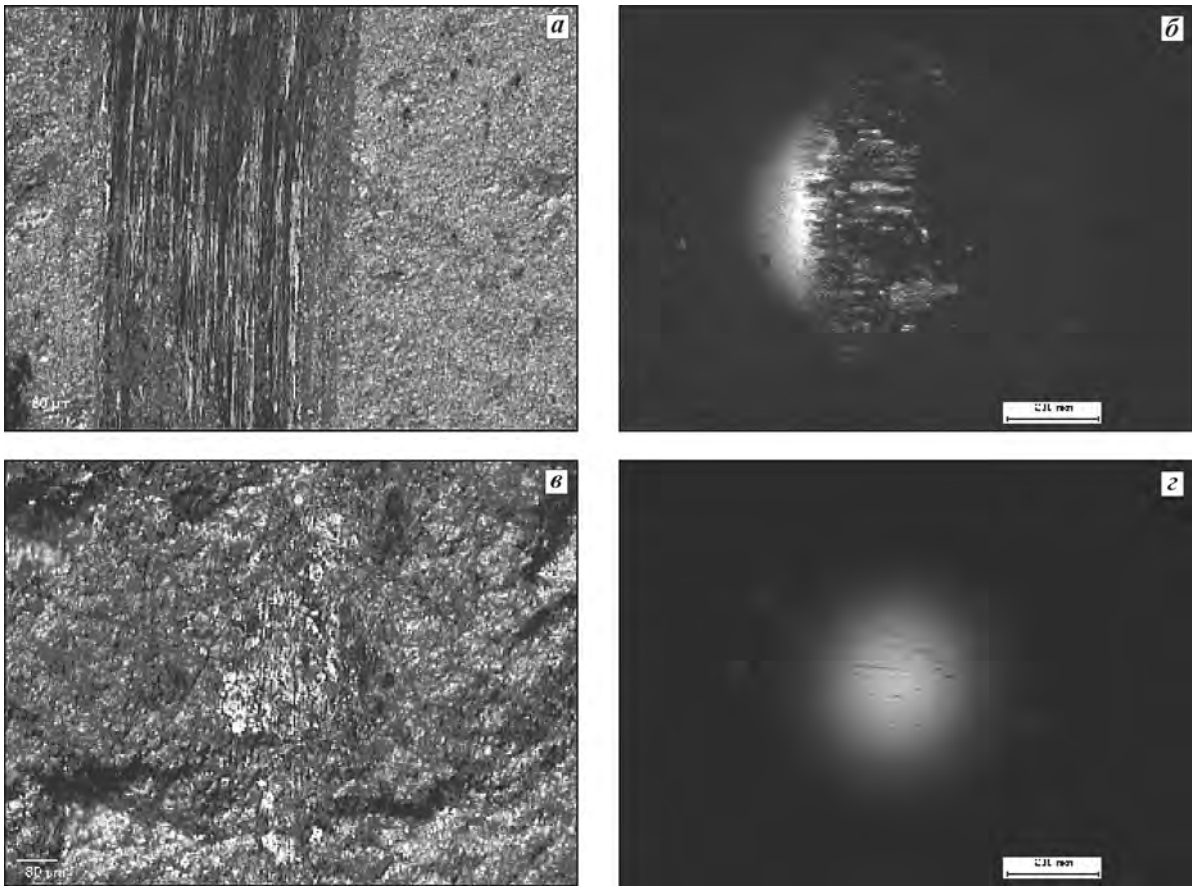



**Рис. 11.** Вид бороздок износа на поверхности материала и контртела
***а, б*** – пара трения: материал матрицы $Al/Al_2O_3$ (***а***) – контртело сталь ШХ-15 (***б***)
***в, г*** – пара трения: композит «$Al/Al_2O_{3\ матр}–C_{кокс.\ ост}$» (***в***) – контртело сталь ШХ-15 (***г***)

способен препятствовать глубокому внедрению в него контртела, предотвращает адгезионное взаимодействие пары трения, образование и налипание на поверхность контртела продуктов износа (рис. 11).

## Физико-механические свойства и особенности структуры абразивного композита «слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$ – зерна электрокорунда (фракции 0,08–0,1 мм)»

Рассматриваемый абразивный композиционный материал состоит из керметной слоистой матрицы $Al/Al_2O_3$, которая выполняет функцию связки, удерживающей высокотвердые зерна электрокорунда. Такая керметная связка обладает высокой теплопроводностью, что весьма важно для обеспечения интенсивных режимов шлифования [13].

По границе раздела «$Al/Al_2O_3$ (матрица) — зерно электрокорунда» реализуется оксидно-адгезионный тип связи [14], прочность которой является оптимальной для возможности удаления из рабочей шлифзоны отработанных зерен и проявления режима самозатачивания [13]. Формирование такой связи по границе раздела «зерно—матрица» (*3* на рис. 12, *б*) реализуется на этапе ФГ образца. В этом случае оксидная связь достигается путем припекания поверхностной алюмооксидной пленки чешуйчатых алюминиевых частиц к плоскостям зерен электрокорунда, а адгезионная — в результате растекания (при условии ограниченного смачивания) и последующей кристаллизации перегретого алюминиевого расплава по поверхности зерен электрокорунда в областях разрывов в поверхностных алюмооксидных пленках чешуйчатых алюминиевых частиц.

Установлено, что наполнение керметной слоистой матрицы $Al/Al_2O_3$ зернами электрокорунда приводит к некоторому понижению механических свойств получаемого абразивного материала по

Таблица 4. **Физико-механические свойства материалов**

| Материал | $П_{откр}$, % | ρ, г/см$^3$ | $\sigma_{изг}$, МПа | $K_{1c}$, МПа·м$^{1/2}$ | *KCU*, $10^3$ Дж/м$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Композит «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – зерна электрокорунда (10 об.%)» | 17 | 2,6 | 40 | 1,7 | 6,3 |
| Материал матрицы $Al/Al_2O_3$ | 7 | 2,3 | 150 | 6,3 | 8,0 |
| Примечание. Давление прессования образцов $P$ = 500 МПа. | | | | | |

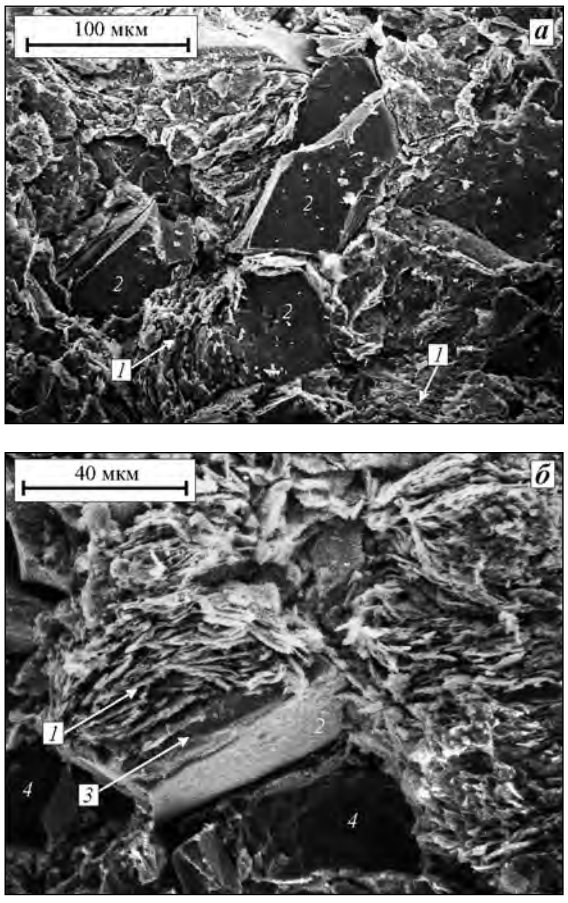



**Рис. 12.** Вид поверхности разрушения композита «$Al/Al_2O_3$ (матрица) – зерна электрокорунда (10 об.%)» после испытания на ударную вязкость

***1*** – слоистая керметная матрица $Al/Al_2O_3$;
***2*** – зерна электрокорунда; ***3*** – граница раздела «зерно электрокорунда – слоистая керметная матрица»;
***4*** – полости, образованные в результате вырыва зерен электрокорунда из слоистой матрицы

сравнению с материалом матрицы (табл. 4). Это происходит вследствие высокой концентрации напряжений на острых углах и ребрах зерен, имеющих «осколочную» форму (*2* на рис. 12, *а*), в условиях приложения внешней нагрузки.

При этом достаточно высокая открытая пористость ($П_{откр}$ = 17 %) слоистой матрицы *1* композита может позволить эффективно использовать смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) в зоне трения благодаря возможности пропитки СОЖ поверхностного слоя.

Наличие полостей *4* (см. рис. 12, *б*), образованных вследствие вырыва из матрицы зерен электрокорунда, указывает на возможность обновления рабочей поверхности абразивного материала в условиях эксплуатации за счет сдвига и удаления затупившихся зерен.

## Физико-механические свойства, теплопроводность и особенности структуры волокнистой теплоизоляции, полученной из композитной порошковой смеси «ПАП-2 – каолиновые волокна»

Разработанная теплоизоляция относится к классу ультралегковесных [15] или ультрапористых [16] материалов с плотностью 0,25—0,5 г/см$^3$ (общая пористость составляет 88—93 %), при этом наблюдается закономерный рост плотности с увеличением объемной доли пудры ПАП-2 в шихте (рис. 13).

Структура материала формируется на стадии смешивания ингредиентов шихты. Методом опти-

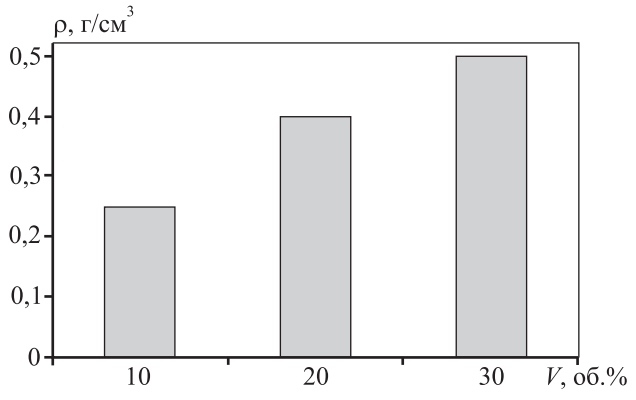



**Рис. 13.** Зависимость плотности теплоизоляции от содержания пудры ПАП-2 в шихте

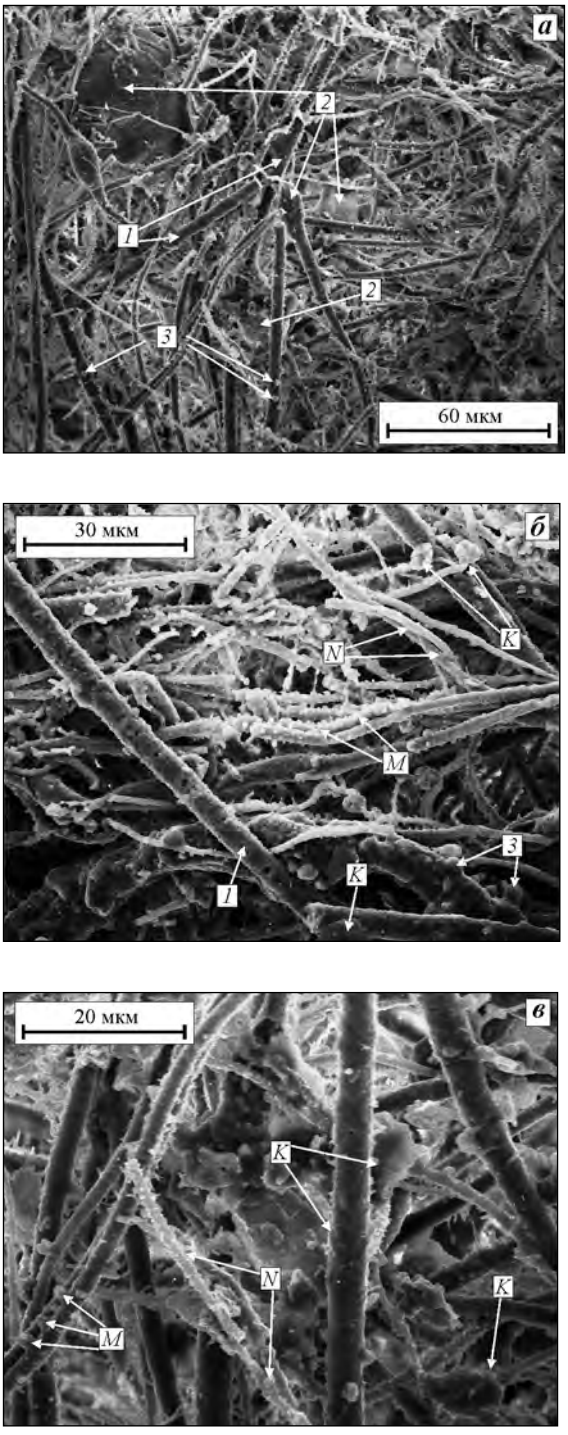



**Рис. 14.** Вид поверхности разрушения волокнистой теплоизоляции

***1*** – каолиновые волокна; ***2*** – чешуйчатые алюмооксидные частицы; ***3*** – полусферические алюмооксидные частицы («сидячие капли»); *K* – области связывания каолиновых волокон чешуйчатыми алюмооксидными частицами ***2***; *M* – области связывания каолиновых волокон «сидячими каплями» ***3***; *N* – области связывания каолиновых волокон за счет припекания по поверхностной алюмооксидной фазе

ческой микроскопии установлено, что часть пылевидных и мелкодисперсных частиц пудры ПАП-2 агломерируются, адсорбируясь на поверхности каолиновых волокон. Неагломерированные мелкодисперсные частицы образуют на каолиновых волокнах равномерные по толщине слои, а средние и более крупные чешуйчатые частицы заполняют промежутки между волокнами.

В процессе ФГ заготовок, при резком перегреве выше температуры плавления алюминия, агломерированные частицы образуют «сидячие капли», ограниченно смачивающие поверхности волокон. Поверхность таких капель пассивирована алюмооксидной пленкой. Слои из неагломерированных частиц формируют на волокнах тонкие покрытия из алюмооксидной фазы, а средние и крупные чешуйчатые частицы сохраняют свою геометрическую форму. В их объеме расплав алюминия находится под поверхностной алюмооксидной пленкой.

При последующей термообработке материала на воздухе при $t = 1500$ °С происходит полное окисление расплава алюминия в составе «сидячих капель» и чешуйчатых частиц за счет диффузии атомарного кислорода через поверхностные алюмооксидные пленки. При этом образуются полусферические (*3*) и чешуйчатые (*2*) алюмооксидные частицы (рис. 14, *а, б*).

Описанные процессы обеспечивают связывание каолиновых волокон в объеме изделия (рис. 14, *б, в*): имеют место припекание чешуйчатых частиц к поверхности волокон с перекрытием нескольких волокон (области *K*), припекание «сидячих капель» к соседним волокнам с образованием мостиков связи (области *M*), а также соединение контактирующих волокон вследствие спекания по поверхностной алюмооксидной фазе (области *N*).

Разрушение теплоизоляции при сжатии происходит путем смятия (рис. 15) и сопровождается ее постепенной осадкой и уплотнением поверхностных слоев в результате дробления волокон и попадания образующихся осколков в поровое пространство. На этой начальной стадии деформирования контактное сечение цилиндрического образца, воспринимающего нагрузку, значительно увеличивается, поэтому на кривых *1—3* (см. рис. 15) наблюдаются участки ($0d_1$, $0d_2$, $0d_3$), близкие к линейным.

Дальнейшее деформирование приводит к образованию по высоте образца кольцевых фрагментов, разделенных плоской границей вследствие

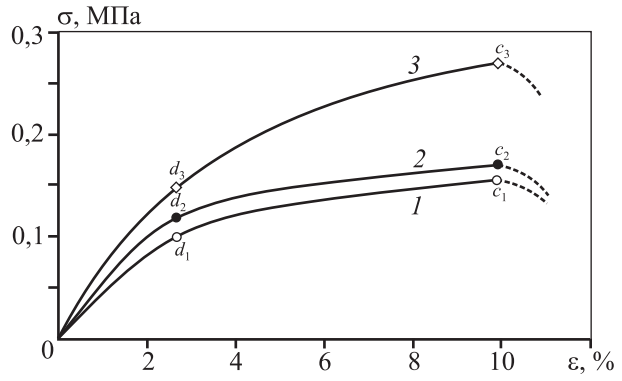



**Рис. 15.** Кривые смятия образцов теплоизоляции при сжатии

σ – напряжение, ε – деформация
Содержание в шихте пудры ПАП-2, об.% – 10 (***1***), 20 (***2***) и 30 (***3***)

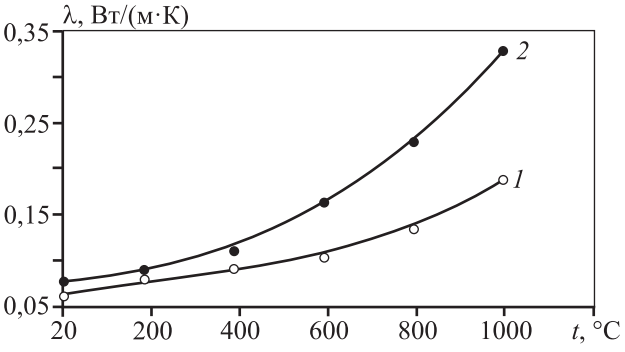



**Рис. 16.** Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от температуры

***1*** – разработанный материал
(каолиновые волокна + 20 об.% пудры ПАП-2);
***2*** – корундовый ультралегковесный материал «Valox-1750»

действия сдвиговых напряжений. Кромки торцев образца обрушаются, при этом продолжается заполнение свободного порового пространства осколками волокон. Это обеспечивает уплотнение образца и возрастание контактного несущего сечения при его неизменном диаметре, что иллюстрируется участками $d_1c_1$, $d_2c_2$, $d_3c_3$ кривых *1—3* на рис. 15.

Продолжение деформирования (штриховые линии на рис. 15) сопровождается монотонным падением нагрузки вследствие образования трещин нормального отрыва, ориентация которых совпадает с направлением приложения нагрузки.

Более высокая эффективность разработанной теплоизоляции по сравнению с промышленно производимой «Valox-1750» (рис. 16) объясняется экранирующим действием чешуйчатых алюмооксидных частиц, плоскости которых расположены нормально по отношению к тепловому потоку.

## Физико-механические свойства, термостойкость и особенности структуры высокопористой алюмооксидной керамики, полученной из композитной порошковой смеси «ПАП-2 – сферолиты технического глинозема»

Структура данного материала формируется на стадии сухого смешивания сферолитов с пудрой ПАП-2: пылевидные и мелкодисперсные частицы пудры проникают внутрь сферолитов, заполняя часть их порового пространства, а чешуйчатые частицы, размер которых превышает размер пор, распределяются по поверхности сферолитов.

В процессе ФГ порошковых заготовок перегретый расплав алюминия на воздухе ограниченно смачивает оксид алюминия (краевой угол смачивания составляет 47—90 град) [17]. Он образуется внутри порового пространства сферолитов в виде удлиненных, вытянутых капель столбчатой формы, поверхность которых сразу пассивируется плотной алюмооксидной пленкой. В объеме чешуйчатых частиц, распределенных по границам сферолитов, также образуется расплав алюминия под алюмооксидными пленками.

После завершения ФГ проводили спекание материала на воздухе при $t$ = 1500 °С, в результате которого достигается полное окисление алюминиевого расплава в объеме удлиненных столбчатых капель и в объеме чешуйчатых частиц.

В результате в спеченном пористом материале образуются столбчатые (*2*) и чешуйчатые (*3*) алюмооксидные кристаллические частицы (см. рис. 17), которые можно рассматривать как армирующие элементы в его структуре. Этим объясняется возможность достижения для столь высокопористого материала ($П_{общ}$ = 42÷52 %) весьма удовлетворительной прочности ($\sigma_{изг}$ = 10÷50 МПа) (табл. 5).

Для него характерны также повышенная термостойкость (см. табл. 5), зафиксированная после 1 и 10 последовательных термоциклов (1200 °С—воздух), и значительное сопротивление возникновению термических повреждений при повышении температурного градиента ($\Delta t$) вплоть до 800 °С по сравнению с плотным $Al_2O_3$-материалом (рис. 18). Это объясняется быстрым устранением температурного перепада при высокоскоростном нагреве и охлаждении на элементах структуры пористой керамики, имеющих микронное сечение.

Таблица 5. **Физико-механические свойства алюмооксидной керамики**

| Тип материала | *V*, об.% | ρ, г/см$^3$ | $П_{общ}$, % | $П_{откр}$, % | $\sigma_{изг}$, МПа | $X_1$, % | $X_{10}$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *1* | 30 | 1,9 | 52 | 50 | 10–20 | 1 | 3 |
| *2* | 50 | 2,1 | 47 | 42 | 22–28 | 2 | 5 |
| *3* | 70 | 2,32 | 42 | 38 | 30–50 | 3 | 7 |
| *4* | – | 3,80 | 5 | 0 | 250–300 | 15 | 50 |

Примечание. *1–3* – разработанный высокопористый $Al_2O_3$-материал; *4* – плотный $Al_2O_3$-материал, полученный спеканием на воздухе (1700 °С, 1 ч) прессовок из порошка $Al_2O_3$+0,5мас.%MgO;
*V* – содержание пудры ПАП-2 в шихте;
$X_1$ и $X_{10}$ – относительная потеря прочности образцов соответственно после 1 и 10 термоциклов в режиме 1200 °С – воздух.

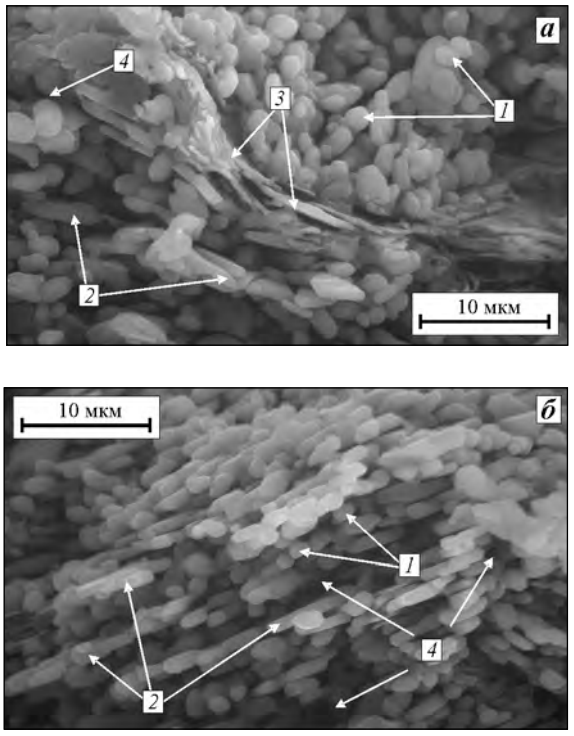



**Рис. 17.** Вид поверхности излома образца (поля ***а*** и ***б***) пористой алюмооксидной керамики после испытания на изгиб

***1*** – алюмооксидные кристаллы, входящие в состав сферолита
***2*** – столбчатые алюмооксидные кристаллические частицы
***3*** – чешуйчатые алюмооксидные кристаллические частицы
***4*** – поры

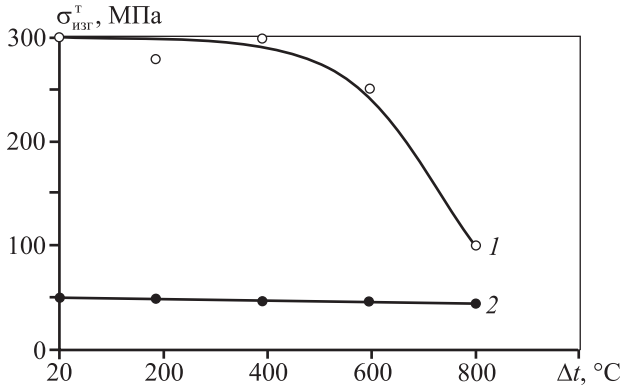



**Рис. 18.** Диаграмма сопротивления материала термическим повреждениям

$\sigma^т_{изг}$ – прочность образца после термоцикла
$\Delta t = t - t_{ос}$, где *t* – температура нагрева образца на воздухе, $t_{ос}$ = 20 °С – температура охлаждающей воздушной среды
***1*** – плотный $Al_2O_3$-материал типа *4* (см. табл. 5)
***2*** – разработанный высокопористый материал (содержание пудры ПАП-2 в шихте – 70 об.%)

Для плотного алюмооксидного материала типа *4* (см. табл. 5) наблюдаются значительная относительная потеря прочности (50 %) после 10 термоциклов (1200 °С—воздух) и резкое падение прочности при $\Delta t$ = 800 °С (см. рис. 18). Данный факт связан с накоплением в структуре плотного массивного образца большого количества термических повреждений (микротрещин) вследствие продолжительного действия температурного перепада в его объеме.

## Заключение

Максимальный эффект армирования слоистой керметной матрицы $Al/Al_2O_3$ достигался при использовании титановых и стальных ВЗР-волокон при их содержании 20 и 10 об.% соответственно. Его проявление наблюдалось благодаря реализации нескольких энергоемких механизмов разрушения, связанных с затратами энергии распространяющейся трещины на процесс расслоения

по границе раздела «волокно—матрица», на преодоление сил трения для выдергивания волокон из матрицы и их удлинение с образованием шейки вследствие пластической деформации.

Использование в составе матрицы всех типов армирующих элементов позволило получить достаточно легкие КМ с невысокой плотностью ($\rho$ = = 2,30÷2,85 г/см$^3$) и средними показателями механических свойств ($\sigma_{изг}$ = 180÷250 МПа; $K_{1c}$ = 7,5÷ ÷15 МПа ·м$^{1/2}$; *KCU* = (18÷35)·10$^3$ Дж/м$^2$).

Введение в керметную матрицу графита сделало возможным изготовление антифрикционного КМ. Наполнение матрицы карандашным графитом в количестве 5 об.% обеспечивало создание композита с плотностью 1,8—2,3 г/см$^3$, прочностью при изгибе 50—130 МПа и показателем масловпитываемости 12—17 мас.%.

Более перспективным является композит «Al/$Al_2O_3$ (матрица) — С (коксовый остаток, 1,5 об.%)». В его составе коксовый остаток (от термического разложения на воздухе органических компонентов шихты) равномерно распределен в виде тонких молекулярных слоев по поверхностям чешуйчатых частиц, слагающих структуру спеченного материала. Он выполняет функцию твердой смазки, обеспечивая возможность работы данного композита в условиях перманентного самосмазывания. Такой антифрикционный композит ($\rho$ = 2,21÷2,23 г/см$^3$, $\sigma_{изг}$ = 67÷160 МПа) демонстрирует весьма низкий (0,17) коэффициент трения скольжения (контртело — шарик из стали ШХ-15 под нагрузкой 1 Н) при практическом отсутствии износа и налипания его продуктов на контртело.

Углеродсодержащие композиты имеют достаточно высокие показатели ударной вязкости [(9,8÷ ÷15)·10$^3$ Дж/м$^2$] вследствие значительных затрат энергии трещины на вырыв слоистых пакетов по углеродным слоям и сдвиг чешуйчатых частиц внутри гранул.

Введение в керметную матрицу зерен электрокорунда обеспечивало получение абразивного КМ. В этом случае матрица выполняет функцию связки, удерживающей высокотвердые зерна электрокорунда. По границе раздела «Al/$Al_2O_3$ (матрица) — зерно электрокорунда» реализуется оксидно-адгезионный тип связи, прочность которой является оптимальной для возможности удаления из рабочей шлифзоны отработанных зерен и проявления режима самозатачивания. Полученный абразивный композит имел плотность 2,6 г/см$^3$, прочность при изгибе 40 МПа и открытую пористость 17 %, которая позволит использовать СОЖ в зоне трения благодаря пропитке поверхностного слоя.

Из порошковой композитной смеси «ПАП-2 (10—30 об.%) — каолиновые волокна» изготовлена ультралегковесная теплоизоляция с плотностью 0,25—0,5 г/см$^3$ (при пористости 88—93 %). В результате ФГ и последующего спекания порошковых заготовок на воздухе при 1500 °С происходило связывание волокон полусферическими и чешуйчатыми алюмооксидными частицами, а также наблюдалось припекание по поверхности контактирующих волокон. Напряжение смятия при сжатии цилиндрических образцов теплоизоляции находилось в пределах 0,15—0,3 МПа, эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале 20—1000 °С составлял 0,07—0,2 Вт/(м·К).

Высокая эффективность разработанной теплоизоляции объясняется экранирующим действием чешуйчатых алюмооксидных частиц, плоскости которых расположены нормально по отношению к тепловому потоку.

Из порошковой композитной смеси «ПАП-2 (30—70 об.%) — сферолиты технического глинозема» была изготовлена высокопористая алюмооксидная керамика (общая пористость 42—52 %, плотность 1,90—2,32 г/см$^3$). Зафиксирован эффект армирования структуры спеченного материала столбчатыми и чешуйчатыми алюмооксидными кристаллическими частицами. Столбчатые частицы формируются внутри порового пространства сферолитов, а чешуйчатые — распределены по поверхности сферолитов. Этим объясняется возможность достижения для столь высокопористого материала весьма удовлетворительной прочности ($\sigma_{изг}$ = 10÷50 МПа). Разработанный материал демонстрирует повышенную термостойкость благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение.

*Авторы выражают благодарность сотруднику ОИВТ РАН Вальяно Г.Е. за сотрудничество при изучении структуры материала.*

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

## Литература

1. *Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д.* Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных мате-

риалов: 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.

2. *Kang Yuan-Chang, Chan Sammy Lap-Ip.* Tensile properties of nanometric $Al_2O_3$ particulate — reinforced aluminum matrix composites // Mater. Chem. Phys. 2004. Vol. 85. P. 438—443.
3. *Razavi Hesabi Z., Simch A., Seyed Reihani S.M.* Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric $Al_2O_3$ reinforced Al matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 428. P. 159—168.
4. *Ozdemir Ismail, Ahrens Sascha, Mu'cklich Silke, Wielage Bernhard.* Nanocrystalline Al—$Al_2O_3$p and SiCp composites produced by high-energy ball milling // J. Mater. Process. Technol. 2008. Vol. 5. P. 111—118.
5. *Poirier Dominique, Drew Robin A.L., Trudeau Michel L., Gauvin Raynald.* Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2010. Vol. 527. P. 7605—7614.
6. *Tabandeh Khorshid M., Jenabali Jahromi S.A., Moshksar M.M.* Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized $Al_2O_3$ particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion // Mater. Design. 2010. Vol. 31. No. 8. P. 3880—3884.
7. *Razavi-Tousi S.S., Yazdani-Rad R., Manafi S.A.* Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al—$Al_2O_3$ nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 1105—1110.
8. *Mazahery A., Abdizaden H., Baharvandi H.R.* Development of high-performance A 356/nano-$Al_2O_3$ composites // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 518. P. 61—64.
9. *Ali Mazahery, Ostadshabani Mohsen.* Investigation on mechanical properties of nano-$Al_2O_3$—renforced aluminium matrix composites // J. Composite Mater. 2011. Vol. 45. No. 24. P. 2579—2586.
10. *Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K., Ghosh S.* On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al—2%$Al_2O_3$ nanocomposite // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44. P. 154—160.
11. *Sajjadi S.A., Ezatpour H.R., M. Torabi Parizi.* Coparison of microstructure and mechanical propetrties of A 356 aluminum alloy/$Al_2O_3$ composites fabricated by stir and compo-casting processes // Mater. Design. 2012. Vol. 34. P. 106—111.
12. *Энгель Л., Клингеле Г.* Растровая электронная микроскопия. Разрушение: Справочник / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1986.
13. *Беляков А.В.* Механическая обработка неорганических неметаллических материалов: Учеб. пос. М.: Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.
14. *Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д.* Дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: Учеб. пос. для вузов. М.: МГИУ, 2010.
15. Химическая технология керамики: Учеб. пос. для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003.
16. *Иванов А.Б., Бакунов В.С.* Показатели качества и теплофизические свойства огнеупоров. М.: КМС ИВТАН, 1982.
17. *Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г.* Стойкость неметаллических материалов в расплавах: Справочник. Киев: Наук. думка, 1986.

## References

1. *Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shlyapin S.D.* Ispol'zovanie alyuminievoi pudri PAP-2 dlya izgotovleniya poroshkovikh kompozitsionnikh materialov: osobennosti tehnologii, 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.
2. *Kang Yuan-Chang, Chan Sammy Lap-Ip.* Tenzil properties of nanometric $Al_2O_3$ particulate — reinforced aluminum matrix composites. *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 85. P. 438—443.
3. *Razavi Hesabi Z., Simch A., Seyed Reihani S.M.* Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric $Al_2O_3$ reinforced Al matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 428. P. 159—168.
4. *Ozdemir Ismail, Ahrens Sascha, Mu'cklich Silke, Wielage Bernhard.* Nanocrystalline Al—$Al_2O_3$p and SiCp composites produced by high-energy ball milling. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 5. P. 111—118.
5. *Poirier Dominique, Drew Robin A.L., Trudeau Michel L., Gauvin Raynald.* Fabrication and properties of mechanically milled alumina-aluminium nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527. P. 7605—7614.
6. *Tabandeh Khorshid M., Jenabali Jahromi S.A., Moshksar M.M.* Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized $Al_2O_3$ particulates developed by wet attrition milling and hot

extrusion. *Mater. Design*. 2010. Vol. 31. No. 8. P. 3880—3884.

7. *Razavi-Tousi S.S., Yazdani-Rad R., Manafi S.A.* Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al—$Al_2O_3$ nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528. P. 1105—1110.
8. *Mazahery A., Abdizaden H., Baharvandi H.R.* Development of high-performance A 356 nano-$Al_2O_3$ composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 518. P. 61—64.
9. *Ali Mazahery, Ostadshabani Mohsen*. Investigation on mechanical properties of nano-$Al_2O_3$—renforced aluminium matrix composites. *J. Composite Mater.* 2011. Vol. 45. No. 24. P. 2579—2586.
10. *Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K., Ghosh S.* On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al—2%$Al_2O_3$ nanocomposite. *Mater. Res. Bull.* 2009. Vol. 44. P. 154—160.
11. *Sajjadi S.A., Ezatpour H.R., Parizi M. Torabi*. Coparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy-$Al_2O_3$ composites fabricated by stir and compo-casting processes. *Mater. Design*. 2012. Vol. 34. P. 106—111.
12. *Engel L., Klingele G.* Rastrovaya elektronnaya mikroskopiya. Razrushenie: Spravochnik [Scanning electron microscopy. Destruction]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
13. *Belyakov A.V.* Mekhanicheskaya obrabotka neorganicheskikh nemetallicheskikh materialov: Ucheb. pos. [Mechanical processing of inorganic non-metallic materials]. Moscow: RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2001.
14. *Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Shlyapin S.D.* Dispersnouprochnennye, voloknistye i sloistye neorganicheskie kompozitsyonnye materially: Ucheb. pos. dlya vuzov [Dispersion strengthened, fibrous and layered composite materials of inorganic]. Moscow: MGIU, 2010.
15. Khimicheskaya tekhnologiya keramiki: Ucheb. pos. dlya vuzov [Chemical technology of ceramics]. Moscow: OOO RIF «Stroimaterialy», 2003.
16. *Ivanov A.B., Bakunov V.S.* Pokazateli kachestva i teplofizicheskie svoistva ogneuporov [Indicators of quality and thermophysical properties of refractories]. Moscow: KMS IVTAN, 1982.
17. *Panasyuk A.D., Fomenko V.S., Glebova G.G.* Stoykost' nemetallicheskikh materialov v rasplavakh: Spravochnik [The resistance of nonmetallic materials in melts]. Kiev: Naukova dumka, 1986.

**УДК** 621.357.77
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-35-43

# Исследование физико-механических и трибологических свойств медных гальванических покрытий, полученных с добавлением медного электроэрозионного нанопорошка

© 2016 г. **Е.В. Агеева, Р.А. Латыпов, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев**

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

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

*Статья поступила в редакцию 13.03.15 г., доработана 15.12.15 г., подписана в печать 18.12.15 г.*

Представлены результаты исследования свойств медных гальванических покрытий, изготовленных на гальванической установке L1-210 v2 (Италия) с использованием электролита гальванического блестящего меднения фирмы «24 Карата» (Москва) и добавки электроэрозионного медного нанопорошка, полученного электроэрозионным диспергированием (ЭЭД) отходов медной проволоки в воде дистиллированной. Для ЭЭД токопроводящих материалов применялась оригинальная установка, разработанная авторами (патент 2449859 РФ). Значения коэффициента трения и фактора износа, полученные при испытаниях покрытий на автоматизированной машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария), свидетельствуют об отсутствии существенных отличий в износостойкости образцов. Испытания твердости образца по поверхности проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микроВиккерса при нагрузке на индентор 25 г по 10 отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450-76. Время нагружения индентора составляло 15 с. Установлено, что микротвердость медного покрытия с добавкой наночастиц меди на 15 % выше, чем у стальной подложки и образца со стандартным медным покрытием.

**Ключевые слова:** отходы медной проволоки, медные нанопорошки, электроэрозионное диспергирование, получение нанопорошков, гальваническое покрытие, коэффициент трения, фактор износа, микротвердость.

**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.

**Латыпов Р.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры оборудования и технологии сварочного производства МАМИ (107023, г. Москва, ул. Б. Семеновская, 38). Тел.: (495) 223-05-23. E-mail: latipov46@mail.ru.

**Хорьякова Н.М.** – аспирант, препод. кафедры автомобилей, транспортных систем и процессов ЮЗГУ. E-mail: 79103114369@yandex.ru; natali030119891@yandex.ru.

**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., Латыпов Р.А., Хорьякова Н.М., Агеев Е.В.* Исследование физико-механических и трибологических свойств медных гальванических покрытий, полученных с добавлением медного электроэрозионного нанопорошка // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 35–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-35-43.

*Ageeva E.V., Latypov R.A., Horyakova N.M., Ageev E.V.*

***Study of physical, mechanical and tribological properties of copper electroplated coatings obtained with the addition of electroerosion copper nanopowder***

The paper presents the results obtained when studying the properties of copper electroplated coatings prepared at the L1-210 v2 (Italy) galvanizing plant using bright copper plating electrolyte by the «24 Carats» company (Moscow) and addition of the electroerosion copper nanopowder prepared by the electro erosion dispersion (EED) method from copper wire scrap in distilled water. An original unit developed by the authors (Russian Federation Patent 2449859) was used for EED conductors. Values of the friction coefficient and wear factor obtained in coatings tests at the Tribometer automated friction machine (CSM Instruments, Switzerland) showed no significant differences in wear resistance of samples. The hardness tests on sample surfaces were carried out using the DM-8 automatic micro hardness tester by the Micro Vickers method with the 25 g indenter load for 10 indentations with random indentation points in accordance with GOST 9450-76. Indenter loading time was 15 seconds. It was found that microindentation hardness of the copper coating with added copper nanoparticles is 15% higher than that of the steel substrate and the sample with the standard copper coating.

**Keywords:** copper wire scrap, copper nanopowders, electro erosion dispersion, nanopowder production, electroplated coating, friction coefficient, wear factor, microhardness.

**Ageeva E.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of fundamental chemistry and chemical engineering, Southwest State University (SWSU) (305040, Russia, Kursk, 50 years of October str., 94). Tel.: (4712) 32-68-79. E-mail: ageeva-ev@yandex.ru.

**Latypov R.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of equipment and technology of welding production, Moscow State Engineering University (107023, Russia, Moscow, Bolshaya Semenovskaya str., 38). Tel.: (495) 223-05-23. E-mail: latipov46@mail.ru.

**Horyakova N.M.** – postgraduate student, lecturer, Department of vehicles, transport systems and processes, SWSU. E-mail: 79103114369@yandex.ru; natali030119891@yandex.ru.

**Ageev E.V.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Scientific-educational centre «Powder metallurgy and functional coatings», SWSU. E-mail: ageev_ev@mail.ru.

**Citation:** *Ageeva E.V., Latypov R.A., Horyakova N.M., Ageev E.V.* Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh i tribologicheskikh svoistv mednykh gal'vanicheskikh pokrytii, poluchennykh s dobavleniem mednogo elektroerozionnogo nanoporoshka. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 35–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-35-43.

## Введение

На сегодняшний день качество в гальванотехнике является важнейшим показателем конкурентоспособности. В связи с известной экономической ситуацией поступлений новых инвестиций в усовершенствование гальванических установок в последние годы было относительно немного, а основная часть публикаций посвящалась вопросам улучшения качества покрытий и уменьшения их стоимости [1]. На наш взгляд, особый интерес представляет модификация известных гальванических покрытий наночастицами, что позволяет решить указанные проблемы.

За последнее время был разработан ряд новых решений, прежде всего в области свойств покрытий, позволяющих значительно расширить диапазон применения покрытий, содержащих наночастицы. Например, при их равномерном распределении по границам зерен можно значительно улучшить коррозионную стойкость гальванических покрытий [1, 2]. С помощью наночастиц можно осаждать покрытия с антиотражающей, антифрикционной и самоочищающейся поверхностью, а также изготавливать регулировочные шайбы и термостойкие изделия для автомобилей [1]. Литературный анализ показал, что значительное влияние на свойства гальванических покрытий оказывает диспергирование в матрице покрытия частиц размером до 500 нм [1, 2].

Хотя применение нанотехнологий в гальванотехнике пользуется повышенным интересом уже в течение нескольких лет, тем не менее их широкое распространение сдерживается из-за высокой стоимости наночастиц и нанопорошков.

Для получения наноразмерных частиц часто применяют электрохимические методы. На наш взгляд, метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) выглядит весьма привлекательно для получения дисперсных систем. Процесс ЭЭД представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия на него кратковременных электрических разрядов между электродами. Метод позволяет нанодиспергировать металлы и сплавы, процесс проходит внутри диэлектрической жидкости, продукты трансформации которой покрывают образующиеся наночастицы [3—15]. Такой способ не позволяет получать частицы с узким распределением их по размерам, однако это и не требуется [1, 2]. В зависимости от условий проведения процесса ЭЭД, природы металла и среды диспергирования разброс частиц колеблется в интервале 2,5—20 нм, но при этом имеются и отдельные частицы величиной до 100 нм и более [5, 13, 14]. Считается, что мелкие частицы образуются при закалке паров металла, а крупные — из расплавленных капель. Однако ЭЭД обладает очень существенными конкурентными преимуществами, такими как простота конструкции оборудования, возможность работы в жидкой среде, получения сферических наночастиц с размерами 2,5—100 нм, использования в качестве металлической загрузки отходов, управления характеристиками получаемых порошков, безвредность и экологическая чистота процесса, отсутствие механического износа оборудования, малые энергозатраты, а следовательно, значительно меньшая себестоимость полученных нанопорошков [6—9].

Учитывая вышесказанное, модификация известных гальванических покрытий наночастицами, полученными электроэрозионым диспергированием отходов, весьма актуальна, так как помимо улучшения качества покрытий реально снижение их стоимости.

Целью настоящей работы было получение электроэрозионного медного нанопорошка из отходов электротехнической медной проволоки, а также создание и исследование медных гальванических покрытий, полученных с добавлением указанного нанопорошка.

## Методика исследований

### Получение нанопорошка меди методом ЭЭД

Для получения нанопорошка меди из медных отходов использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [15]. В качестве диспергируемого материала для выполнения намеченных исследований были выбраны отходы электротехнической медной проволоки. В роли рабочей жидкости — вода дистиллированная. Процесс ЭЭД медных отходов проводили при следующих электрических параметрах установки: частота следования импульсов 100—120 Гц; напряжение на электродах 200—220 В; емкость конденсаторов 25,5 мкФ.

Наночастицы меди с помощью центрифуги отделяли от крупноразмерных. Оставшуюся после центрифугирования суспензию выпаривали. Осевший на стенки посуды для выпаривания нанопорошок смывали электролитом блестящего меднения, который в дальнейшем использовали для нанесения медного гальванического покрытия.

## Получение гальванических медных покрытий

Гальванические медные покрытия получали электроосаждением слоя меди из электролита, содержащего ионы этого металла, с помощью гальванической установки «L1-210 v2» (Италия). Подложкой служила сталь 30ХГСА. Для подготовки стальной поверхности применяли состав (универсальный) электрохимического обезжиривания и раствор для электрохимической активации металлов фирмы «24 Карата» (г. Москва).

В качестве электролита использовали электролит гальванического блестящего меднения фирмы «24 Карата». На сталь медное покрытие наносили после никелевого, полученного с помощью электролита никелирования подслойного фирмы «24 Карата». Технологические параметры подготовки стальной подложки, нанесения подслоя никеля и слоя меди представлены в табл. 1. Были получены стандартное покрытие и покрытие с добавкой электроэрозионных наночастиц меди.

## Исследование микроструктуры образцов

Микроструктуру образцов (по поперечному шлифу) изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием электронно-ионного сканирующего микроскопа «Quanta 600 FEG» с полевой эмиссией электронов (производитель — FEI, Нидерланды).

Поверхность образцов шлифовали и полировали. Шлифование осуществляли металлографической бумагой с крупным (№ 60—70) и мелким (№ 220—240) зерном. В процессе шлифования образец периодически поворачивали на 90°. Частицы абразива смывали водой и подвергали образец полированию на круге суспензиями из оксидов металла ($Fe_3O_4$, $Cr_2O_3$, $Al_2O_3$). После достижения зеркального блеска поверхность шлифа промывали водой, спиртом и просушивали фильтровальной бумагой.

## Определение шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности оценивали с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра SURTRONIC 25 (Великобритания). Изучение линейного профиля поверхности проводили путем измерения вертикального отклонения алмазного наконечника (щупа), перемещающегося под минимальной нагрузкой с постоянной скоростью в условиях механического контакта с образцом. По результатам измерений определяли поверхностный профиль вдоль прямой линии и с помощью программного обеспечения рассчитывали параметры шероховатости поверхности (с помощью указанного прибора возможно определение 35 параметров шероховатости согласно стандартам ГОСТ 2789-73, ISO, ANSI, JIS, DIN).

## Определение коэффициента трения и интенсивности износа покрытий

Коэффициент трения и интенсивность износа поверхности образца и контртела измеряли на автоматизированной машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария), управляемой ком-

Таблица 1. **Технологические параметры подготовки стальной подложки, нанесения подслоя никеля и слоя меди**

| № стадии | Электролит | Материал анода | Соотношение площадей анод/катод | Материал ванны | $t$, °С | $U$, В | $i$, А/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Обезжиривание стальной поверхности | | | | | | | |
| *1* | Состав электрохимического обезжиривания (универсальный) | Нержавеющая сталь | 1 : 1 | Химстекло | Комнатная | 10 | 15 |
| Активация стальной поверхности | | | | | | | |
| *2* | Раствор для электрохимической активации металлов | Нержавеющая сталь | 1 : 1 | Химстекло | Комнатная | 2,5 | 4 |
| Нанесение подслоя никеля | | | | | | | |
| *3* | Электролит гальванического никелирования | Анодный никель НПА-1 | 1 : 1 | Химстекло | Комнатная | 1,5 | 3 |
| Нанесение медного покрытия | | | | | | | |
| *4* | Электролит гальванического блестящего меднения* | Анодная медь АМФ | 1 :1 | Химстекло | Комнатная | 2,5 | 6 |

* Перемешивание нанопорошка меди в электролите обязательно.

пьютером, по стандартной схеме испытания «шарик—диск».

Испытания проводили на воздухе при нагрузке 1,5 Н и линейной скорости 4 см/с, с радиусом кривизны поверхности износа 8—9 мм, путь трения составлял 100 и 200 м. Износостойкость образца и контртела оценивали по формуле

$$W = V/(Pl), \quad (1)$$

где $W$ — интенсивность износа, мм$^3$·Н$^{-1}$·м$^{-1}$; $V$ — объем удаленного материала, мм$^3$; $P$ — нагрузка, Н; $l$ — путь трения, м.

Определив диаметр поверхности износа шарика с помощью оптического инвертированного микроскопа «Olympus GX 51» (Нидерланды), объем удаленного материала на шарике рассчитывали следующим образом:

$$V = \pi h^2(r - {}^1/_3 h), \quad (2)$$

где $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$ — высота сегмента, мм; $d$ — диаметр поверхности износа шарика, мм; $r$ — радиус шарика, мм.

Объем удаленного материала образца определяли по сечению дорожки износа на его поверхности, измеренному с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра «Surtronic 25» (Taylor Hobson, Великобритания), с использованием формулы

$$V = sl_o, \quad (3)$$

где $l_o$ — длина окружности, мм; $s$ — площадь поперечного сечения дорожки износа, мм$^2$.

### Определение твердости поверхности образца

Испытания твердости поверхности образца проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микроВиккерса при нагрузке на индентор 25 г по 10 отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450-76 (Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников). Время нагружения индентора составляло 15 с.

## Результаты и их обсуждение

Изучение формы и морфологии медных нанопорошков, полученных методом ЭЭД из отходов медной проволоки, было выполнено на растровом электронном микроскопе «QUANTA 600 FEG» (Германия). Результаты исследования представлены на рис. 1 [8]. Видно, что в медном порошке присутствуют частицы правильной (сферической и эллиптической) формы и агломераты.

Методом растровой электронной и оптической микроскопии было проведено исследование микроструктуры образцов медных гальванических покрытий (по поперечному шлифу) — без добавки и с добавкой электроэрозионных наночастиц меди. Результаты исследований показаны на рис. 2 и 3.

Установлено, что у покрытия, полученного с добавлением наночастиц электроэрозионной меди, более плотная структура и оно практически не имеет пор.

Результаты испытания твердости образца по поверхности приведены в табл. 2.

Отмечено, что введение наночастиц меди (высокотвердых, образующихся при закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании) повышает на 15 % микротвердость медного покрытия по сравнению с микротвердостью стальной подложки и стандартного медного покрытия.

Результаты определения шероховатости поверхности с помощью автоматизированного прецизи-

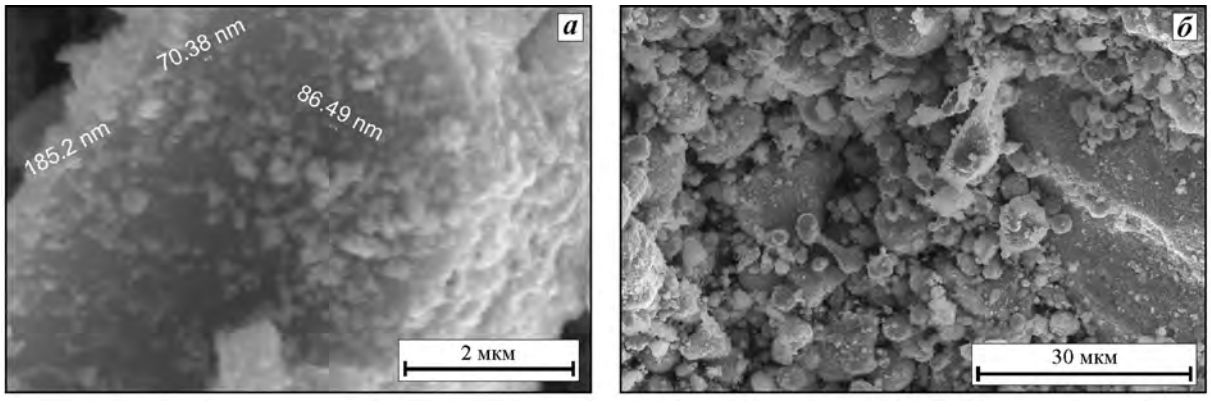



**Рис. 1.** Форма и морфология медных нанопорошков при различных увеличениях

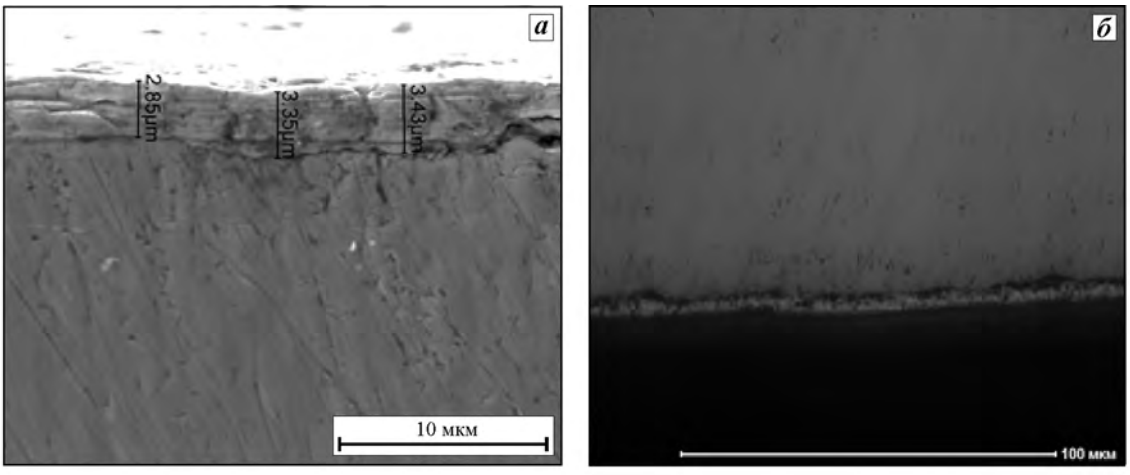



**Рис. 2.** Микроструктура образца медного покрытия
***а*** – поперечный шлиф (Quanta 200 3D), ***б*** – поверхность (OLYMPUS GX51)

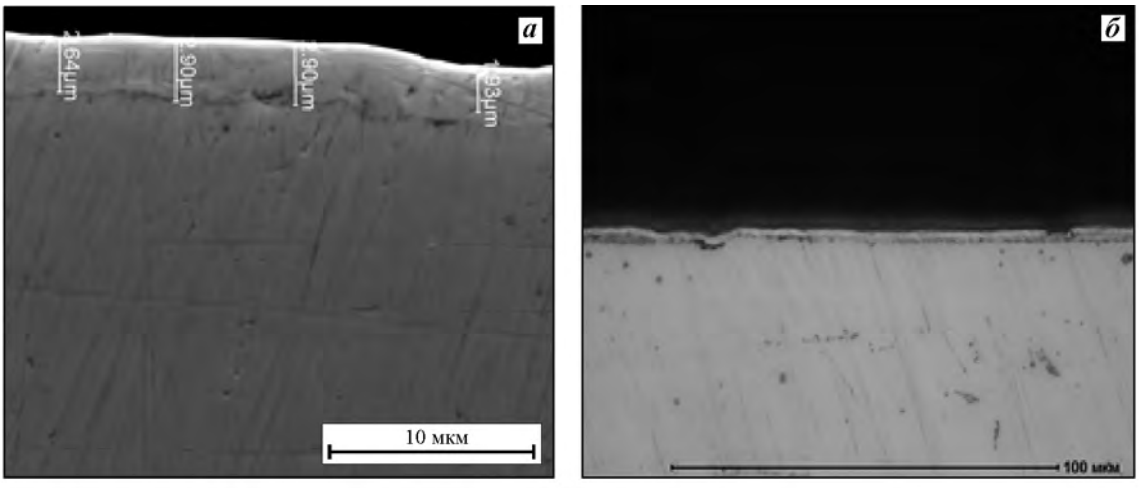



**Рис. 3.** Микроструктура образца медного покрытия
с добавкой электроэрозионных наночастиц меди
***а*** – поперечный шлиф (Quanta 200 3D), ***б*** – поверхность (OLYMPUS GX51)

онного контактного профилометра SURTRONIC 25 представлены на рис. 4. Экспериментально измерены следующие параметры шероховатости покрытий: среднее арифметическое отклонение профиля ($R_a$) и высота неровностей профиля по 10 точкам ($R_z$). Для стандартного медного покрытия получили $R_a = 0{,}434$; $R_z = 4{,}17$, для медного покрытия с добавкой электроэрозионных наночастиц — $R_a = 0{,}525$, $R_z = 5{,}55$.

Таблица 2. **Среднее значение твердости по Виккерсу исследованных образцов**

| Образец | Твердость по Виккерсу | |
|---|---|---|
| | *HV* | ГПа |
| Сталь | 267,0 | 2,67 |
| Медное покрытие | 266,0 | 2,66 |
| Медное покрытие с наночастицами меди | 316,0 | 3,16 |

Установлено, что показатели шероховатости у медного покрытия с добавкой электроэрозионных наночастиц меди незначительно выше, чем у обычного медного покрытия. Средние арифметические отклонения профилей обоих покрытий соответствуют 8-му классу шероховатости деталей, а высота неровностей профиля по 10 точкам — 7-му классу.

Результаты измерения коэффициента трения (μ) и интенсивности износа ($W$) поверхности образцов и контртела с использованием автоматизированной машины трения «Tribometer» приведены

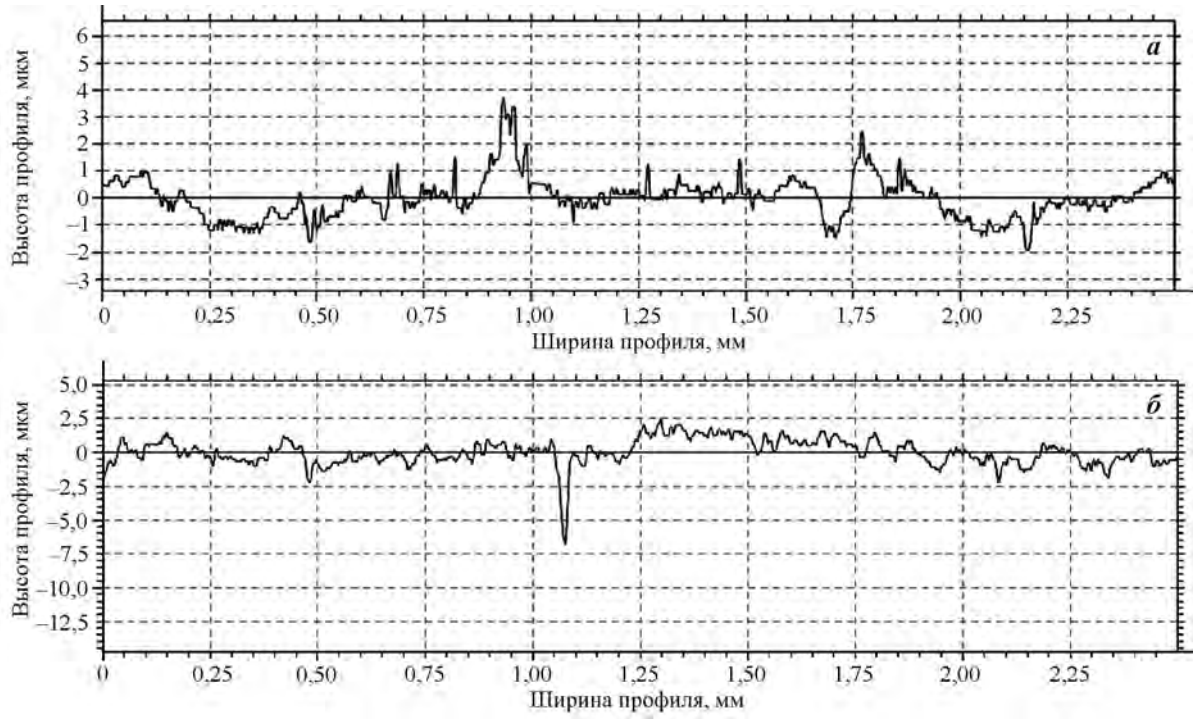



**Рис. 4.** Шероховатость поверхности исследуемых образцов

***а*** – медное покрытие; ***б*** – медное покрытие с добавкой электроэрозионных наночастиц меди

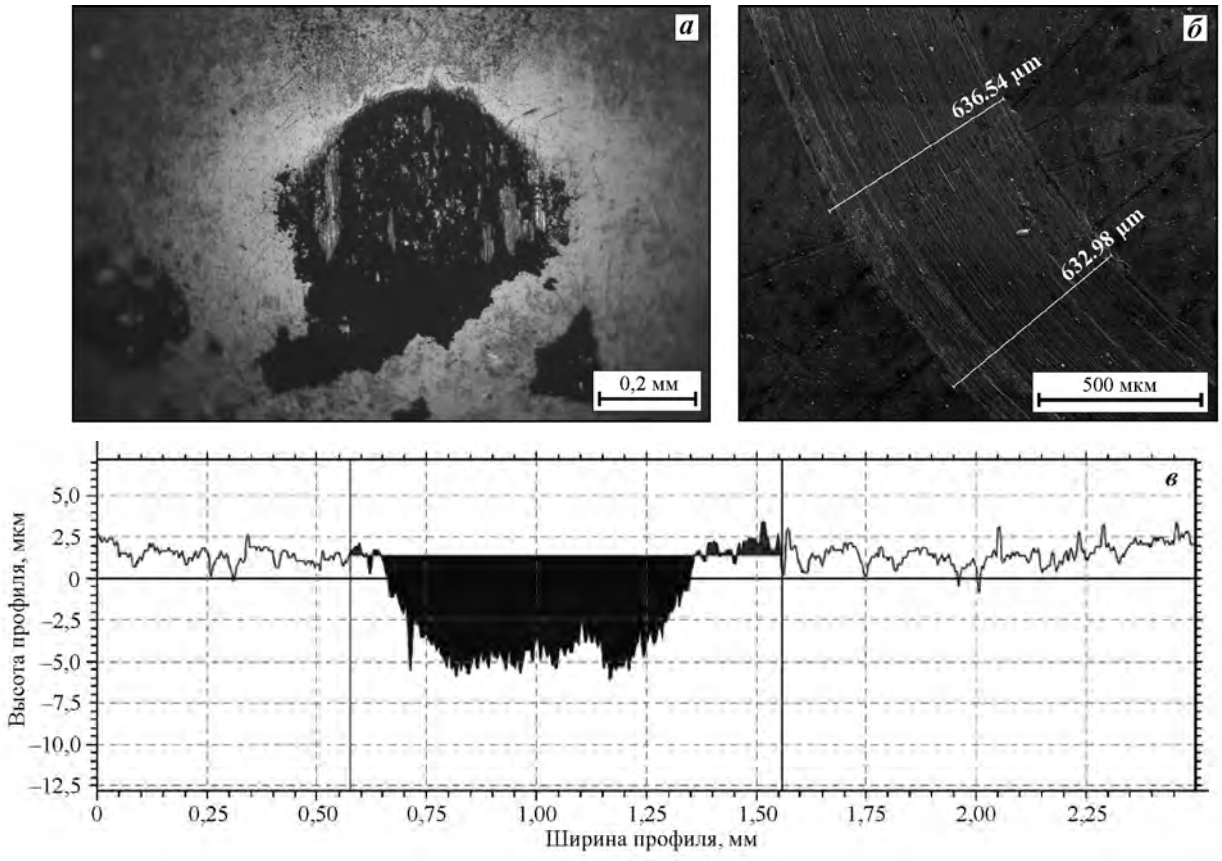



**Рис. 5.** Поверхность разрушения пары трения «контртело (шарик) – медное покрытие»

***а*** – оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после многократных проходов по исследуемой поверхности образца (× 100); ***б*** – зона механического контакта контртела с покрытием; ***в*** – профиль бороздки износа поверхности образца

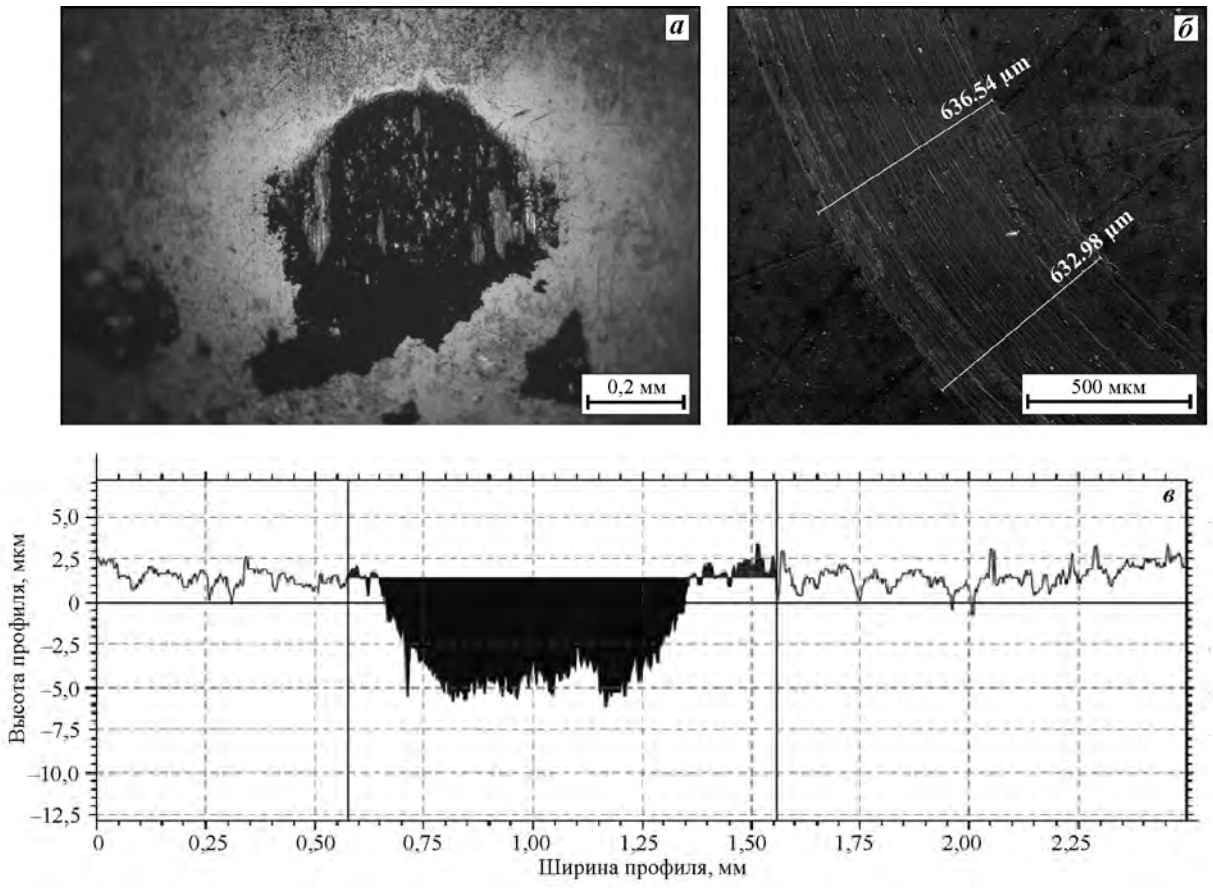



**Рис. 6.** Поверхность разрушения пары трения «контртело (шарик) – медное покрытие с наночастицами меди»
***а*** – оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после многократных проходов по исследуемой поверхности образца (× 100); ***б*** – зона механического контакта контртела с покрытием; ***в*** – профиль бороздки износа поверхности образца

в табл. 3. Лучшая износостойкость модифицированного покрытия связана с введением высокотвердых наночастиц электроэрозионной меди и большей микротвердостью самого покрытия.

После испытаний были изучены поверхности разрушения обоих компонентов пары трения «контртело (шарик) — медное покрытие» — без добавок (рис. 5) и с введенными наночастицами меди (рис. 6).

Таблица 3. **Трибологические характеристики исследуемых покрытий**

| Образец | Средний коэффициент трения (μ) | $W$, $10^{-6}$ мм$^3$·Н$^{-1}$·м$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| | | Контртело | Образец |
| Сталь | 0,942 | 16,17 | 109,0 |
| Медное покрытие | 0,943 | 7,283 | 254,2 |
| Медное покрытие с наночастицами меди | 0,972 | 5,457 | 231,4 |

## Заключение

В ходе проведенного исследования получены и изучены медные гальванические покрытия — стандартное и модифицированное, с добавлением медного электроэрозионного нанопорошка из отходов электротехнической медной проволоки. По результатам сравнительных экспериментальных исследований было установлено следующее:

— высота неровностей профиля по 10 точкам и среднее арифметическое отклонение профиля у медного покрытия с добавкой электроэрозионных наночастиц меди незначительно больше, чем у стандартного медного покрытия;

— микротвердость медного покрытия с добавкой наночастиц меди, по сравнению со стальной подложкой и стандартным медным покрытием, на 15 % выше;

— результаты трибологических испытаний показали чуть лучшую износостойкость модифицированных покрытий, связанную с введением вы-

сокотвердых наночастиц электроэрозионной меди и большей микротвердостью самого покрытия.

## Литература


1. *Колмыков Д.В.* Восстановление и упрочнение деталей автомобилей гальваническими покрытиями // Главный механик. 2010. No. 10. С. 33—38.
2. *Серебровский В.В., Сафронов Р.И.* Восстановление и упрочнение деталей машин гальваническими покрытиями // Механизация и электрификация сельск. хоз-ва. 2007. No. 1. С. 18—19.
3. *Юдин В.М.* Восстановление деталей сельскохозяйственных машин гальваническими покрытиями на основе цинка // Вестн. Орловского гос. аграр. ун-та. 2009. Т. 16. No. 1. С. 24—25.
4. *Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л.* Электрохимические методы контроля коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2006. No. 3. С. 116—120.
5. *Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л.* Развитие электрохимических методов оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий // Альманах соврем. науки и образования. 2008. No. 7. С. 39—42.
6. *Юдин В.М., Вихарев М.Н., Филина Н.Н.* Восстановление деталей гальваническими покрытиями на основе цинка при больших плотностях тока // Тр. ГОСНИТИ. 2012. Т. 110. No. 2. С. 58—60.
7. *Проскуркин Е.В., Сухомлин Д.А.* Анализ цинковых покрытий на основе их структурных и электрохимических свойств // Коррозия: материалы, защита. 2013. No. 10. С. 30—38.
8. *Малышев В.В., Габ А.И.* Высокотемпературные гальванические покрытия молибдена, вольфрама и их карбидов из ионных расплавов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. No. 2. С. 213—217.
9. *Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П.* Теория, методы измерения и область применения переходного сопротивления гальванических покрытий // Гальванотехника и обраб. поверхности. 2010. Т. XVIII. No. 4. С. 19—26.
10. *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.
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. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M., Malukhov V.S.* Production of copper electroerosion nanopowders from wastes in kerosene medium // J. Nano- and Electron. Phys. 2014. Vol. 3. P. 03011-1—03011-3.


## References


1. *Kolmykov D.V.* Vosstanovlenie i uprochnenie detalei avtomobilei gal'vanicheskimi pokrytiyami [Restoration and strengthening of parts of automobiles galvanic coatings]. *Glavnii mekhanik*. 2010. No. 10. P. 33—38.
2. *Serebrovsky V.V., Safronov R.I.* Vosstanovlenie i uprochnenie detalei mashin gal'vanicheskimi pokrytiyami [The restoration and hardening of machine parts galvanic coatings]. *Mekhanizatsiya i elektrifikatsiya sel'skogo hozyaistva*. 2007. No. 1. P. 18—19.
3. *Yudin V.M.* Vosstanovlenie detalei sel'skohozyaistvennikh mashin gal'vanicheskimi pokrytiyami na osnove tsinka [The restoration of parts of agricultural machinery galvanic coatings based on zinc]. *Vestnik Orlovskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2009. Vol. 16. No. 1. P. 24—25.
4. *Vinogradova S.S., Kaidrikov R.A., Zhuravlev B.L.* Elektrohimicheskie metodi kontrolya korrozionnoi stoikosti mnogosloinikh gal'vanicheskikh pokrytii [Electrochemical methods of controlling corrosion resistance of multilayer electroplating]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2006. No. 3. P. 116—120.
5. *Vinogradova S.S., Kaidrikov R.A., Zhuravlev B.L.* Razvitie elektrokhimicheskikh metodov otsenki korrozionnoi stoikosti mnogosloinikh gal'vanicheskikh pokrytii [Development of electrochemical methods for the assessment of corrosion resistance of multilayer electroplating]. *Al'manakh sovremennoi nauki i obrazovaniya*. 2008. No. 7. P. 39—42.

6. *Yudin V.M., Vikharev M.N., Filina N.N.* Vosstanovlenie detalei gal'vanicheskimi pokrytiyami na osnove tsinka pri bol'shikh plotnostyakh toka [Restoration parts galvanic coatings based on zinc at high current densities]. *Trudy GOSNITI*. 2012. Vol. 110. No. 2. P. 58—60.
7. *Proskurkin E.V., Sukhomlin D.A.* Analiz tsinkovikh pokrytii na osnove ikh strukturnikh i elektrokhimicheskikh svoistv [Analysis of zinc coatings on the basis of their structural and electrochemical properties of]. *Korroziya: materialy, zashchita*. 2013. No. 10. P. 30—38.
8. *Malyshev V.V., Gab A.I.* Visokotemperaturnye gal'vanicheskie pokrytiya molibdena, vol'frama i ikh karbidov iz ionnykh rasplavov [High-temperature galvanic coating of molybdenum, tungsten and their carbides of ionic melts]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2012. Vol. 48. No. 2. P. 213—217.
9. *Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P.* Teoriya, metody izmereniya i oblast' primeneniya perekhodnogo soprotivleniya gal'vanicheskikh pokrytii [Theory, measurement methods and scope of the transition resistance of galvanic coatings]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2010. Vol. XVIII. No. 4. P. 19—26.
10. *Dorofeev Yu.G., Lipkin M.S., Naumenko A.A., Rybalko E.A., Sirotin P.V., Ivashin I.N., Lipkin V.M.* Poluchenie mednykh poroshkov iz ammiakatnikh elektrolitov i ikh svoistva [Obtaining copper powders of amigatex electrolytes and their properties]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2012. No. 3. P. 3—7.
11. *Zolotukhina L.V., Kuznetsov M.V., Gel'chinskii B.R., Zhidovinova S.V., Arefyev I.G.* Issledovanie poverkhnosti chastits ul'tradispersnykh mednykh poroshkov, poluchennykh sposobom gazofaznoi kondensatsii [Surface investigation of ultrafine particles of copper powders obtained by the method of gas-phase condensation]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2011. No. 1. P. 14—20.
12. *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]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2013. No. 2. P. 3—7.
13. *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.
14. *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.
15. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M., Malukhov V.S.* Production of copper electroerosion nanopowders from wastes in kerosene medium. *J. Nano- and Electron. Phys*. 2014. Vol. 3. P. 03011-1—03011-3.

**УДК** 541.138.2
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50

# Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно-электролитического оксидирования

© 2016 г. **А.Г. Ракоч, Д.М. Стрекалина, А.А. Гладкова, К.С. Мелконьян**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 28.07.15 г., доработана 19.11.15 г., подписана в печать 25.11.15 г.*

Установлены технологические режимы проведения процессов плазменно-электролитической обработки титановых сплавов ВТ6, ВТ1-0, позволяющие получать с высокой скоростью (>5 мкм/мин при плотности переменного тока 10 А/дм$^2$) декоративные черные аморфные покрытия на основе $SiO_2$ на их поверхности. Покрытие, нанесенное на сплаве ВТ6, более чем в 2 раза увеличивает его износостойкость. Предложен механизм образования декоративных покрытий черного цвета на титановых сплавах. Он основан на образовании обсидиана вследствие быстрого затвердевания расплава из $SiO_2$ и на вхождении в покрытие на основе аморфного $SiO_2$ небольших концентраций оксида ванадия. При этом если черное декоративное покрытие на сплаве ВТ6 получается из-за наличия в покрытии на основе обсидиана оксида ванадия (4,3 %), то для создания аналогичного по декоративному цвету покрытия на сплаве ВТ1-0 необходимо в водный раствор вводить ванадат натрия при проведении процесса плазменно-электролитической обработки.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, титановый сплав ВТ6, электролиты, износостойкость, покрытия на основе оксидов алюминия и титана, микротвердость, высокотемпературная модификация оксида алюминия.

**Ракоч А.Г.** – докт. хим. наук, профессор кафедры защиты металлов и технологии поверхности (ЗМиТП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-83. E-mail: rakoch@mail.ru.

**Стрекалина Д.М.** – аспирант, ассистент кафедры ЗМиТП. E-mail: dasha_367@mail.ru.

**Гладкова А.А.** – канд. хим. наук, ассистент кафедры ЗМиТП. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

**Мелконьян К.С.** – аспирант кафедры ЗМиТП. E-mail: editoroak@hotmail.com.

**Для цитирования:** *Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А., Мелконьян К.С.* Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно-электролитического оксидирования // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 44–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50.

*Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A., Melkonyan K.S.*

***Wear-resistant black decorative coating produced by the plasma electrolytic oxidation method on titanium alloys***

The study determines the technological mode of plasma electrolytic treatment (PET) processes for the VT6 (Ti-6Al-4V) and VT1-0 titanium alloys allowing to obtain $SiO_2$-based amorphous black decorative coatings on their surfaces at high speed (>5 μm/min at 10 A/dm$^2$ AC density). The coating applied to the VT6 alloy increases its wear resistance more than twice. The mechanism of black decorative coating formation on titanium alloys is proposed. It is based on the obsidian formation due to rapid solidification of the $SiO_2$ melt and the penetration of small vanadium oxide amounts into the amorphous $SiO_2$-based coating. While decorative black coating on the VT6 alloy is obtained due to the presence of vanadium oxide (4,3 %) in the obsidian-based coating, in order to create the coating of the same decorative colour on the VT1-0 alloy it is necessary to introduce sodium vanadate into aqueous solution during the plasma electrolytic treatment.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, VT6 titanium alloy, electrolytes, wear resistance, aluminium and titanium oxide based coatings, microhardness, high-temperature alumina modification.

**Rakoch A.G.** – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of metal protection and surface treatment (MP&ST) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). Tel.: (495) 638-46-83. E-mail: rakoch@mail.ru.

**Strekalina D.M.** – postgraduate student, teaching assistant, Department of MP&ST, NUST «MISIS». E-mail: dasha_367@mail.ru.

**Gladkova A.A.** – PhD, associate prof., Department of MP&ST, NUST «MISIS». E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

**Melkonyan K.S.** – postgraduate student, Department of MP&ST, NUST «MISIS». E-mail: editoroak@hotmail.com.

**Citation:** *Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A., Melkonyan K.S.* Iznosostoikoe dekorativnoe chernoe pokrytie na titanovykh splavakh, poluchaemoe metodom plazmenno-elektroliticheskogo oksidirovaniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 1. C. 44–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50.

## Введение

Титановые сплавы, благодаря их высокой коррозионной стойкости в большом ряду агрессивных сред и удельной прочности, находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1, 2]. Среди известных методов нанесения защитных покрытий на легкие конструкционные спла-

вы значительное распространение в последние годы получил метод микродугового оксидирования (МДО) [3—7]. Процесс МДО включает образование большого числа короткоживущих плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода, температура в которых может достигать 19500 [8], 20000 °С [3]. Высокая температура в микроразрядах и обеспечивает преимущества этого метода перед другими способами получения покрытий на изделиях из легких конструкционных сплавов [3—6].

В работах [3, 9—11] для получения твердых покрытий на титановых сплавах процесс МДО проводили в щелочно-алюминатных электролитах. Однако скорость роста толщины покрытий при заданной плотности переменного тока (*i*) является низкой, что приводит к большим затратам электроэнергии при нанесении износостойких оксидно-керамических покрытий. Например, при $i$ = 10 А/дм$^2$ она не превышает 1 мкм/мин, и при получении покрытия толщиной 60 мкм на изделиях из титанового сплава в этих электролитах удельные энергозатраты составляют не менее 380 кВт/м$^2$. Кроме того, в вышеприведенных работах не рассматривалась возможность получения износостойких покрытий декоративного черного цвета на поверхности титановых сплавов методами высокопроизводительной плазменно-электролитической обработки (ПЭО). Черный цвет покрытий необходим, в частности, в окулярах, применяемых в оптике, на корпусах приборов и деталях оружия, изготовленных из высокопрочных титановых сплавов.

Метод ПЭО в значительной степени отличается от МДО. В ходе процесса ПЭО практически не наблюдается окисление металлической основы, а вследствие функционирования плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода протекает термохимическое преобразование соединений электролита, контактирующего с образцом или изделием. В результате происходит осаждение на них соединений, в частности оксидов кремния или алюминия, если в водном растворе находился силикат или алюминат щелочного металла соответственно. При этом производительность процесса получения покрытий методом плазменно-электролитической обработки, по сравнению с микродуговым оксидированием, как правило, более чем на порядок выше при одинаковом значении заданной плотности тока [6, 12].

Целью данной работы являлось установление возможности получения методом ПЭО износостойких декоративных черных покрытий, увеличивающих твердость и износостойкость титанового сплава ВТ6 при минимальных затратах электроэнергии.

## Методика проведения экспериментов

С целью создания декоративных черных износостойких покрытий плазменно-электролитическую обработку титановых сплавов проводили в охлаждаемых щелочных (pH = 11,9÷12,3) водных растворах, содержащих 40—110 г/л технического жидкого стекла — ТЖС ($SiO_2 \cdot 2{,}9Al_2O_3 \cdot 9H_2O$; плотность 1,47 г/см$^3$). Получение таких покрытий, возможно, будет обусловлено теми же причинами, что и образование черной или темно-серой аморфной разновидности $SiO_2$ — обсидиана, формирующегося при быстром застывании вулканической лавы, которая не успевает закристаллизоваться [13].

Объем каждого электролита поддерживали постоянным — 10 л.

Элементный состав сплавов, на которые наносили покрытия методом ПЭО, представлен в табл. 1.

Перед проведением процесса ПЭО терморегулятором ТРМ1-Щ1.У.Р устанавливали температуру электролитов 10 °С и поддерживали ее неизменной перекачкой электролита через теплообменник

Таблица 1. **Элементный состав, мас.%, титановых сплавов**

| Сплав | Ti | V | Al | Fe | C | Si | N | O | H | Zr | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ВТ6 | 86,45–90,9 | 3,5–5,3 | 5,3–6,8 | 0,60 | 0,1 | 0,10 | 0,05 | 0,2 | 0,015 | 0,3 | [1, 2] |
| ВТ6 | Основа | 4,3 | 5,7 | 0,57 | – | 0,12 | – | – | – | 0,3 | Спектральный анализ |
| ВТ1-0 | 99,24–99,7 | – | – | 0,25 | 0,07 | 0,10 | 0,04 | 0,2 | 0,01 | – | [1, 2] |
| ВТ1-0 | Основа | – | – | 0,2 | – | 0,12 | – | – | – | – | Спектральный анализ |

APVU265R в течение всей длительности эксперимента.

Процесс ПЭО проводили при помощи емкостной установки, краткое описание которой приведено в работах [6, 14]. Между электродами пропускали как переменный, так и постоянный ток, используя гальваностатический режим и задавая различные плотности тока в интервале $i = 10 \div 40$ А/дм$^2$.

Толщину покрытий оценивали посредством толщиномера «Fischer Duel Scope FMP 10» (Helmut Fisher GmbH & Co. KG, Германия). Предварительно прибор калибровали с применением материала подложки и соответствующих эталонов.

Микротвердость покрытий толщиной ~60 мкм измеряли на поперечных шлифах с использованием микротвердомера «Buehler Micro Met® 5101» (Buehler, США). Программное обеспечение «Omni Met®» позволяло проводить математическую обработку результатов (не менее 15 замеров) для определения среднего значения микротвердости.

Износостойкость сплава ВТ6 с покрытиями и без них изучали с помощью автоматической машины трения «High-temperature Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний образцов использовали схему «шарик—диск». Контртелом служил шарик диаметром 6 мм из оксида алюминия. Он фиксировался неподвижно в торце полого стержня, перпендикулярно к которому закрепляли образец.

Нагрузка на стержень составляла $P = 1$ и 10 Н, линейная скорость — 10 см/с. Для определения скорости износа материалов осуществляли измерение профиля полученной дорожки контактным профилометром «Surftest SJ-402» (Mitutoyo Corp., Япония).

Скорость износа покрытия рассчитывали по формуле

$$V = 2\pi RA/(Pl),$$

где $A$ — площадь поперечного сечения канавки износа, мм$^2$; $l = 200$ м — пройденная шариком дистанция; $R = 3{,}4$ мм — радиус дорожки износа; $\pi = 3{,}1415$ — трансцендентное число.

Измерение pH электролитов проводили с помощью pH-метра «pH 211» (Hanna Instruments, Германия).

Строение и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе «CamScan MX2500» (CamScan Electron Optics, Великобритания).

Съемку рентгеновских спектров образцов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» (Tokyo Boeki, Япония) с использованием монохроматизированного Co$K_\alpha$-излучения.

## Результаты опытов и их обсуждение

После проведения процессов ПЭО в щелочных электролитах при концентрациях ТЖС 70—80 г/л и плотностях переменного тока 10—20 А/дм$^2$ на титановом сплаве ВТ6 формируется декоративное черное аморфное покрытие (рис. 1). При $i >$ $> 20$ А/дм$^2$ при прочих одинаковых условиях проведения процессов ПЭО на поверхности ВТ6 образуется серо-белое покрытие, а при $i < 10$ А/дм$^2$ — серое.

У черного покрытия толщиной 60 мкм на основе аморфного диоксида кремния средняя микротвердость (970±220 HV) выше, чем у покрытий такой же толщины, сформированных в щелочно-алюминатных водных растворах (не более 750 HV) [9, 10].

Декоративное черное покрытие более чем в 2 раза увеличивает износостойкость сплава ВТ6. В частности, при нагрузке 10 Н средняя скорость износа покрытия толщиной 60 мкм после проведения процесса ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС, составляет $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ мм$^3$/(м·Н), а сплава — $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ мм$^3$/(м·Н). Примеры образцов, прошедших испытания на износостойкость при $P = 10$ Н, приведены на рис. 2.

При нагрузке 1 Н черное покрытие, в отличие от сплава ВТ6, практически не подвержено износу (рис. 3).

На начальной стадии проведения процессов ПЭО происходят осаждение (электролиз) поли-

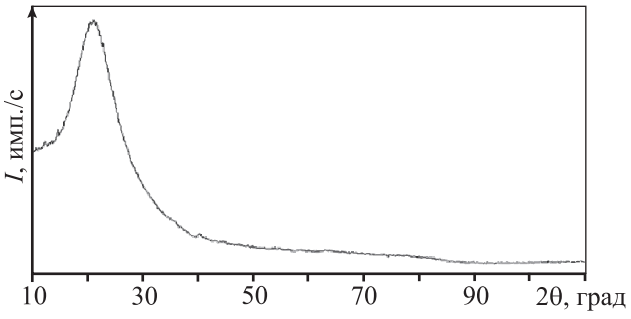



**Рис. 1.** Рентгеновский спектр покрытия, сформированного на сплаве ВТ6 после проведения его ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

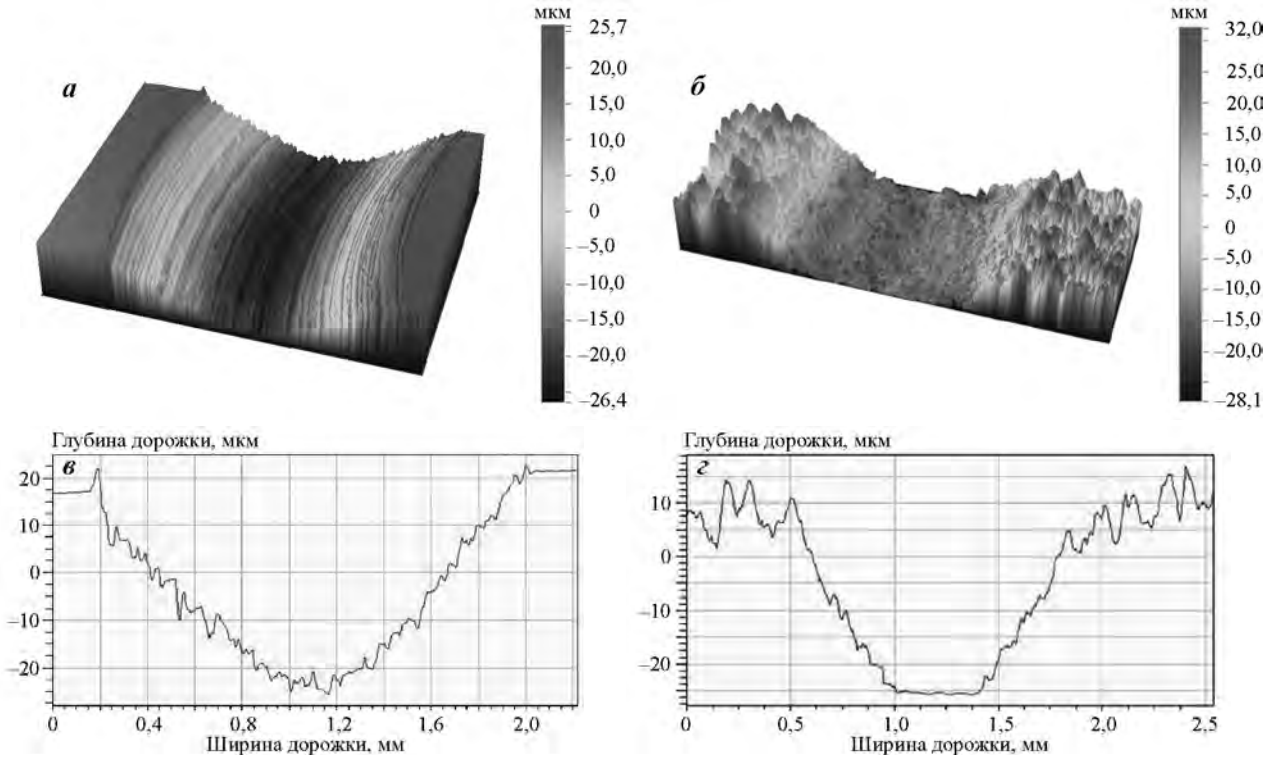



**Рис. 2.** Трехмерные изображения (***а, б***) и профиль дорожек износа (***в, г***) образцов после испытаний при нагрузке 10 Н

***а, в*** – сплав ВТ6; ***б, г*** – покрытие толщиной 60 мкм, полученное в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

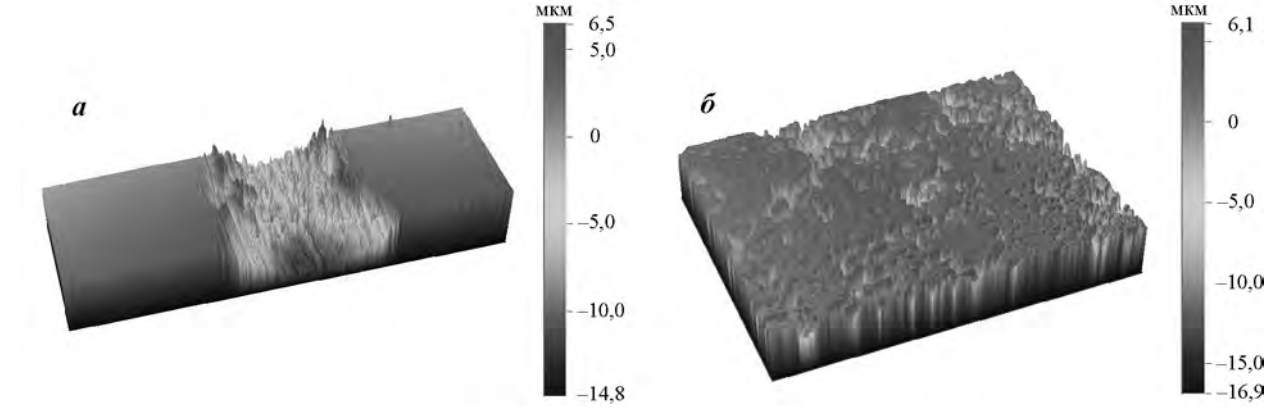



**Рис. 3.** Трехмерные изображения образцов после испытаний при нагрузке 1 Н

***а*** – сплав ВТ6; ***б*** – покрытие толщиной 60 мкм, полученное на этом сплаве в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

анионов, содержащих кремний [15, 16], на сплав и его анодирование. В сформированных пористых покрытиях наблюдается образование парогазовой фазы вследствие тепловыделения и анодного выделения кислорода в сквозных порах. Последнее приводит к повышению анодного напряжения до величины пробоя парогазовой фазы — так возникают плазменные микроразряды [6].

При проведении процессов ПЭО в водных растворах, содержащих 60—70 г/л ТЖС, происходит образование покрытия из аморфного диоксида кремния с относительно небольшим количеством сквозных пор по сравнению с их количеством в случае использования электролитов с меньшей концентрацией ТЖС. С ростом толщины покрытия большая мощность, выделяемая в плазменных анодных микроразрядах, увеличивается, что приводит к плавлению диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи них. После гашения микроразрядов, длительность существования которых не превышает 3,5 мс [17], происходит быстрое затвердевание диоксида кремния,

т.е. выполняется условие образования обсидиана [13]. При этом скорость роста покрытия при $i$ = = 10 А/дм$^2$ достигает 5,1 мкм/мин, а удельные энергозатраты при получении покрытия толщиной 60 мкм не превышают 45 кВт/м$^2$.

При концентрациях ТЖС более 70 г/л происходит значительное закрытие сквозных пор в покрытиях. Это приводит к недопустимому росту мощности, выделяемой в плазменных разрядах. На поверхности рабочего электрода загораются дуговые разряды, а на участках покрытия, прилегающих к ним, образуются серо-белые наросты.

Эти модельные представления о формировании покрытия из обсидиана подтверждаются тем, что с увеличением степени нагрева покрытия не обеспечивается достаточно быстрое остывание расплава диоксида кремния, т.е. не выполняется одно из основных условий получения обсидиана.

Нагрев покрытий происходит при пропускании между электродами: 1) постоянного тока; 2) переменного тока с $i$ > 20 А/дм2. Такая большая плотность тока обусловлена тем, что выделяющийся водород при катодной поляризации рабочего электрода обеспечивает перемешивание электролитов,

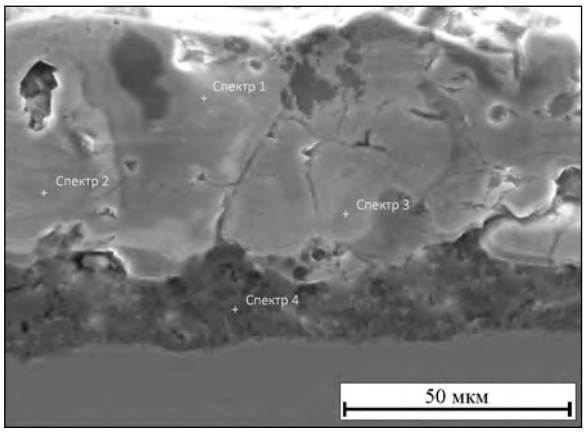



**Рис. 4.** Типичный внешний вид поперечного шлифа образца сплава ВТ6 с покрытием, полученным методом ПЭО в щелочном (pH = 12,1) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

Таблица 2. **Элементный состав (мас.%) покрытия в исследуемых точках (см. рис. 4)**

| Спектр | O | Si | Ti | Al | V |
|---|---|---|---|---|---|
| *1* | 57,1 | 41,8 | 0,8 | 0,2 | 0,1 |
| *2* | 55,0 | 42,5 | 1,9 | 0,4 | 0,2 |
| *3* | 54,1 | 44,2 | 1,0 | 0,4 | 0,3 |
| *4* | 50,9 | 41,9 | 6,2 | 0,6 | 0,4 |

Таблица 3. **Элементный состав (мас.%) покрытия в исследуемых точках (см. рис. 5)**

| Спектр | O | Si | Ti | Al | V |
|---|---|---|---|---|---|
| *5* | 55,2 | 43,7 | 0,6 | 0,1 | 0,4 |
| *6* | 53,4 | 45,2 | 0,8 | 0,3 | 0,3 |
| *7* | 53,4 | 44,6 | 1,3 | 0,4 | 0,3 |
| *8* | 49,0 | 43,9 | 5,9 | 1,1 | 0,1 |

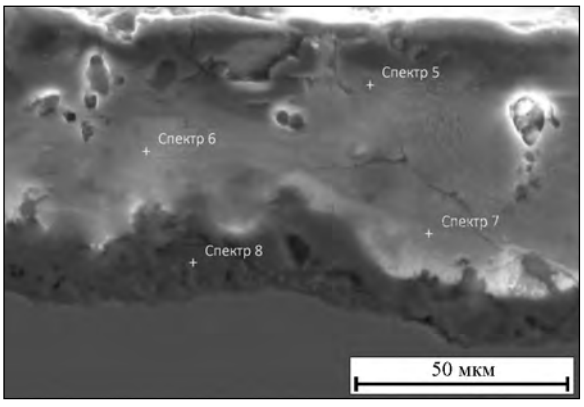



**Рис. 5.** Типичный внешний вид поперечного шлифа образца сплава ВТ1-0 с покрытием, полученным методом ПЭО в щелочном (pH = 12,1) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия

находящихся в сквозных порах и в объеме ванны.

В черном аморфном покрытии имеет место очень низкая концентрация легирующих элементов титанового сплава (рис. 4, табл. 2).

Данные, приведенные в табл. 2, казалось бы, подтверждают, что только образование обсидиана обеспечивает декоративный черный цвет покрытий.

Вместе с тем после ПЭО сплава ВТ1-0 по режиму, при котором на образцах из сплава ВТ6 формировалось матовое черное покрытие, получали темно-серый цвет покрытия. При этом средняя скорость роста толщины покрытия на сплаве ВТ1-0 была практически такая же (5,05 мкм/мин при заданной $i$ = 10 А/дм$^2$), как и при ПЭО сплава ВТ6.

Нами была высказана гипотеза, что цвет (матово-черный, а не темно-серый) покрытия, сформированного из обсидиана на сплаве ВТ6, обусловлен растворением небольшого количества оксида ванадия (см. рис. 4, табл. 2).

Для доказательства этой гипотезы ПЭО сплава ВТ1-0 провели в щелочном электролите, содержа-

щем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия при плотности переменного тока 10 А/дм$^2$. Аморфное (что видно из данных рентгеноструктурного анализа) покрытие в этом случае приобрело матовый черный цвет. Данные его микрорентгеноспектрального анализа, так же как и результаты установления элементного состава черного покрытия, сформированного на сплаве ВТ6, показали небольшое количество ванадия (рис. 5, табл. 3).

Таким образом, для получения черных износостойких покрытий на титановых сплавах методом ПЭО необходимо создавать не только условия образования обсидиана, но и обеспечивать вхождение в них оксида ванадия. При этом в аморфных покрытиях на основе диоксида кремния достаточной является низкая концентрация оксида ванадия.

Переходный слой, расположенный между сплавом и основным слоем покрытия из $SiO_2$, формируется, главным образом, по механизму ПЭО титановых сплавов, однако следует учитывать и долю его образования по механизму оксидирования титанового сплава (см. рис. 4, 5, табл. 2, 3).

## Выводы

**1.** Выявлены технологические условия проведения процесса ПЭО титановых сплавов, позволяющие получать на их поверхности с высокой скоростью (>5 мкм/мин при плотности переменного тока 10 А/дм$^2$) и низкими энергозатратами (до толщины покрытия 60 мкм — не более 45 кВт/м$^2$) декоративные черные аморфные покрытия, не менее чем в 2 раза увеличивающие износостойкость поверхности образцов.

**2.** Предложен механизм образования черных аморфных покрытий на титановых сплавах методом ПЭО, включающий следующие основные стадии: а) плавление диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи от микроразрядов, и быстрое его остывание; б) растворение оксида ванадия в покрытии.

## Литература


1. *Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2001.
2. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС—МАТИ, 2009.
3. *Гордиенко П.С., Гнеденков С.В.* Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.
4. *Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.* Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.
5. *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991.
6. *Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А.* Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Изд-во ООО «Старая Басманная», 2012.
7. *Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К.* Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий: Науч. тр. МИНХиГП им. Губкина. 1985. Вып. 185. С. 54—64.
8. *Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W.* Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Tecnol. 2009. Vol. 203. P. 3410—3419.
9. *Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A.* Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 200. P. 172—184.
10. *Жуков С.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Желтухин Р.В., Кантаева О.А.* Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане // Вестн. МАТИ. 2007. Т. 85. No. 13. С. 60—66.
11. *Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P.* Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing $\alpha$-$Al_2O_3$ produced by microarc oxidation on Ti—6Al—4V alloy // Thin Solid Films. 2005. Vol. 471. P. 194—199.
12. *Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо, Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В.* Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: Материалы. Защита. 2007. No. 4. С. 23—27.
13. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
14. *Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M.* The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and microdischarge intensity depending on pH of the electrolyte // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 269. P. 138—144.
15. *Hradcovsky R., Kozak O.* Electrolytic production of glassy layers on metals: Pat. 3834999 (USA). 1974.

16. *Roger A. Crawford, Howard H. Hoekje.* Silica gels and their formation by electrolysis of silicate solutions: Pat. 4193851 (USA). 1980.
17. *Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A.* Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 2110—2120.

## References

1. *Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A.* Matallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splavov [Material science and heat treatment of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: MISIS, 2001.
2. *Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S.* Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoistva [Titanium alloys. Composition, structure, properties]. Moscow: VILS—MATI, 2009.
3. *Gordienko P.S., Gnedenkov S.V.* Mikrodugovoe oksidirovanie titana i ego splavov [Microarc oxidation of titanium and its alloys]. Vladivostok: Dal'nauka, 1997.
4. *Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M.* Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tekhnologiya, oborudovanie) [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow: EKOMET, 2005.
5. *Chernenko V.I., Snezhko L.A., Papanova I.I.* Poluchenie pokrytii anodno-iskrovym elektrolizom [Formation of coatings by anodic spark electrolysis]. Leningrad: Khimiya, 1991.
6. *Rakoch A.G., Dub A.V., Gladkova A.A.* Anodirovanie legkikh splavov pri razlichnykh elektricheskikh rezhimakh. Plazmenno-elektroliticheskaya nanotekhnologiya [Anodizing of light alloys under various electrical modes. Plasma electrolytic nanotechnology]. Moscow: Izd-vo OOO «Staraya Basmannaya», 2012.
7. *Markov G.A., Terleeva O.P., Shulepko E.K.* Mikrodugovye i dugovye metody naneseniya zashchitnykh pokrytii [Microarc and arc methods of producing protective coatings]. In: *Povyshenie iznosostoikosti detalei gazoneftyanogo oborudovaniya za schet realizatsii effekta izbiratel'nogo perenosa i sozdaniya iznosostoikikh pokrytii [Increasing wear resistance of elements of gas and oil equipment by implementing the effect of specific transfer and creating wear resistant coatings]*: Nauchnye trudy MINKhiGP im. Gubkina. 1985. Vol. 185. P. 54—64.
8. *Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W.* Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3410—3419.
9. *Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A.* Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 200. P. 172—184.
10. *Zhukov S.V., Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Zheltukhin R.V., Kantaeva O.A.* Fiziko-mekhanicheskie svoistva, struktura i fazovyi sostav MDO-pokrytii na titane [Physical-chemical properties and phase composition of MAO coatings on titanium]. *Vestnik MATI.* 2007. Vol. 85. No. 13. P. 60—66.
11. *Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P.* Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing $\alpha$-$Al_2O_3$ produced by microarc oxidation on Ti—6Al—4V alloy. *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 471. P. 194—199.
12. *Khokhlov V.V., Rakoch A.G., Khla Mo, Zharinov P.M., Bautin V.A., Bardin I.V.* Vliyanie silikata natriya na mekhanizm rosta oksidno-keramicheskikh pokrytii pri mikrodugovom oksidirovanii alyuminievykh splavov [Influence of sodium silicate on growth mechanics of oxide-ceramics coatings during microarc oxidation of aluminium alloys]. *Korroziya: Materialy. Zashchita.* 2007. No. 4. P. 23—27.
13. Khimicheskaya entsiklopediya [Chemical encyclopedia]. Vol. 1. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1988.
14. *Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M.* The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 138—144.
15. *Hradcovsky R., Kozak O.* Electrolytic production of glassy layers on metals: Pat. 3834999 (USA). 1974.
16. *Roger A. Crawford, Howard H. Hoekje.* Silica gels and their formation by electrolysis of silicate solutions: Pat. 4193851 (USA). 1980.
17. *Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A.* Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 2110—2120.

**УДК** 621.791
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-51-59

# Трансформация химического и фазового составов слоистых покрытий систем Al–Ni и Al–Ni–Cr после высокотемпературных нагревов

© 2016 г. **В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.О. Таубе, А.Г. Серов**

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

*Статья поступила в редакцию 18.09.15 г., доработана 12.10.15 г., подписана в печать 14.10.15 г.*

Исследована трансформация структуры, фазового и химического составов покрытий систем Al–Ni и Al–Ni–Cr, полученных путем диффузионного взаимодействия при термообработке сваренных взрывом слоистых композитов 12Х1МФ+НП2+АД1 и 12Х1МФ+Х20Н80+АД1. Установлено, что с увеличением времени выдержки при температуре 1100 °С происходит выравнивание химического состава в поверхностной части покрытия, сопровождающееся ростом содержания никеля и снижением доли алюминия. Показано, что диффузионное перераспределение алюминия по толщине покрытия в процессе температурного воздействия в системе Al–Ni–Cr происходит медленнее, чем в бинарной системе Al–Ni.

**Ключевые слова:** сварка взрывом, слоистый композиционный материал, защитное покрытие, диффузия, алюминиды никеля, фазовый и химический составы.

**Шморгун В.Г.** – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и композиционных материалов ВолгГТУ (400005, г. Волгоград, пр-т Ленина, 28). Тел.: (8442) 24-80-94. E-mail: vgshmorgun@mail.ru.

**Богданов А.И.** – канд. техн. наук, ст. препод. этой кафедры. Тел.: (8442) 24-80-94. E-mail: bogarty@mail.ru.

**Таубе А.О.** – аспирант, мл. науч. сотр. этой кафедры. E-mail: alekstaube@yandex.ru.

**Серов А.Г.** – магистрант этой кафедры. E-mail: serov@ftkm.ru.

**Для цитирования:** *Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О., Серов А.Г.* Трансформация химического и фазового составов слоистых покрытий систем Al–Ni и Al–Ni–Cr после высокотемпературных нагревов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 51–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-51-59.

*Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O., Serov A.G.*

***Transformation of chemical and phase composition of the Al–Ni and Al–Ni–Cr laminated coatings after high-temperature heating***

The study covers transformation of the structure, phase and chemical composition in the Al–Ni and Al–Ni–Cr coatings obtained by the diffusion interaction under the heat treatment of the impact bonded 12Kh1MF+NP2+AD1 and 12Kh1MF+Kh20N80+AD1 laminated composites. It was found that increasing the hold time at 1100 °C leads to the stabilization of chemical composition in the surface coating accompanied by the increase of nickel and decrease of aluminium proportion. It was shown that redistribution of aluminium within the diffusion coating during the temperature impact is slower in the Al–Ni–Cr system than in the binary Al–Ni system.

**Keywords:** impact bonding, laminated composite material, protective coating, diffusion, nickel aluminides, phase and chemical compositions.

**Shmorgun V.G.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials science and composite materials (MS&CM), Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenin avenue, 28). Tel.: (8442) 24-80-94. E-mail: vgshmorgun@mail.ru.

**Bogdanov A.I.** – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of MS&CM, VSTU. Tel.: (8442) 24-80-94. E-mail: bogarty@mail.ru.

**Taube A.O.** – postgraduate student, junior researcher, Department of MS&CM, VSTU. E-mail: alekstaube@yandex.ru.

**Serov A.G.** – undergraduate student, Department of MS&CM, VSTU. E-mail: serov@ftkm.ru.

**Citation:** *Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O., Serov A.G.* Transformatsiya khimicheskogo i fazovogo sostavov sloistykh pokrytii sistem Al–Ni i Al–Ni–Sr posle vysokotemperaturnykh nagrevov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 51–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-51-59.

Одним из эффективных методов повышения жаростойкости стальных деталей газовых и паровых турбин, работающих при температурах 650—700 °С, является создание на их поверхности слоистых покрытий $Ni/Ni_2Al_3$ [1—4]. В таких покрытиях каждый слой несет определенную функциональную нагрузку: никелевый слой играет роль диффузионного барьера, предотвращающего проникновение атомов алюминия в стальную основу, а также обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке, а наружный слой алюминида никеля $Ni_2Al_3$ защищает основу от окисления за счет образования на его поверхности плотной оксидной пленки $Al_2O_3$.

Срок службы слоистого покрытия, ввиду наличия градиента концентраций, будет определяться кинетикой диффузионных процессов между подслоем никеля и интерметаллидом $Ni_2Al_3$, которые неизбежно приведут к уменьшению содержания алюминия у поверхности покрытия ниже критического уровня [5], необходимого для формирования $Al_2O_3$. Известно [6], что использование в качестве подслоя вместо Ni сплава системы Ni—Cr может понизить необходимую для образования $Al_2O_3$ концентрацию алюминия.

В связи с изложенным, в настоящей работе проведен сравнительный анализ последовательности и кинетики фазовых трансформаций в слоистых покрытиях систем Al—Ni и Al—Ni—Cr.

## Материалы и методика эксперимента

Покрытия получали с помощью комплексной технологии [7], включающей следующую последовательность операций:

— нанесение на стальную основу (в качестве модельного материала подложки использовали жаропрочную сталь мартенситно-ферритного класса марки 12Х1МФ толщиной 10 мм) методом сварки взрывом никеля НП2 (или сплава Х20Н80) толщиной 0,5 мм;

— прокатка полученного биметалла для получения толщин подслоя 0,1—0,2 мм;

— нанесение на подслой НП2 (или Х20Н80) методом сварки взрывом алюминия АД1 толщиной 0,7 мм;

— термообработка полученных образцов при $t$ = 600 °С для формирования на подслое НП2 (или Х20Н80) диффузионной зоны [8—10].

Металлографические исследования осуществляли с применением оптической (модульный моторизованный микроскоп «Olympus BX61») и электронной (растровый электронный микроскоп «Versa 3D») микроскопии. Рентгеновскую съемку выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в характеристическом излучении Cu$K_\alpha$. Для идентификации фаз использовали программу «Crystallographica» (Oxford Cryosystems Ltd) с базой данных «Powder Diffraction File-2» (The International Center for Diffraction Data). Микрорентгеноспектральный анализ проводили с помощью энергодисперсионного спектрометра «EDAX Trident XM 4».

Нагревы образцов с покрытиями осуществляли в воздушной атмосфере печи SNOL 8,2/1100 при $t$ = 1100±50 °С для интенсификации фазовых переходов, поскольку, по данным [2], их длительность, приводящая к понижению концентрации алюминия в поверхностном слое ниже критической при температуре, близкой к эксплуатационной (650 °С), составляет сотни тысяч часов. Время выдержки при $t$ = 1100±50 °С составляло 2—300 ч.

## Результаты и их обсуждение

### Покрытия системы Al—Ni

Металлографические исследования и рентгеноспектральный анализ показали, что после самопроизвольного отделения слоя алюминия от диффузионной зоны при охлаждении образцов после нагрева до 600 °С [10] на поверхности никеля формируется сплошной гомогенный слой толщиной 50—70 мкм, представляющий собой интерметаллид $Ni_2Al_3$ (рис. 1, *а, б*) с содержанием алюминия ~39,42 мас.%.

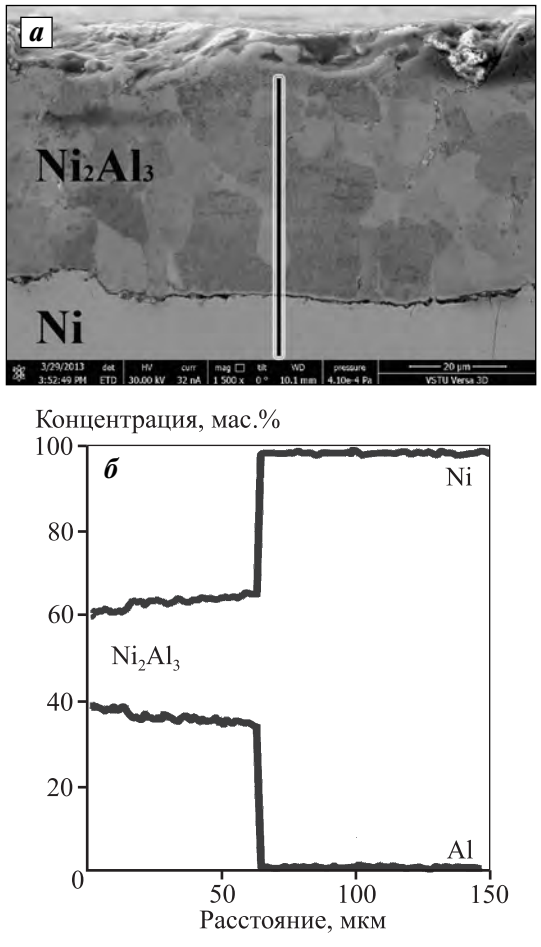



**Рис. 1.** СЭМ-изображение покрытия системы Al—Ni (***а***) и распределение элементов в его поперечном сечении (***б***)

Линией обозначена область сканирования

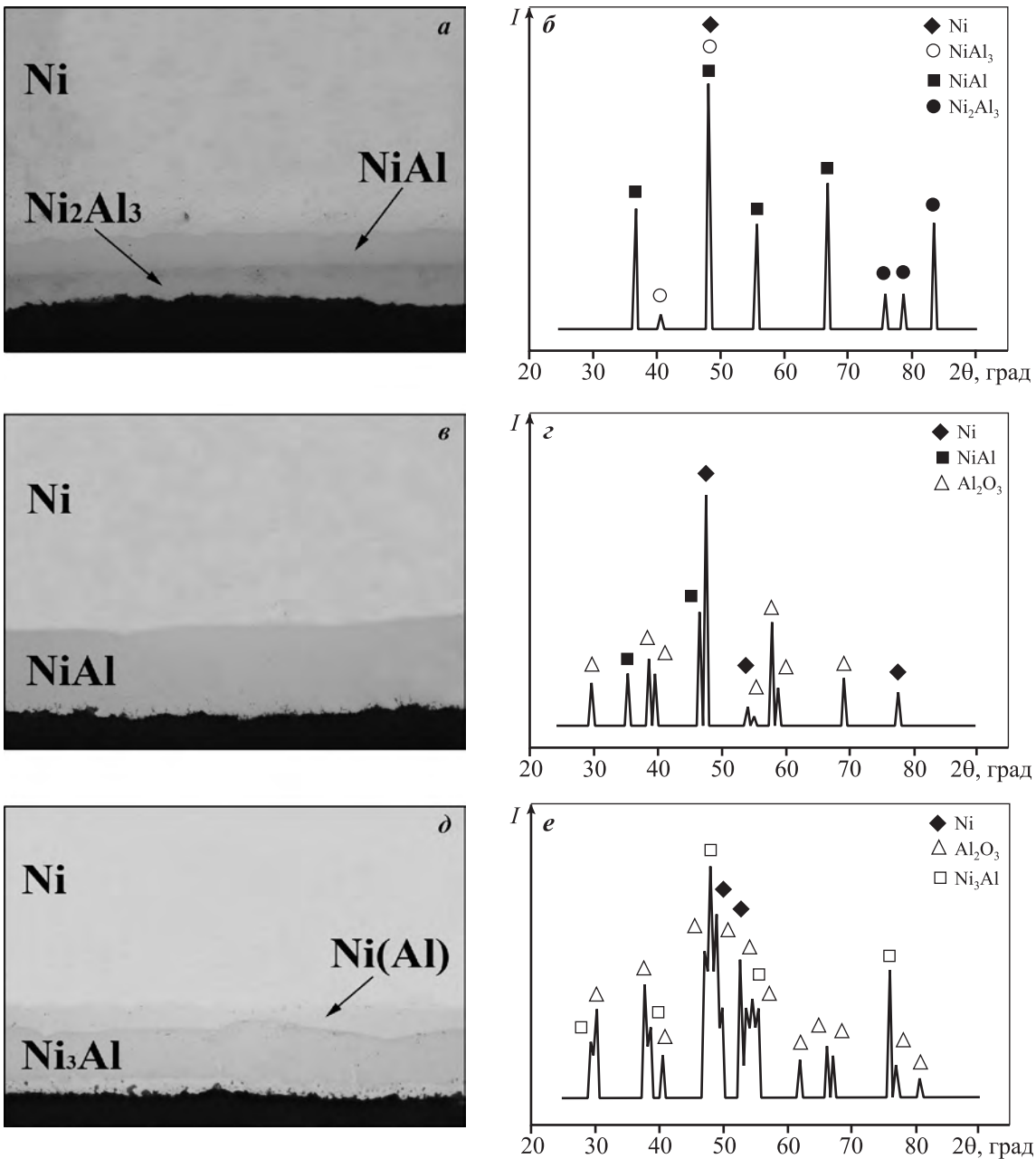



**Рис. 2.** Микроструктуры (× 500) Al–Ni-покрытия после нагрева при $t$ = 1100 °C в течение 2 (***а***), 10 (***в***), 50 (***д***) ч и соответствующие им дифрактограммы (***б, г, е***)

Анализ полученных экспериментальных данных по нагревам образцов с покрытиями при $t$ = = 1100 °C позволил установить следующее. При выдержке образца в течение 2 ч между слоем НП2 и $Ni_2Al_3$ образовалась прослойка NiAl (рис. 2, *а, б*). После 10-часовой выдержки был обнаружен только интерметаллид NiAl (рис. 2, *в, г*), а $Ni_2Al_3$ отсутствовал. На дифрактограмме присутствовали также рефлексы от $Al_2O_3$, что свидетельствовало о формировании на поверхности NiAl оксидной пленки. Выдержка в течение 50 ч привела к трансформации NiAl в $Ni_3Al$, а между слоем НП2 и прослойкой $Ni_3Al$ образовался твердый раствор Ni(Al) — никелевый аустенит переменной концентрации (рис. 2, *д, е*).

Увеличение времени выдержки до 100 ч привело к расширению зоны твердого раствора за счет уменьшения прослойки $Ni_3Al$ и слоя НП2 (рис. 3).

Таким образом, фазовые переходы в Al—Ni-покрытии при $t$ = 1100 °C идут в следующей последовательности: $Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl \rightarrow Ni_3Al \rightarrow Ni(Al)$. Выдержка при 1100 °C в течение 100 ч приводит к

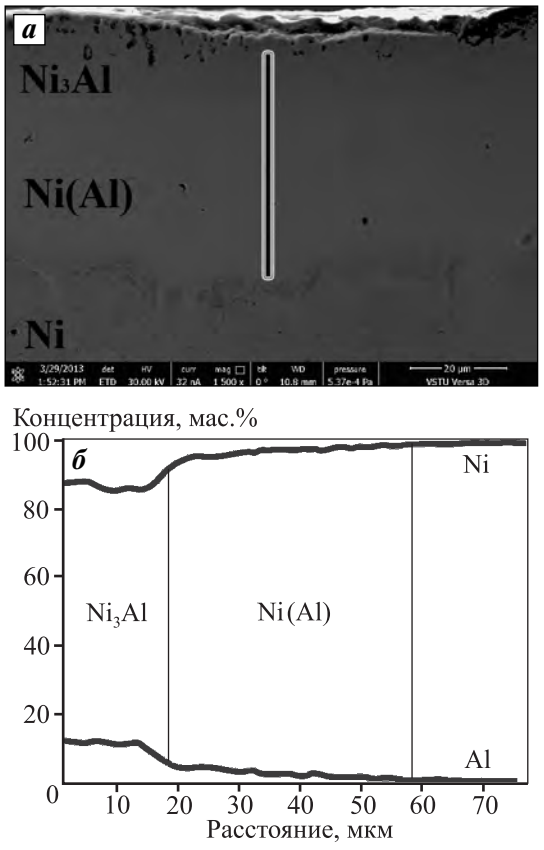



**Рис. 3.** СЭМ-изображение реакционной зоны (***а***) и распределение Ni и Al в ее поперечном сечении (***б***) после нагрева при $t$ = 1100 °С в течение 100 ч
Линией обозначена область сканирования

снижению содержания алюминия в поверхностном слое покрытия с 39,42 до 13,5 мас.%

## Покрытия системы Al—Ni—Cr

Анализ данных металлографических исследований показал, что после самопроизвольного отделения слоя алюминия от диффузионной зоны при охлаждении образцов после нагрева до 600 °С [10] на подложке из сплава Х20Н80 формируется сплошная диффузионная зона гетерогенного строения толщиной ~150 мкм, которую, по мере удаления от поверхности, можно визуально разделить на три прослойки (рис. 4, *а*).

Первая прослойка, находящаяся на поверхности, состоит преимущественно из $CrAl_7$ (рис. 4, *б*, табл. 1, точка *1*). Вторая — представляет собой механическую смесь двух интерметаллидов — $NiAl_3$ и $CrAl_7$ (рис. 4, *в*, табл. 1, точки *2* и *3* соответственно), причем дисперсность включений $CrAl_7$ по мере удаления от первой прослойки к границе с Х20Н80 уменьшается. Третья прослойка имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно границе раздела «покрытие—Х20Н80» (рис. 4, *г*). Согласно данным рентгеноспектрального анализа, третья прослойка состоит из $Ni_2Al_3$ (рис. 4, *д*, табл. 1, точки *4, 5*) и мелкодисперсных включений $CrAl_7$ (рис. 4, *д*, табл. 1, точка *6*). Полученные данные по химическому составу $Ni_2Al_3$ несколько отличаются от стехиометрических, что не противоречит диаграмме состояния Al—Ni [11], так как указанное соединение является бертоллидом и имеет область гомогенности 55,3—60,0 мас.% Ni.

Результаты исследования фазового состава покрытия с помощью рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 5. Достоверно идентифицированы следующие фазы: $CrAl_7$, $NiAl_3$ и $Ni_2Al_3$. Следует отметить, что большинство фаз, образование которых возможно в системе Al—Ni—Cr, имеют близкие углы отражения 2θ, что обусловливает наложение соответствующих рефлексов на дифрактограммах.

Таблица 1. **Результаты точечного рентгеноспектрального микроанализа**

| Зона анализа (см. рис. 4, *б, д*) | Элемент | Содержание элемента | | Возможная ошибка, % | Фаза |
|---|---|---|---|---|---|
| | | мас.% | ат.% | | |
| *1* | Ni | – | – | – | $CrAl_7$ |
| | Cr | 23,1 | 12,8 | 2,16 | |
| | Al | 76,9 | 87,2 | 1,72 | |
| *2* | Ni | 42,15 | 25,5 | 2,25 | $NiAl_3$ |
| | Cr | – | – | – | |
| | Al | 57,85 | 74,5 | 3,17 | |
| *3* | Ni | – | – | – | $CrAl_7$ |
| | Cr | 25,8 | 13,9 | 2,71 | |
| | Al | 74,2 | 86,1 | 3,31 | |
| *4* | Ni | 56,3 | 35,3 | 2,27 | $Ni_2Al_3$ |
| | Cr | – | – | – | |
| | Al | 43,7 | 64,7 | 3,54 | |
| *5* | Ni | 57,1 | 36,4 | 1,98 | $Ni_2Al_3$ |
| | Cr | – | – | – | |
| | Al | 42,9 | 63,6 | 2,34 | |
| *6* | Ni | – | – | – | $CrAl_7$ |
| | Cr | 24,4 | 13,6 | 2,64 | |
| | Al | 75,6 | 86,4 | 3,48 | |

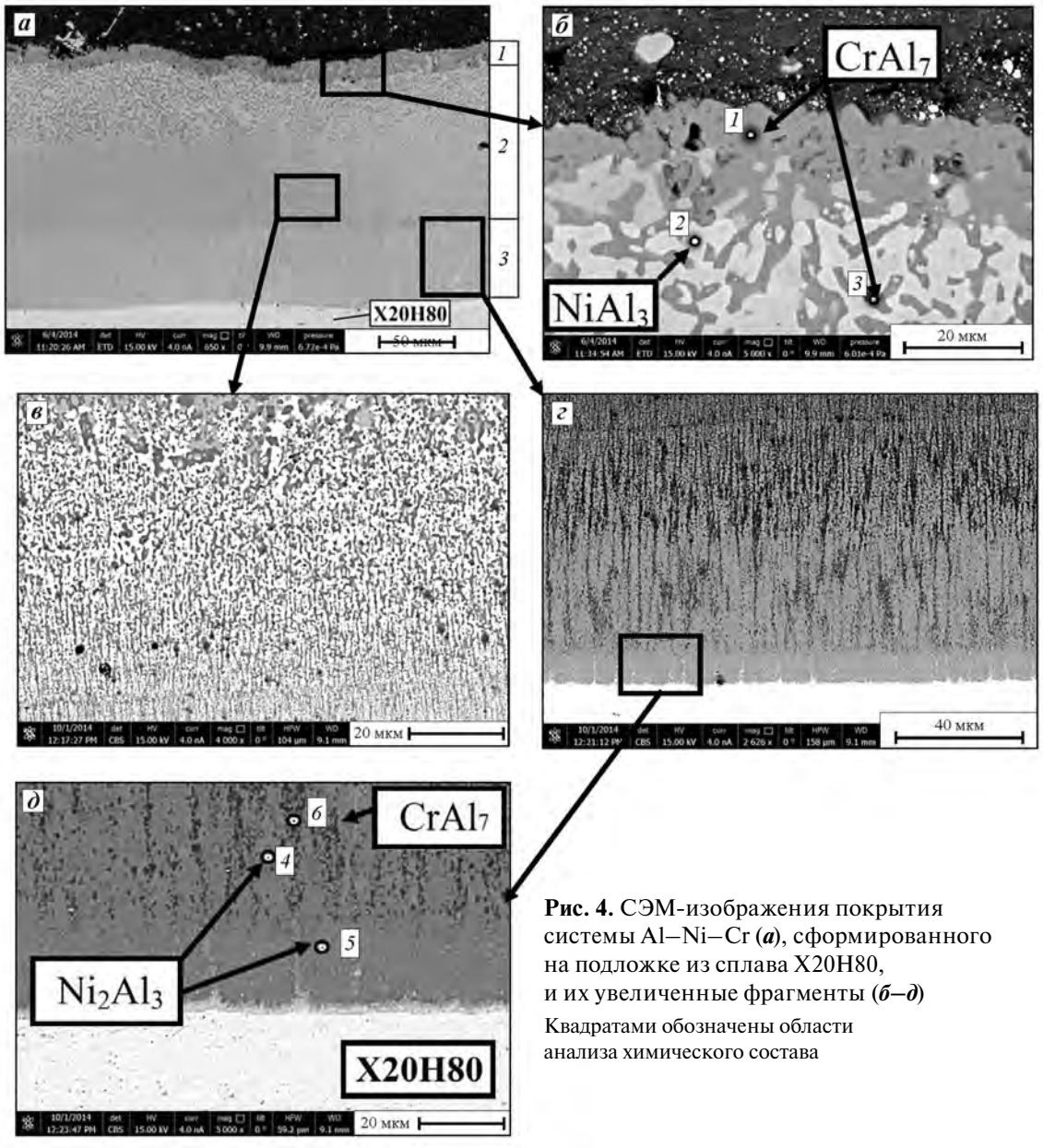



**Рис. 4.** СЭМ-изображения покрытия системы Al–Ni–Cr (***а***), сформированного на подложке из сплава Х20Н80, и их увеличенные фрагменты (***б–д***)

Квадратами обозначены области анализа химического состава

Двухчасовая выдержка при $t = 1100$ °С приводит к диффузионному перераспределению компонентов и формированию более однородной структуры покрытия (рис. 6, *а*). Со стороны Х20Н80 образуется гомогенный слой $NiAl_3$ (рис. 6, *а*, табл. 2), а ближе к поверхности — структура эвтектического типа ($NiAl_3 + Ni_2Al_3$), кристаллизующаяся (температура плавления алюминида $NiAl_3$ — 854 °С) по «границам» глобул $NiAl_3$ (рис. 6, *а, б*).

Между покрытием и слоем нихрома образуется неоднородная зона толщиной ~30 мкм, представляющая собой сегрегации включений с высоким содержанием хрома (~92 мас.% Cr) в матрице состава (мас.%) 15,5Al—14,3Cr—70,2Ni

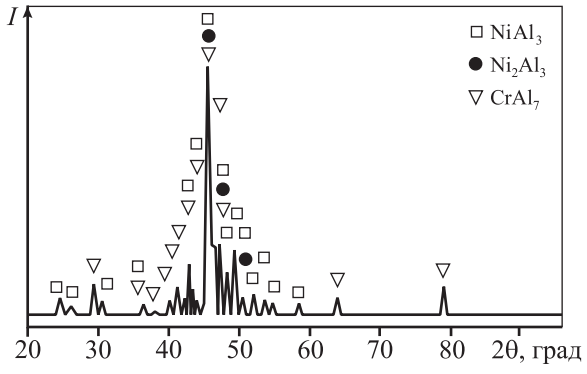



**Рис. 5.** Дифрактограмма, снятая с поверхности Al–Ni–Cr-покрытия, сформированного на подложке из сплава Х20Н80

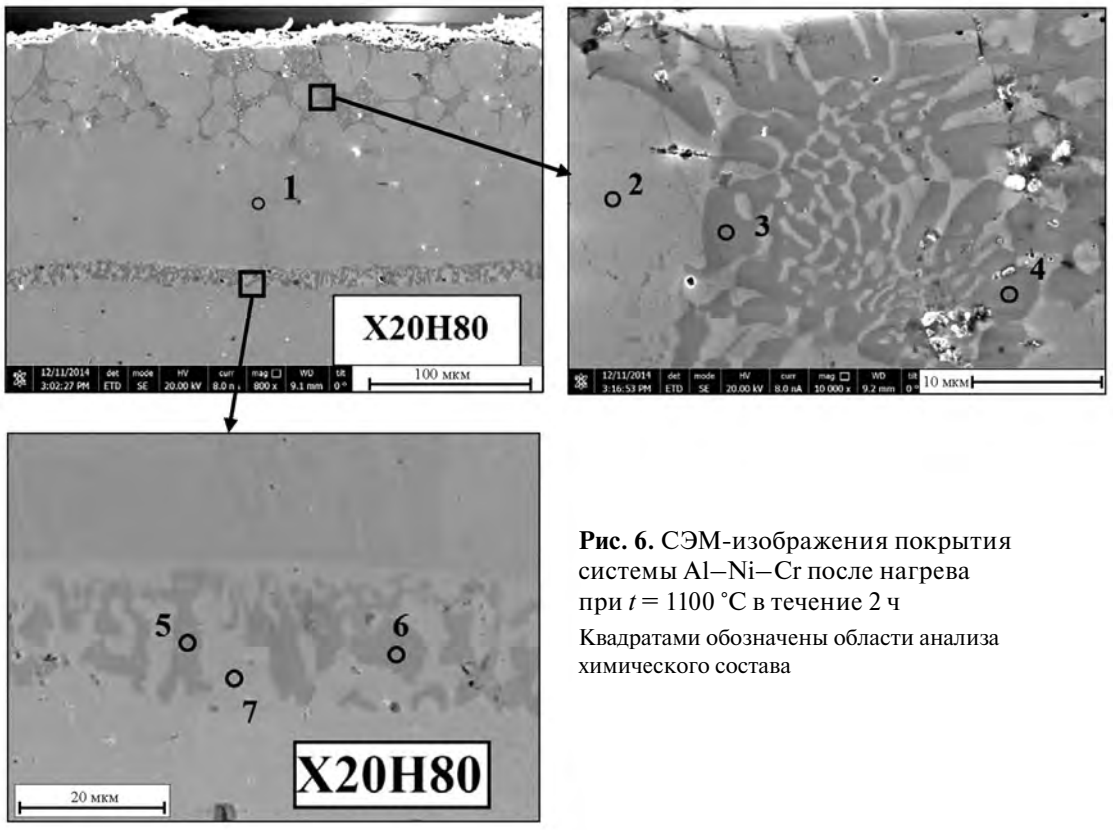



**Рис. 6.** СЭМ-изображения покрытия системы Al–Ni–Cr после нагрева при $t = 1100$ °C в течение 2 ч

Квадратами обозначены области анализа химического состава

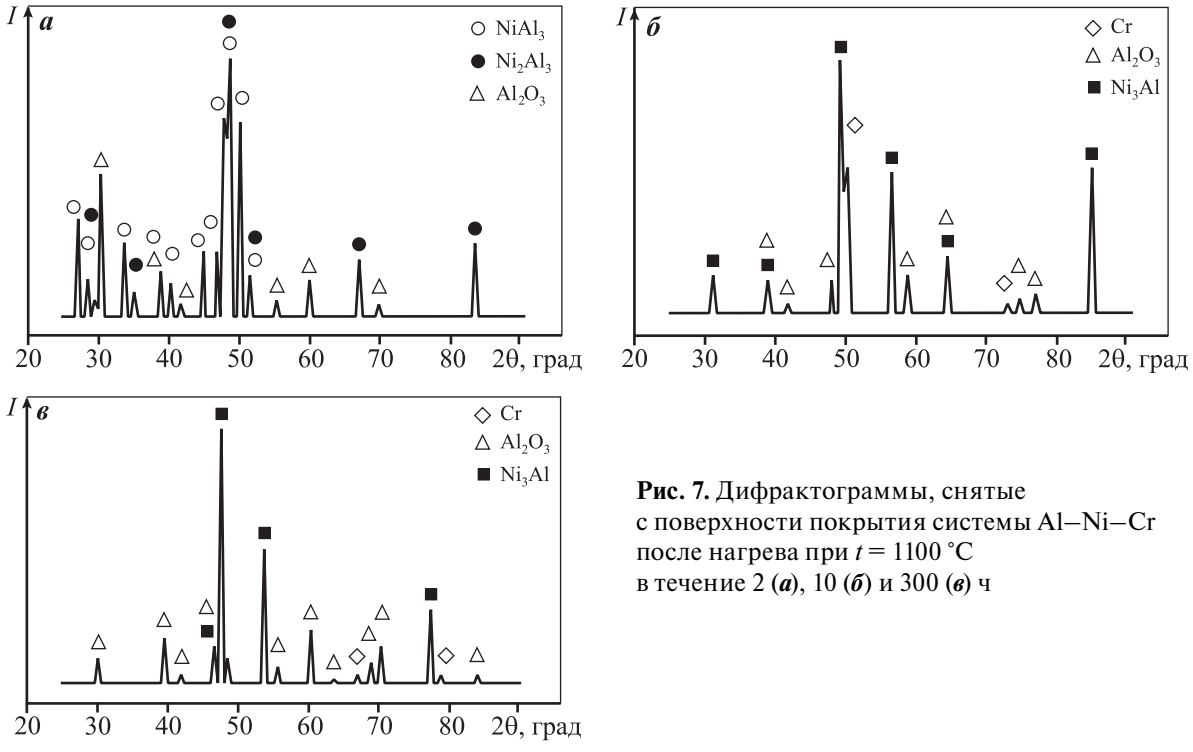



**Рис. 7.** Дифрактограммы, снятые с поверхности покрытия системы Al–Ni–Cr после нагрева при $t = 1100$ °C в течение 2 (***а***), 10 (***б***) и 300 (***в***) ч

(рис. 6, *в*, табл. 2). В работах [12—14] при исследовании границы раздела «защитное покрытие — лопатка ГТД» после длительных нагревов обнаружена похожая по структуре зона с выделениями топологически плотноупакованных фаз пластинчатой формы, названная вторичной реакционной зоной (ВРЗ).

Анализ полученных дифрактограмм (рис. 7)

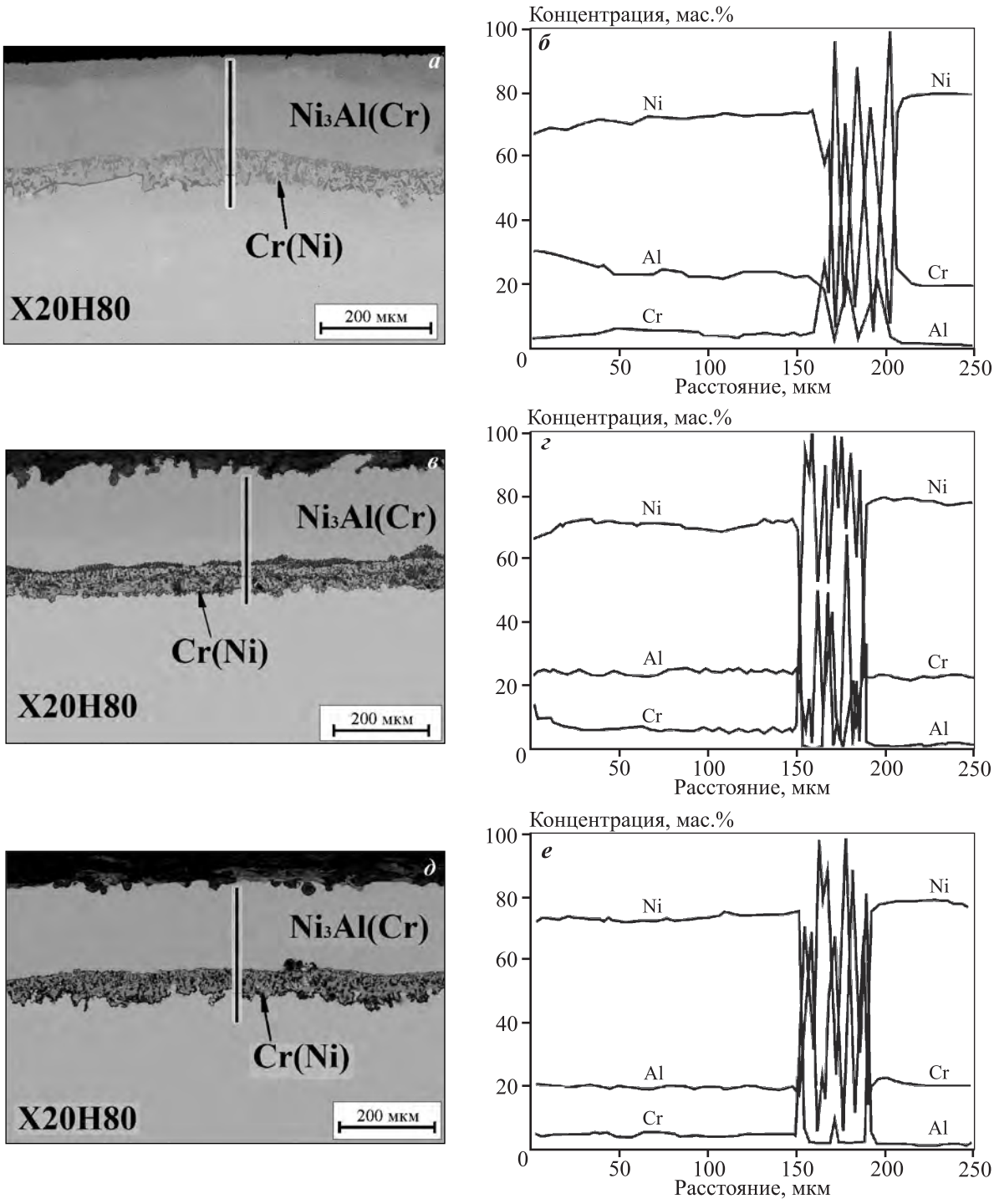



**Рис. 8.** СЭМ-изображения покрытия системы Al–Ni–Cr после нагрева при $t$ = 1100 °C в течение 10 (***а***), 100 (***в***), 300 (***д***) ч и соответствующие им кривые распределения элементов (***б, г, е***)
Линиями обозначены области сканирования

свидетельствует о том, что рефлексы, соответствующие интерметаллидам $NiAl_3$, $Ni_2Al_3$ и $Ni_3Al$, несколько смещены от табличных положений в результате частичного растворения атомов хрома в никелевой подрешетке [15]. Зафиксированы рефлексы твердого раствора никеля в хроме Cr(Ni), находящегося в ВРЗ, и $Al_2O_3$, присутствующего на поверхности покрытия.

Увеличение времени выдержки до 10 ч приводит к выравниванию градиента концентраций (мас.%) по толщине покрытия до ~20,3÷23,1 Al, ~7,4÷8,7 Cr и ~68,2÷72,3 Ni за исключением приповерхностной

Таблица 2. **Результаты точечного рентгеноспектрального микроанализа**

| Зона анализа (см. рис. 6) | Содержание элементов, мас.% | | |
|---|---|---|---|
| | Al | Cr | Ni |
| *1, 2* | 54,3 | 8,6 | 37,1 |
| *3, 4* | 40,9 | 12,5 | 46,6 |
| *5, 6* | – | 92,04 | 7,96 |
| *7* | 15,5 | 14,3 | 70,2 |

зоны толщиной около 20 мкм, где наблюдается повышенное содержание алюминия (~31,2 мас.%) (рис. 8, *а, б*). Фазовый состав покрытия — твердый раствор хрома в $Ni_3Al$ (рис. 8, *б*).

Дальнейший рост времени выдержки (до 300 ч) не оказал заметного влияния на структуру (рис. 8, *в, д*), фазовый (рис. 8, *в, д*) и химический (рис. 8, *г, е*) составы покрытия. Содержание алюминия выравнялось по всей его толщине и составило ~20 мас.%. Толщина и химический состав ВРЗ на границе «покрытие—нихром» также остались неизменными, произошел лишь рост размера и количества богатых хромом включений.

Таким образом, фазовые переходы в покрытии при $t$ = 1100 °С идут в следующей последовательности: $NiAl_3 + CrAl_7 + Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl_3(Cr) + Ni_2Al_3(Cr) + Cr\ (Ni) \rightarrow Ni_3Al(Cr) + Cr\ (Ni)$. По мере увеличения времени выдержки за счет диффузионного перераспределения происходит выравнивание содержания Al, Ni и Cr по толщине покрытия. При этом слой с высоким содержанием хрома (ВРЗ) играет роль диффузионного барьера, предотвращая проникновение атомов алюминия в подложку Х20Н80.

## Выводы

**1.** Формирующаяся при температуре 1100 °С на границе «сплав Х20Н80—покрытие» вторичная реакционная зона является диффузионным барьером, предотвращающим проникновение атомов алюминия в подслой Х20Н80 и обеспечивающим в исследованном временном диапазоне его содержание в покрытии ~20 мас.%.

**2.** Замена никеля на сплав Х20Н80 в составе слоистого покрытия приводит к торможению скорости диффузионного перераспределения Al по толщине покрытия и, как следствие, к увеличению срока его службы.

**3.** Фазовые переходы в слоистом покрытии системы Al—Ni при $t$ = 1100 °С идут в следующей последовательности: $Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl \rightarrow Ni_3Al \rightarrow \rightarrow Ni(Al)$, а в покрытии системы Al—Ni—Cr так: $NiAl_3 + CrAl_7 + Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl_3(Cr) + Ni_2Al_3(Cr) + Cr\ (Ni) \rightarrow Ni_3Al(Cr) + Cr(Ni)$.

*Исследования, касающиеся покрытий системы Al—Ni, выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-00418), а относящиеся к покрытиям системы Al—Ni—Cr, — при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 11.1865.2014/К).*

## Литература

1. *Xiang Z.D., Zeng D., Zhu C.Y., Wu D.J., Datta P.K.* A phenomenological model for lifetime design of $Ni_2Al_3$/Ni hybrid coating formed on creep resistant ferritic steels // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 47. Iss. 1. P. 257—266.
2. *Xiang Z.D., Zeng D., Zhu C.Y., Datta P.K.* Degradation kinetics at 650 °C and lifetime prediction of $Ni_2Al_3$/Ni hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels // Corros. Sci. 2011. Vol. 53. P. 3426—3434.
3. *Xiang Z.D., Zeng D., Zhu C.Y., Rose S.R., Datta P.K.* Steam oxidation resistance of Ni-aluminide/Fe-aluminide duplex coatings formed on creep resistant ferritic steels by low temperature pack cementation process // Corros. Sci. 2011. Vol. 53. P. 496—502.
4. *Wang J., Wu D.J., Zhu C.Y.* Thermal stability enhancement of hybrid $Ni_2Al_3$/Ni coatings on creep resistant ferritic steels by a mechanism of thermodynamically constrained interdiffusion // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 232. P. 489—496.
5. *Susan D.F., Marder A.R.* Ni—Al composite coatings: diffusion analysis and coating lifetime estimation // Acta Mater. 2001. Vol. 49. P. 1153—1163.
6. *Коломыцев П.Т.* Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов: Науч. изд. М.: Металлургия, 1991.
7. *Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О.* Комплексная технология получения покрытий из алюминидов никеля на поверхности стальных изделий // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2014. No. 5. С. 64—65.
8. *Shmorgun V.G., Trykov Yu.P., Slautin O.V., Metelkin V.V., Bogdanov A.I.* The kinetics of diffusion processes in the nickel-aluminum composition// Russ. J. Non-Ferr. Met. 2009. Vol. 50. No. 3. P. 286—289.
9. *Shmorgun V.G., Taube A.O., Krohalev A.V.* Investigation of the phase composition of the diffusion zone in the Al—Ni—Cr composite material // Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 698. P. 430—433.

10. *Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Trunov M.D., Taube A.O.* Investigation on thermal stress-strain state in multilayered composites during nickel aluminide coatings formation // WSEAS Trans. Appl. Theoret. Mech. 2015. Vol. 10. P. 180—186.
11. *Okamoto H.* Al—Ni (aluminum-nickel) // J. Phase Equilib. Diffus. 2004. Vol. 25. No. 4. P. 394—396.
12. *Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A.* Heat resistant coatings for the high pressure turbine blades of promising GTEs // Russ. Metall. (Metally). 2012. Vol. 2012. No. 1. P. 1—7.
13. *Kuznetsov V.P., Lesnikov V.P., Moroz E.V., Konakova I.P., Khadyev M.S.* Structure and phase composition of complex refractory coating and of the reaction zone of interaction with single-crystal alloy ZHS36-VI after high-temperature holds // Met. Sci. Heat Treat. 2013. Vol. 55. No. 3-4. P. 203—208.
14. *Muboyadzhyan S.A., Galoyan A.G.* Diffusion aluminide coatings for protecting the surface of the internal space of single-crystal turbine blades made of rhenium- and rhenium-ruthenium-containing high-temperature alloys: Pt. II // Russ. Metall. (Metally). Vol. 2013. No. 3. P. 198—205.
15. *Desai V.* Materials for high-temperature protection // J. Mater. Eng. Perform. 2006. Vol. 58. No. 1. P. 15—16.

## References

1. *Xiang Z.D., Zeng D., Zhu C.Y., Wu D.J., Datta P.K.* A phenomenological model for lifetime design of $Ni_2Al_3$/Ni hybrid coating formed on creep resistant ferritic steels. *J. Mater. Sci*. 2011. Vol. 47. Iss. 1. P. 257—266.
2. *Xiang Z.D., Zeng D., Zhu C.Y., Datta P.K.* Degradation kinetics at 650 °C and lifetime prediction of $Ni_2Al_3$/Ni hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels. *Corros. Sci*. 2011. Vol. 53. P. 3426—3434.
3. *Xiang Z.D., Zeng D., Zhu C.Y., Rose S.R., Datta P.K.* Steam oxidation resistance of Ni-aluminide/Fe-aluminide duplex coatings formed on creep resistant ferritic steels by low temperature pack cementation process. *Corros. Sci*. 2011. Vol. 53. P. 496—502.
4. *Wang J., Wu D.J., Zhu C.Y.* Thermal stability enhancement of hybrid $Ni_2Al_3$/Ni coatings on creep resistant ferritic steels by a mechanism of thermodynamically constrained interdiffusion. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 232. P. 489—496.
5. *Susan D.F., Marder A.R.* Ni—Al composite coatings: diffusion analysis and coating lifetime estimation. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 1153—1163.
6. *Kolomytsev P.T.* Vysokotemperaturnye zashchitnye pokrytiya dlya nikelevykh splavov [High-temperature protective coatings for nickel alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1991.
7. *Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O.* Kompleksnaya tekhnologiya polucheniya pokrytii iz alyuminidov nikelya na poverkhnosti stal'nykh izdelii [Complex technology for producing nickel aluminide coating on the surface of steel parts]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 2014. No. 5. P. 64—65.
8. *Shmorgun V.G., Trykov Yu.P., Slautin O.V., Metelkin V.V., Bogdanov A.I.* The kinetics of diffusion processes in the nickel-aluminum composition. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 3. P. 286—289.
9. *Shmorgun V.G., Taube A.O., Krohalev A.V.* Investigation of the phase composition of the diffusion zone in the Al—Ni—Cr composite material. *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 698. P. 430—433.
10. *Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Trunov M.D., Taube A.O.* Investigation on thermal stress-strain state in multilayered composites during nickel aluminide coatings formation. *WSEAS Trans. Appl. Theoret. Mech*. 2015. Vol. 10. P. 180—186.
11. *Okamoto H.* Al—Ni (aluminum-nickel). *J. Phase Equilib. Diffus*. 2004. Vol. 25. No. 4. P. 394—396.
12. *Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A.* Heat resistant coatings for the high pressure turbine blades of promising GTEs. *Russ. Metall. (Metally).* 2012. Vol. 2012. No. 1. P. 1—7.
13. *Kuznetsov V.P., Lesnikov V.P., Moroz E.V., Konakova I.P., Khadyev M.S.* Structure and phase composition of complex refractory coating and of the reaction zone of interaction with single-crystal alloy ZHS36-VI after high-temperature holds. *Met. Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. No. 3-4. P. 203—208.
14. *Muboyadzhyan S.A., Galoyan A.G.* Diffusion aluminide coatings for protecting the surface of the internal space of single—crystal turbine blades made of rhenium- and rhenium- ruthenium-containing high-temperature alloys: Pt. II. *Russ. Metall. (Metally).* Vol. 2013. No. 3. P. 198—205.
15. *Desai V.* Materials for high-temperature protection. *J. Mater. Eng. Perform*. 2006. Vol. 58. No. 1. P. 15—16.

**УДК** 622.24.051
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-60-66

# Влияние состава, структуры и свойств матриц на стойкость алмазного бурового инструмента

© 2016 г. **Н.И. Полушин, А.В. Богатырев, А.И. Лаптев, М.Н. Сорокин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 03.11.15 г., доработана 08.12.15 г., подписана в печать 10.12.15 г.*

Изучены микроструктура и механические свойства 4 матриц сложного химического состава: ВК15–Cu, ВК15–Cu–Sn, ВК20–Cu, ВК20–Cu–Sn, применяемых при изготовлении алмазного бурового инструмента. Процесс получения образцов матриц проводили методом инфильтрации формовок твердосплавной шихты при $t$ = 1100 °С медью и при $t$ = 1000 °С бронзой. Были изготовлены шлифы безалмазных матриц, проведены их металлографический и микрорентгеноспектральный анализы, определены их твердость, микротвердость, плотность и пористость. Твердость матриц устанавливали по шкале HRC, микротвердость – на приборе ПМТ-3 при использовании нагрузки 2 Н. В результате выявлено, что 1) методом инфильтрации формовок твердосплавной шихты марок ВК15 и ВК20 расплавами на основе меди и бронзы получаются твердые и прочные матрицы алмазного инструмента с открытой пористостью не более 3 %, при этом процесс инфильтрации более полно протекает при использовании бронзы; 2) наиболее твердыми являются матрицы, созданные инфильтрацией бронзой формовок твердосплавной шихты марки ВК15. Применение матриц на основе твердосплавной шихты марки ВК20 при изготовлении бурового алмазного инструмента нецелесообразно из-за резкого снижения его абразивной способности при бурении твердых материалов.

**Ключевые слова:** матрица алмазного инструмента, буровая коронка, микроструктура, плотность, твердость, пористость, пропитка.

**Полушин Н.И.** – канд. техн. наук, зав. науч.-исслед. лабораторией сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ) МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: polushin@misis.ru.

**Богатырев А.В.** – аспирант кафедры энергоэффективных энергосберегающих ресурсов промышленных технологий МИСиС. E-mail: azik16@mail.ru.

**Лаптев А.И.** – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. НИЛ СТМ МИСиС. E-mail: laptev@misis.ru.

**Сорокин М.Н.** – ст. науч. сотр. НИЛ СТМ МИСиС. E-mail: sorokin@misis.ru.

**Для цитирования:** *Полушин Н.И., Богатырев А.В., Лаптев А.И., Сорокин М.Н.* Влияние состава, структуры и свойств матриц на стойкость алмазного бурового инструмента // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 60–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-60-66.

*Polushin N.I., Bogatyrev A.V., Laptev A.I., Sorokin M.N.*

***Influence of the matrix composition, structure and properties on the service life of diamond drills***

The study covers microstructure and mechanical properties of 4 matrices with complex chemical composition: VK15–Cu, VK15–Cu–Sn, VK20–Cu, and VK20–Cu–Sn used in the production of diamond drilling tools. The sample matrices was produced by infiltration of hard-metal mouldings with copper at $t$ = 1100 °C and with bronze at $t$ = 1000 °C. Thin sections of diamond-free matrices were prepared, their metallographic and microprobe analyzes were made, their hardness, micro-hardness, density and porosity were found. The hardness of matrices was measured according to the HRC scale, their microhardness was measured using the PMT-3 device under the 2N load. As a result it was revealed that 1) infiltration of the VK15 and VK20 hard-metal mouldings with copper and brass based melts produces hard and strong matrices for diamond tools with maximum 3 % apparent porosity, and the infiltration process is more complete when using bronze; 2) the most hard are the matrices obtained by infiltration of the VK15 hard-metal mouldings with bronze. The use of the VK20 hard-metal based mouldings matrices when manufacturing diamond drilling tools is inadvisable because of the sharp decrease in its abrasive capacity when drilling hard materials.

**Keywords:** diamond tool matrix, drilling bit, microstructure, density, hardness, porosity, infiltration.

**Polushin N.I.** – Cand. Sci. (Eng.), head of Scientific-research laboratory of superhard materials (SRL SHM) MISIS (119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: polushin@misis.ru.

**Bogatyrev A.V.** – postgraduate student, Department of power effective energy saving resources of industrial technologies, MISIS. E-mail: azik16@mail.ru.

**Laptev A.I.** – Dr. Sci. (Eng.), leading researcher of SRL SHM MISIS. E-mail: laptev@misis.ru.

**Sorokin M.N.** – senior researcher of SRL SHM MISIS. E-mail: sorokin@misis.ru.

**Citation:** *Polushin N.I., Bogatyrev A.V., Laptev A.I., Sorokin M.N.* Vliyanie sostava, struktury i svoistv matrits na stoikost' almaznogo burovogo instrumenta. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 60–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-60-66.

## Введение

В настоящее время применение синтетических алмазов при изготовлении бурового инструмента позволяет значительно увеличить производительность труда, достичь принципиально новых результатов в объемах бурения. Алмазный буровой инструмент и технология его изготовления прошли несколько стадий развития, каждая из которых характеризуется размером и качеством используемых алмазов, свойствами матриц и общим уровнем развития промышленности. Появление новых синтетических алмазных материалов требует совершенствования конфигурации буровых коронок, подбора матриц и разработки технологических мероприятий при их изготовлении. Особенностью синтетических алмазов является их пониженная термостойкость в сочетании с повышенной прочностью. При изготовлении бурового инструмента нужно учитывать это и при снижении температур спекания добиваться увеличения прочности и твердости матрицы. Вопросам совершенствования буровых коронок посвящены работы [1—8], конструкций и режимов бурения — работы [9—13]. Перед изготовлением реального бурового инструмента необходимо проведение испытаний на модельных образцах.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей применения в буровом инструменте новых типов синтетических алмазных порошков при использовании традиционной технологии его изготовления.

## Методика и образцы

Для проведения модельных экспериментов по стандартной технологии методом инфильтрации [14] были изготовлены алмазные коронки ПИА (∅ 20 мм) и модельные безалмазные сегменты (размером 24×8×7 мм) на основе твердых сплавов ВК15, ВК20. В качестве пропиточного материала применяли медь и бронзу состава Cu + 10 % Sn. Характеристики алмазных буровых коронок представлены в табл. 1.

При использовании матричной шихты марок ВК6 и ВК10 для изготовления сегментов результаты при инфильтрации были нестабильны, поэтому при получении коронок были выбраны матричные шихты марок ВК15 и ВК20. Для инфильтрации применяли чистую медь и бронзу с 10 %-ным содержанием олова. Олово добавляли по двум причинам — с целью снижения температуры инфильтрации и для повышения твердости матрицы. Инфильтрацию проводили при температурах 1100± ±10 °С или 1000±10 °С при использовании соответственно меди (Cu) или бронзы (Cu + 10 % Sn).

Диаграмма состояния и концентрационная зависимость механических свойств сплавов Cu—Sn приведены на рис. 1 [15]. После изготовления сегментов их шлифовали и определяли твердость методом Роквелла по шкале HRC, микротвердость на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н, плотность, прочность на изгиб, абразивную стойкость. Испытания на прочность осуществляли на разрывной машине «Instron 150LX», абразивную стойкость изучали по методике [4]. Металлографические

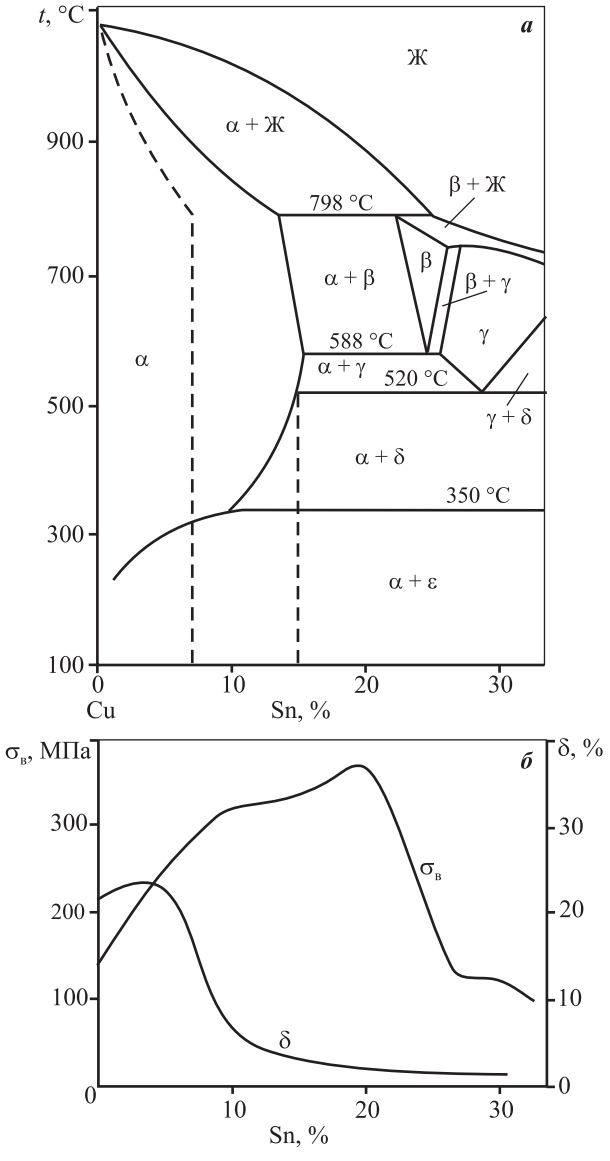



**Рис. 1.** Диаграмма состояния (***а***) и концентрационная зависимость прочности (***б***) сплавов системы Cu–Sn [10]

Таблица 1. **Характеристики алмазных буровых коронок ПИА**

| Тип | Алмазы при 50 %-ной концентрации | | Масса шихты, г | | Марка шихты | Пропиточный материал |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Марка (зернистость) | Количество, карат | Объемный слой | Приварочный слой | | |
| ПИА-1 | SDB 1125 (30/40) | 1,23 | 3,8 | 2,2 | ВК15 | Cu |
| ПИА-2 | SDB 1125 (30/40) | 1,23 | 3,7 | 2,1 | ВК15 | Cu–10%Sn |
| ПИА-3 | SDB 1125 (30/40) | 1,23 | 3,7 | 3,1 | ВК20 | Cu |
| ПИА-4 | SDB 1125 (30/40) | 1,23 | 3,8 | 3,1 | ВК20 | Cu–10%Sn |

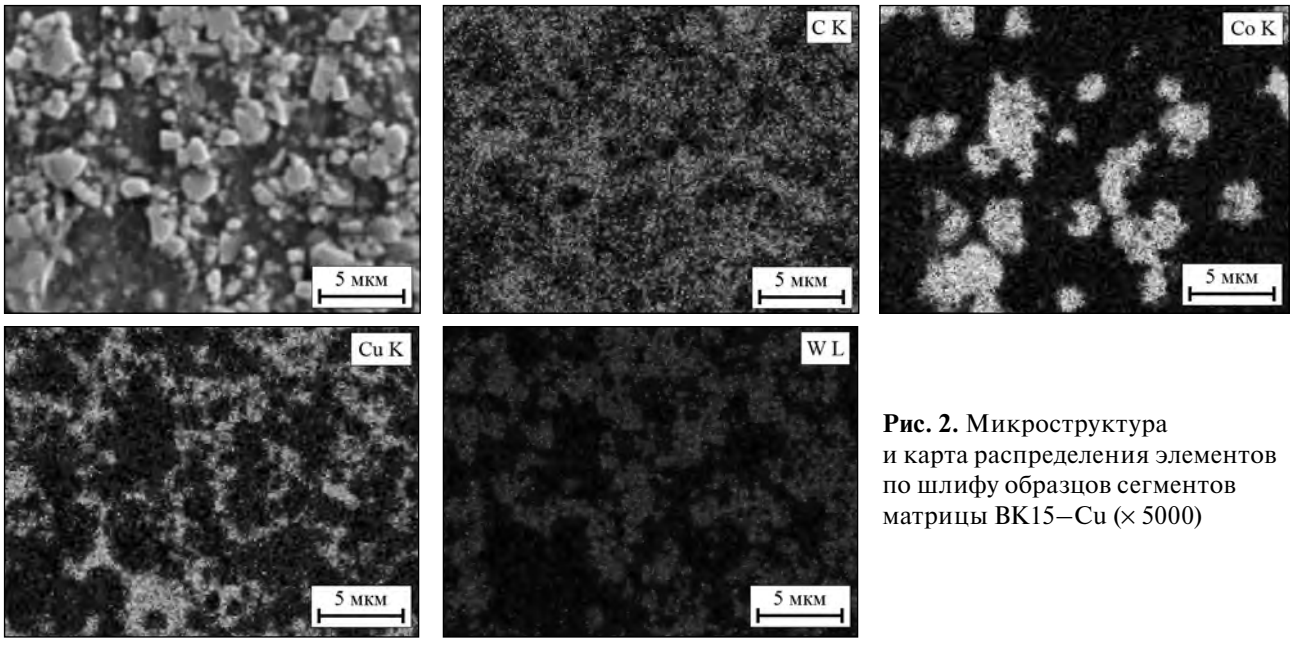



**Рис. 2.** Микроструктура и карта распределения элементов по шлифу образцов сегментов матрицы ВК15–Cu (× 5000)

исследования и оценку химического состава проводили с помощью микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе «Hitachi S-3400N».

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2—5 приведены микроструктуры шлифов безалмазных матриц ВК15 (см. рис. 2, 3) и ВК20 (см. рис. 4, 5) с пропиткой соответственно медью и бронзой.

При сравнении рис. 2, 3 и 4, 5 отчетливо видно, что увеличение содержания кобальта с 15 до 20 % приводит к принципиальному изменению распределения элементов по шлифу. В первом случае (см. рис. 2, 3) медь представлена мелкими включениями, во втором (см. рис. 4, 5) — включения меди агрегированы до появления сплошных цепочек по поверхности шлифов.

В табл. 2 представлены результаты измерения твердости и микротвердости матриц безалмазных сегментов, а также данные по испытанию их прочности при изгибе и абразивной стойкости.

Из табл. 2 следует, что твердость и микротвердость образцов сегментов матриц ВК15 и ВК20 увеличиваются при введении олова в медь, прочность и прогиб при этом уменьшаются. Следовательно, с добавкой Sn матрица становится более твердой и менее прочной. При этом твердость, а следовательно, и абразивная стойкость образцов матриц ВК15 выше, чем ВК20, а прочность, наоборот, больше у образцов матриц ВК20, что объясняется повышенным содержанием кобальта.

Определение плотности образцов сегментов проводили методом геометрического измерения и расчета, а также с помощью гелиевого пикнометра «AccuPyc 1340» (табл. 3). По результатам измерения плотности была рассчитана открытая пористость

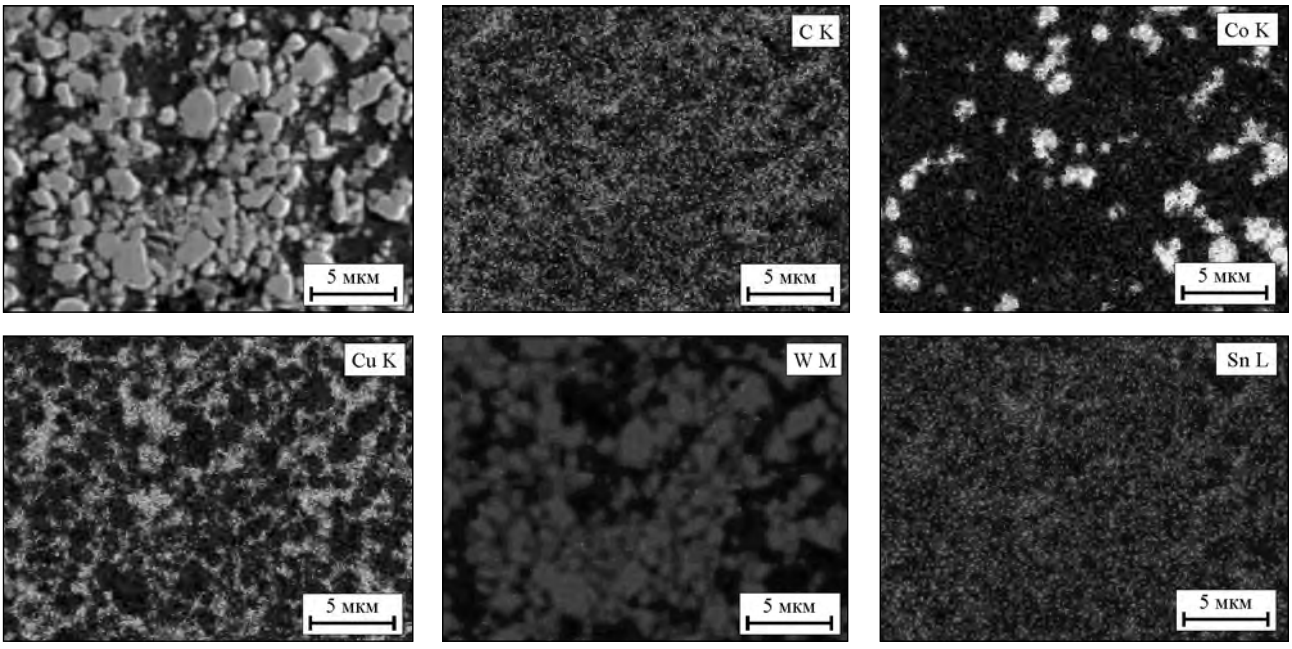



**Рис. 3.** Микроструктура и карта распределения элементов по шлифу образцов сегментов матрицы ВК15–Cu–10%Sn (× 5000)

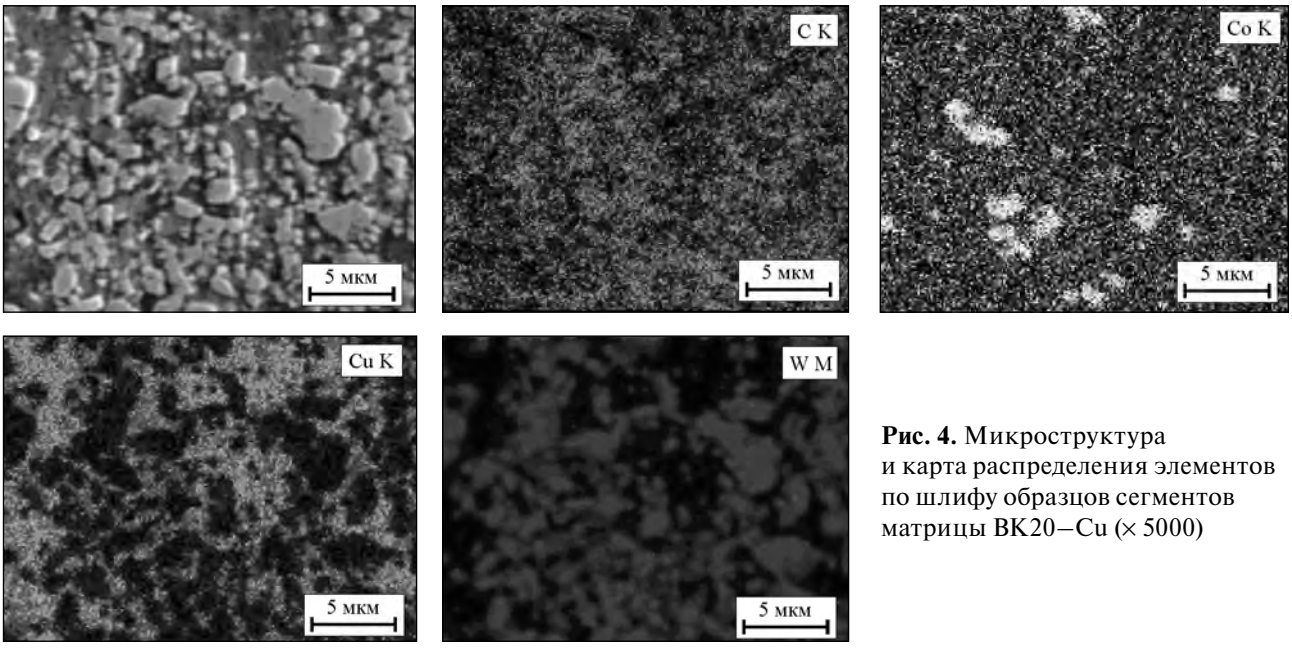



**Рис. 4.** Микроструктура и карта распределения элементов по шлифу образцов сегментов матрицы ВК20–Cu (× 5000)

Таблица 2. **Прочностные свойства образцов сегментов**

| Матрица | Твердость, HRC | Микротвердость, ГПа | Параметры прочности при изгибе | | Абразивная стойкость, г |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Прогиб, мм | $\sigma_в$, МПа | |
| ВК15–Cu | 22,2 | 2,8 | 0,66 | 12,92 | 0,2684 |
| ВК15–Cu–10%Sn | 35,5 | 3,2 | 0,43 | 10,61 | 0,2695 |
| ВК20–Cu | 20,5 | 2,2 | 0,65 | 13,34 | 0,2966 |
| ВК20–Cu–10%Sn | 32,3 | 2,6 | 0,48 | 11,51 | 0,2853 |

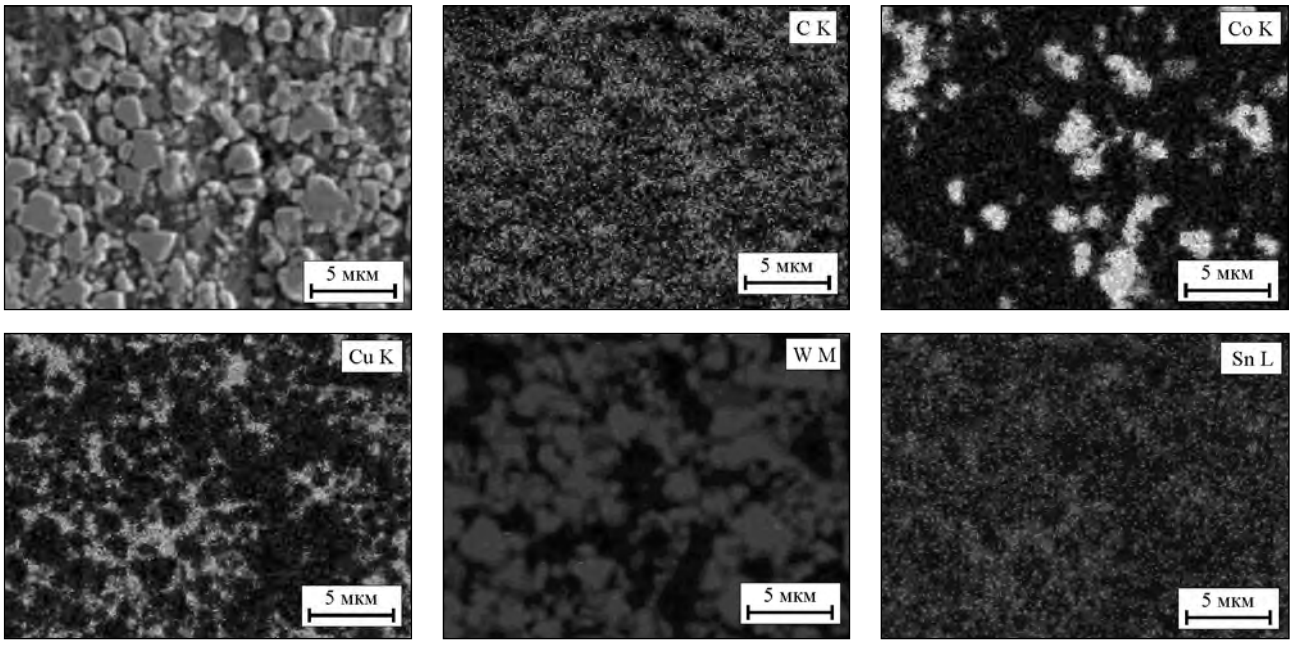



**Рис. 5.** Микроструктура и карта распределения элементов по шлифу образцов сегментов матрицы ВК20–Cu–10%Sn (× 5000)

Таблица 3. **Плотность и пористость образцов сегментов**

| Матрица | Плотность, г/см$^3$ | | Пористость, % |
|---|---|---|---|
| | Геометрический метод | Газовый метод | |
| ВК15–Cu | 11,03 | 11,36 | 2,9 |
| ВК15–Cu–10%Sn | 11,01 | 11,15 | 1,3 |
| ВК20–Cu | 11,04 | 11,74 | 2,7 |
| ВК20–Cu–10%Sn | 11,07 | 11,24 | 1,5 |

образцов сегментов, которая для всех матриц составила менее 3 %. Из анализа данных табл. 3 следует, что инфильтрация бронзой (сплавом меди с оловом) происходит более полно, с образованием меньшей пористости для матриц и ВК15, и ВК20.

Износостойкость изготовленных алмазных коронок оценивали [16] путем сверления ими абразивных материалов при одинаковых условиях с периодическим замером износа и визуальной оценкой степени износа алмазного слоя.

При проведении испытаний алмазных коронок применялись следующие материалы и аппаратура:

— буровой стенд на базе сверлильного станка «Profi ZS4032B»;

— абразивные круги из карбида кремния зеленого марки 64C F 60 K 7V.

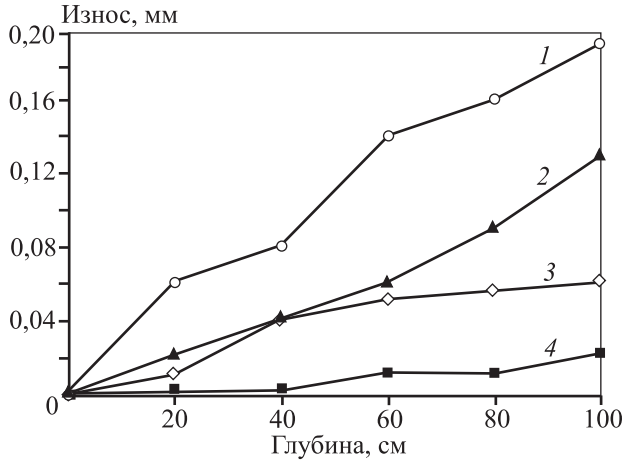



**Рис. 6.** Зависимость износа алмазных коронок от глубины бурения

***1*** – ВК20–Cu; ***2*** – ВК20–Cu–10%Sn; ***3*** – ВК15–Cu; ***4*** – ВК15–Cu–10%Sn

Коронку крепили на штанге стенда, подводили промывочную жидкость (воду) (1,2—1,5 л/мин) и при 360 об/мин производили бурение с периодическим замером износа. Результаты измерения износостойкости коронок представлены на рис. 6.

Из анализа рис. 6 следует, что износостойкость коронок с матрицей ВК20 значительно меньше, чем в случае использования ВК15, что не может быть объяснено только снижением твердости и абразивной стойкости этих матриц. При изучении микро-

структуры и распределения элементов по шлифу матриц было отмечено их существенное отличие. На шлифах матриц ВК20 присутствуют большие области кобальтовых и медных включений. По-видимому, при взаимодействии с абразивным шламом, образующимся при бурении абразивных кругов, происходят глубокий износ матрицы в местах кобальтовых (медных) включений и преждевременное выкрашивание алмазных зерен. Следовательно, применение твердосплавных матриц с содержанием кобальта более 15 % нерационально при изготовлении бурового алмазного инструмента для бурения твердых материалов.

## Заключение

В результате проведенных исследований установлено:

— методом инфильтрации расплавами на основе меди и олова прессовок твердосплавной шихты марок ВК15 и ВК20 получаются твердые и прочные матрицы алмазного инструмента с открытой пористостью не более 3 %, при этом процесс инфильтрации более полно протекает при использовании бронзы;

— наиболее твердыми являются матрицы на основе ВК15 с пропиткой сплавом меди с оловом. Применение матриц на основе ВК20 при изготовлении бурового алмазного инструмента нецелесообразно из-за резкого снижения его абразивной способности при бурении твердых материалов.

*Работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии изготовления высокоэффективных долот горизонтального и наклонного бурения для нефтегазовой отрасли» соглашения № 14.581.21.0012 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58115X0012) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации.*

## Литература

1. *Цыпин Н.В.* Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента. Киев: Наук. думка, 1983.
2. *Бугаков В.И., Коняев Ю.С.* Высокоэффективный алмазный инструмент, изготовленный по оригинальной технологии с применением высоких давлений и температур, новых связок и алмазных материалов // Сверхтвердые материалы. 2001. No. 6. С. 23—27.
3. *Бугаков В.И., Елютин А.В., Лаптев А.И., Поздняков А.А., Полушин Н.И.* Разработка припоя для пайки алмазосодержащего слоя к стальному корпусу при изготовлении алмазного породоразрушающего инструмента // Материаловедение. 2003. No. 12. С. 48—52.
4. *Бугаков В.И., Лаптев А.И., Полушин Н.И., Бочаров М.В., Сорокин М.Н.* Методика оценки износостойкости связок алмазного инструмента // Материаловедение. 2004. No. 2. С. 24—28.
5. *Tan S., Fang X., Yang K., Duan L.* A new composite impregnated diamond bit for extra-hard, compact, and nonabrasive rock formation // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. Vol. 43. P. 186—192.
6. *Уманский В.П., Евдокимов В.А., Бугаев А.А., Бродниковский Н.П., Бащенко О.А., Найдич Ю.В., Тартасюк А.Д.* Физико-механические характеристики алмазотвердосплавных образцов, моделирующих импрегнированный алмазный слой буровой коронки // Разведка и охрана недр. 2014. No. 3. С. 44—48.
7. *Rosinski M., Wachowicz J., Plocinski T., Truszkowski T., Michalski A.* Properties of WCCO/diamond composites produced by PPS metod intended for drill bits for machining of building stones // Ceram. Trans. 2014. Vol. 243. P. 181—191.
8. *Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А.* Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. Киев: ИСМ НАН Украины, 2008.
9. *Будюков Ю.Е., Власюк В.И., Спирин В.И.* Алмазный инструмент для бурения направленных и многоствольных скважин. Тула: Гриф и К, 2007.
10. *Yarali O., Soyer E.* Assessment of relationships between drilling rate index and mechanical properties of rocks // Tunnell. Underground Space Technol. 2013. Vol. 33. P. 46—53.
11. *Atici U., Ersoy A.* Correlation of specific energy of cutting saws and drilling bits with rock brittleness and destruction energy // J. Mater. Process. Technol. 2009. Vol. 209. No. 5. P. 2602—2612.
12. *Rao K.U.M., Bhatnagar A., Misra B.* Laboratory investigation on rotary diamond drilling // Geotech. Geol. Eng. 2002. Vol. 20. No. 1. P. 1—16.
13. *Богданов Р.К., Исонкин А.М., Закора А.П.* Технологические методы повышения эффективности использования синтетических алмазов в импрегнированных коронках // Разведка и охрана недр. 2012. No. 3. С. 58—61.
14. Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента / Под. ред. В.Н. Бакуля. М.: Машиностроение, 1975.
15. Металловедение: Учеб. В 2 т. Т. II / Под общ. ред. В.С. Золоторевского. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.

16. *Полушин Н.И., Лаптев А.И., Барагунов Э.М.* Влияние состава матриц алмазных буровых коронок на их абразивную стойкость. Ч. 2. Изучение износостойкости алмазных буровых коронок // Цвет. металлы. 2013. No. 2. С. 72—75.

## References

1. *Tsypin N.V.* Iznosostoikost' kompozitsionnykh almazosoderzhashchikh materialov dlya burovogo instrumenta [Wear resistance of composite diamond-containing materials for drilling tools]. Kiev: Nauk. dumka,1983.
2. *Bugakov V.I., Konyaev Yu.S.* Vysokoeffektivnyi almaznyi instrument, izgotovlennyi po original'noi tekhnologii s primeneniem vysokikh davlenii i temperatur, novykh svyazok i almaznykh materialov [High-efficient diamond tool made by the original technology with usage of high pressures and temperatures, new ligaments and diamond materials]. *Sverkhtverdye materialy.* 2001. No. 6. P. 23—27.
3. *Bugakov V.I., Elyutin A.V., Laptev A.I., Pozdnyakov A.A., Polushin N.I.* Razrabotka pripoya dlya paiki almazosoderzhashchego sloya k stal'nomu korpusu pri izgotovlenii almaznogo porodorazrushayushchego instrumenta [Development of solder for the soldering of diamond-bearing layer to the steel casing in the manufacture of diamond drilling tools]. *Materialovedenie.* 2003. No. 12. P. 48—52.
4. *Bugakov V.I., Laptev A.I., Polushin N.I., Bocharov M.V., Sorokin M.N.* Metodika otsenki iznosostoikosti svyazok almaznogo instrumenta [Methods of assessing the wear resistance of the diamond bundles instrumentala tool]. *Materialovedenie*. 2004. No. 2. P. 24—28.
5. *Tan S., Fang X., Yang K., Duan L.* A new composite impregnated diamond bit for extra-hard, compact, and non-abrasive rock formation. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 43. P. 186—192.
6. *Umanskii V.P., Evdokimov V.A., Bugaev A.A., Brodnikovskii N.P., Bashchenko O.A., Naidich Yu.V., Tartasyuk A.D.* Fiziko-mekhanicheskie kharakteristiki almazotverdosplavnykh obraztsov, modeliruyushchikh impregnirovannyi almaznyi sloi burovoi koronki [Physico-mechanical properties of diamond-carbide samples simulating impregnated diamond layer of drill bits]. *Razvedka i okhrana nedr.* 2014. No. 3. P. 44—48.
7. *Rosinski M., Wachowicz J., Plocinski T., Truszkowski T., Michalski A.* Properties of WCCO/diamond composites produced by PPS metod intended for drill bits for machining of building stones. *Ceram. Trans.* 2014. Vol. 243. P. 181—191.
8. *Bondarenko N.A., Zhukovskii A.N., Mechnik V.A.* Osnovy sozdaniya almazosoderzhashchikh kompozitsionnykh materialov dlya porodorazrushayushchikh instrumentov [Bases of creation of diamond-containing composite materials for drilling tools]. Kiev: ISM NAN Ukrainy, 2008.
9. *Budyukov Yu.E., Vlasyuk V.I., Spirin V.I.* Almaznyi instrument dlya bureniya napravlennykh i mnogostvol'nykh skvazhin [Diamond tool for drilling directional and multilateral wells]. Tula: Grif i K, 2007.
10. *Yarali O., Soyer E.* Assessment of relationships between drilling rate index and mechanical properties of rocks. *Tunnell. Underground Space Technol.* 2013. Vol. 33. P. 46—53.
11. *Atici U., Ersoy A.* Correlation of specific energy of cutting saws and drilling bits with rock brittleness and destruction energy. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209. No. 5. P. 2602—2612.
12. *Rao K.U.M., Bhatnagar A., Misra B.* Laboratory investigation on rotary diamond drilling. *Geotech. Geol. Eng.* 2002. Vol. 20. No. 1. P. 1—16.
13. *Bogdanov R.K., Isonkin A.M., Zakora A.P.* Tekhnologicheskie metody povysheniya effektivnosti ispol'zovaniya sinteticheskikh almazov v impregnirovannykh koronkakh [Technological methods of increase of efficiency of use of synthetic diamond impregnated crowns]. *Razvedka i okhrana nedr.* 2012. No. 3. P. 58—61.
14. Osnovy proektirovaniya i tekhnologiya izgotovleniya abrazivnogo i almaznogo instrumenta [Fundamentals of design and manufacturing technology of abrasive and diamond tools]. Ed. V.N. Bakul'. Moscow: Mashinostroenie, 1975.
15. Metallovedenie: Uchebnik. Vol. II [Metallography. Tutorial. Vol. 2]. Ed. V.S. Zolotarevskii. Moscow: Izdatel'skii dom MISIS, 2009.
16. *Polushin N.I., Laptev A.I., Baragunov E.M.* Vliyanie sostava matrits almaznykh burovykh koronok na ikh abrazivnuyu stoikost'. Chast' 2. Izuchenie iznosostoikosti almaznykh burovykh koronok [The influence of the matrix composition, the diamond drill bits on their abrasion resistance. Part 2. Study of wear resistance of diamond drill bits]. *Tsvetnye metally.* 2013. No. 2. P. 72—75.

**УДК** 621.762.864
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-67-71

# Воздействие ультразвуковых волн на процесс инфильтрации дисперсных частиц в поры порошкового материала

© 2016 г. **О.И. Разинская, С.Я. Алибеков, В.В. Фоминых**

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

Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола

*Статья поступила в редакцию 23.12.14 г., доработана 20.09.15 г., подписана в печать 05.10.15 г.*

Статья посвящена технологии изготовления изделий из пористых порошковых материалов путем заполнения металлической матрицы различными наполнителями при воздействии ультразвуковых волн. Рассмотрены механизмы диффузии твердых частиц наполнителя в поры порошкового материала при различных случаях движения частиц. Представлено математическое описание механизмов движения частиц в случае воздействия силы тяжести и при совместном действии силы тяжести и ультразвука, а также дано объяснение процесса заполнения пор твердыми частицами инфильтрующей суспензии.

**Ключевые слова:** пористый порошковый материал, инфильтрация присадок, ультразвуковая пропитка, диффузия, механизмы диффузии.

**Разинская О.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроения и материаловедения ПГТУ (424000, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3). Тел.: (8362) 68-68-01. E-mail: o.razinskaya@mail.ru.

**Алибеков С.Я.** – докт. техн. наук, проф., заведующий этой кафедрой. Тел.: (8362) 68-68-01. E-mail: mim@volgatech.net.

**Фоминых В.В.** – ст. препод. кафедры математического анализа и теории функций Марийского гос. ун-та (424000, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Машиностроителей, 15).

**Для цитирования:** *Разинская О.И., Алибеков С.Я., Фоминых В.В.* Воздействие ультразвуковых волн на процесс инфильтрации дисперсных частиц в поры порошкового материала // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 67–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-67-71.

*Razinskaya O.I., Alibekov S.Ya., Fominykh V.V.*

***Effect of ultrasonic waves on infiltration of dispersed particles into the pores of the powdered material***

The article is devoted to the fabrication technology of wares from porous powder materials by filling the metal matrix with various fillers under the effect of ultrasonic waves. Diffusion mechanisms of solid particles of the filler into the pores of the powder material in various cases of particle motion are considered. The mechanical description of particle-motion mechanism in the case of influence of gravity impact and under the joint influence of gravity and ultrasound is presented and filling the pores by solid particles of the infiltrating suspension is interpreted.

**Keywords:** porous powder material, infiltration of additives, ultrasonic impregnation, diffusion, diffusion mechanisms.

**Razinskaya O.I.** – PhD Sci. (Eng.), associate prof., Department of engineer and materials, Volga State University of Technology (424000, Russia, Republic of Mari Al, Yoshkar-Ola, Lenin sq., 3). Tel.: (8362) 68-68-01. E-mail: o.razinskaya@mail.ru.

**Alibekov S.Ya.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Department of engineer and materials, Volga State University of Technology. Tel.: (8362) 68-68-01. E-mail: mim@volgatech.net.

**Fominykh V.V.** – senior teacher, Department of the mathematical analysis and theory of functions, Mari State University (424000, Russia, Republic of Mari Al, Yoshkar-Ola, Mashinostroiteley str., 15).

**Citation:** *Razinskaya O.I., Alibekov S.Ya., Fominykh V.V.* Vozdeistvie ul'trazvukovykh voln na protsess infil'tratsii dispersnykh chastits v pory poroshkovogo materiala. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 1. C. 67–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-67-71.

## Введение

В настоящее время широко развивается направление получения «спроектированных материалов». Такой термин впервые появился в публичном докладе Сколковского института науки и технологий в октябре 2014 г. Сюда можно отнести искусственные наноструктурированные материалы, полученные методом порошковой металлургии, отвечающие набору определенных функциональных требований или с заданными физико-механическими свойствами.

Спроектированные материалы способствуют решению двух важных задач: стимулирование инноваций в производство собственных материалов для различных машин и оборудования и создание но-

вых методов производства деталей на основе этих материалов с уникальными свойствами, что также привлекательно для инновационных разработок [1].

Изготовление изделий из металлических порошков — распространенная в настоящее время технология, которая используется в производстве деталей для машиностроения, химической, энергетической отраслей промышленности, медицины и т.д. Помимо металлической основы в структуре порошкового материала создается разветвленная система пор, наличие которых в этих изделиях является как преимуществом (в фильтрах, очистителях, медицинских имплантатах и др.), так и, в некоторых случаях, недостатком, обуславливая плохую герметичность, низкую коррозионную стойкость по сравнению с литыми деталями и пр. [2, 3].

Технология инфильтрации различных композиций в поры порошковых материалов открывает новые возможности для решения этой проблемы, а также для проектирования и изготовления изделий, обладающих комплексом свойств, недостижимых при их изготовлении традиционными способами.

Известно несколько методик заполнения пор порошковых материалов инфильтрующими суспензиями: самопроизвольная пропитка, под давлением, в вакууме. В наших исследованиях использовалась пропитка под действием ультразвуковых волн. Благодаря ультразвуковым колебаниям скорость движения жидкости по капиллярам и качество заполнения пор существенно интенсифицируются [4, 5].

## Методика исследования

Объектами исследования стали пропитывающие суспензии на основе технических масел с наполнителями в виде дисперсных частиц различных размеров [6]. Для инфильтрации были разработаны три композиции, состоящие из индустриального масла И-20А (ГОСТ 20799-88) и графита АГ-1500 (ТУ 48-20-4-87). Композиции отличались дисперсностью графита: содержание его частиц размерами до 1 мкм составляло, %: 10—15 (в образце *1*), 30—35 (обр. *2*), 50—60 (обр. *3*).

К нанокомпозитам, как известно, относятся материалы, у которых по крайней мере один из размеров армирующих элементов имеет порядок нанометров. В нашем случае этим компонентом был углерод, внедряемый в поры детали, изготовленной методом порошковой металлургии. Эти композиционные материалы являются многообещающими не только по физико-механическим свойствам, но и по коррозионной стойкости и антифрикционности. В настоящее время для получения новых композиционных материалов в ООО «Наномет» и на кафедре машиностроения и материаловедения ПГТУ (г. Йошкар-Ола) ведутся работы, связанные с технологиями инжекционного формования порошковых композиций. Эти исследования начались в конце 1990-х годов.

При наличии взвешенных частиц в жидкостях во время распространения ультразвуковой волны скорость колебательного движения частиц зависит от их массы и размеров, частоты ультразвука и вязкости жидкости и в общем случае не равна скорости элементов объема жидкости. Появление разности скоростей движения взвешенных частиц и элементов объема жидкостей, в которых размещены частицы, приводит к дополнительным потерям ультразвуковой энергии. Дополнительные потери обусловлены также рассеянием энергии на частицах [7].

Рассмотрим два случая проникновения дисперсных частиц в поры порошкового материала: при самопроизвольной пропитке и при инфильтрации под действием ультразвука.

Для сравнительного анализа результатов в ходе экспериментов варьировали концентрацию дисперсных частиц графита в жидкой матрице (от 1 до 5 %), температуру (от 20 до 90 °С) и время инфильтрации (от 5 до 60 мин). Частоту ультразвука на данном этапе исследований не меняли, она составляла 40 кГц.

### Движение твердых частиц в жидком масле под действием силы тяжести

Для стационарного случая движения твердой частицы предположим следующее:

1) частица имеет форму тонкого диска;

2) число Рейнольдса по скорости течения мало: $Va/\nu_{кинем} << 1$, где $V$ — скорость установившегося течения, $a$ — радиус диска, $\nu_{кинем}$ — кинематическая вязкость масла (рис. 1).

Если $\mu = \rho\nu_{кинем}$ — динамическая вязкость, $\rho$ — плотность масла, тогда $F = 16\mu aV$ — сила сопротивления, действующая на диск [8].

Установившаяся скорость осаждения с учетом силы Архимеда составит

$$V = \frac{(\rho' - \rho) g \pi a^2 h}{16 \mu a}, \qquad (1)$$

где $\rho'$ — плотность частицы, г/см$^3$; $g$ = 9,8 м/с$^2$ —

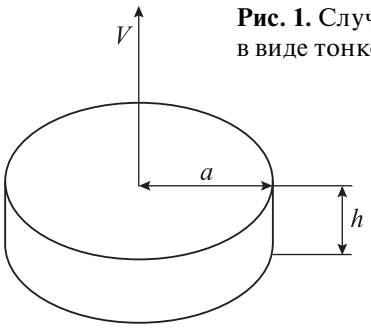



**Рис. 1.** Случай движения частиц в виде тонкого диска

ускорение свободного падения; $h$ — толщина тонкого диска, мм.

Из теории Эйнштейна для коэффициента диффузии ($D$) взвешенных частиц следует, что $V = bf$, где $b = (16\mu a)^{-1}$ — подвижность частиц, $D = bT$. Здесь $T$ — абсолютная температура, $f$ — коэффициент трения частицы при ее движении в масле [2].

Для индустриального масла возможна следующая зависимость динамической вязкости от температуры: $\mu = \mu_0 e^{-A(T - T_0)}$ ($A > 0$), что справедливо при сравнительно небольшом перепаде температур, т.е. $\mu = K_0 e^{-AT}$, где $K_0$ и $A$ определяются из экспериментальных данных [9].

Таким образом, $D = (16K_0 a)^{-1} e^{AT} T$, т.е. с ростом температуры коэффициент диффузии $D$ существенно растет.

### Движение твердых частиц в масле при совместном действии силы тяжести и ультразвука

Длина волны ультразвукового поля равна

$$\lambda = V_{\text{звука}}/\gamma_{\text{волны}}, \qquad (2)$$

где $V_{\text{звука}}$ — скорость звука в жидкости.

По порядку величины $V_{\text{звука}} = 1{,}2 \cdot 10^3$ м/с, $\gamma_{\text{волны}} = 40 \cdot 10^3$ с$^{-1}$, отсюда $\lambda = 0{,}03$ м.

Размер частиц составляет 10—15 мкм, т.е. $\lambda >> 2a$.

Определим число Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{Va}{\nu_{\text{кинем}}} = \frac{(\rho' - \rho) g \pi a^2 h}{16 \rho \nu_{\text{кинем}}} = \frac{(\rho'/\rho - 1) g \pi a^2 h}{16 \nu^2_{\text{кинем}}} << 1 \qquad (3)$$

при $g = 9{,}8$ м/с$^2$; $\rho'/\rho \approx 2{,}5 \div 3{,}0$; $a = 10 \cdot 10^{-6}$ м; $h = 0{,}1 \cdot 10^{-6}$ м; $\nu_{\text{кинем}} = (1 \div 300) \cdot 10^{-6}$ м$^2$/с.

В случае низкого ультразвука (не более 40 кГц) и его сравнительно невысокой интенсивности течение, обусловленное наличием ультразвуковых волн, по порядку величины будет эффектом второго порядка. Скорость и глубина проникновения масла в поры порошковой гранулы возрастают при наличии ультразвука за счет большого капиллярного эффекта; масло проникает внутрь по капиллярным каналам, заполняя воздушные промежутки, тем самым увеличивая проникновение частиц наполнителя в поры. В крупнопористых мембранах ускоряется перенос диффундирующего вещества за счет генерации конвективных микропотоков в их порах [10—12].

## Результаты и их обсуждение

Практические работы по пропитке пористых порошковых материалов проводились с использованием ультразвуковой ванны «Кристалл 5».

В ходе исследований анализировали масловпитываемость и коэффициент заполнения пор порошковых образцов созданными композициями. При этом применяли металлические порошковые детали с различной плотностью и пористостью (табл. 1). Также изучали показатели масловпитываемости при использовании композиций с наполнителями различной дисперсности (табл. 2).

Из табл. 1 и 2 следует, что уменьшение плотности (увеличение пористости) детали дает более высокие показатели масловпитываемости, чем варьирование дисперсности наполнителей. Полученные данные позволяют сделать вывод, что на коэффициент диффузии частиц в масле ультразвук не окажет значительного влияния, повышая лишь степень проникновения частиц в поры.

Таблица 1. **Показатели масловпитываемости образцов с различной плотностью**

| № детали | $\rho_{\text{детали}}$, г/см$^3$ | Масловпитываемость | | Коэффициент заполнения пор |
|---|---|---|---|---|
| | | мас.% | об.% | |
| *1* | 5,7 | 2,20 | 2,45 | 96 |
| *2* | 5,4 | 2,21 | 2,46 | 94 |
| *3* | 5,1 | 2,31 | 2,57 | 68 |

Таблица 2. **Зависимость масловпитываемости от гранулометрического состава наполнителей композиций ИТ-20 + АГ**

| № композиции | Доля частиц графита <1 мкм, % | Масловпитываемость | | Коэффициент заполнения пор |
|---|---|---|---|---|
| | | мас.% | об.% | |
| *1* | 10–15 | 2,31 | 2,57 | 68 |
| *2* | 30–35 | 2,20 | 2,45 | 64 |
| *3* | 50–60 | 1,79 | 1,98 | 51 |

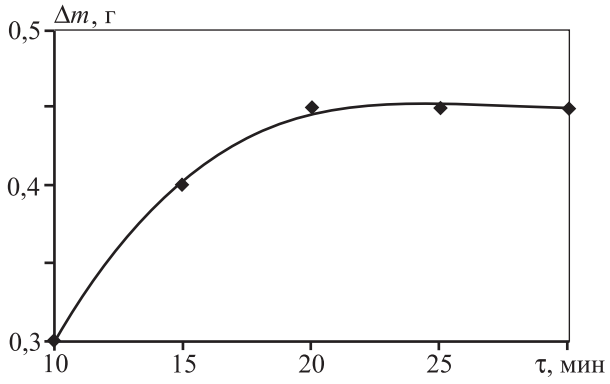



**Рис. 2.** Зависимость изменения массы пропитанных образцов от времени выдержки

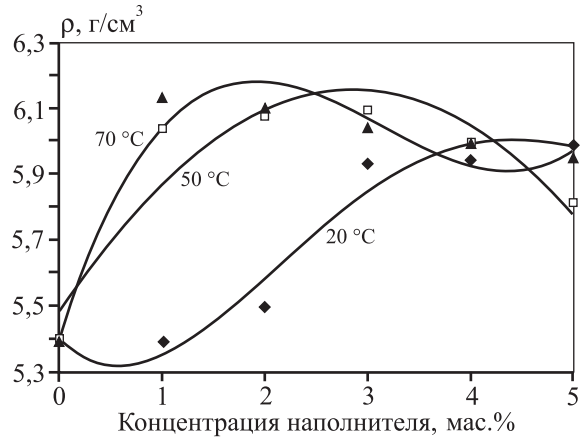



**Рис. 3.** Изменение плотности порошковых образцов в зависимости от параметров инфильтрации

Также была изучена зависимость процесса инфильтрации от времени пропитки. Экспериментально установлено оптимальное время выдержки образцов — 20 мин (рис. 2) [13].

Комплексное исследование времени выдержки, температуры инфильтрующей суспензии и концентрации дисперсного наполнителя дает возможность проанализировать и подобрать оптимальные условия инфильтрации суспензии в поры порошкового материала (рис. 3).

Определено, что оптимальные параметры инфильтрации следующие: $t$ = 50÷70 °С, концентрация наполнителя 1÷3 мас.% [14, 15].

## Заключение

Таким образом, инфильтрация композиций на основе индустриального масла с наполнителем-графитом с применением ультразвука увеличивается. Установлено, что в крупнопористых мембранах ускоряется перенос диффундирующего вещества за счет генерации конвективных микропотоков в их порах. Выявлено, что ультразвук не оказывает значительного влияния на коэффициент диффузии масла, а повышает степень проникновения частиц графита в поры.

## Литература

1. Порошковая металлургия новых сплавов // Публ. аналит. доклад по развитию новых производственных технологий (Сколковский институт науки и техники, окт. 2014 г.). Заседание президиума Совета при Президенте Российской Федерации по модернизации экономики и инновационному развитию России. URL: http://isicad.ru/ru/pdf/ReportSkolkovo2014.pdf (дата обращения 20.03.2015).
2. *Герман Рендалл М.* Порошковая металлургия от А до Я: Учеб.-справ. рук-во. М.: ИД Интеллект, 2009.
3. *Рыжонков Д.И.* Наноматериалы: Учеб. пос. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: Учеб. пос. М.: Наука, 1986.
5. *Федоров С.А.* Основы технологии сварки: Учеб. пос. М.: Машиностроение, 2013.
6. *Разинская О.И., Алибеков С.Я.* Влияние присадки графита на физико-механические свойства пористых порошковых материалов // Новые материалы и изделия из металлических порошков. Технология. Производство. Применение (ТПП-ПМ 2011): Сб. тр. науч.-практ. сем. (г. Йошкар-Ола, 28—30 июня 2011 г.). Йошкар-Ола: Центр-Принт, 2011. С. 144—147.
7. *Осипов Л.В.* Ультразвуковые диагностические приборы: Режимы, методы и технологии: Практ. рук-во для пользователей. М.: Изомед, 2011.
8. *Хаппель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
9. *Раджендбран В.* Применение ультразвука. М.: Техносфера, 2006.
10. *Зарембо Л.К., Тимошенко В.И.* Нелинейная акустика. М.: Изд-во МГУ, 1984.
11. *Барвинок В.А., Богданович Б.И.* Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. М.: Машиностроение, 1999.
12. *Хмелев В.Н., Сливин А.Н., Барсуков Р.В.* Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. Бийск: Изд-во Алтайского гос. техн. ун-та, 2010.
13. *Разинская О.И., Алибеков С.Я.* Влияние режимов пропитки на микроструктуру пористых порошковых

материалов // Вестн. КГТУ им. А. Н. Туполева (Казань). 2011. No. 4. С. 67—71.
14. *Разинская О.И., Алибеков С.Я.* Изготовление металлофторопластовых подшипников с заданными эксплуатационными свойствами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 1. С. 68—71.
15. *Разинская О.И.* Повышение эксплуатационных свойств пористых порошковых материалов для изделий машиностроения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Набережные Челны: КГИЭА, 2012.

## References

1. Poroshkovaya metallurgiya novikh splavov [Powder metallurgy of new alloy]. In: *Publichnii analiticheskii doklad po razvitiyu novikh proizvodstvennikh tehnologii* (Skolkovskii Institut Nauki i Techniki, okt. 2014). Zasedanie prezidiuma Soveta pri Prezidente Rossiyiskoi Federatsii po modernizatsii ekonomiki i innovatsionnomu razvitiyu Rossii. URL: http://isicad.ru/ru/pdf/ReportSkolkovo2014.pdf (accessed: 20.03.2015).
2. *German Rendall M.* Poroshkovaya metallurgiya ot A do Ya: Uchebno-spravochnoe rukovodstvo [Powder metallurgy from A to Z: Educational reference guide]. Moscow: ID Intelect, 2009.
3. *Ryzhonkov D.I.* Nanomaterialy [Nanomaterials]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii, 2014.
4. *Landau L.D., Lifshits E.M.* Teoreticheskaya fisika [Theoretical physics]: Uchebnoe posobie. Moscow: Nauka, 1986.
5. *Fedorov S.A.* Osnovy technologii svarki [Bases of technology of welding]: Uchebnoe posobie. Moscow: Mashinostroenie, 2013.
6. *Razinskaya O.I., Alibekov C.Ya.* Vliyanie prisadki grafita na fiziko-mekhanicheskie svoistva poristykh poroshkovyh materialov [Graphite additive influence on physicomechanical properties of porous powder materials]. In: *Novie materialy i izdeliya iz metallicheskikh poroshkov. Tekhnologiya. Proizvodstvo. Primenenie* (TPP-PM 2011): Sb. tr. nauchno-prakticheskogo seminara (Joshkar-Ola, 28—30 iunya 2011) [In: *New materials and products from metal powders. Technology. Production. Application* (TPP-PM 2011): Collection of materials scientific and practical seminar (28—30 June 2011)]. Joshkar-Ola: Tsentr Print, 2011. P. 144—147.
7. *Osipov L.V.* Ul'trazvukovye diagnosticheskie pribory: Rezhimy, metody i tekhnologii: prakticheskoe rukovodstvo dlya polzovatelei [Ultrasonic diagnostic units: Modes, methods and technologies: Practical guidance for users]. Moscow: Izomed, 2011.
8. *Happel J., Brener G.* Gidrodinamika pri malykh chislakh Reinol'dsa [Hydrodynamics engineer at small numbers Reynolds]. Moscow: Mir, 1976.
9. *Radzhendbrand V.* Primenenie ul'trazvuka [Application of ultrasound]. Moscow: Tehnosfera, 2006.
10. *Zarembo L.K., Timoshenko V.I.* Nelineinaya akustika [Nonlinear acoustics]. Moscow: Izd-vo MGU, 1984.
11. *Barvinok V.A., Bogdanovich B.I.* Fizicheskie osnovy i matematicheskoe modelirovanie protsessov vakuumnogo ionno-plazmennogo napyleniya [Physical bases and mathematical modeling of processes of a vacuum ion-plasma dusting]. Moscow: Mashinostroenie, 1999.
12. *Khmelev V.N., Slivin A.N., Barsukov R.V.* Primenenie ul'trazvuka vysokoi intensivnosti v promyshlennosti [Application of ultrasound of high intensity in the industry]. Biysk: Izd-vo Altaiskogo gos. tehn. universiteta, 2010.
13. *Razinskaya O.I., Alibekov S.Ya.* Vliyanie rezhimov propitki na mikrostrukturu poristykh poroshkovykh materialov [Influence of the modes of impregnation on a microstructure of porous powder materials]. *Vestnik KGTU im. A.N. Tupoleva* (Kazan). 2011. No. 4. P. 67—71.
14. *Razinskaya O.I., Alibekov S.Ya.* Izgotovlenie metalloftoroplastovykh podshipnikov s zadannymi ekspluatatsionnymi svoistvami [Production the metalloftoroplastovykh of bearings with the set operational properties]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokritiya*. 2012. No. 1. P. 68—71.
15. *Razinskaya O.I.* Povyshenie ekspluatatsionnykh svoistv poristykh poroshkovykh materialov dlya izdelii mashinostroeniya [Increase of operational properties of porous powder materials for mechanical engineering products]: Abstract of the dissertation of PhD. Naberezhnie Chelni: KGIEA, 2012.

# Памяти выдающегося ученого – академика Владимира Никитовича Анциферова

6 марта 2016 года на 83-м году ушел из жизни выдающийся ученый в области порошковой металлургии и материаловедения, академик РАН, основатель кафедры порошкового материаловедения и Научного центра порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ), почетный гражданин города Пермь, талантливый педагог, замечательный и отзывчивый человек – Владимир Никитович Анциферов.

Владимир Никитович родился 26 ноября 1933 г. во Владивостоке Приморского края в семье служащих. После окончания в 1957 г. Иркутского горно-металлургического института он был распределен на Соликамский магниевый завод, где началась его трудовая деятельность. Вскоре молодой специалист был переведен на Пермский завод им. Я.М. Свердлова, где ему было доверено создание специального участка порошковой металлургии, одного из первых на Урале. Проявив себя на производстве, В.Н. Анциферов все же выбрал науку, тягу к которой испытывал еще со студенческой скамьи. В 1960 г. он поступил в аспирантуру Московского института стали и сплавов, а в 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию. С тех пор он всю свою жизнь занимался научной и педагогической деятельностью в ПНИПУ: с 1966 г. – в качестве заведующего кафедрой «Технология металлов», а позже возглавил кафедру порошкового материаловедения. В 1972 г. Владимир Никитович защитил докторскую диссертацию, в 1973 г. ему было присвоено ученое звание профессора.

Работы В.Н. Анциферова в области порошковой металлургии и материаловедения известны не только в России, но и за ее пределами. Он был основателем школы порошкового материаловедения Урала, научная деятельность которой получила широкое признание, а также руководителем аспирантуры и докторантуры – под его научным руководством были защищены 70 кандидатских и 22 докторских диссертаций. Он автор 45 монографий, свыше 500 научных статей, 236 авторских свидетельств и патентов, для студентов кафедры порошкового материаловедения им изданы конспекты и учебные пособия объемом более 60 п.л.

При личном участии и под руководством В.Н. Анциферова были созданы новые высокопрочные конструкционные стали; получена пластическая керамика; изготовлена уникальная опытно-промышленная установка для получения быстроохлаждаемых волокон и порошков; получены микрокристаллические волокна титана и разработана технология волоконных проницаемых материалов; получены высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе металлов, сплавов, керамики; созданы не имеющие аналогов по газодинамическим и эксплуатационным характеристикам жаростойкие каталитические дожигатели выхлопных газов двигателей, паров фенола и крезолов, CO, углеводородов, беспламенного окисления водорода, а также каталитические блоки для разложения оксидов азота, риформинга углеводородов; получены многослойные нанопокрытия с особыми свойствами; разработаны и внедрены на производствах технологические процессы восстановления и упрочнения деталей, узлов машин и механизмов, организованы участки порошковой металлургии на предприятиях РФ.

Имея более чем 40-летний стаж работы в ПНИПУ, Владимир Никитович проводил большую работу по организации и совершенствованию учебного процесса, поиску новых форм обучения и развитию материальной базы кафедры.

Научная «Школа порошкового материаловедения» общероссийского масштаба, действующая при кафедре, неоднократно побеждала в конкурсе грантов президента РФ государственной поддержки исследований ведущих научных школ РФ.

В 1991 г. В.Н. Анциферов был избран членом-корреспондентом РАН и академиком Российской инженерной академии, в 2000 г. – академиком РАН. Значимость его научных работ подтверждена международным авторитетом: в 1998 г. он избирается действительным членом Международного института науки о спекании, в 2002 г. – действительным членом Международной академии керамики.

В.Н. Анциферов принимал активное участие в работе научных советов и редколлегий. Он являлся членом научных советов: РАН (по наноматериалам), УрО РАН (по химическим наукам), президиума ПНЦ УрО РАН, Совета по присуждению премий Правительства России в области науки и техники; председателем диссертационных советов ПНИПУ; членом редколлегий журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Новые огнеупоры», «Перспективные материалы», «Проблемы современных материалов и технологий», международного редакционного совета журнала «Порошковая металлургия»; главным редактором журналов «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Научные исследования и инновации» ПНИПУ.

Заслуги Владимира Никитовича отмечены государственной премией СССР (1982 г.), премиями Совета Министров СССР (1987 г.), Минвуза РСФСР (1984, 1987 гг.), Правительства РФ в области науки и техники (1995, 2001, 2007 гг.), Строгановской премией «За выдающиеся достижения в науке и технике» (2008 г.), а также государственными орденами «Знак Почета», «За заслуги перед Отечеством» IV степени, медалями «Ветеран труда», «За доблестный труд», почетным званием «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР». В 2006 г. он был награжден Золотой медалью РАН на конкурсе им. акад. С.Т. Кишкина в области физики, химии и технологии создания, обработки, применения высокопрочных сталей и жаропрочных конструкционных материалов.

Память о Владимире Никитовиче Анциферове навсегда сохранится в наших сердцах и в его многочисленных трудах.

Редколлегия журнала выражает соболезнование родным и близким Владимира Никитовича.

Пор-мет-2-3_Цвет-мет-2-2015-2-3.qxd 02.03.2016 16:00 Page 2

• УПРОЧНЕНИЕ
• ПОКРЫТИЯ
• РЕМОНТ

ПЛАЗМАЦЕНТР

г. Санкт-Петербург 12 – 15 апреля 2016 г.

18-я Международная
научно-практическая конференция

«ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ,
НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И РЕМОНТА:
ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА»

В рамках конференции пройдут
школы-семинары:

- НАПЛАВКА, НАПЫЛЕНИЕ И УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ – ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛОВ
- УПРОЧНЕНИЕ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И РЕМОНТ ИНСТРУМЕНТА, ШТАМПОВ, ПРЕСС-ФОРМ И ДРУГОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАСТКИ

Организаторы:

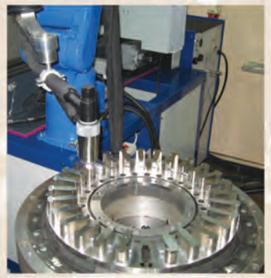
- Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
- НПФ «Плазмацентр»

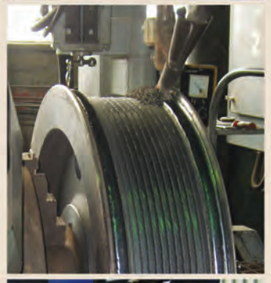
Заявки на участие принимаются:

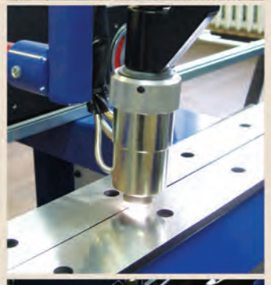
тел.: +7 (812) 444 93 37
+7 (921) 973 46 74

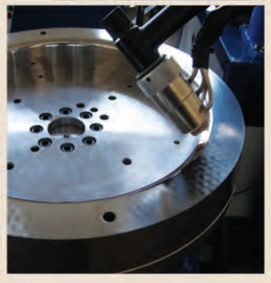
e-mail: info@plasmacentre.ru

www.technoconf.ru









# Владимиру Сергеевичу Панову – 80 лет

23 января 2011 г. исполнилось 80 лет профессору кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва), докт. техн. наук Владимиру Сергеевичу Панову – известному ученому в области теории и практики производства изделий из твердых сплавов и их применения.

После окончания в 1960 г. Московского института стали (с 1962 г. – МИСиС) по специальности «Теория металлургических процессов высокотемпературных материалов» В.С. Панов по распределению был направлен во Всесоюзный научно-исследовательский институт твердых сплавов (ВНИИТС, г. Москва). В 1964 г. он поступил в аспирантуру на кафедру радиоактивных (с середины 1980-х гг. – редких) металлов и порошковой металлургии МИСиС и в 1966 г. под руководством Г.А. Меерсона защитил кандидатскую диссертацию на тему «Металловедческие основы и технология твердых сплавов системы WC–TaC–Co». С 1969 г. Владимир Сергеевич работает на этой кафедре ассистентом, с 1976 г. – доцентом, а с 1994 г. и по настоящее время – профессором. В 1991 г. им защищена докторская диссертация на тему «Научное обоснование и практическая реализация технологии порошковых материалов с повышенными свойствами».

Под руководством В.С. Панова в МИСиС была сформирована рабочая группа, занимающаяся производством новых марок твердых сплавов и порошковой быстрорежущей стали на основе стружковых отходов, тесно контактирующая с ВНИИТС, НИИГрафит (г. Москва), ИПМ им. И.Н. Францевича (г. Киев), ИСМ им. В.Н. Бакуля (г. Киев) и др., а также с Московским комбинатом твердых сплавов, Горьковским политехническим институтом, Горьковским автомобильным заводом, на которых были внедрены разработанные группой технологии: изготовление изделий из сплава Т15К6 с использованием вольфрама, полученного «прямоточным» восстановлением; технология режущего инструмента из сплава ВК8Та. На Горьковском автомобильном заводе был организован участок по переработке стружковых отходов быстрорежущей стали.

Владимир Сергеевич – автор около 400 научных трудов, в том числе монографий и учебников, таких как «Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них» (М.: Изд-во МИСиС, 2001 (1-е изд.), 2004 (2-е изд.)), «Проектирование и оборудование цехов порошковой металлургии» (М.: Металлургия, 1981), «Тугоплавкие металлы и их соединения» (М.: Изд-во МИСиС, 2006), «Составы, технология и свойства порошковых материалов для ядерной техники» (М.: Изд. дом МИСиС, 2008), а также 11 учебных пособий по общим и специальным курсам порошковой металлургии.

В.С. Панов активно участвует в общественно-научной работе: с 1977 по 1985 г. – член Совета вузов по комплексной программе «Порошковая металлургия», а в настоящее время – член научного совета по присуждению ученых степеней МИСиС по специальности «Порошковая металлургия и композиционные материалы», ученого совета Института металлургии им. А.А. Байкова (г. Москва) и экспертного совета РФФИ. Он также является членом редколлегии журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия».

Владимир Сергеевич подготовил 13 кандидатов технических наук и более 100 инженеров. Его отличают доброжелательность, глубокая порядочность, уважительное отношение к окружающим, а также жизненная активность и целеустремленность.

*Коллеги, родные, друзья, ученики и редколлегия нашего журнала сердечно поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья, семейного благополучия, вдохновенного труда и дальнейших творческих успехов.*