

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

2 - 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) ВИННИТИ.

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 Кудинова А.А.
Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

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

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://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 15.05.2016 г. Подписано в печать 14.06.2016 г.
Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

©  ПМ и ФП, 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

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

Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара
Андривеский Р.А. – докт. техн. наук, проф., ИПХФ РАН, Черноголовка
Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria
Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск
Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия», Москва
Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва
Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва
Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва
Лысак В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ВолгГТУ, Волгоград
Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA
Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург
Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь
Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург
Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Перельман В.Е. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва
Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул
Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург
Скорород В.В. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАНУ, Киев
Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск
Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

2 - 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 Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

Online version: <http://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 14.06.2016 r.

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

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Head of Chair of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, 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, Moscow reg., 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 V.Yu. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocheboksak, Russia

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

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

Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, 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

Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan

Levinsky Yu.V. – Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

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

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

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

Maksimov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Centre, 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

Oglezneva S.A. – Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnic University, Perm, 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., Moscow Technological University (MITHT), 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., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

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

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

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

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

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Лапшин О.В., Шкода О.А.

Исследование динамики футерования энергонапряженной мельницы в условиях механической активации порошка кремния 4

Кушхов Х.Б., Карданова Р.А.

Электрохимический синтез порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах 9

Алдажаров Т.М., Русин Ю.Г., Еремеева Ж.В., Рыспаев Т.А.

Методы подготовки и получение исходных материалов для приготовления гранул оксида гадолиния, используемых при изготовлении композитного материала уран-гадолиниевого топлива 15

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Березин И.М., Нестеренко А.В., Залазинский А.Г.

Идентификация модифицированного условия текучести Друкера–Прагера и моделирование процесса уплотнения пластифицированного титансодержащего сырья 22

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А., Воротыло С.А., Тимофеев А.Н.

Влияние схемы и условий механического активирования на карбидообразование в СВС-системе Ta–Zr–C 30

Ковалев Д.Ю., Лугинина М.А., Сычев А.Е.

Реакционный синтез МАХ-фазы Ti_2AlN 41

Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А.

Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами 47

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Загребин Л.Д., Артанов А.М., Перевозчиков С.М., Мухаметшина И.Ю.

Температурная зависимость теплоемкости порошкообразных наноматериалов Fe–M (M – C, Ge, Sn) 59

Кузнецов И.С.

Электроискровые покрытия из аморфного и нанокристаллического сплавов на основе железа 63

Хроника

Памяти выдающегося ученого – Юрия Григорьевича Дорофеева 71

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Lapshin O.V., Shkoda O.A.

Research on dynamics of energy-intensive mill lining with mechanical activation of silicon powder 4

Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A.

Electrochemical synthesis of holmium and nickel intermetallic powders in halide melts 9

Aldazharov T.M., Rusin Yu.G., Eremeeva Zh.V., Ryspaev T.A.

Methods for preparation and production of raw materials to make gadolinium oxide pellets used in composite uranium-gadolinium fuel production 15

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Berezin I.M., Nesterenko A.V., Zalazinskii A.G.

Identification of modified Drucker-Prager yield condition and modeling of plasticized titanium raw material compaction 22

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotylo S.A., Timofeev A.N.

Impact of mechanical activation pattern and conditions on carbide formation in Ta–Zr–C SHS system 30

Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Sytshev A.E.

Reaction synthesis of Ti_2AlN MAX-phase 41

Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A.

Role of powder precursors in composite alloy production using liquid-phase methods 47

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Zagrebina L.D., Artanov A.M., Perevozchikov S.M., Mukhametshina I.Yu.

Temperature dependence of Fe–M (M – C, Ge, Sn) powder nanomaterial heat capacity 59

Kuznetsov I.S.

Electrospark coatings of amorphous and nanocrystalline iron-based alloys 63

Chronicle

In memory of the outstanding scientist – Yuri Grigor'evich Dorofeev 71

Исследование динамики футерования энергонапряженной мельницы в условиях механической активации порошка кремния

© 2016 г. **О.В. Лапшин, О.А. Шкода**

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 29.05.15 г., доработана 29.12.15 г., подписана в печать 19.01.16 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса футерования внутренних поверхностей энергонапряженной планетарной мельницы МПВ порошком кремния. Получены экспериментальные зависимости количества истраченного на футерование измельчаемого вещества от времени механической активации (МА). С помощью аналитических формул и с использованием экспериментальных результатов, полученных методом обратной задачи, двумя способами определена константа скорости футерования для малой и большой длительности МА: первый – основывался на обработке экспериментальных кривых, описывающих динамику футерования, методом наименьших квадратов, а второй предполагал нахождение величины константы по тангенсу угла наклона к оси абсцисс прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные кривые в начальный период работы измельчительного устройства. Установлено, что с увеличением времени МА происходит снижение скорости футерования мельницы порошком кремния. Выявлено, что величина константы скорости футерования уменьшается с повышением продолжительности МА. Показано удовлетворительное соответствие теоретических расчетов экспериментальным данным.

Ключевые слова: механическая активация, измельчение, порошок кремния, футерование, эксперимент, метод обратной задачи, динамика футерования.

Лапшин О.В. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

Шкода О.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник того же отдела. E-mail: caryll@english.tsc.ru.

Для цитирования: Лапшин О.В., Шкода О.А. Исследование динамики футерования энергонапряженной мельницы в условиях механической активации порошка кремния // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-4-8.

Lapshin O.V., Shkoda O.A.

Research on dynamics of energy-intensive mill lining with mechanical activation of silicon powder

The paper presents an experimental study of lining the energy-intensive planetary mill internal surfaces with silicon powder. The experimental dependences were determined for the amount of grinded material used for lining on the time of mechanical activation (MA). The lining speed constant was defined in two ways for short and long duration MA using analytical formulae and experimental results obtained with the inverse problem method. The first one was based on the analysis of experimental curves describing the lining dynamics with the least square method. The second one suggested the constant value measurement according to the tangent of the angle between the X-axis and the straight lines that approximate the experimental curves at the initial period of grinder operation. It was found that the increase in MA duration led to deceleration of mill lining with silicon powder. It was also found that the value of the lining speed constant lowered as the MA time increased. Therefore, the theoretical calculations adequately fit to experimental data.

Key words: mechanical activation, grinding, silicon powder, lining, experiment, inverse problem method, lining dynamics.

Lapshin O.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Staff Scientist, Department for structural macrokinetics, Tomsk Science Centre, Tomsk Division, Russian Academy Sciences (634021, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

Shkoda O.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior Staff Scientist of the same Department. E-mail: caryll@english.tsc.ru.

Citation: Lapshin O.V., Shkoda O.A. Issledovanie dinamiki futerovaniya energonapryazhennoi mel'nitsy v usloviyakh mekhanicheskoi aktivatsii poroshka kremniya. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 2. С. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-4-8.

Введение

Актуальность исследований процессов механической активации (МА) обусловлена развитием современных технологий, использующих измель-

чительные аппараты [1–5]. Измельчение не только способствует получению порошка с наибольшей дисперсностью, но и позволяет в ряде случаев изме-

нять структурные и физико-химические характеристики его частиц. Например, накопление в результате МА дефектов в частицах приводит к снижению энергии активации последующего химического превращения вещества. Также механическая активация широко используется как предварительный этап для последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6–8].

Одна из проблем эффективного использования механоактиваторов состоит в том, что при измельчении происходит футерование частицами порошка внутренней поверхности мельницы и мелющих тел. Вследствие этого, помимо снижения производительности оборудования, теряется некоторая часть измельчаемого материала. Также при МА многокомпонентной смеси футерование может привести к нарушению стехиометрии ее состава [9]. Учет вышеперечисленных обстоятельств в процессах МА дает возможность получать необходимое количество порошковой смеси с заранее определенными характеристиками.

Для оптимизации МА можно воспользоваться математическими моделями, позволяющими провести оценку описывающих измельчение кинетических констант, а также интерпретировать полученные экспериментальные результаты. Авторами [10–12] предпринята попытка моделирования механохимических процессов с момента полного футерования веществом рабочих поверхностей механореактора, а в работе [13] построена математическая модель и найдена кинетическая константа скорости футерования энергонапряженной мельницы при измельчении смеси $2\text{Fe} + 5\text{Al}$.

В настоящей работе экспериментальными методами и с помощью предложенной в [13] математической модели исследуется вопрос футерования планетарной мельницы порошком кремния при его измельчении.

Выбор кремния в качестве объекта исследования продиктован его широким применением в производстве полупроводников и микроэлектронике, а также в авиационной, ракетной технике и ядерной промышленности. С помощью метода МА возможно получение мелкодисперсных порошков-силицидов с высокими текстурными характеристиками [14].

Методика эксперимента

В экспериментах для механоактивации порошка кремния чистотой 99,7 % была использована

планетарная центробежная мельница МПВ энергонапряженностью 60 г с водяным охлаждением барабанов. Соотношение массы порошка к массе шаров-измельчителей составляло 1:20. Продолжительность работы мельницы варьировалась от 1 до 120 мин. В экспериментах использовались шары марки ШХ15 и стальные барабаны марки 40Х13.

Измельчение порошковой смеси проводилось в атмосфере аргона чистотой 99,99 %. Заданное время МА набиралось дискретно: 5 мин непрерывного активирования сменялось последующей остановкой мельницы на 15 мин, необходимой для ее охлаждения. После завершения МА мельницу останавливали и механоактивированную смесь взвешивали, предварительно высыпав ее из объема барабанов. Массу истраченного на футерование порошка определяли с помощью простой разницы между его количествами в исходном состоянии и после МА.

Гранулометрические исследования порошка кремния до и после МА осуществлялись с помощью ситового отсева и путем подсчета размеров зерен агломератов по изображениям, полученным на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Химический анализ на содержание железа в механоактивированном порошке кремния выполнялся на спектрофотометре СФ26.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости относительной массы истраченного на футерование порошка кремния от времени МА. Видно, что для всех кривых характерно значительное увеличение количества вещества на рабочих

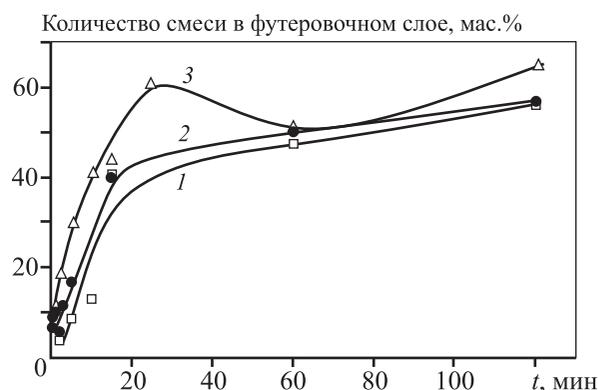


Рис. 1. Количество участвующего в футеровании порошка кремния от времени МА в мельнице МПВ в зависимости от массы ее загрузки

1 – 100 г, 2 – 30 г, 3 – 20 г

поверхностях мельницы в промежуток времени МА до 20—30 мин. За этот период более половины массы измельчаемой смеси переходит в футеровочный слой.

Затем наблюдается умеренное увеличение вещества в футеровочном слое и даже некоторое его снижение при $t = 25+60$ мин (кр. 2). Вероятно, при большой длительности механоактивации процесс футерования достигает своего насыщения, обусловленного приблизительным равенством между количествами налипшего в единицу времени вещества на стенки мельничного устройства и возвратившегося в измельчаемую смесь. Данное обстоятельство было отмечено в работе [9], авторы которой показали, что на протяжении МА футерование поверхностей механоактиватора протекает неравномерно, и время от времени налипшая на них часть футеровочного материала возвращается обратно в активируемую смесь.

Необходимо отметить, что при МА происходит постоянное изменение гранулометрического состава порошка кремния, вызванного переформированием частиц агломератов, которые вследствие измельчения разламываются и сразу же собираются в новые агломераты. Как следует из приведенной таблицы, в процессе МА увеличивается доля агломератов больших размеров.

Как показали результаты химического анализа, содержание железа в порошке кремния после 1—120 мин МА не превышает 0,3—2,8.

В работе [13] получена формула для оценки количества вещества, принявшего участие в футеровании, при измельчении смеси, в том числе и однокомпонентной:

$$\mu_{\phi} = 1 - \exp\left(-\frac{S}{V} K_{\phi} t\right), \quad (1)$$

где t — время механоактивации; $\mu_{\phi} = m_{\phi}/m_0$ — относительная масса истраченного на футерование вещества; m_{ϕ} — масса находящегося в футеровочном слое порошка; m_0 — исходная масса порошковой

смеси; $S = S_M + ns_M$ — площадь рабочей поверхности измельчительного устройства; S_M — величина площади внутренней поверхности мельницы, s_M — величина площади поверхности мелющего тела, n — количество мелющих тел; V — внутренний объем мельницы, не занятый мелющими телами; K_{ϕ} — константа скорости футерования.

Полагается, что параметр K_{ϕ} линейно зависит от мощности энергонапряженной мельницы (W) [15], поэтому

$$K_{\phi} = k_{\phi} W, \quad (2)$$

где k_{ϕ} — коэффициент, учитывающий физико-химические свойства измельчаемого материала ($k_{\phi} = \text{const}$).

Входящий в формулу (1) комплекс $K_{\phi} S/V$ можно оценить методом обратной задачи двумя способами. Первый из них основан на преобразовании соотношения (1) в уравнение прямой с координатами $t - [-\ln(1 - \mu_{\phi})]$:

$$-\ln(1 - \mu_{\phi}) = \frac{S}{V} K_{\phi} t. \quad (3)$$

Затем с помощью экспериментальных зависимостей $m_{\phi}(t)$ по углу наклона прямой (3) к оси абсцисс определяется величина $K_{\phi} S/V$.

Второй способ вычисления константы скорости футерования предполагает разложение формулы (1) в ряд Тейлора. Пренебрегая в этом ряду членами со степенями при $t > 1$, получаем приближенное равенство

$$\exp\left(-\frac{S}{V} K_{\phi} t\right) \approx 1 - \frac{S}{V} K_{\phi} t,$$

которое будет выполняться для малой длительности МА. Подставляя разложенное в ряд Тейлора соотношение (3) в (1), в конечном итоге можно записать

$$\frac{S}{V} K_{\phi} = \frac{\mu_{\phi}}{t}. \quad (4)$$

Геометрически соотношение (4) определяет тангенс угла наклона к оси абсцисс прямых линий, аппроксимирующих зависимости $m_{\phi}(t)$ в начальный период работы измельчительного устройства.

Оценив характеризующие мельницу параметры (S , V и W), из выражений (3) и (4) можно определить константу скорости футерования K_{ϕ} и в конечном итоге — входящий в формулу (2) коэффициент k_{ϕ} .

С использованием экспериментальных результатов первым (с применением метода наименьших

Гранулометрические характеристики порошка кремния

Размер агломерата, мкм	Доля фракции в смеси, %		
	Исходная	После 15 мин МА	После 120 мин МА
<300	57	48	27
300—500	33	42	16
500—700	10	10	57

квадратов) и вторым способами найдены следующие значения комплекса $K_{\phi}S/V$:

$$(K_{\phi}S/V)_I = 0,0068 \begin{matrix} +0,0003 \\ -0,0002 \end{matrix} \text{мин}^{-1},$$

$$(K_{\phi}S/V)_{II} = 0,028 \begin{matrix} +0,001 \\ -0,001 \end{matrix} \text{мин}^{-1}.$$

Видно, что $(K_{\phi}S/V)_I < (K_{\phi}S/V)_{II}$. Из данного неравенства следует, что величина искомого комплекса, определенная включающим большую длительность МА методом *I*, оказалась в несколько раз меньше значения этого же параметра, найденного способом *II* (для малых времен МА). Отсюда можно заключить, что константа скорости футерования не является величиной постоянной: по-видимому, с увеличением времени измельчения за счет образующегося футеровочного слоя изменяются реологические свойства внутренней поверхности мельницы, вследствие чего происходит значительное уменьшение величины K_{ϕ} .

Следует отметить, что полученные выше значения комплекса $K_{\phi}S/V$ близки к его величинам, определенным в работе [9] для порошковой смеси состава $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ (0,008 и 0,03 мин^{-1} соответственно).

На рис. 2 представлены экспериментальная (кр. 1) и расчетные (кр. 2 и 2') зависимости относительной массы кремния, участвующего в футеровании, от времени МА. Теоретические зависимости рассчитывались по формуле (1) при $K_{\phi}S/V = (K_{\phi}S/V)_I$ и $(K_{\phi}S/V)_{II}$ соответственно. Из рисунка видно, что кр. 2' хорошо аппроксимирует экспери-

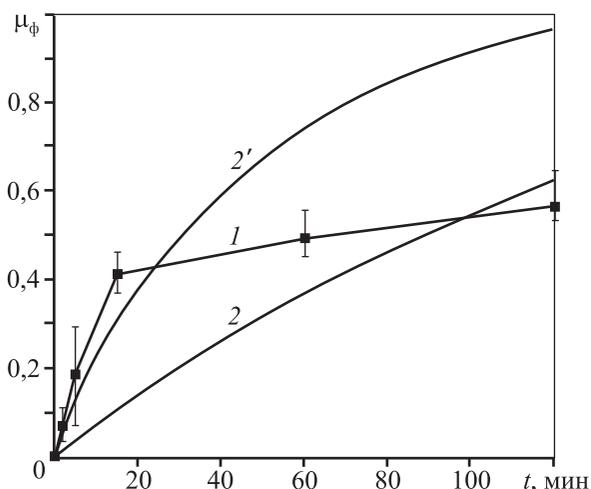


Рис. 2. Количество участвующего в футеровании порошка кремния от времени МА
1 – эксперимент; 2, 2' – теоретический расчет

ментальную линию при малой продолжительности работы мельницы ($t < 40$ мин), а кр. 2 — при длительном измельчении ($t > 70$ мин).

Заключение

Проведено экспериментальное исследование и получены аналитические оценки динамики футерования порошком кремния энергонапряженной планетарной мельницы МПВ. Показано, что с увеличением времени механоактивации снижается скорость налипания измельчаемого порошка на поверхность мельницы, а также происходит существенное уменьшение величины константы скорости футерования.

Методом обратной задачи определена величина константы скорости футерования порошком кремния внутренней поверхности измельчительного устройства. Выявлено, что теоретические зависимости удовлетворительно аппроксимируют данные экспериментов.

Литература

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
2. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ // Вестник РФФИ. 2004. No. 3(37). С. 38–59.
3. Бутягин Ю.П. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. No. 12. С. 1031–1043.
4. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. 2000. Т. 372. No. 1. С. 40–42.
5. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
6. Bernard F., Gaffet E. Mechanical Alloying in the SHS research // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2001. No. 2. P. 109–131.
7. Шкода О.А., Терехова О.Г. Влияние продолжительности дискретных периодов механической активации на послынное СВС-горение в низкоэнергетической системе ниобий—кремний // Физика и химия обраб. матер. 2010. No. 6. С. 62–68.
8. Талако Т.Л. Исследование механизма механоактивации на самораспространяющийся высокотемпера-

- турный синтез материалов // Изв. НАБ. Сер. Физ.-тех. науки. 2014. No. 1. С. 25—32.
9. Касацкий Н.Г., Шкода О.А. Влияние механической активации на тепловой взрыв в Ti—Ni системе // Физика и химия обраб. матер. 2012. No. 5. С. 71—75.
 10. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В., Шевченко В.С., Чунахин А.П., Болдырев В.В. Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы Zn—Sn—S // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. No. 6. С. 1052—1058.
 11. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Теоретический анализ условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. No. 4. С. 651—661.
 12. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001.
 13. Лапшин О.В., Касацкий Н.Г., Смоляков В.К. Феноменологическая модель футеровки поверхностей мельницы при измельчении // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 1. С. 8—12.
 14. Terehova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M., Chalukh L.D. Effect of mechanical activation of silicon and niobium and their influence on SHS synthesis // Int. J. SHS. 1999. Vol. 8. No. 3. P. 299—306.
 15. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011.
- References**
1. Avvakumov E.G. Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh processov [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk: Nauka, 1986.
 2. Boldyrev V.V. Issledovaniya po mekhanokhimiі tverdyh veshchestv [Research on Mechanochemistry of solids]. Vestnik RFFI. 2004. No. 3(37). P. 38—59.
 3. Butyagin Yu.P. Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhimiі [Problems and prospects of development mekhanokhimiі]. Uspekhi khimii. 1994. Vol. 63. No.12. P. 1031—1043.
 4. Korchagin M.A., Grigoreva Y.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Tverdogasnyi rezhim samorasrostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Solid-phase mode of self-propagating high temperature synthesis]. Doklady RAN. 2000. Vol. 372. No. 1. P. 40—42.
 5. Boldyrev V.V., Avvakumov E.G., Boldyreva E.V. Fundamentalnye osnovy mekhanicheskoi aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologii. [Fundamentals of mechanical activation, mechanochemical synthesis and mechanochemical technologies]. Ed. Avvakumov E.G. Novosibirsk: SO RAN, 2009.
 6. Bernard F., Gaffet E. Mechanical Alloying in the SHS research. Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2001. No. 2. P. 109—131.
 7. Shkoda O.A., Terekhova O.G. Vliyanie prodolzitelnosti diskretnykh periodov mekhanicheskoi aktivatsii na posloinoe SVS-gorenie v nizkoenergeticheskoy sisteme niobii—kremnii [The effect of the duration of discrete periods of mechanical activation on layer-by-layer SAF — burning in nizkoenergeticheskogo niobium—silicon]. Fizika i khimiya obrabotki materialov. 2010. No. 6. P. 62—68.
 8. Talako T.L. Issledovanie mekhanizma mekhanooaktivatsii na samorasprostranyayushchiicya vysokotemperaturnyi sintez materialov [Investigation of the mechanism of mechanical activation on self — propagation high-temperature synthesis of materials]. Ivestiya Natsionalnoi Akademii Belarusi. Seriya fiz.-tech. nauk. 2014. No. 1. P. 25—32.
 9. Kasatzkii N.G., Shkoda O.A. Vliyanie mekhanicheskoy aktivatsii na teplovoi vzryv v Ti—Ni sisteme [Influence of mechanical activation on thermal explosion in the Ti—Ni system]. Fizika i khimiya obrabotki materialov. 2012. No. 5. P. 71—75.
 10. Uraкаev F.K., Takach L., Soika V., Shevchenko V.S., Chupakhin A.P., Boldyrev V.V. Modelirovanie goreniya termitnykh sostavov v mekhanokhimicheskikh reaktorakh na primere sistemy Zn—Sn—S. Zhurnal fizicheskoi khimii. 2002. Vol. 76. No. 6. P. 1052—1058.
 11. Uraкаev F.K., Boldyrev V.V. Teoreticheskii analiz uslovii polucheniya nanorasmernykh sistem v mekhanokhimiicheskikh reaktorakh [Theoretical analysis of nanoscale systems in mechanochemical reactors]. Zhurnal fizicheskoi khimii. 2005. Vol. 79. No. 4. P. 651—661.
 12. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanokristallicheskie materialy [Nanocrystalline materials]. Moscow: Fizmatlit, 2001.
 13. Lapshin O.V., Kasatzkii N.G., Smolyakov V.K. Fenomenologicheskaya model futerovki poverkhnostei melnitzy pri izmelchenii [A phenomenological model of the lining surfaces of the mill during grinding]. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2013. No. 1. P. 8—12.
 14. Terehova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M., Chalukh L.D. Effect of mechanical activation of silicon and niobium and their influence on SHS synthesis. Int. J. SHS. 1999. Vol. 8. No. 3. P. 299—306.
 15. Smolyakov V.K., Lapshin O.V. Makroskopicheskaya kinetika mekhanokhimicheskogo sinteza [Macroscopic kinetics of mechanochemical synthesis]. Tomsk: IOA SO RAN, 2011.

УДК 541.135

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-9-14

Электрохимический синтез порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах

© 2016 г. **Х.Б. Кушхов, Р.А. Карданова**

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 18.10.15 г., доработана 26.10.15 г., подписана в печать 16.11.15 г.

Представлены результаты высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов гольмия и никеля. Подобраны оптимальные условия синтеза данных соединений: температура электролиза (923–1073 К), катодная плотность тока (0,5–1,9 А/см²) и состав электролизной ванны (мол.%): KCl(48,25+49,5)–NaCl(48,25+49,5)–HoCl₃(0,5+3,0)–NiCl₂(0,5+2,5). Состав полученных порошков исследован методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: электрохимический синтез, интерметаллические соединения, гольмий, никель.

Кушхов Х.Б. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой неорганической и физической химии КБГУ (360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

Карданова Р.А. – аспирантка той же кафедры. E-mail: ranetta89@mail.ru.

Для цитирования: Кушхов Х.Б., Карданова Р.А. Электрохимический синтез порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 9–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-9-14.

Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A.

Electrochemical synthesis of holmium and nickel intermetallic powders in halide melts

The results of high-temperature electrochemical synthesis are presented for intermetallic nickel and holmium powders. The optimal conditions for the synthesis of these compounds were found, including: temperature of the electrolytic process (923–1073 K), cathode current density (0,5–1,9 A/cm²) and the electrolytic bath concentration ratio, mol.%: KCl(48,25+49,5)–NaCl(48,25+49,5)–HoCl₃(0,5+3,0)–NiCl₂(0,5+2,5). The resulting powder composition was studied by the X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy methods.

Keywords: electrochemical synthesis, intermetallic compounds, holmium, nickel.

Kushkhov Kh.B. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Department of inorganic and physical chemistry of Kabardino-Balkarian State University (360004, Russia, Kabardino-Balkar Republic, Nalchik, Chernyshevsky str., 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

Kardanova R.A. – Graduate Student of the same Department. E-mail: ranetta89@mail.ru.

Citation: Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A. Elektrokhimicheskii sintez poroshkov intermetallidov gol'miya i nikelya v galogenidnykh rasplavakh. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 9–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-9-14.

Введение

Широкое использование в мировом масштабе редких и редкоземельных металлов (РЗМ) предопределило развитие солнечной энергетики, сверхскоростного транспорта на магнитной подушке, инфракрасной оптики, оптоэлектроники, лазерной промышленности, ЭВМ и других отраслей [1, 2].

Сплавы РЗМ находят широкое практическое применение благодаря значительному превосходству в диапазоне изменения их свойств по сравнению с чистыми металлами. При этом для получения различных материалов редкоземельные металлы могут выступать в качестве как легирующих, так и основных компонентов. Добавки РЗМ позволяют повысить прочностные характери-

сти материалов, увеличить диапазон температур их использования, придать им набор новых электрофизических свойств [3–5]. Соединения РЗМ состава РЗМNi₅ и РЗМNi₂ широко применяются в качестве катализаторов в химической и нефтехимической промышленности, а также в водородной энергетике для обратимого сорбирования больших количеств водорода [6]. Все это в полной мере относится также к сплавам и интерметаллическим соединениям (ИМС) на основе гольмия.

При взаимодействии металлов могут образовываться эвтектики, твердые растворы и ИМС. Системы гольмий–никель характеризуются существованием большого количества ИМС различ-

ного состава: HoNi , HoNi_2 , HoNi_3 , HoNi_5 , $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$, Ho_3Ni , HoNi_7 , Ho_2Ni_3 [7]. Диаграммы состояния Ho-Ni еще не построены.

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и никеля можно синтезировать различными способами [8] (СВС, твердофазный синтез, методы жидкостного бестокового насыщения, контактно-го обмена, гидридно-кальциевого восстановления и т.д.). Для получения чистых интерметаллидов РЗМ и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, можно использовать электролиз расплавленных сред.

Литературный анализ выявил наличие единичных работ по получению интерметаллидов гольмия и никеля [9–11]. Так, авторами [9, 10] показана принципиальная возможность создания ИМС гольмия и никеля путем диффузионного насыщения никелевого электрода ионами гольмия в расплаве в KCl-NaCl . В работе [11] исследовано получение ИМС гольмия и никеля диффузионным насыщением металлического никеля гольмием в расплаве KCl-NaCl . Этим способом можно получить только диффузионные покрытия.

Сущность диффузионного насыщения электроположительного металла электроотрицательным РЗМ из расплава заключается в следующем: электроположительный металл (никель) находится в расплаве соли щелочного металла с добавкой соли РЗМ (HoCl_3) в контакте с металлическим щелочным металлом. При этом создается короткозамкнутый гальванический элемент, в котором натрий является анодом, а никель — катодом. Из этих работ следует, что диффузионным насыщением получают покрытия из интерметаллидов гольмия и никеля, а не наноразмерные порошки.

Цель настоящей работы — разработка электрохимического способа получения нанопорошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах.

Методика исследования

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и никеля осуществляли в гальваностатическом режиме в расплаве $\text{KCl-NaCl-HoCl}_3\text{-NiCl}_2$ при температуре 973 К с использованием источника постоянного тока ТЭК-14.

Идентификация и исследование полученных образцов проводились следующими методами [12–14]:

- рентгенофлуоресцентный элементный анализ — элементный анализатор «Спектроскан-МАКС-GV» (НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург);
- рентгенофазовый метод — рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург), рентгеновский дифрактометр «D2 Phaser» (Германия);
- дифракционный анализ — лазерный дифракционный анализатор «FritschAnalysette-22» («Nanotech», Германия);
- сканирующая электронная микроскопия — сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3 LMN (TESCAN, Чехия) с энергодисперсным рентгеновским микроанализатором (Oxford, Великобритания).

Источником ионов гольмия служил безводный хлорид гольмия (III) (99,99 %). Все операции взвешивания безводных хлоридов выполняли в перчаточном боксе «MbraunLabStar». Обезвоживание шестиводного хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до чистого безводного хлорида проводили с помощью тетрахлорида углерода по общеизвестной методике [15].

Электролиз осуществляли в высокотемпературной кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа (аргон) при $T = 973$ К. Катодом служил вольфрамовый стержень высокой чистоты диаметром 3 мм, анодом — стеклоуглеродная пластинка, контейнером для расплава — алундовый тигель.

Результаты и их обсуждение

Электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и никеля проводили в гальваностатическом режиме в расплаве $\text{KCl-NaCl-HoCl}_3\text{-NiCl}_2$.

При электролизе расплавленной смеси KCl-NaCl , содержащей трихлорид гольмия (0,5–2,5 мол.%) и дихлорид никеля (0,1–2,5 мол.%), при плотности тока 0,5–2,0 А/см² на вольфрамовом электроде образуется металлосолевая «груша». Получившийся продукт в большинстве случаев не удерживается на вольфрамовом катоде и падает на дно тигля. В некоторых случаях удается удержать осадок на катоде (рис. 1).

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяет отделить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при $T = 373 \pm 423$ К. Фазовый состав катодного осадка пред-

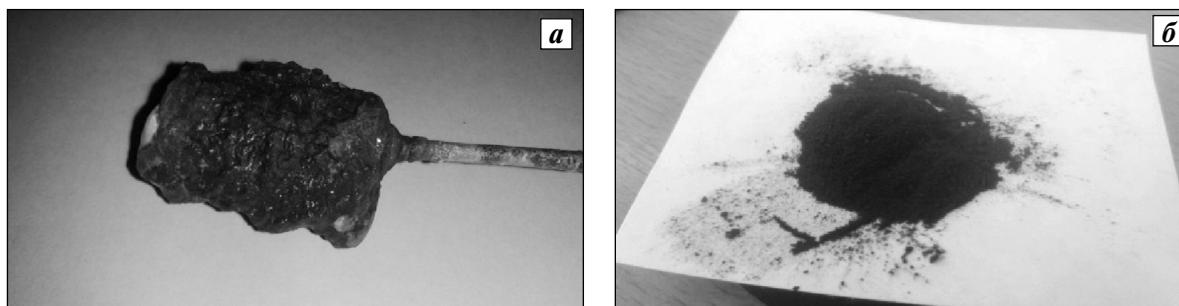


Рис. 1. Металлосолевая груша (а) и отмытый порошок интерметаллидов гольмия и никеля (б)

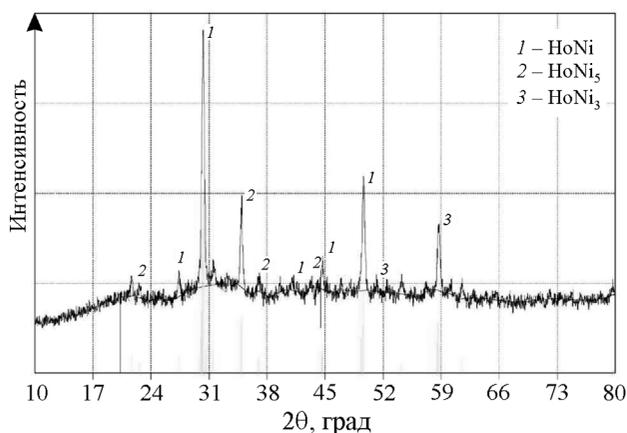


Рис. 2. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученного из эквимольного расплава $KCl-NaCl$, содержащего 2,5 мол.% $HoCl_3$ и 0,5 мол.% $NiCl_2$, на вольфрамовом электроде $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$, $T = 973 \text{ K}$, $S = 2,43 \text{ cm}^2$

ставлен на рис. 2 и в табл. 1. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получали смесь фаз металлического никеля и интерметаллидов $HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$.

Для определения оптимальных концентраций $HoCl_3$ и $NiCl_2$ необходимо учитывать, что в течение первой стадии синтеза идет выделение более электроположительного компонента — никеля.

Электровосстановление ионов гольмия начинается по мере выработки хлорида никеля. Оптимальная доля $NiCl_2$ составляет ~0,5 мол.%. При более высоких концентрациях $NiCl_2$ осадок содержит металлический никель. Изучена зависимость состава катодных осадков от содержания хлорида никеля, хлорида гольмия и их соотношения в расплаве $KCl-NaCl$ (1 : 1) (см. табл. 1).

Установлено, что содержание интерметаллидов увеличивается как при повышении концентрации хлорида гольмия в расплаве, так и при росте соотношения концентраций хлоридов гольмия и никеля (рис. 3). При соотношении концентраций $[HoCl_3] : [NiCl_2] = 1 : 1$ в катодном осадке преобладает фаза металлического никеля. С увеличением этого соотношения доля металлического никеля уменьшается, а содержание интерметаллидов $HoNi$, $HoNi_3$, $HoNi_5$ возрастает. При условии $[HoCl_3] : [NiCl_2] > 5$ фаза металлического никеля в катодном осадке не обнаруживается, а образуется смесь фаз ИМС, причем преобладает фаза с большим содержанием гольмия.

Была проведена серия экспериментов в гальваностатическом режиме при различных начальных плотностях тока (0,5—2,0 A/cm^2) в электролизной ванне оптимального состава $KCl-NaCl-0,5NiCl_2-2,5HoCl_3$ (мол.%) (табл. 2). При $i_k =$

Таблица 1. Зависимость фазового состава и размера частиц продуктов гальваностатического электролиза от состава электролизной ванны $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$

Опыт	Содержание, мол.%		$NiCl_2 : HoCl_3$	Фазовый состав	Доля частиц размером $d < 100 \text{ нм}$, об.%	Выход продукта, г/(А·ч)
	$NiCl_2$	$HoCl_3$				
1	0,5	0,5	1 : 1	$Ni, HoNi, HoNi_5, HoNi_3$	22	0,36
2	0,5	1,0	1 : 2	$HoNi, HoNi_5, Ni, HoNi_3$	31	0,56
3	0,5	1,5	1 : 3	$HoNi, HoNi_5, Ni, HoNi_3$	28	0,67
4	0,5	2,0	1 : 4	$HoNi, HoNi_5, Ni, HoNi_3$	51	0,82
5	0,5	2,5	1 : 5	$HoNi, HoNi_5, HoNi_3$	69	0,92

Примечание. $\tau = 60 \text{ мин}$, $T = 973 \text{ K}$, $S = 2,43 \text{ cm}^2$, $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$.

= 0,5 А/см² в катодном осадке превалирует фаза металлического никеля и фазы ИМС с большим содержанием никеля. С увеличением начальной плотности тока доля никеля в катодном осадке уменьшается, а гольмия — возрастает. При $i_k = 1,2$ А/см² фаза металлического никеля в катодном осадке отсутствует, а из фаз ИМС преобладают фазы с большим содержанием гольмия. При

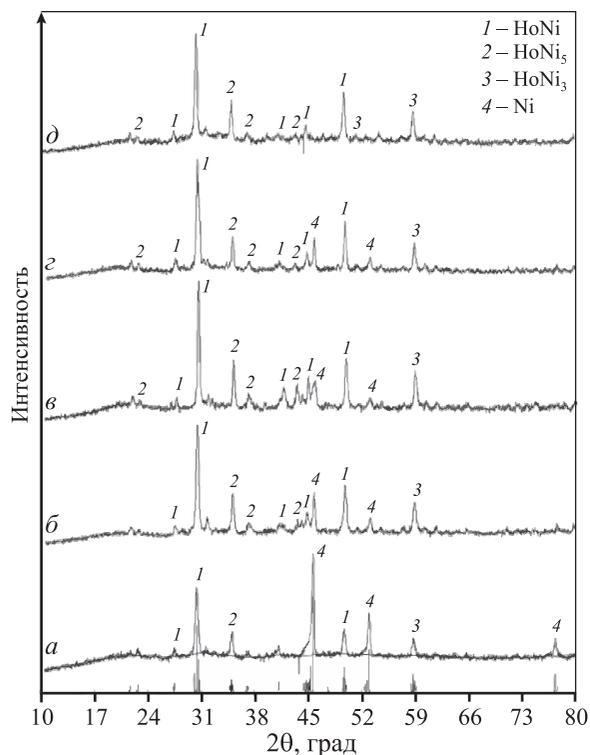


Рис. 3. Зависимость состава продуктов гальваностатического электролиза от соотношения компонентов электролизной ванны KCl—NaCl—HoCl₃—NiCl₂
 $i_k = 1,2$ А/см², $T = 973$ К, $S = 2,43$ см²
 $[NiCl_2]:[HoCl_3] = 1:1$ (а), 1:2 (б), 1:3 (в), 1:4 (г), 1:5 (д)

плотности тока ~2,0 А/см² в катодном осадке уже появляется фаза металлического гольмия.

Установлено, что продолжительность электролиза оказывает существенное влияние на состав катодного осадка.

На рис. 4 представлен результат дисперсионного анализа порошков интерметаллидов гольмия и никеля, полученных гальваностатическим электролизом расплава (KCl—NaCl)_{эвт}—HoCl₃—NiCl₂ при соотношении $[HoCl_3] : [NiCl_2] = 5 : 1$, плотности тока 1,2 А/см² и температуре 973 К.

Был проведен анализ (количественный и качественный) структуры, морфологии и элементного состава полученных образцов на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 LMN. Полученные снимки свидетельствуют о процессе совместного электровыделения гольмия и никеля (рис. 5, 6).

В табл. 3 представлена зависимость фазового состава продуктов гальваностатического электролиза в расплаве KCl—NaCl—HoCl₃—NiCl₂ от температуры проведения синтеза. Увеличение температуры синтеза приводит к образованию металлического гольмия.

Таблица 2. Зависимость фазового состава и размера частиц продуктов гальваностатического электролиза в расплаве KCl—NaCl—HoCl₃—NiCl₂ от плотности тока

Опыт	i_k , А/см ²	Фазы	Доля частиц $d < 100$ нм, об. %
1	0,5	Ni, HoNi ₅ , HoNi, HoNi ₃ , HoNi ₂	34
2	1,2	HoNi, HoNi ₅ , HoNi ₃	69
3	1,9	Ho, Ni, HoNi ₅ , Ho ₂ Ni ₁₇	79

Примечание. $\tau = 60$ мин, HoCl₃ — 2,5 мол.%, NiCl₂ — 0,5 мол. %.

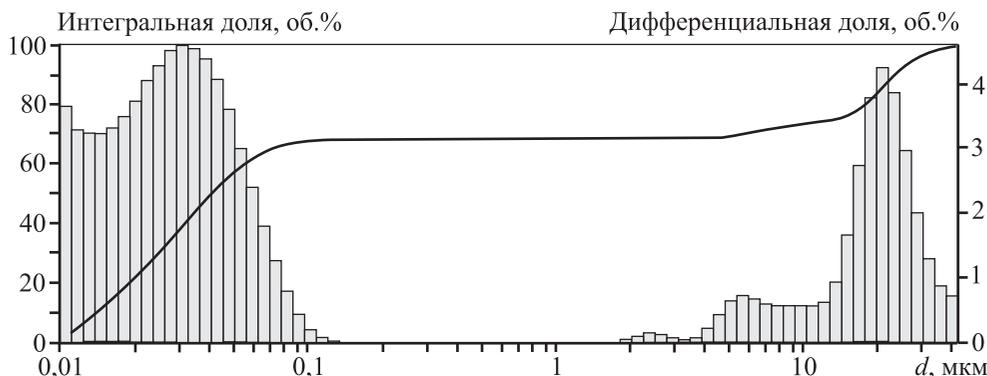


Рис. 4. Гранулометрический состав образцов, полученных гальваностатическим электролизом в системе KCl—NaCl—HoCl₃—NiCl₂ на вольфрамовом электроде
 HoCl₃ — 2,5 мол.%, NiCl₂ — 0,5 мол.%, $i_k = 1,2$ А/см², $T = 973$ К, $S = 2,43$ см², диапазон измерений $d = 0,01 \div 2000$ мкм

Таблица 3. Зависимость фазового состава продуктов гальваностатического электролиза в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ от температуры проведения синтеза

Опыт	T, К	Фазы
1	700	HoNi, HoNi ₅ , HoNi ₃
2	750	Ho, HoNi, HoNi ₅
3	800	HoNi, HoNi ₂

Примечание. $\tau = 60$ мин, $HoCl_3 - 2,5$ мол.%, $NiCl_2 - 0,5$ мол.%.

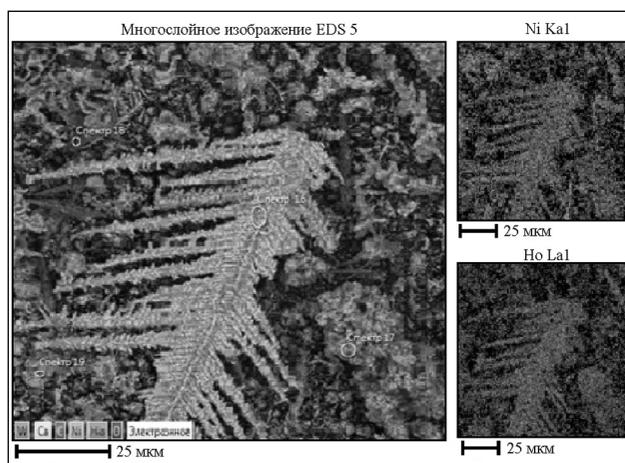


Рис. 5. Карта образца, полученная на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3

Фазовый состав — HoNi, HoNi₅, HoNi₃

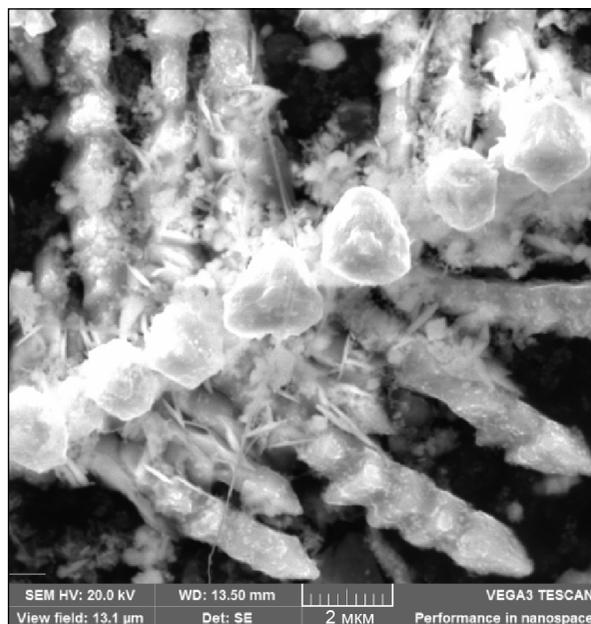


Рис. 6. Изображение продукта гальваностатического электролиза ($KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$), полученное на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 TESCAN (увеличение 1590 \times)

Выводы

1. Проведенные исследования показали принципиальную возможность синтеза интерметаллических соединений на основе гольмия и никеля электролизом из галогенидных расплавов.

2. Подобраны оптимальные условия синтеза соединений Ho_xNi_y (состав электролизной ванны, плотность тока, продолжительность электролиза).

3. Полученные результаты рентгенофазового и лазерного дифракционного анализов частиц синтезированных порошков показывают наличие различных фаз сплава гольмия с никелем (HoNi, HoNi₅, HoNi₃) и подтверждают возможность получения их наноразмерных порошков (более 51 % частиц размером до 100 нм).

Литература

1. Савельева И.Л. Редкоземельная промышленность России: Современное состояние, ресурсные условия развития // География и природные ресурсы. 2011. No. 1. С. 122—129.
2. Михайлов Ю.М. Редкоземельные металлы как основа получения перспективных материалов, необходимых для развития вооружения и военной техники // Оборонно-промышленный комплекс России: Федерал. справочник. 2014. Т. 10. С. 127—134.
3. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. Исследование влияния атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2011. No. 3—1. С. 133—136.
4. Коллинз Д.Е., Коллинз В.П., Макгартти Д.А. Применение редкоземельных металлов: Свойства и применение редкоземельных металлов / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 76—94.
5. Савицкий Е.М. Перспективы исследования и применения редкоземельных металлов, сплавов и соединений: Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука, 1971. С. 5—17.
6. Кондратьев Д.А. Получение сплавов-покрытий и порошков-интерметаллидов диффузионным насыщением никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киров: ВятГУ, 2013.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997.
8. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1989.

9. *Qiqin Y.* Electrochemistry of deposition of rare earth metals and their alloys in molten salts // Proc. 6-th Intern. Symp. on molten salt chemistry and technology (Okt. 2001). Shanghai, China, 2001. P. 383—390.
10. *Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K.* Electroreduction of Ho^{3+} on nickel cathode in molten KCl-HoCl_3 // J. Rare Earths. 2000. Vol. 18. P. 34—38.
11. *Самоделькина О.В.* Восстановление хлоридов празеодима, неодима, тербия и гольмия в ионных расплавах: Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: РГБ ОД, 2004.
12. *Васильев Е.К., Нахмансон М.М.* Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986.
13. *Вилков Л.В., Пенкин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы: Учеб. пос. для вузов. М.: Высш. шк., 1989.
14. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004.
15. *Ревзин Г.Е.* Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124—129.
5. *Savitskii E.M.* Perspektivy issledovaniya i primeneniya redkozemel'nykh metallov, spлавov i soedinenii: Redkozemel'nye metally i splavy [Prospects of research and application rare-earth metals, alloys and their compounds]. Moscow: Nauka, 1971. P. 5—17.
6. *Kondrat'ev D.A.* Poluchenie spлавov-pokrytii i poroshkov-intermetallidov diffuzionnym насыshcheniem nikelya i kobal'ta neodimom, disproziem i erbiem v khlорidnykh rasplavakh [Receiving of coverings alloys and intermetallic powders by diffusive saturation of nickel and cobalt with neodymium, dysprosium and erbium in chloride melts]: Abstract of the dissertation of PhD. Kirov: VyatSU, 2013.
7. *Lyakishev N.P.* Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system [Charts of a condition of double metal systems]. Moscow: Mashinostroenie, 1997.
8. *Iitin V.I., Naiborodenko Yu.S.* Vysokotemperaturnyi elektrokhimicheskii sintez intermetallicheskih soedinenii [High-temperature electrochemical synthesis of intermetallic connections]. Tomsk: Izd-vo Tomsk. Un-ta, 1989.

References

1. *Savel'eva I.L.* Redkozemel'naya promyshlennost' Rossii: Sovremennoe sostoyanie, resursnye usloviya razvitiya [Rare-earth industry of Russia: current state, resource conditions of development]. *Geografiya i prirodnye resursy*. 2011. No. 1. P. 122—129.
2. *Mikhailov Yu.M.* Redkozemel'nye metally kak osnova polucheniya perspektivnykh materialov neobkhodimykh dlya razvitiya vooruzheniya i voennoi tekhniki [Rare-earth metals as basis of receiving perspective materials necessary for development of arms and military equipment]. In: *Oborono-promyshlennyi kompleks Rossii (Federal'nyi spravochnik)*. 2014. Vol. 10. P. 127—134.
3. *Novozhenov V.A., Strucheva N.E.* Issledovanie vliyaniya atomnykh faktorov na velichinu ental'pii obrazovaniya intermetallicheskih soedinenii redkozemel'nykh metallov (RZM) s galliim [Research of influence of nuclear factors at sizes of enthalpies of formation of intermetallic compounds of rare-earth metals (RZM) with gallium]. *Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011. No. 3-1. P. 133—136.
4. *Kollinz D.E., Kollinz V.P., Makgarti D.A.* Primenenie redkozemel'nykh metallov: Svoistva i primeneniye redkozemel'nykh metallov [Application redkozemel'nykh of metals: Properties and use of rare-earth metals]. Ed. E.M. Savitskii. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1960. P. 76—94.
9. *Qiqin Y.* Electrochemistry of deposition of rare earth metals and their alloys in molten salts. In: Proc. 6-th Intern. Symp. on molten salt chemistry and technology (Okt. 2001). Shanghai, China. 2001. P. 383—390.
10. *Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K.* Electroreduction of Ho^{3+} on nickel cathode in molten KCl-HoCl_3 . *J. Rare Earths*. 2000. Vol. 18. P. 34—38.
11. *Samodelkina O.V.* Vosstanovlenie khlорidov prazeodima, neodima, terbiya i gol'miya v ionnykh rasplavakh [Reduction of praseodymium, neodymium, terbium and holmium chlorides in ionic melts]: Abstract of the dissertation of PhD. Ekaterinburg: RGB OD, 2004.
12. *Vasil'ev E.K., Nakhmansон M.M.* Kachestvennyi rentgenofazovyi analiz [Qualitative X-ray phase analysis]. Novosibirsk: Nauka, 1986.
13. *Vilkov L.V., Penkin Yu.A.* Fizicheskie metody issledovaniya v khimii. Rezonansnye i elektroopticheskie metody: Uchebnoe posobie dlya vuzov. [Physical methods of research in chemistry. Resonant and electrooptical methods: Manual for higher education institutions]. Moscow: Vysshaya shkola, 1989.
14. *Brandon D., Kaplan U.* Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya [Microstructure of materials. Methods of research and control]. Moscow: Tekhnosfera, 2004.
15. *Revzin G.E.* Bezvodnye khlорidy redkozemel'nykh elementov i skandiya. In: *Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov* [Waterless chlorides of rare-earth elements and scandium. In: *Methods of receiving chemical reactants and preparations*]. Moscow: IREA, 1967. Vol. 16. P. 124—129.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-15-21

Методы подготовки и получение исходных материалов для приготовления гранул оксида гадолиния, используемых при изготовлении композитного материала уран-гадолиниевого топлива

© 2016 г. Т.М. Алдажаров, Ю.Г. Русин, Ж.В. Еремеева, Т.А. Рыспаев

Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ) им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Технический университет Клаусталь, г. Клаусталь-Целлерфельд, Германия

Статья поступила в редакцию 15.10.15 г., доработана 02.03.16 г., подписана в печать 10.03.16 г.

В лабораторных условиях разработан способ получения эффективного композитного уран-гадолиниевого топлива, применение которого позволит улучшить технико-экономические показатели АЭС. На основе анализа полученных результатов проведено обоснование предложенного метода для его реализации в промышленных условиях. Описаны способы подготовки и получения исходных материалов для приготовления оксида гадолиния. В ходе экспериментов были установлены необходимые характеристики, которыми должны обладать таблетки перспективного композитного уран-гадолиниевого топлива, и с их учетом сформулированы окончательные требования, предъявляемые к данным таблеткам.

Ключевые слова: ядерное топливо, композитное уран-гадолиниевое топливо, выгорающий поглотитель, диоксид урана, оксид гадолиния, теплопроводность, твердый раствор.

Алдажаров Т.М. – докторант кафедры «Химия, металлургия и обогащение» ВКГТУ (070004, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Протозанова А.К., 69). E-mail: aldazharov-timur@yandex.ru.

Русин Ю.Г. – канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: rusin.yurij@mail.ru.

Еремеева Ж.В. – докт. техн. наук, доцент кафедры «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Рыспаев Т.А. – докт. техн. наук, приват-доцент Технического университета Клаусталь (38678, Adolph-Roemer-Straße 2A, Clausthal-Zellerfeld, Germany). E-mail: talant.ryspaev@gmail.com.

Для цитирования: Алдажаров Т.М., Русин Ю.Г., Еремеева Ж.В., Рыспаев Т.А. Методы подготовки и получение исходных материалов для приготовления гранул оксида гадолиния, используемых при изготовлении композитного материала уран-гадолиниевого топлива // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 15–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-15-21.

Aldazharov T.M., Rusin Yu.G., Eremeeva Zh.V., Ryspaev T.A.

Methods for preparation and production of raw materials to make gadolinium oxide pellets used in composite uranium-gadolinium fuel production

A process for producing an effective composite uranium-gadolinium fuel was developed in the laboratory. This fuel will help to improve technical and economic performance of nuclear power plants. Based on the analysis of the results obtained, the implementation of the proposed method in a manufacturing environment was substantiated. Methods for preparation and production of the raw materials for the fabrication of gadolinium oxide were described. The essential characteristics of promising composite uranium-gadolinium fuel pills were defined experimentally. Based on these characteristics, the final specifications for the fuel pills were formulated.

Keywords: nuclear fuel, composite uranium-gadolinium fuel, burnable absorber, uranium dioxide, gadolinium oxide, thermal conductivity, solid solution.

Aldazharov T.M. – Doctoral Candidate of Department «Chemistry, metallurgy and enrichment», East Kazakhstan State Technical University (070004, Republic of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk, A.K. Protozanov str., 69). E-mail: aldazharov-timur@yandex.ru.

Rusin Yu.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer of the same Department. E-mail: rusin.yurij@mail.ru.

Eremeeva Zh.V. – Dr. Sci. (Tech.), Associate Professor of Department «Powder metallurgy and functional coatings» MISIS (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Ryspaev T.A. – Dr. Sci. (Tech.), Senior Lecturer of Technical University Clausthal (38678, Adolph-Roemer-Straße 2A, Clausthal-Zellerfeld, Germany). E-mail: talant.ryspaev@gmail.com.

Citation: Aldazharov T.M., Rusin Yu.G., Eremeeva Zh.V., Ryspaev T.A. Metody podgotovki i poluchenie iskhodnykh materialov dlya prigotovleniya granul oksida gadoliniya, ispol'zuemykh pri izgotovlenii kompozitnogo materiala uran-gadolinievogo topliva. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 15–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-15-21.

Введение

Одной из главных задач ядерной энергетики является достижение более высоких технико-экономических показателей атомных электростанций (АЭС) за счет повышения глубины выгорания топлива и увеличения кампании топливной загрузки ядерного реактора до 24 мес. Для достижения этой цели требуется использование топлива с обогащением 4,5–5,0 % по U-235. Как показывают расчеты, для подавления высокой начальной реактивности, а также достижения более высоких глубин выгорания топлива понадобятся таблетки уран-гадолиниевого топлива (УГТ) с содержанием гадолиния на уровне 10–12 мас.% [1].

Известно, что увеличение количества Gd_2O_3 снижает теплопроводность топлива из-за образования в таблетках твердого раствора $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$. Поэтому для выравнивания энергонапряженности в активной зоне реактора, содержащей топливовоздушную смесь с обогащением по U-235 4,4 %, принципиально нельзя применять УГТ с содержанием Gd_2O_3 выше 2,0 мас.% из-за большой вероятности локального перегрева топлива [2]. В связи с этим тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) с УГТ имеют более низкое обогащение по урану (чем больше гадолиния в таблетках, тем меньше их обогащение по U-235).

Как показывают измерения теплопроводности таблеток УГТ, содержащих 10 мас.% Gd_2O_3 , ее значения при $t = 1000^\circ C$ лежат в диапазоне $\lambda = 1,8 \pm 0,18$ Вт/(м·К), что практически в 1,7 раза меньше, чем у таблеток из UO_2 ($3,0 \pm 0,18$ Вт/(м·К)) [3].

Таким образом, традиционная технология изготовления УГТ при содержании в нем Gd_2O_3 на уровне 8–12 мас.% не позволяет получать таблетки с приемлемой теплопроводностью, близкой к теплопроводности «чистого» UO_2 . Кроме того, таблетки УГТ имеют также и более низкие термомеханические свойства по сравнению с UO_2 -топливом. Это также зависит от количества в составе таблеток Gd_2O_3 : чем его больше, тем выше вероятность появления микротрещин и дальнейшего снижения теплопроводности топлива.

В связи с этим топливо PWR, содержащее УГТ, эксплуатируется на мощности на 10–15 % ниже, чем без него [4]. Экспериментальные и теоретические работы в данном направлении показывают, что топливо, в котором Gd_2O_3 более 10 мас.%, может иметь повышенную теплопроводность (на

уровне UO_2) и высокие термомеханические характеристики) [5, 6].

Цель настоящей работы — разработка в лабораторных условиях и обоснование способа получения эффективного композитного уран-гадолиниевого топлива, применение которого позволит улучшить технико-экономические показатели АЭС.

Методика проведения испытаний

Объектом исследования являлось высокоэффективное композитное уран-гадолиниево-топливо, обладающее повышенной теплопроводностью по сравнению со стандартным УГТ, предназначенным для использования в атомной энергетике.

Плотность спеченных таблеток композитного УГТ оценивалась гидростатическим методом по ГОСТ 95.882-81 с точностью $\pm 0,01$ г/см³. При этом использовался метод гидростатического взвешивания без проникновения воды в поры. Он основан на определении объема таблетки путем нахождения ее «сухой» массы и последующего взвешивания таблетки в воде.

Насыпная плотность порошка как при свободной засыпке, так и при утряске определяется, в первую очередь, его морфологическими особенностями. Знание этой величины позволяет точно оценить количество навески порошка для его прессования.

Анализ параметров микроструктуры топливных таблеток проводился на установке ПЭВМ 8 IBM с установленным в ней адаптером micro VIDEO DC 20 для ввода изображения с видеокамеры типа Sharp CCD HS-135, которая монтируется на оптическом микроскопе МЕТАМ ЛВ-31.

Результаты и их обсуждение

Анализ различных разработок, направленных на модернизацию уран-гадолиниевого топлива, показывает, что единственным путем улучшения его теплофизических и термомеханических характеристик является создание композитного УГТ на основе UO_2 без образования в топливных таблетках твердого раствора $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$. То есть в матрицу UO_2 внедряются частицы (гранулы), состоящие либо из твердого раствора $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$, либо непосредственно из Gd_2O_3 . В такой модели в зависимости от объема дисперсной фазы компози-

та теплопроводность системы будет определяться теплопроводностью матрицы (UO_2) [7, 8].

Действительно, повышение концентрации вводимого в решетку второго компонента значительно увеличивает количество дополнительных центров рассеяния фононов (точечных дефектов) [9]. Влияние последних на теплопроводность связано с сечением рассеяния фононов точечными дефектами. Этот параметр может быть описан следующим выражением:

$$\Gamma_i = y_i \left[\frac{(M_i - M)^2}{M^2} + \eta \frac{(r_i - r)^2}{r^2} \right], \quad (1)$$

где y_i — атомная доля точечных дефектов; M_i — атомная масса точечных дефектов i -го типа; M — средняя атомная масса замещенных атомов в решетке; r_i — атомный радиус точечных дефектов i -го типа в узлах решетки; r — средний атомный радиус замещенного иона в узле решетки; η — феноменологический параметр, выражающий величину возникающих в решетке напряжений.

При растворении Gd_2O_3 в решетке UO_2 из-за различия ионных радиусов урана и гадолиния возникают напряжения, а также за счет разницы атомных масс усиливается роль ангармонизма в рассеянии фононов. Эти факторы приводят к повышению теплового сопротивления решетки. Кроме того, при введении в UO_2 полуторных оксидов типа Me_2O_3 в кристаллической решетке образуются ионы U^{5+} , что еще больше увеличивает концентрацию центров рассеяния фононов [10].

Таким образом, становится понятным, что единственным путем обеспечения теплопроводности УГТ хотя бы на уровне «чистого» UO_2 является создание композитного топлива, содержащего в матрице из UO_2 более или менее гомогенно распределенные гранулы из твердого раствора $(\text{U}_{1-x}, \text{Gd}_{1-x})\text{O}_2$ или Gd_2O_3 . При этом среднюю теплопроводность композита можно определить из соотношения Максвелла—Эйкена [11]:

$$\lambda_{\text{cp}} = \lambda_{\text{н}} \left[\frac{1 + 2V_{\text{д}} \frac{1 - \lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{д}}}{2\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{д}} + 1}}{1 - V_{\text{д}} \frac{1 - \lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{д}}}{\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{д}} + 1}} \right], \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{н}}$ и $\lambda_{\text{д}}$ — величины теплопроводности непрерывной среды и дисперсной фазы соответственно; $V_{\text{д}}$ — объемная доля дисперсной фазы.

Анализ полученных значений теплопроводности фаз УГТ с использованием формулы (2) пока-

зывает, что для сохранения приемлемых величин λ композита оптимальная объемная доля дисперсной фазы в УГТ может находиться в пределах 10—15 % в зависимости от концентрации второго компонента в твердом растворе $(\text{U}_{1-x}, \text{Gd}_{1-x})\text{O}_2$. При этом надо учитывать нежелательную потерю делящегося изотопа U-235 в УГТ при увеличении концентрации Gd_2O_3 до 10 мас.% и выше, а также размеры диспергированных в матрицу гранул $(\text{U}_{1-x}, \text{Gd}_{1-x})\text{O}_2$ или Gd_2O_3 , так как значительное их отклонение от среднего размера зерна матрицы может существенно повлиять на пластичные характеристики композита [12]. Кроме того, известно, что достаточно малые частицы $(\text{U}_{1-x}, \text{Gd}_{1-x})\text{O}_2$ или Gd_2O_3 (менее 100 мкм) в условиях спекания таблеток УГТ, а следовательно, в активной зоне реактора при рабочих температурах топлива от 700 до 1200 °С, могут полностью раствориться в матрице UO_2 с образованием твердого раствора [13].

В то же время, как показывают результаты методов компьютерного моделирования, а также ряд экспериментальных исследований, строение и свойства, размер и форма частиц наполнителя, а также характер их взаимодействия с матрицей для многих керамических материалов являются факторами, определяющими эффект повышения или снижения механических характеристик (прочности, пластичности, трещиностойкости) синтезируемого композиционного материала [14].

Таким образом, введение гадолиния или его оксида в UO_2 без образования в системе твердого раствора $(\text{U}_{1-x}, \text{Gd}_{1-x})\text{O}_2$ является единственным решением получения УГТ, отвечающего современным требованиям. Очевидно, что компоненты твердого раствора $(\text{U}_{1-x}, \text{Gd}_{1-x})\text{O}_2$ можно соединять на различных стадиях технологического процесса. Однако механическое смешивание оксидов урана и гадолиния является наиболее экономичным и технологически легко организуемым процессом. Но при этом на его проведение накладываются специфические ограничения, обусловленные малым размером гранул, и соответственно, составляющих их частиц, размер которых не должен превышать единиц микрометров.

Если оксиды РЗЭ под микроскопом выглядят как слабо агрегированные кристаллы размером ~1 мкм, то частицы UO_2 представляют собой плотно упакованные в прочные частицы агломераты размером 50—2000 мкм (рис. 1). Сухое измельчение такого порошка до крупности частиц хотя бы 3—5 мкм, причем без дополнительного загрязнения и

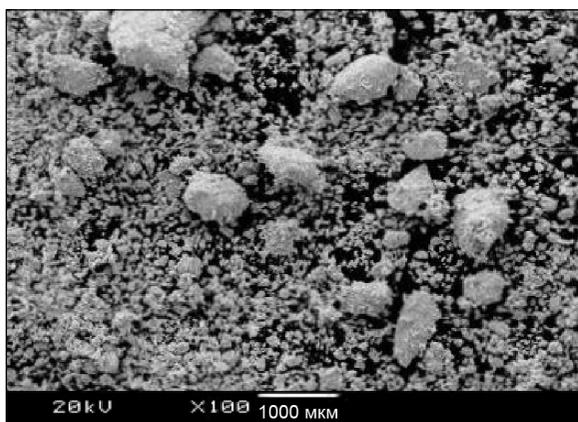


Рис. 1. Агломераты частиц в порошке UO_2

окисления, представляет собой серьезную технологическую задачу.

Таким образом, одинаковый состав гранул композитного топлива может быть обеспечен только при механическом смешении пластичных, дезагрегированных порошков исходных компонентов. Единственным неагломерированным, пластичным урансодержащим порошком, представляющим собой отдельные кристаллы размером ~ 1 мкм, является полиуронат аммония — полупродукт в технологии производства порошка UO_2 .

Из анализа схемы получения смеси для изготовления гранул $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$ (рис. 2) следует, что наиболее важной стадией является операция смешения компонентов с целью получения однородной смеси отдельных кристаллов. При этом важным моментом при спекании гранул является обязательное отсутствие в них микротрещин, вероятность образования которых напрямую зависит от размера используемых кристаллов Gd_2O_3 и наличия в них влаги, режимов и атмосферы спекания, а также от разницы в скорости усадки порошков UO_2 и Gd_2O_3 , обусловленной различием значений их полной удельной поверхности.

Перед использованием реагентов для изготовления компонентов композитного УГТ были исследованы их технологические свойства и сделаны выводы о необходимости их соответствующей подготовки.

Согласно ТУ 48-4-524-90 на порошок Gd_2O_3 , применяемый в технологии производства таблеток уран-гадолиниевого топлива для реакторов ВВЭР-1000, потеря его массы при прокалке (ППП) при $t = 850 \div 900$ °С не должна превышать $1 \pm 0,14$ % [15]. Однако контрольная прокалка Gd_2O_3 показала, что этот параметр имеет более высокие зна-

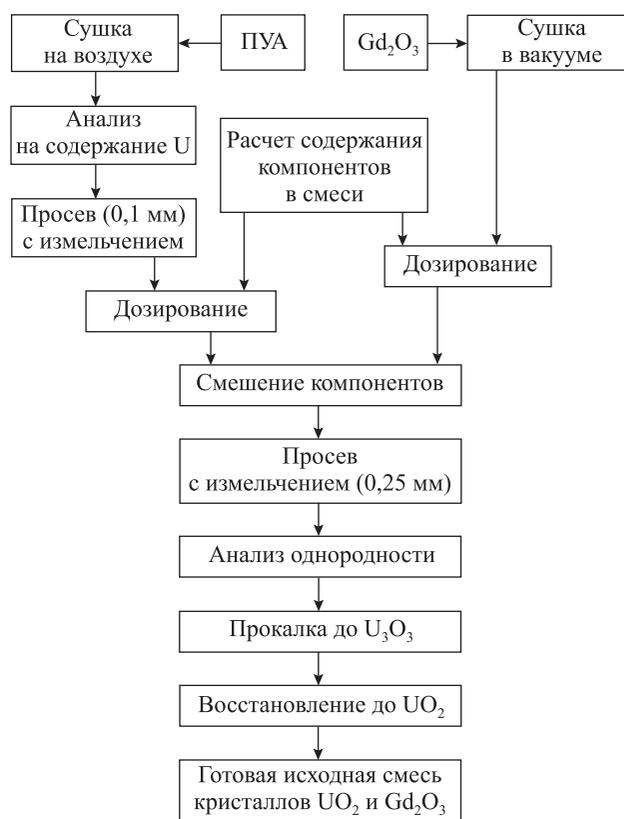


Рис. 2. Схема получения смеси для изготовления гранул $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$

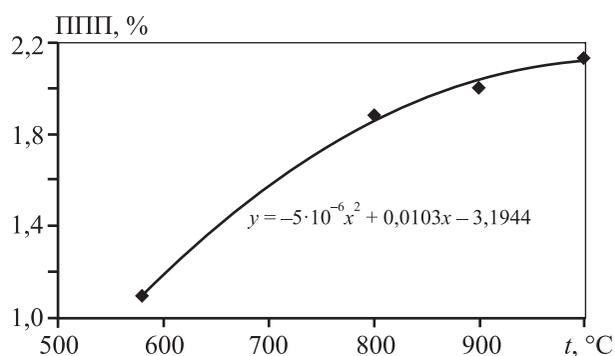


Рис. 3. Потеря массы Gd_2O_3 при прокалке на воздухе

чения, а следовательно, встал вопрос о качестве Gd_2O_3 , применяемого для изготовления композитного топлива. Важно было установить, как его прокалка влияет на качество $U-Gd$ -керамики. Исходный Gd_2O_3 прокаливали при различных температурах и по уменьшению массы проб рассчитывали потери при прокалке (рис. 3). Далее методом БЭТ были определены значения удельной поверхности ($S_{уд}$) прокаленных проб (рис. 4).

Из приведенных данных следует, что в зависимости от температуры разница между ППП моно-

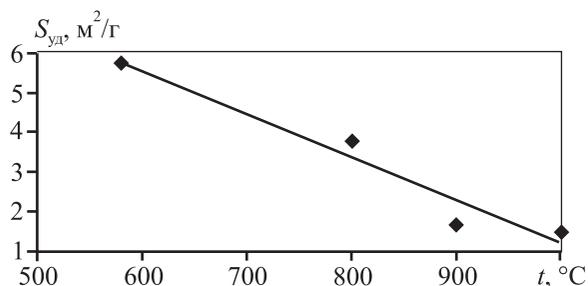


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности Gd_2O_3 от температуры прокаливания

Насыпная плотность (г/см³) порошка Gd_2O_3 для различных температур прокаливания

Порошок	Температура, °C			
	0	800	850	900
Без утряски	0,75	0,83	0,79	0,75
С утряской	1,23	1,34	1,33	1,29

тонно убывает. Это значит, что полное удаление влаги происходит при $t > 1000$ °C. Удельная поверхность исходного Gd_2O_3 составила ~ 6 м²/г. Также были проведены измерения насыпной плотности порошков Gd_2O_3 , прокаленных при различных температурах. Полученные данные приведены в таблице, из которой следует, что для температур прокаливания в диапазоне 800–900 °C имеется тенденция к уменьшению показателей плотности с ростом величины t .

Как известно, специфичность таблеток, содержащих Gd_2O_3 , состоит в возможности образования микротрещин в их структуре. Это происходит из-за изменения кристаллической решетки в процессе формирования твердого раствора. Вероятность микрорастрескивания структуры зависит как от среды спекания таблеток, так и от текущего размера зерна в керамике. Твердый раствор, имеющий мелкое зерно с малым количеством трещин, как правило, получается при относительно быстром времени нагрева (~ 5 ч) материала до температуры спекания.

Увеличение длительности выдержки и уменьшение скорости нагрева изделий приводят к росту зерна и в результате — к усилению растрескивания. Отсюда следует, что важным фактором является наличие возможности уменьшить время спекания таблеток до минимума. Известно, что при изготовлении партии из UO_2 желательнее использовать порошки, различающиеся по величине удельной поверхности не более чем на 1 м²/г. Эта величина регламентируется, так как при

смешении порошков с сильно различающимися значениями $S_{уд}$ наблюдается снижение плотности спеченных изделий вследствие различной скорости усадки (спекания) частиц UO_2 . Это явление (эффект Френкеля—Киркендала) применительно к твердому раствору $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$ обусловлено, главным образом, неравенством коэффициентов гетеродиффузии разнородных атомов. Отсюда вытекает необходимость сбалансированности активности к спеканию у компонентов смеси, что может быть достигнуто корректировкой их удельной поверхности.

Исходя из этого было получено несколько вариантов таблеток, содержащих 10 мас.% Gd_2O_3 , обработанных при различных температурах. В экспериментах использовались стандартные порошки UO_2 и Gd_2O_3 , полные удельные поверхности которых составляли 3,0 и 6,0 м²/г соответственно. Таблетки изготавливались без применения пластификатора по лабораторной схеме: дозирование компонентов → смешение → измельчение → грануляция → введение пластификатора → формование → спекание. При этом измеряли плотность (ρ) как сырых, так и спеченных образцов. Полученные результаты приведены на рис. 5.

Из представленных данных следует, что пресуемость пресс-порошка заметно улучшается для термообработанного Gd_2O_3 , что говорит о существенном изменении его технологических свойств. Плотность спеченных таблеток имеет максимум в диапазоне температур между 580 и 800 °C. Повышение плотности выше 580 °C замедляется, так как постепенно начинается рост зерна и все больший вклад в формирование ее величины вносит процесс трещинообразования. Структура материала, образующаяся вследствие прокаливания Gd_2O_3 при $t = 800$ °C, приведена на рис. 6.

Принципиальная возможность избежать образования трещин в материале заключается в прове-

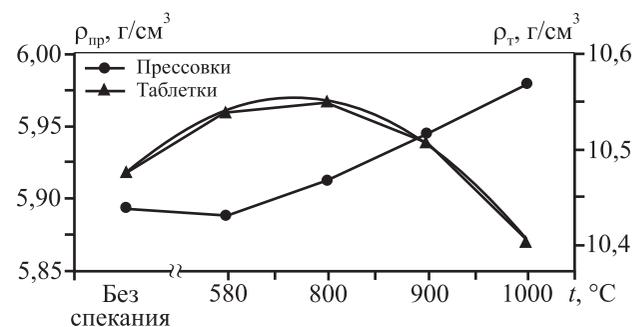


Рис. 5. Зависимость плотности прессовок ($\rho_{пр}$) и таблеток (ρ_t) от температуры прокаливания Gd_2O_3

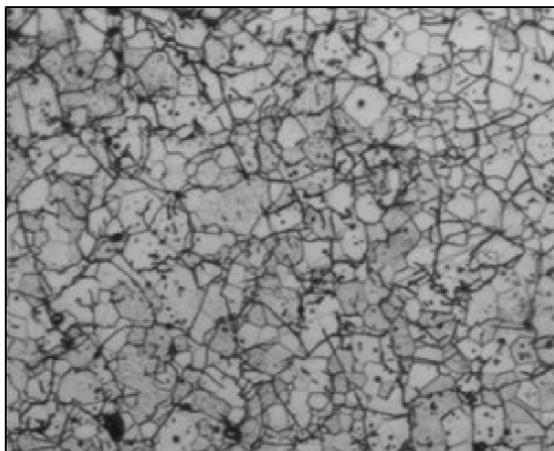


Рис. 6. Рост зерна в композиции твердого раствора $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$ с предварительной прокалкой Gd_2O_3 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (увеличение $250\times$)

дении процесса спекания в печах с контролируемым кислородным потенциалом атмосферы. Если при этом использовать операции, гарантирующие тщательное и качественное смешение исходных оксидов, образование твердого раствора будет завершаться быстро — до начала процесса роста зерна.

Полученные в работе результаты говорят о том, что при создании технологии изготовления композитного УГТ целесообразно использовать низкопрокаленный Gd_2O_3 , а оптимальной температурой его термообработки считать $580\text{ }^\circ\text{C}$.

Заключение

Исходя из результатов проведенных экспериментов были сформулированы следующие окончательные требования, предъявляемые к таблеткам УГТ:

- теплопроводность должна быть на уровне или выше теплопроводности таблеток UO_2 ;
- плотность должна лежать в диапазоне $10,35\text{—}10,70\text{ г/см}^3$;
- размер частиц (гранул) $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$ или Gd_2O_3 должен составлять $100\text{—}200\text{ мкм}$;
- гранулы $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$ или Gd_2O_3 должны иметь геометрическую и химическую стабильность, гарантирующую невозможность их растворения в матрице и образование вне гранул твердого раствора $(U_{1-x}, Gd_{1-x})O_2$, для чего необходимо создание антидиффузионного барьера вокруг гадолинийсодержащих гранул;
- содержание Gd_2O_3 в таблетках не должно быть меньше $10\text{ мас.}\%$.

Литература

1. Кучковский А.А., Маныч А.А., Русин Ю.Г., Карманов Б.А. Производство топливных таблеток с выгорающими поглотителями // Сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Алматы, 10—13 июля 2002 г.) Алматы: Бастау, 2003. С. 133—135.
2. Jeffrey R. Secker, Baard J. Johansen, David L. Stucker, Odeli Ozer, Kostadin Ivanov, Serkan Yilmaz, E.H. Young. Optimum Discharge Burn-up, Cycle Length for BWRs // Nucl. Technol. 2005. Vol. 151. No. 2. P. 109—119.
3. Горский В.В. Уран-гадолиниевое оксидное топливо. Ч. 2. Теплофизические свойства $UO_2\text{—}Cd_2O_3$ и методы их измерения // Атомная техника за рубежом. 1989. No. 3. С. 5—15.
4. Hirai M., Ishimoto S. Thermal diffusivities and Thermal conductivities of $UO_2\text{—}Cd_2O_3$ // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28. No. 11. P. 995—1000.
5. Bibilashvili, Yu.K., Kuleshov, A.V., Milovanov, O.V., Mikheev, E.N., Novikov, V.V., Popov, S.G., Proselkov, V.N., Pimenov, Yu.V., Godin, Yu.G. Investigation of Thermal-Physical and Mechanical Properties of Uranium-Gadolinium Oxide Fuel, Advanced fuel pellet materials and designs for water cooled reactors // Proceedings of a technical committee Brussels, 20—24 oct. 2003). IAEA-TECDOC-1416. 2003. P. 85—99.
6. Gregg R., Worrall A. Effect of Highly Enriched/Highly Burnt UO_2 Fuels on Fuel Cycle Costs, Radiotoxicity and Nuclear Design Parameters // Nucl. Technol. 2005. Vol. 151. P. 126—132.
7. Альдавахра С., Савандер В.И., Белоусов Н.И. Методика расчета и анализ применения гранулированных поглотителей в ВВЭР // Атомная энергия. 2006. No. 1. С. 8—13.
8. Поляков А.А., Стогов Ю.В., Савандер В.И., Белоусов Н.И., Проселков В.Н. Изучение физики легководных решеток с уран-гадолиниевым топливом, содержащим Gd_2O_3 -гранулы // Научная сессия МИФИ-2000. Ч. 8 Молекулярно-селективные и нелинейные явления и процессы. Физико-технические проблемы ядерной энергетики. Ультрадисперсные (нано) материалы. С. 90—91.
9. Klemens P.G. Effect of crystal lattice defects on thermal conductivity // Phys. Rev. 1960. Vol. 119. P. 507.
10. Ohmichi T., Fukushima S., Maeda A. Watanabe H. Effect of Gd_2O_3 dope on UO_2 thermal conductivity // J. Nucl. Mater. 1981. Vol. 102. P. 40—46.
11. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967.
12. Горский В.В. Уран-гадолиниевое оксидное топливо. Ч. 1. Основные свойства Gd_2O_3 и $UO_2\text{—}Cd_2O_3$ // Атомная техника за рубежом. 1989. No. 2. С. 3—10.
13. Yuda R., Une K. Effect of sintering atmosphere on the densification of $UO_2\text{—}Cd_2O_3$ compacts // J. Nucl. Vat. 1991. Vol. 178. P. 195—203.

14. Boccaccini A.R. Glass and glass-ceramic matrix composite materials // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2001. Vol. 109. No. 7. P. 99—109.
15. Деметьев Б.А. Ядерные энергетические реакторы. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1990.
1. Kuchkovskij A.A., Manych A.A., Rusin Y.G., Karmanov B.A. Proizvodstvo toplivnyh tabletok s vygorajushhimi poglotiteljami [Production of fuel pellets with burnable absorbers]. In: *Aktual'nye problemy uranovoi promyshlennosti [Reports of II Int. sci.-pract. conf. «Actual problems of uranium industry] (Almaty, 10—13 July 2002. Almaty: Bastau, 2003)*. P. 133—135.
2. Jeffrey R. Secker, Baard J. Johansen, David L. Stucker, Ode-lli Ozer, Kostadin Ivanov, Serkan Yilmaz, E.H. Young. Optimum Discharge Burn-up, Cycle Length for BWRs. *Nucl. Technol.* 2005. Vol. 151. No. 2. P. 109—119.
3. Gorskij V.V. Uran-gadoliniovoe oksidnoe toplivo. Ch. 2. Teplofizicheskie svoystva $UO_2-Cd_2O_3$ i metody ih izmerenija [Uranium-gadolinium oxide fuel. Pt. 2. Thermophysical properties of $UO_2-Cd_2O_3$ and methods of their measurement]. *Atomnaya tekhnika za rubezhom*. 1989. No. 3. P. 5—15.
4. Hirai M., Ishimoto S. Thermal diffusivities and Thermal conductivities of $UO_2-Cd_2O_3$. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1991. Vol. 28. No. 11. P. 995—1000.
5. Bibilashvili, Yu.K., Kuleshov, A.V., Milovanov, O.V., Mikheev, E.N., Novikov, V.V., Popov, S.G., Proselkov, V.N., Pimenov, Yu.V., Godin, Yu.G. Investigation of Thermal-Physical and Mechanical Properties of Uranium-Gadolinium Oxide Fuel, Advanced fuel pellet materials and designs for water cooled reactors. *Proceedings of a technical committee (Brussels, 20—24 Oct. 2003)*. IAEA-TECDOC-1416. 2003. P. 85—99.
6. Gregg R., Worrall A. Effect of Highly Enriched/Highly Burnt UO_2 Fuels on Fuel Cycle Costs, Radiotoxicity and Nuclear Design Parametrs. *Nucl. Technol.* 2005. Vol. 151. P. 126—132.
7. Al'davahra S., Savander V.I., Belousov. N.I. Metodika rascheta i analiz primenenija granulirovannyh poglotitelej v VVER [The method of calculation and analysis of the application of granular absorbers in WWER]. *Atomnaya energiya*. 2006. No. 1. P. 8—13.
8. Poljakov A.A., Stogov Ju.V., Savander V.I., Belousov N.I., Proselkov V.N. Izuchenie fiziki legkovodnyh reshetok s uran-gadoliniovyim toplivom, sodержashhim Gd_2O_3 granuly [Study of the physics of light-water lattices with uranium-gadolinium fuel containing Gd_2O_3 granules]. In: *Scientific session of MIPhI-2000. Pt. 8. Molecular-selective and non-linear phenomena and processes. Physico-technical problems of nuclear power. Ultrafine (nano) materials*. P. 90—91.
9. Klemens P.G. Effect of crystal lattice defects on thermal conductivity. *Phys. Rev.* 1960. Vol. 119. P. 507.
10. Ohmichi T., Fukushima S., Maeda A. Watanabe H. Effect of Gd_2O_3 dope on UO_2 thermal conductivity. *J. Nucl. Mater.* 1981. Vol. 102. P. 40—46.
11. Kingeri U.D. Vvedenie v keramiku [Introduction to ceramics]. Moscow: Strojizdat, 1967. P. 326.
12. Gorskij V.V. Uran-gadoliniovoe oksidnoe toplivo. Ch.1. Osnovnye svoystva Gd_2O_3 i $UO_2-Cd_2O_3$ [Uranium-gadolinium oxide fuel. Pt. 1. Basic properties of Gd_2O_3 and $UO_2-Cd_2O_3$]. *Atomnaya tekhnika za rubezhom*. 1989. No. 2. P. 3—10.
13. Yuda R., Une K. Effect of sintering atmosphere on the densification of $UO_2-Cd_2O_3$ compacts. *J. Nucl. Vat.* 1991. Vol. 178. P. 195—203.
14. Boccaccini A.R. Glass and glass-ceramic matrix composite materials. *J. Ceram. Soc. Japan*. 2001. Vol. 109. No 7. P. 99—109.
15. Dement'ev B.A. Jadernye jenergeticheskie reaktory [Nuclear power reactors]. Moscow: Energoatomizdat, 1990.

УДК 621.7 : 539.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-22-29

Идентификация модифицированного условия текучести Друкера–Прагера и моделирование процесса уплотнения пластифицированного титансодержащего сырья

© 2016 г. **И.М. Березин, А.В. Нестеренко, А.Г. Залазинский**

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 28.12.15 г., доработана и подписана в печать 25.01.16 г.

Рассматривается методика компьютерного моделирования процесса уплотнения некомпактного материала из титанового сырья. Для описания реологического течения деформируемой массы использована модифицированная модель текучести Друкера–Прагера. Показано, что при идентификации принятой модели с точностью, приемлемой для инженерных расчетов, целесообразно использовать вспомогательную кривую на основе лемнискаты Бернулли, что позволяет снизить количество экспериментов, необходимых для построения кусочно-гладкой кривой текучести Друкера–Прагера. Исследован процесс пластической деформации ячейки представительного объема отсева титановой губки в различных напряженно-деформированных состояниях. Для улучшения формовости некомпактного титансодержащего сырья использован эффект пластифицирования, связанный с увеличением количества пластичной β -фазы при легировании водородом. На основе теоретических и экспериментальных исследований выявлено, что легирование водородом позволяет получить более плотную заготовку при неизменных температуре и усилии прессования по сравнению с традиционной технологией уплотнения титановой губки. Установлено, что равномерность распределения относительной плотности по осевому сечению заготовки увеличивается при дополнительном легировании водородом. Показана удовлетворительная сходимость результатов компьютерного моделирования и экспериментального исследования процесса компактирования титановой губки в закрытой пресс-форме.

Ключевые слова: титановая губка, термоводородное легирование, пластифицирование титана, моделирование, пористый материал, метод конечных элементов, модифицированная модель текучести Друкера–Прагера.

Березин И.М. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34), ст. науч. сотрудник УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: berezin.e-mail@yandex.ru.

Нестеренко А.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории микромеханики материалов ИМАШ УрО РАН. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Залазинский А.Г. – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией системного моделирования ИМАШ УрО РАН.

Для цитирования: Березин И.М., Нестеренко А.В., Залазинский А.Г. Идентификация модифицированного условия текучести Друкера–Прагера и моделирование процесса уплотнения пластифицированного титансодержащего сырья // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 22–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-22-29.

Berezin I.M., Nesterenko A.V., Zalazinskii A.G.

Identification of modified Drucker-Prager yield condition and modeling of plasticized titanium raw material compaction

A computer simulation technique for the process of non-compact titanium raw material compaction is considered. The modified Drucker–Prager plasticity model is used to describe the rheological flow of strained material. It is shown that it is advisable to use an auxiliary curve based on the Bernoulli lemniscate for the identification of the accepted yield model with accuracy acceptable for engineering calculations. It allows reducing the number of experiments required to build piecewise smooth Drucker–Prager yield curve. Plastic deformation of representative volume element of titanium sponge screening in various stress-strain states was studied. The plasticizing effect related to the increase of plastic β -phase while hydrogen alloying was used to improve the formability of non-compact titanium raw materials. Based on theoretical and experimental studies, it was found that the hydrogen alloying provides a denser workpiece at constant temperature and compression force compared to the traditional compression technology of titanium sponge. It is shown that the uniformity of the relative density distribution in the axial section of the workpiece increases with the additional hydrogen alloying.

Keywords: titanium sponge, thermohydrogen alloying, titanium plasticizing, modeling, porous material, finite-element method, modified Drucker–Prager Cap plasticity model.

Berezin I.M. – PhD Eng. Sci., Researcher at the Laboratory of system simulation, IES RAS (Ural Branch) (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomolskaya str., 34), Senior Researcher at the Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: berezin.e-mail@yandex.ru.

Nesterenko A.V. – PhD Eng. Sci., Researcher at the Laboratory of material micromechanics, IES RAS (Ural Branch). E-mail: nav@imach.uran.ru.

Zalazinskii A.G. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head at the Laboratory of system simulation, IES RAS (Ural Branch).

Citation: Berezin I.M., Nesterenko A.V., Zalazinskii A.G. Identifikatsiya modifitsirovannogo usloviya tekuchesti Drukera–Pragera i modelirovanie protsessa uplotneniya plastifitsirovannogo titansoderzhashchego syr'ya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 22–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-22-29

Введение

Работы, направленные на снижение стоимости технологий порошковой металлургии титана, ведутся и в России, и в зарубежных странах. В частности, для снижения стоимости исходных материалов используют сравнительно недорогие отсеvy титановой губки, механолегированные сплавы на основе дешевых порошков титана, стружечные отходы, порошки, полученные переработкой отходов промышленного производства. В указанном направлении реализован инновационный проект Национальной академии наук Украины, результаты которого опубликованы в статье [1]. Для улучшения формуемости некомпактных Ti-содержащих сплавов целесообразно использовать эффект пластифицирования титана, связанный с увеличением количества пластичной β -фазы при легировании водородом [2–5]. В результате удается снизить температурно-силовые параметры и время воздействия на такие материалы при их формовании. При этом водородное легирование носит временный характер, и после операции пластического деформирования водород удаляется путем отжига в вакууме.

Возможности современных пакетов инженерного анализа позволяют исследовать влияние различных технологических аспектов на свойства продукции без проведения дорогостоящих производственных экспериментов. Компьютерное моделирование открывает перспективы для совершенствования процессов уплотнения порошковых материалов путем подбора оптимальных схем напряженно-деформированного состояния еще на стадии разработки технологии производства. Однако математические модели, заложенные в такие расчетные системы, как Ansys, Abaqus и др., требуют определения входящих в них внутренних коэффициентов, количество которых может быть достаточно большим.

Процедура идентификации параметров условия текучести уплотняемых материалов вызывает значительные трудности, связанные с необходимостью использования дорогостоящего оборудования и созданием адекватной методики проведения экспериментов. Поэтому целью данной работы являлась разработка методики идентификации условия текучести для моделирования процессов пластического деформирования некомпактного титаносодержащего сырья, подвергнутого термоводородной обработке.

Материал и эксперименты

В качестве объектов исследования использованы частицы отсева титановой губки марки ТГ-ОП-1, содержащей согласно ТУ 1715-484-05785388-2005 следующие примеси, мас. %: 0,24 Fe, 0,064 Mg, 0,025 Ni и 0,041 Cr, а также газы в количестве, мас. %: 0,089 Cl, 0,007 N, 0,041 O и 0,007 C. Гранулометрический состав соответствовал частицам размерами от 2 до 5 мм. Гидрирование проводилось методом термодиффузии в вакуумной установке типа Сивертса до концентрации 0,5 мас. % H. В качестве источника чистого водорода использовался дигидрид титана. Содержание водорода в титане определялось по изменению давления в калиброванном объеме реактора и контролировалось весовым методом.

Наводороженная и ненаводороженная губки компактировались на гидравлическом прессе в замкнутом цилиндрическом контейнере радиусом $R = 10$ мм при давлении 1000 МПа и температуре 325 °С. Высота насыпки титановой губки составляла $H = 56$ мм, начальная относительная плотность $\rho_{\text{отн}} = 0,52$. Выбор температуры компактирования 325 °С обусловлен тем, что в титане с содержанием 0,5 мас. % H наблюдается выделение β -фазы, способствующей снижению сопротивления деформации и деформационного упрочнения. Фактическая плотность брикета определялась по результатам измерения геометрических размеров и взвешивания. Теоретическая плотность компактного титана без водорода составляла $\rho_{\text{теор}} = 4540$ кг/м³, а легированного 0,5 мас. % H, по данным [6], — 4340 кг/м³.

После компактирования поверхность брикетов подвергалась минимально необходимой механической обработке. Визуальный осмотр позволяет

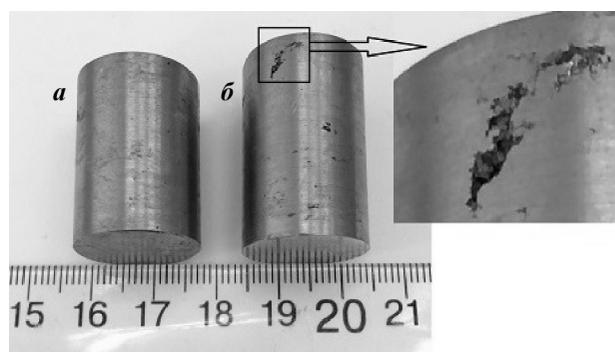


Рис. 1. Брикеты титановой губки после компактирования

a — гидрированная титановая губка; *b* — губка без водорода

отметить более плотную поверхность гидрированного брикета (рис. 1, а), на которой менее заметны границы отдельных частиц спрессованной губки. Подробное описание экспериментального исследования влияния водородного легирования на свойства брикетов, полученных из титановой губки, приведено в работе [7].

Методика идентификации условия текучести

Для описания реологического течения титановой губки использована модифицированная модель текучести Друкера—Прагера (Modified Drucker—Prager cap model), также известная как DPC-модель, реализованная в программном комплексе Abaqus [8]. Составная кусочно-гладкая кривая текучести Друкера—Прагера описывается уравнениями

$$\begin{aligned} f_1 &= \tau - d - \sigma \operatorname{tg} \beta = 0, \\ f_2 &= \sqrt{(\sigma - c)^2 + \left(\frac{R}{1 + \alpha - \alpha / \cos \beta} \tau \right)^2} - m = 0, \\ f_3 &= \sqrt{(\sigma - c)^2 + \left[\tau - \left(1 - \frac{\alpha}{\cos \beta} \right) \frac{n}{\alpha} \right]^2} - n = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь τ — интенсивность касательных напряжений, σ — среднее нормальное напряжение, d — предельное сопротивление срезу, β — угол наклона прямолинейного участка f_1 к гидростатической оси. Функции состояния материала c , m и n могут быть выражены как

$$\begin{aligned} c &= \frac{p_b - Rd}{1 + R \operatorname{tg} \beta}, \\ m &= R(d + c \operatorname{tg} \beta), \\ n &= \alpha(d + c \operatorname{tg} \beta), \end{aligned} \quad (2)$$

где p_b — предел текучести на всестороннее сжатие, R — эксцентриситет эллиптического участка, α — коэффициент, пропорциональный радиусу скругления между участками f_1 и f_3 .

Идентификация параметров принятой модели текучести предполагает проведение серии экспериментов для неспеченных заготовок одинаковой исходной плотности [9—16]:

- одноосное сжатие цилиндрических брикетов;
- радиальное сжатие тонких цилиндрических образцов;

- сжатие в закрытой пресс-форме;
- изостатическое прессование.

Сложность методологии их реализации приводит к попыткам отыскать более простые способы идентификации кривой текучести. В частности, составную кусочно-гладкую кривую текучести Друкера—Прагера можно аппроксимировать функцией с меньшим количеством внутренних переменных и использовать такой прием для идентификации параметров исходной модели.

Известно, что поверхность нагружения уплотняемого материала может быть представлена в виде тела вращения относительно гидростатической оси, образованной лемниской [17]. В данной работе введено модифицированное уравнение лемнискаты Бернулли, позволяющее аппроксимировать кривую течения для пластически-сжимаемого материала:

$$\tau^* = k \left[\sqrt{2(\sigma^* k_3 - k_2)^{2k_1} + 1/4} - (\sigma^* k_3 - k_2)^{2k_1} - 1/2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где τ^* и σ^* — интенсивность касательных напряжений и среднее нормальное напряжение, представленные в безразмерной форме ($\tau^* = \tau/p_b$, $\sigma^* = \sigma/p_b$); k_1 — k_3 — коэффициенты, принимающие значения $k_1 = 1$, $k_2 = 0$, $k_3 = 1$ для порошкового материала и $k_1 = 2$, $k_2 = 1/2$, $k_3 = 1/2$ для пористого; k — коэффициент, приближающий лемнискату к кривой текучести Друкера—Прагера.

На рис. 2 показано качественное сравнение геометрической интерпретации модифицированного условия текучести Друкера—Прагера и кривых в виде лемнискаты на плоскости τ^* — σ^* . Отметим, что предел текучести на всестороннее растяже-

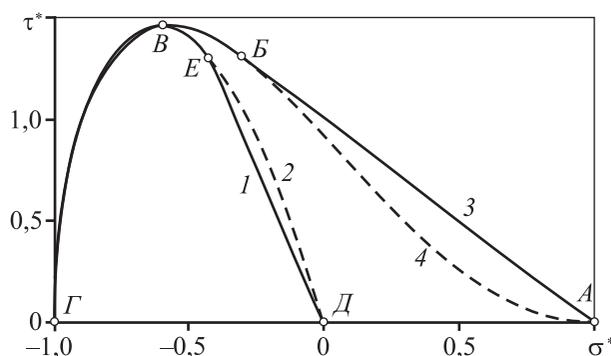


Рис. 2. Качественное сравнение геометрической интерпретации модифицированного условия текучести Друкера—Прагера (сплошные линии) и аппроксимирующей кривой в виде лемнискаты (штриховые)

1 и 2 — порошковый материал; 3 и 4 — пористый материал

ние отсева титановой губки принимается равным нулю, так как сцепление между частицами в начальном состоянии отсутствует и материал некомпактен. Видно, что кр. 1 и 2 пересекаются в следующих точках:

- т. *D* — предел текучести на всестороннее растяжение;
- т. *E*, лежащая на пересечении прямолинейного участка кривой Друкера—Прагера и лемнискаты;
- т. *B* — предел уплотнения;
- т. *G* — предел текучести на всестороннее сжатие.

Аналогично кр. 3 и 4 пересекаются в точках *A*, *B*, *B* и *G*. Для однозначной идентификации параметров исходной модели при условии, что предел текучести на всестороннее растяжение отсева титановой губки в исходном состоянии равен нулю, необходимо провести только 2 эксперимента: сжатие в закрытой пресс-форме и изостатическое прессование. Следует отметить, что в данной работе рассматривается только процесс уплотнения, следовательно, напряженное состояние в деформируемом материале будет соответствовать точкам, лежащим внутри эллиптического участка *BG*, где кривые, заданные уравнением (3) и DPC-моделью, близки друг к другу. Это позволяет сделать вывод о возможности применения такого технического приема для определения коэффициентов исходной кривой текучести Друкера—Прагера.

Наряду с уменьшением количества необходимых экспериментальных точек при построении кривой текучести существует возможность заменить трудоемкие физические эксперименты имитационным моделированием с применением основополагающих принципов механики структурно-неоднородных тел [18]. Суть данного подхода сводится к определению точек, необходимых для построения кривой текучести, путем моделирования пластической деформации ячеек представительного объема на основе применения численных методов. Схема нагружения ячейки представительного объема показана на рис. 3.

Имитационное моделирование выполнено для процесса деформирования 1/8 части ячейки представительного объема и рассмотрены два случая: изостатическое прессование и сжатие в закрытой пресс-форме. Ячейка деформировалась путем жесткого нагружения — перемещения Δh_i поверхностей, имитирующих воздействие окружающих ячейку соседних частиц. Диаметр ячейки состав-

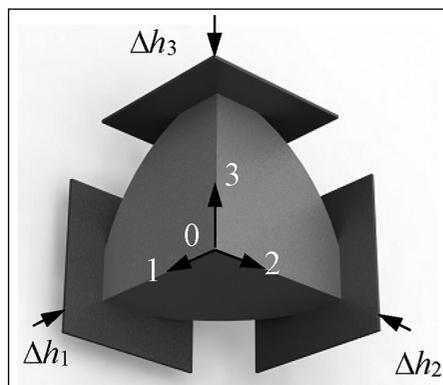


Рис. 3. Схема нагружения 1/8 части ячейки представительного объема титановой губки

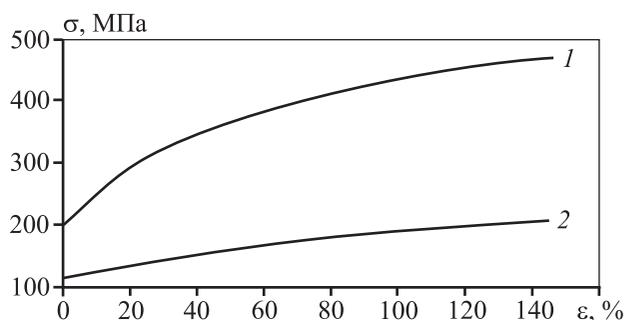


Рис. 4. Кривые деформационного упрочнения титана при температуре 325 °С и концентрации водорода 0 (1) [19] и 0,5 мас.% (2) [20]

лял $D = 2$ мм, относительная плотность материала при выбранной схеме упаковки частиц $\rho_{отн} = 0,52$; модуль Юнга $E = 112$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = 0,34$.

Кривые деформационного упрочнения титана при испытаниях на сжатие показаны на рис. 4. Скорость деформирования ячейки $\dot{\nu} = 2$ мм/с. Силы трения между площадками контакта ячейки и вспомогательными поверхностями не учитывались. Перемещение материала деформируемой ячейки ограничено плоскостями 1—0—2, 1—0—3 и 2—0—3. Для решения задачи использована система конечно-элементного анализа Abaqus, сетка конечных элементов — C3D8R, количество элементов — 1000 шт.

Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 5 показано распределение интенсивности напряжений (σ_i) в 1/8 ячейки представительного объема наводороженной титановой губки при всестороннем равномерном сжатии и значениях

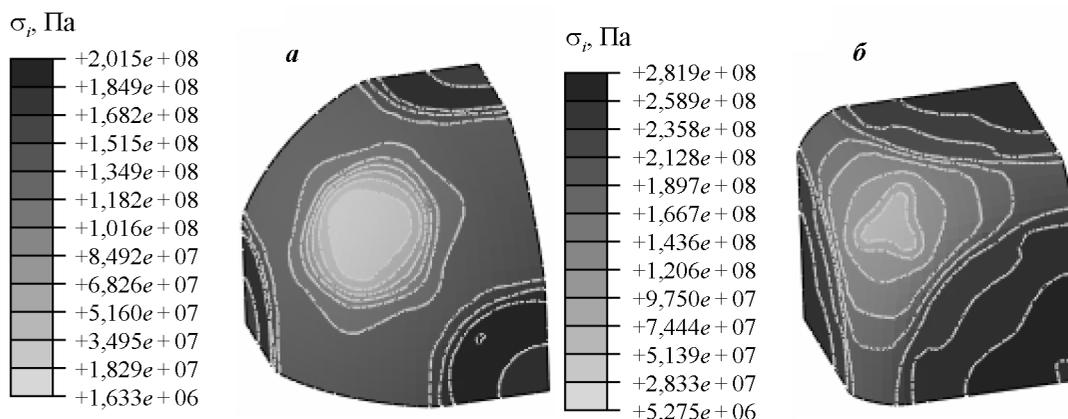


Рис. 5. Распределение интенсивности напряжений в 1/8 ячейки представительного объема при $\epsilon_v^{pl} = 0,28$ (а) и $0,56$ (б)

объемной пластической деформации $\epsilon_v^{pl} = 0,28$ и $0,56$, найденных по уравнению

$$\epsilon_v^{pl} = \ln(V_0/V), \quad (4)$$

где $V_0 = 1$ — первоначальный объем ячейки представительного объема, V — ее объем после деформации.

В результате имитационного моделирования пластического деформирования ячейки представительного объема получены значения главных напряжений σ_1 , σ_2 и σ_3 для процессов изостатического прессования и сжатия в закрытой прессформе титановой губки. Далее определены значения интенсивности касательных напряжений (τ) и среднего нормального напряжения (σ) при различных значениях объемной пластической деформации (ϵ_v^{pl}).

На рис. 6 показаны кривые в виде лемнискаты при относительной плотности материала $\rho_{отн} = 0,713$. Точки, полученные путем имитационного моделирования пластической деформации ячейки представительного объема и обозначенные знаком «○», соответствуют напряженному состоянию всестороннего равномерного сжатия, а знаком «●» — напряженному состоянию компактирования в закрытой пресс-форме. Уравнение лемнискаты для титановой губки без водорода (кр. 1) имеет вид

$$\tau = 283 \left[\sqrt{2\sigma^{*2} + 1/4} - \sigma^{*2} - 1/2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

а для содержащей 0,5 мас.% Н (кр. 2) —

$$\tau = 127 \left[\sqrt{2\sigma^{*2} + 1/4} - \sigma^{*2} - 1/2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Для определения эволюции кривых текучести построены зависимости объемной пластической

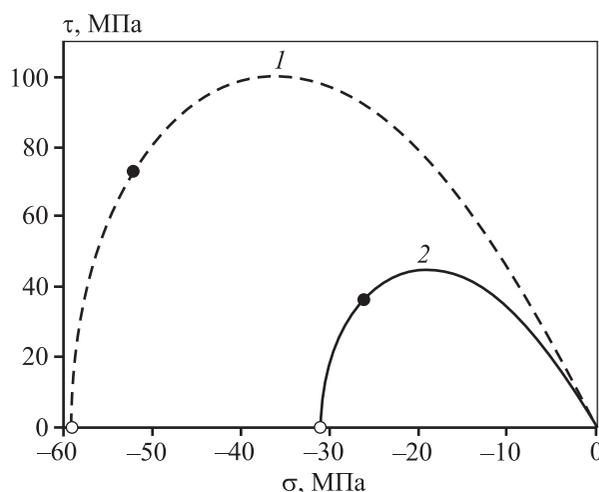


Рис. 6. Кривые в виде лемнискаты для титановой губки при температуре 325 °С и концентрации водорода 0 (1) и 0,5 мас.% (2)

деформации (ϵ_v^{pl}) от всестороннего равномерного давления (p), полученные в ходе имитационного моделирования деформации ячейки представительного объема (рис. 7).

На основе построенных лемнискат определены коэффициенты кривой текучести Друкера—Прагера для титановой губки с относительной плотностью $\rho_{отн} = 0,52$ (табл. 1), необходимые для моделирования процесса компактирования.

Для описания упругих характеристик пористого материала при компактировании использованы следующие зависимости:

$$v^{пм} = v\rho_{отн}, \quad (7)$$

$$E^{пм} = E\rho_{отн}.$$

Здесь E^{pm} , E и ν^{pm} , ν — соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона пористого и беспористого материалов.

Данные зависимости коррелируют с результатами исследования упругих характеристик пористых материалов, приведенных в работе [17]. Использована модель внешнего трения Амонтона—Кулона при коэффициенте трения $\mu = 0,2$.

На рис. 8 показано распределение плотности в сечении компактируемой заготовки из титановой губки при достижении давления прессования $p_{пр} = 1000$ МПа. В горизонтальном направлении в слое, прилегающем к деформирующему инструменту, плотность повышается от центра к периферии, тогда как в слое, находящемся на дне контейнера, наоборот, она возрастает от периферии к центру. Разница между максимальными значениями плотности по высоте прессовки для титановой губки без водорода составляет 4,3 % (рис. 8, а), а для содержащей 0,5 мас.% Н — 1,4 % (рис. 8, б).

Неоднородное распределение плотности по объему брикета обусловлено затратой усилия ком-

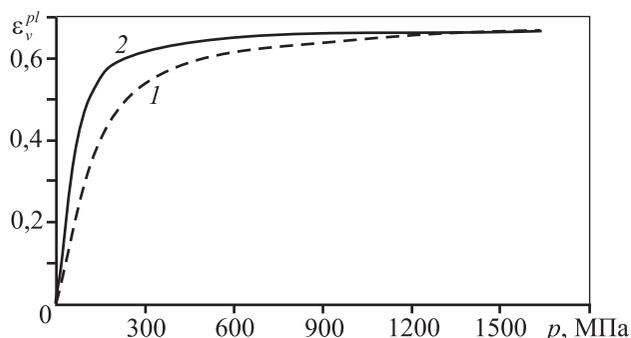


Рис. 7. Зависимость объемной пластической деформации от всестороннего равномерного давления при температуре 325 °C и концентрации водорода 0 (1) и 0,5 мас.% (2)

пактирования на преодоление внешнего трения прессуемой массы о контактирующие с ней поверхности элементов пресс-формы. Видно, что в случае наводороженной титановой губки (см. рис. 8, б) брикет получается более плотным. При этом область с плотностью, близкой к теоретической ($\rho_{теор} = 4340$ кг/м³), занимает не менее 50 % от общей площади сечения брикета. Можно сделать вывод о том, что операция легирования водородом позволяет получить более плотную заготовку при неизменных температуре и усилии прессования.

Сравнение результатов моделирования и эксперимента по определению относительной плотности брикетов из титановой губки, спрессованных под давлением 1000 МПа при температуре 325 °C, приведено в табл. 2. Отклонение средних значений $\rho_{отн}$, полученных путем моделирования и экс-

Таблица 1. Коэффициенты кривой текучести Друкера—Прагера для титановой губки

C_H , мас.%	β , град	R	ϵ_v^{pl}/l_0	α	K	d , МПа
0	70	0,23	0	0,05	1	1
0,5	64,5	0,256	0	0,05	1	1

Примечание. Значения коэффициентов R , ϵ_v^{pl}/l_0 , α и K приведены в безразмерной форме.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения относительной плотности брикетов из титановой губки

C_H , мас.%	$\rho_{отн}^{эксп}$	$\rho_{отн}^{расч}$
0	0,965	0,973
0,5	0,978	0,993

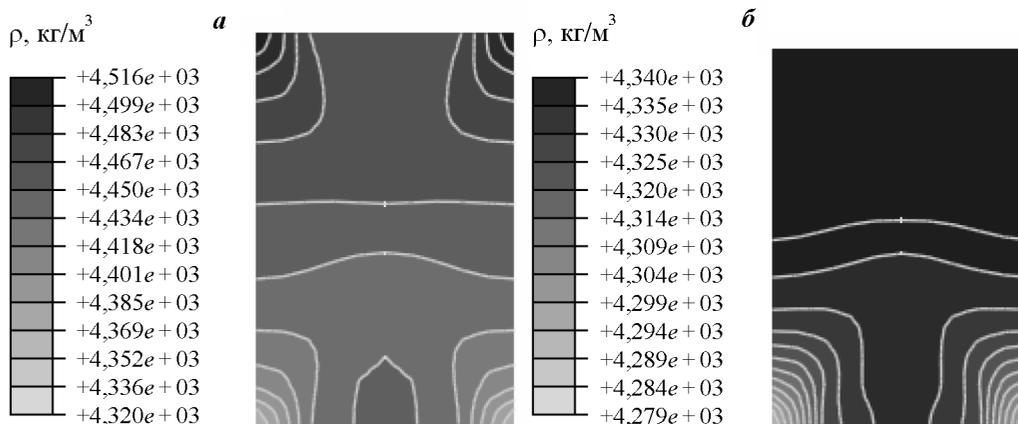


Рис. 8. Распределение плотности по осевому сечению спрессованной заготовки при температуре 325 °C и содержании водорода 0 (а) и 0,5 мас.% (б)

перимента, не превышает 2 %, что позволяет сделать вывод об удовлетворительной сходимости результатов исследования.

Заключение

Разработана методика идентификации модифицированной модели текучести Друкера—Прагера, позволяющая заменить трудоемкую процедуру проведения физических экспериментов на использование аппроксимирующей кривой в виде лемнискаты и имитационного моделирования пластического деформирования ячейки представительного объема. Для определения эволюции кривых текучести построены зависимости объемной пластической деформации от всестороннего равномерного давления.

Осуществлено моделирование процесса компактирования титановой губки при температуре 325 °С и концентрации водорода 0 и 0,5 мас.%. Значения средней относительной плотности брикетов, полученные с помощью компьютерного моделирования, удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами процесса компактирования титановой губки. При этом погрешность не превышает 2 %.

Литература

1. *Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А., Моксон В.С., Дузь В.А.* Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // Наука та інновації. 2005. Т. 1. №. 2. С. 44—57.
2. *Шевченко В.В., Низкин И.Д., Мальков А.В., Лукьянова Е.В.* Особенности компактирования гранул титанового сплава VT5-1кт, легированных водородом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2008. №. 3. С. 39—45.
3. *Скворцова С.В., Ильин А.А., Сенкевич К.С.* Формирование структуры гранул из сплава VT6 при термоводородной обработке // Титан. 2010. №. 4. С. 18—22.
4. *Lapovok R., Tomus D., Skripnyuk V.M., Barnett M.R., Gibson M.A.* The effect of hydrogenation on the ECAP compaction of Ti—6Al—4V powder and the mechanical properties of compacts // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 513—514. P. 97—108.
5. *Lapovok R., Tomus D., Barnett M.R., Gibson M.A.* Use of residual hydrogen to produce CP-Ti powder compacts for low temperature rolling // Int. J. Mater. Res. 2009. Vol. 100. No. 12. P. 1727—1738.
6. *Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж.* Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973.
7. *Nesterenko A.V., Novozhonov V.I., Zalazinskii A.G., Skripov A.V.* Influence of temperature on compactibility of briquettes of titanium sponge alloyed with hydrogen // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. Vol. 56. No. 3. P. 287—292.
8. ABAQUS 6.10 Theory Manual 2010, Dassault Systemes Simulia Corp., Providence, RI, USA.
9. *Chtourou H., Guillot M., Gakwaya A.* Modeling of the metal powder compaction process using the cap model. Part I. Experimental material characterization and validation // Int. J. Solids Struct. 2002. Vol. 39. No. 4. P. 1059—1075.
10. *Zhang B.S., Jain M., Zhao C.H., Bruhis M., Lawcock R., Ly K.* Experimental calibration of density-dependent modified Drucker-Prager Cap model using an instrumented cubic die for powder compact // Powder Technol. 2010. Vol. 204. No. 1. P. 27—41.
11. *Shang C., Sinka I.C., Pan J.* Constitutive Model Calibration for Powder Compaction Using Instrumented Die Testing // Exper. Mech. 2012. Vol. 52. No. 7. P. 903—916.
12. *Garner S., Strong J., Zavaliangos A.* The extrapolation of the Drucker-Prager/Cap material parameters to low and high relative densities // Powder Technol. 2015. Vol. 283. P. 210—226.
13. *Hernandez J.A., Oliver J., Cante J.C., Weyler R.* Numerical modeling of crack formation in powder forming processes // Int. J. Solids Struct. 2011. Vol. 48. No. 2. P. 292—316.
14. *Jonsen P., Haggblat H.A., Sommer K.* Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test // Powder Technol. 2007. Vol. 176. No. 2-3. P. 148—155.
15. *Procopio A.P., Zavaliangos A., Cunningham J.C.* Analysis of the diametrical compression test and the applicability to plastically deforming materials // J. Mater. Sci. 2003. Vol. 38. No. 17. P. 3629—3639.
16. *Han L.H., Elliot J.A., Bentham A.C., Mills A., Amidon G.E., Hancock B.C.* A modified Drucker-Prager Cap model for die compaction simulation of pharmaceutical powders // Int. J. Solids Struct. 2008. Vol. 45. No.10. P. 3088—3106.
17. *Рыбин Ю.И., Рудской А.И., Золотов А.М.* Математическое моделирование и проектирование технологических процессов обработки металлов давлением. СПб.: Наука, 2004.
18. *Залазинский А.Г.* Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
19. *Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М.* Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1983.
20. *Аксенов Ю.А., Башкин И.О., Колмогоров В.Л., Понятовский Е.Г., Талуц Г.Г., Катая В.К., Левин И.В., Потапенко Ю.И., Трубин А.Н.* Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации технического

титана VT1-0 при температурах до 750 °C // ФММ. 1989. Т. 67. No. 5. С. 993—999.

References

1. *Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Bondareva K.A., Mokson V.S., Duz' V.A.* Proizvodstvo titanovykh splavov i detalei ekonomichnym metodom poroshkovoi metallurgii dlya shirokomasshtabnogo promyshlennogo primeneniya [Manufacture of titanium alloy and parts economical method of powder metallurgy for large-scale industrial applications]. *Nauka ta innovacii*. 2005. Vol. 1. No. 2. P. 44—57.
2. *Shevchenko V.V., Nizkin I.D., Mal'kov A.V., Luk'yanova E.V.* Osobenno-sti kompaktirovaniya granul titanovogo splava VT5-1kt, legirovannykh vodorodom [Features of compacting the granules VT5-1kt titanium alloy doped with hydrogen]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2008. No. 3. P. 39—45.
3. *Skvortsova S.V., Il'in A.A., Senkevich K.S.* Formirovanie struktury granul iz splava VT6 pri termovodorodnoi obrabotke [Formation of the structure of the granules of the alloy VT6 with the thermo-hydrogen treatment]. *Titan*. 2010. No. 4. P. 18—22.
4. *Lapovok R., Tomus D., Skripnyuk V.M., Barnett M.R., Gibson M.A.* The effect of hydrogenation on the ECAP compaction of Ti—6Al—4V powder and the mechanical properties of compacts. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 513—514. P. 97—108.
5. *Lapovok R., Tomus D., Barnett M.R., Gibson M.A.* Use of residual hydrogen to produce CP-Ti powder compacts for low temperature rolling. *Int. J. Mater. Res.* 2009. Vol. 100. No. 12. P. 1727—1738.
6. *Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G.* Gidridy metallov [Metal hydrides]. Moscow: Atomizdat, 1973.
7. *Nesterenko A.V., Novozhonov V.I., Zalazinskii A.G., Skripov A.V.* Influence of temperature on compactibility of briquettes of titanium sponge alloyed with hydrogen. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 287—292.
8. ABAQUS 6.8 Theory Manual 2007, Dassault Systemes Simulia Corp., Providence, RI, USA.
9. *Chtourou H., Guillot M., Gakwaya A.* Modeling of the metal powder compaction process using the cap model. Pt. I. Experimental material characterization and validation. *Int. J. Solids Struct.* 2002. Vol. 39. No. 4. P. 1059—1075.
10. *Zhang B.S., Jain M., Zhao C.H., Bruhis M., Lawcock R., Ly K.* Experimental calibration of density-dependent modified Drucker-Prager Cap model using an instrumented cubic die for powder compact. *Powder Technol.* 2010. Vol. 204. No. 1. P. 27—41.
11. *Shang C., Sinka I.C., Pan J.* Constitutive Model Calibration for Powder Compaction Using Instrumented Die Testing. *Exper. Mechan.* 2012. Vol. 52. No. 7. P. 903—916.
12. *Garner S., Strong J., Zavaliangos A.* The extrapolation of the Drucker-Prager/Cap material parameters to low and high relative densities. *Powder Technol.* 2015. Vol. 283. P. 210—226.
13. *Hernandez J.A., Oliver J., Cante J.C., Weyler R.* Numerical modeling of crack formation in powder forming processes. *Int. J. Solids Struct.* 2011. Vol. 48. No. 2. P. 292—316.
14. *Jonsen P., Haggblat H.A., Sommer K.* Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test. *Powder Technol.* 2007. Vol. 176. No. 2-3. P. 148—155.
15. *Procopio A.P., Zavaliangos A., Cunningham J.C.* Analysis of the diametral compression test and the applicability to plastically deforming materials. *J. Mater. Sci.* 2003. Vol. 38. No. 17. P. 3629—3639.
16. *Han L.H., Elliot J.A., Bentham A.C., Mills A., Amidon G.E., Hancock B.C.* A modified Drucker-Prager Cap model for die compaction simulation of pharmaceutical powders. *Int. J. Solids Struct.* 2008. Vol. 45. No.10. P. 3088—3106.
17. *Rybin Yu.I., Rudskoi A.I., Zolotov A.M.* Matematicheskoe modelirovanie i proektirovanie tekhnologicheskikh protsessov obrabotki metallov davleniem [Mathematical simulation and design of metal forming processes]. S.Pb.: Nauka, 2004.
18. *Zalazinskii A.G.* Plasticheskoe deformirovanie strukturno-neodnorodnykh materialov [Plastic deformation of structural inhomogeneous materials]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2000.
19. *Polukhin P.I., Gun G.Ya., Galkin A.M.* Soprotivlenie plasticheskoi deformatsii metallov i splavov [Resistance of plastic deformation of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1983.
20. *Aksenov Yu.A., Bashkin I.O., Kolmogorov V.L., Ponyatovskii E.G., Taluts G.G., Kataya V.K., Levin I.V., Potapenko Yu.I., Trubin A.N.* Vliyanie vodoroda na plastichnost' i soprotivlenie deformatsii tekhnicheskogo titana VT1-0 pri temperaturakh do 750 °C [Influence of hydrogen on plasticity and resistance of deformation of the technical titan of WT1-0 at temperatures to 750 °C]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1989. Vol. 67. No. 5. P. 993—999.

УДК 621.763 : 669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40

Влияние схемы и условий механического активирования на карбидообразование в СВС-системе Ta–Zr–C

© 2016 г. В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов, С.А. Воротыло, А.Н. Тимофеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 10.07.15 г., доработана 29.09.15 г., подписана в печать 20.11.15 г.

Исследовано влияние схемы и среды механического активирования (МА) реакционной смеси состава Ta–Zr–C на фазовый состав и микроструктуру шихты и продуктов синтеза. Установлено, что при обработке в планетарной центробежной мельнице по разным схемам МА, отличающимся последовательностью введения компонентов, микроструктура шихты различается даже при одной и той же длительности обработки. Фазовый состав смесей одинаков, так как образование продуктов химических реакций в барабанах мельницы не обнаружено. Увеличение времени в каждой из опробованных схем МА приводит к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению его области когерентного рассеяния, что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии. Исследование влияния среды активирования (воздух, аргон, вакуум) показало, что при МА на воздухе СВС-продукт представляет собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Zr)C с содержанием ZrO₂ менее 3 мас.%. При синтезе из реакционных смесей, активированных в бескислородной атмосфере, обнаружены 3 карбидные фазы TaC, ZrC и (Ta,Zr)C без следов ZrO₂. Определены оптимальные режимы МА СВС, обеспечивающие получение 100 % однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C с параметром решетки $a = 0,4488$ нм, что соответствует 15 ат.% ZrC в двойном карбиде.

Ключевые слова: двойной карбид, сверхтугоплавкая керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механическое активирование (МА).

Курбаткина В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

Пацера Е.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

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

Воротыло С.А. – магистрант кафедры ПМиФП МИСиС. E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, 1-й зам. генерального директора ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.

Для цитирования: Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А., Воротыло С.А., Тимофеев А.Н. Влияние схемы и условий механического активирования на карбидообразование в СВС-системе Ta–Zr–C // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 30–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40.

Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotylo S.A., Timofeev A.N.

Impact of mechanical activation pattern and conditions on carbide formation in Ta–Zr–C SHS system

The paper studies how the pattern and conditions of Ta–Zr–C reaction mixture mechanical activation affect the phase composition and microstructure of the charge and synthesis products. It was found that the microstructure of the charge processed in a planetary centrifugal mill for the same time periods strongly depends on the MA patterns with the different sequence of the components addition. Phase composition of the mixtures is the same since no formation of chemical reaction products in the mill drums was detected. The increase in processing time for all of the tested MA patterns leads to the growth of crystal tantalum lattice microstrain and reduces its coherent scattering area, indicating the increasing amounts of stored energy. The study of the activation environment (air, argon or vacuum) impact revealed that with MA in the air the SHS product is practically a single-phase binary carbide (Ta, Zr)C with less than 3 wt.% of ZrO₂. The synthesis of the reaction mixtures activated in an oxygen-free atmosphere discovered 3 carbide phases TaC, ZrC and (Ta, Zr)C with no ZrO₂ traces. The optimal SHS MA modes were defined which ensure obtaining of 100 % single-phase solid solution (Ta, Zr)C with a lattice parameter of $a = 0,4488$ nm that corresponds to 15 at.% of ZrC in a binary carbide.

Keywords: binary carbide, super refractory ceramics, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanical activation (MA).

Kurbatkina V.V. – Ph. D., Leading Researcher of the Scientific-educational centre SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

Patsera E.I. – PhD, Researcher of the Scientific-educational centre SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tehn.), Prof., Acad. of RANS, Director of the Scientific-educational centre SHS of MISIS–ISMAN, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings of MISIS. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Vorotylo S.A. – Graduate Student of the Department of powder metallurgy and functional coatings of MISIS.
E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Tehn.), 1-st Deputy Director General of the Open Joint Stock Company «Composite» (141070, Russia, Moskovskii reg., Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.

Citation: Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotylo S.A., Timofeev A.N. Vliyanie skhemy i uslovii mekhanicheskogo aktivirovaniya na karbidoobrazovanie v SVS-sisteme Ta–Zr–C. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 30–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40.

Введение

Для повышения тяговой силы и маневренности сверхзвуковые летательные аппараты должны иметь профиль с острыми передними кромками и радиусом кривизны от десятых долей до нескольких миллиметров. Материал кромок сильно разогревается, а температура достигает 2500–2600 °С [1]. В ракетных соплах и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателях рабочие температуры могут превышать 3000 °С. В таких условиях традиционно используемые авиационные материалы, например упрочненный углеродными волокнами карбид кремния, быстро разрушаются вследствие окисления. Для их замены необходимы сверхтугоплавкие материалы, которые помимо высокой температуры плавления должны обладать фазовой стабильностью в широком диапазоне температур, химической стойкостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Карбидные растворы тантала, циркония и гафния обладают одними из самых высоких температур плавления (3880, 3532 и 3890 °С соответственно [2]) и вместе с тем они устойчивы к коррозионным средам, термическим ударам и окислению [3]. Благодаря высоким термомеханическим свойствам эти карбиды находят применение в ряде отраслей промышленности для изготовления объемных материалов [4–8], нанесения износостойких защитных покрытий, в том числе на углерод–углеродные материалы [9–11].

Однако существует проблема стойкости карбидов тантала, циркония и гафния к окислению. Монокарбид тантала окисляется с образованием эвтектики Ta–O, которая плавится уже при 1810 °С [12] и при воздействии набегающего потока горячего газа сдувается с поверхности карбида, не создавая защитного слоя. В случае монокарбида циркония при низкотемпературном (<1800 °С) окислении происходит низкотемпературное выкрашивание оксидной пленки, что приводит к интенсивной абляции карбидов [13–16].

Можно предположить, что двойной карбид (Ta,Zr)C будет иметь лучшую по сравнению с TaC и

ZrC стойкость к окислению во всем интервале температур. Известно, что двойной карбид (Ta,Zr)C с 20 %¹ ZrC обладает большей температурой плавления, чем монокарбиды [1, 3], а добавление циркония в защитные покрытия на основе тантала повышает их стойкость к высокотемпературному окислению [17].

В работе [18] двойной карбид получали из механически активированных реакционных смесей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МА-СВС), который имеет ряд преимуществ перед традиционными способами: использование теплоты экзотермической реакции, достижение высоких температур и скоростей нагрева, повышенная производительность [19–25].

По технологии силового СВС-компактирования в работе [18] был получен твердый раствор (Ta,Zr)C с малым содержанием ZrO₂. Как показали результаты динамического рентгенофазового анализа при изучении стадийности протекания химических реакций, образование ZrC и в дальнейшем (Ta,Zr)C начинается с частичного окисления циркония и формирования ZrO₂, который затем частично восстанавливается углеродом. Наличие оксида циркония в синтезируемом продукте нежелательно по нескольким причинам: он обедняет двойной карбид по цирконию; возникают термические напряжения из-за разницы в значениях коэффициента термического расширения (КТР) оксида циркония ($11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и двойного карбида (Ta,Zr)C ($5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для ZrC и $6,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для TaC) [26]. С другой стороны, небольшие добавки нанодисперсных частиц ZrO₂ оказывают положительное влияние на жаро- и износостойкость композиционного материала [27–29].

Анализируя установленные в работе [18] закономерности образования двойных карбидов в системе Ta–Zr–C, мы предположили, что на состав

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

продуктов синтеза большое влияние оказывают структурные факторы, такие как размер и распределение реагентов по объему смеси. С учетом опыта применения механического активирования (МА) в задачах повышения реакционной способности и глубины превращения, а также структурной и фазовой однородности продуктов горения возникла необходимость продолжить исследования для выявления факторов управления составом двойных карбидов в системе Ta—Zr—C, для того чтобы определить оптимальные условия МА-СВС однофазного карбида (Ta,Zr)C.

Цель данной работы — исследование влияния схемы и среды механического активирования на фазовый состав и структуру шихты и получаемого СВС-продукта, а также поиск решений, обеспечивающих получение однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C без следов оксида циркония.

Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие реагенты: порошок циркония ПЦрК-1 (размером $d < 15$ мкм, примесный состав, %: Fe — 0,05; Н — 0,15; Са — 0,05; С — 0,05; Cl — следы), порошок тантала ТаПМ ($d < 74$ мкм; примеси, %: О — 0,9; W — 0,02; Ti, Mo, N, Al, Cu — по 0,01; Co, Na, Cr — следы), сажа П804Т. Состав шихты Ta—10,4%Zr—6,9%С выбран из расчета образования наиболее тугоплавкого в системе Ta—Zr—C твердого раствора (Ta,Zr)C с 20 % растворенного ZrC.

Механоактивацию осуществляли в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ) АИР-0.015 и Активатор-2S со стальными барабанами и шарами. Соотношение масс шаров и шихты составляло 20 : 1. В ПЦМ АИР-0.015 обработку проводили в среде воздуха, а в Активаторе-2S — в атмосферах воздуха, аргона и в вакууме. При этом использовались следующие схемы МА:

1 — одновременная загрузка в барабаны ПЦМ всех реагентов и их активирование;

2 — загрузка сначала тантала и сажи, их активирование, а затем, за 1 мин до его окончания, добавлялся цирконий, и процесс МА продолжался;

3 — загрузка сначала тантала и циркония, их активирование, а затем, за 1 мин до его окончания, добавлялась сажа, и МА продолжалось.

В ПЦМ АИР обработка осуществлялась по схемам 1, 2 и 3, а в Активаторе-2S — по схемам 1 и 2. В обеих мельницах МА проводилось при центробежном ускорении 250 м/с^2 в течение 5, 10 и 15 мин.

Синтез образцов из МА-смесей стехиометрического состава, а также смесей с избытком углерода (0,2, 0,5, 1, 2, 4 %) сверх стехиометрии относительно зашихтовки на двойной карбид (Ta,Zr)C с 20 % ZrC осуществлялся по технологии силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме [18]. При этом использовалась «химическая печь» из реакционной смеси состава Ti—В—С. Соотношение масс шихты и «химической печи» выбиралось равным 1 : 1 и 1 : 1,5. Температура горения «химической печи» составляла 3200 К [30].

Структурные исследования и микрорентгеноспектральный анализ шихты и продуктов синтеза проводились на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» S-3400N, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Рентгеноструктурный фазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-4 в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 110^\circ$ с шагом съемки $0,1^\circ$ при экспозиции 4 с на каждую точку. Полученные спектры обрабатывались с привлечением картотеки JCPDS.

Результаты и их обсуждение

В ходе интенсивной пластической деформации в процессе МА образуются композиционные гранулы, состоящие из прослоек тантала, циркония и сажи. Из рис. 1 видно, что размер прослоек и общее строение гранул зависят в первую очередь от схемы проведения МА.

Сравнение микроструктур смесей, полученных по различным схемам МА, показало, что при использовании схемы 1 (см. рис. 1, а—в) происходит интенсивное измельчение циркония, размеры частиц которого становятся значительно меньше, чем у тантала. После 10 мин МА по схеме 1 (рис. 1, б) средние размеры гранул составляют 100—300 мкм, отдельных прослоек тантала — $25 \div 40$ мкм, сажи — $1 \div 2$ мкм.

Гранулы, образующиеся при МА по схеме 2 в течение 10 и 15 мин, имеют другое строение (см. рис. 1, д, е). Шихта состоит из близких по размеру тантал-углеродных гранул ($d \sim 20$ мкм) и частиц циркония. Обработка по схеме 3 (рис. 1, ж) приводит к формированию тантал-циркониевых агломератов ($d \sim 20$ мкм) с вкраплениями сажи. Фазовый состав смесей, активированных по трем схемам на воздухе в течение 5, 10, 15 мин, одинаков (табл. 1),

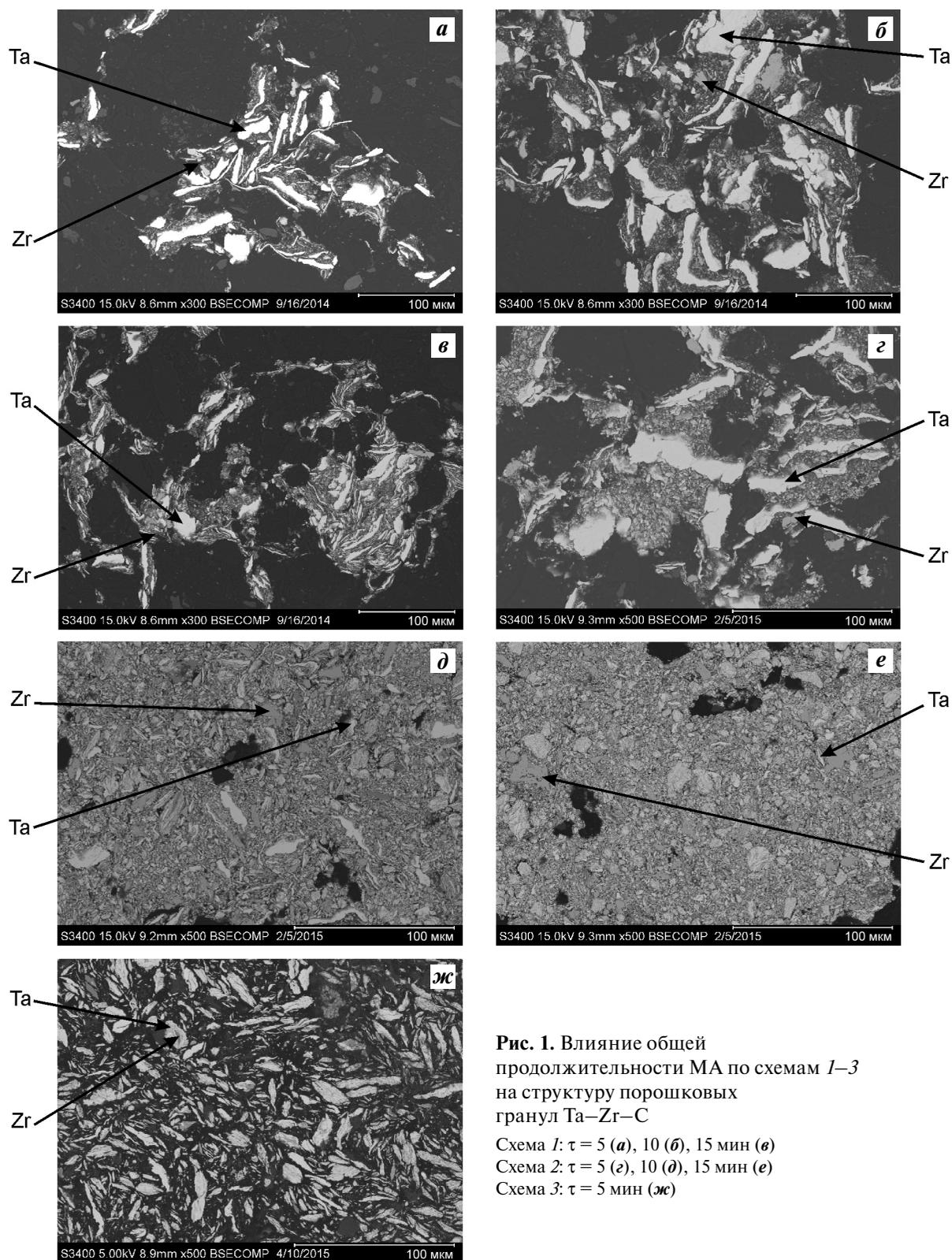


Рис. 1. Влияние общей продолжительности МА по схемам 1–3 на структуру порошковых гранул Ta–Zr–C

Схема 1: $\tau = 5$ (а), 10 (б), 15 мин (в)

Схема 2: $\tau = 5$ (г), 10 (д), 15 мин (е)

Схема 3: $\tau = 5$ мин (ж)

поскольку не выявлено образование продуктов в барабанах мельницы.

В случае МА на воздухе по схемам 1 и 2 фазовые составы СВС-продуктов различаются лишь

содержанием ZrO_2 (табл. 2). Из смесей, активированных по схеме 1, получен практически однофазный двойной карбид с содержанием ZrO_2 менее 3 %, а при использовании схемы 2 содержание ZrO_2

Таблица 1. Фазовый состав смесей, активированных по различным схемам

Схема МА	τ , мин	Фаза	Параметры решетки, нм	Микродеформация, %	ОКР, нм
1	5	Ta	$a = 0,3306$	0,29	55,0
		Zr	$a = 0,3231$ $c = 0,5139$	—	—
	10	Ta	$a = 0,3306$	0,26	35,0
		Zr	$a = 0,3232$ $c = 0,5140$	—	—
	15	Ta	$a = 0,3305$	0,29	35,0
		Zr	$a = 0,3230$ $c = 0,5138$	—	—
2	5	Ta	$a = 0,3306$	0,34	25,0
		Zr	$a = 0,3235$ $c = 0,5142$	—	—
	10	Ta	$a = 0,3308$	0,42	20,0
		Zr	$a = 0,3227$ $c = 0,5136$	—	—
	15	Ta	$a = 0,3310$	0,53	20,0
		Zr	$a = 0,3224$ $c = 0,5138$	—	—
3	5	Ta	$a = 0,3307$	0,39	30,0
		Zr	—	—	—

Таблица 2. Фазовый состав СВС-продуктов, полученных из смесей, активированных* по схемам 1 и 2

Схема МА	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки a , нм
1	(Ta,Zr)C	97,0	0,4474
	ZrO ₂	3,0	0,5108
2	(Ta,Zr)C	94,1	0,4474
	ZrO ₂	5,9	0,5108

*Время МА составляло 10 мин.

составило 5,9 %, что в 2 раза больше. Это связано с тем, что последовательная загрузка компонентов шихты проводится на воздухе, в результате чего количество адсорбированного кислорода увеличивается.

При МА по схеме 3 процесс СВС проходит не до конца, так как в продуктах остаются не прореагировавшие компоненты. Следует отметить, что увеличение продолжительности в каждой из трех схем МА приводит к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению

Таблица 3. Фазовый состав синтезированных образцов смесей, активированных* в разных средах

Среда МА	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки a , нм	Содержание ZrC в двойном карбиде, ат. %
Воздух	(Ta,Zr)C	97,0	0,4474	8,8
	ZrO ₂	3,0	0,5108	—
Аргон	TaC	54,7	0,4454	—
	ZrC	19,2	0,4682	—
	(Ta,Zr)C	26,1	0,4494	17,5
Вакуум	TaC	66,2	0,4454	—
	ZrC	18,9	0,4686	—
	(Ta,Zr)C	14,9	0,4504	21,9

*Время МА составляло 5 мин.

области когерентного рассеяния (ОКР), что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии МА шихты (см. табл. 1). Несмотря на то, что при обработке по схеме 2 количество запасенной энергии максимально, в дальнейших экспериментах активирование проводили по схеме 1 в целях уменьшения содержания диоксида циркония в продуктах синтеза.

Влияние среды МА на структуру и фазовый состав синтезированных продуктов показано в табл. 3 и на рис. 2. Из МА-смесей, полученных по схеме 1 на воздухе, образуется практически однофазный двойной карбид (Ta,Zr)C (см. табл. 2, рис. 2, *a*), а содержание ZrO₂ составляет менее 3 %. При синтезе из смесей, активированных в аргоне и вакууме, выявлены 3 карбидные фазы TaC, ZrC и (Ta,Zr)C (см. табл. 3), а ZrO₂ не обнаружен. Карбиды тантала и циркония представлены в виде отдельных фаз с тонкими прослойками двойного карбида на границах (см. рис. 2, *b—d*). Зерна ZrC и TaC существенно различаются по форме и размерам: первый имеет форму плоских хлопьев, а последний представлен равноосными округлыми образованиями. При этом зерна карбида циркония в 5—10 раз мельче зерен карбида тантала.

Одним из возможных путей создания однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C, не содержащего ZrO₂, является введение в шихту избыточного углерода сверх стехиометрии относительно зашихтовки на двойной карбид (Ta,Zr)C с 20 % растворенного ZrC. После МА смеси по схеме 1 было проведено силовое СВС-компактирование. Фазовый состав продуктов представлен в табл. 4.

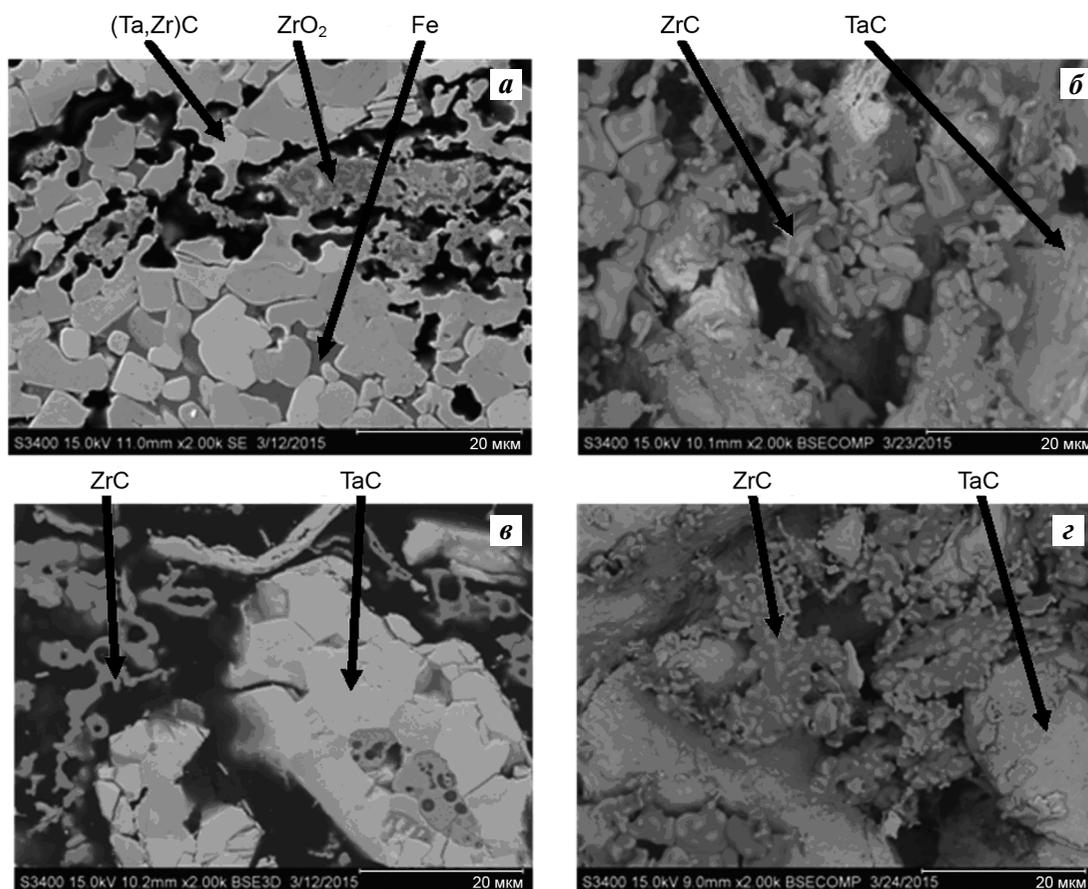


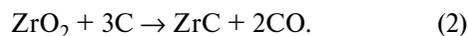
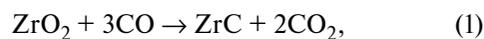
Рис. 2. Влияние среды МА на микроструктуру СВС-продукта в системе Ta–Zr–C
a – активирование смеси на воздухе (шлиф), *б* – в вакууме (излом), *в* и *г* – в аргоне (шлиф и излом)
 Обработка проводилась в течение 5 мин в ПЦМ Активатор-2S

Из данных табл. 4 видно, что избыток углерода, с одной стороны, уменьшает концентрацию ZrO_2 , а с другой — снижает температуру и скорость горения. Последнее приводит к неполному превращению простых карбидов в однофазный твердый раствор (Ta,Zr)C.

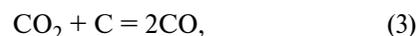
Микроструктура продуктов синтеза из шихты, активированной в течение 5 мин на воздухе по схеме 1, существенно зависит от избытка углерода: когда он менее 1 % микроструктура аналогична полученной при использовании шихты стехиометрического состава (см. рис. 2, *a*); при избытке углерода, больше или равном 1 %, микроструктура идентична той, которая наблюдалась в продуктах из МА-шихты, приготовленной в аргоне или вакууме (см. рис. 2, *б–г*). В частности, обнаружены две фазы двойного карбида, что обусловлено тем, что избыток углерода послужил балластом при горении и замедлил процесс рекристаллизации.

Следует отметить, что для получения карбида циркония из ZrO_2 традиционно используется кар-

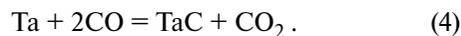
ботермическое восстановление [13, 18] по двум реакциям — газо- и твердофазной:



В интервале температур 298–3000 К константа равновесия реакции (1) остается меньше единицы. До 3000 К цирконий в смеси газов $CO + CO_2$ окисляется, причем регулятором окисления является цикл Будуара—Белла:



который также контролирует образование карбида тантала по реакции [15]



В качестве восстановителя ZrO_2 выступает твердый углерод. Степень восстановления растет с повышением температуры и понижением давления CO_2 . В интервале $T = 298\text{--}3000$ К константа

Таблица 4. Влияние избытка углерода на фазовый состав СВС-продуктов из МА-смесей*

Избыток С, мас. %	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки <i>a</i> , нм	Содержание ZrC в двойном карбиде, ат. %
0	(Ta,Zr)C	95,2	0,4478	10,5
	ZrO ₂	4,8	0,5116	—
0,2	TaC	40,5	0,4451	—
	ZrO ₂	0,8	0,5104	—
	(Ta,Zr)C	47,0	0,4483	12,7
	(Zr,Ta)C	11,7	0,4673	96,1
0,5	(Ta,Zr)C	96,8	0,4474	8,77
	ZrO ₂	3,2	0,5097	—
1	(Ta,Zr)C	57,3	0,4460	2,63
	(Zr,Ta)C	8,9	0,4650	85,96
	(Ta,Zr)C	33,8	0,4494	17,54
2	(Ta,Zr)C	70,0	0,4473	8,33
	(Ta,Zr)C	5,9	0,4575	53,07
	(Ta,Zr)C	24,1	0,4517	27,63
4	(Ta,Zr)C	69,8	0,4467	5,70
	(Zr,Ta)C	7,3	0,4661	90,79
	(Ta,Zr)C	22,9	0,4502	21,05

*Время МА составляло 5 мин, среда — воздух.

равновесия реакции (2) увеличивается в 10^{15} раз (от 10^{-13} до $10^{3,25}$), а реакции (1) — в 10^9 раз. Термодинамическое равновесие реакции (2) приходится на $T = 2450$ К, выше которой падает сродство циркония к кислороду и, соответственно, снижается прочность оксида циркония. Поэтому для восстановления ZrO₂ требуется величина $T > 3000$ К [29]. Однако адиабатическая температура горения исследуемого состава равна 2914 К [18] и снижается при введении избытка углерода.

Таким образом, для восстановления ZrO₂ следует повысить температуру горения, что может быть достигнуто, например, увеличением массы «химической печки».

Влияние соотношения масс шихты и «химической печки» на фазовый состав продуктов синтеза, полученных из шихтовых смесей, можно проследить из табл. 5. Увеличение массы «химической печки» в 1,5 раза позволило повысить содержание двойного карбида и долю растворенного в нем ZrC.

Видно, что при фиксированном соотношении масс (1 : 1), но различающейся продолжительности МА (5 и 10 мин) фазовые составы продуктов раз-

личаются: при $\tau = 5$ мин они содержат несколько твердых растворов различного состава (см. табл. 4), а при $\tau = 10$ мин образуется однофазный твердый раствор (Ta,Zr)C со следами ZrO₂ (см. табл. 5).

Причина такого различия, вероятно, состоит в разном содержании адсорбированного кислорода в шихтах, активированных в течение 5 и 10 мин. При небольшом содержании примесного кислорода (0,8 %) полного окисления углерода не происходит. В условиях недостатка кислорода диоксид углерода переходит в СО, а СО₂ в нужном количестве не образуется по реакции Будуара—Белла. Поскольку последняя согласно [29] лимитирует процесс горения в системе Та—С, то образование двойного карбида (Ta,Zr)C в волне горения не успевает завершиться. Поэтому продукты синтеза, полученные в условиях СВС-компактирования из смеси, приготовленной в аргоне или вакууме (см. табл. 3), имеют фазовый состав, аналогичный продуктам из шихты с избытком углерода, активированной на воздухе (см. табл. 4). Причиной тому является недостаточное количество кислорода, необходимого для функционирования цикла Будуара—Белла.

С ростом времени МА до 10 мин в среде воздуха и сохранении остальных параметров без изме-

Таблица 5. Фазовый состав синтезированного карбида в зависимости от соотношения масс шихты* и «химической печки»

Соотношение шихта : хим. печка	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки <i>a</i> , нм	Содержание ZrC в двойном карбиде, ат. %
1 : 1	TaC	40,5	0,4451	—
	ZrO ₂	0,8	0,5104	—
	(Ta,Zr)C	47,0	0,4483	12,7
	ZrC	11,7	0,4673	96,1
1 : 1,5	(Ta,Zr)C	98,4	0,4488	14,9
	ZrO ₂	1,6	0,5113	—
1 : 1	(Ta,Zr)C	97,0	0,4474	8,8
	ZrO ₂	3,0	0,5108	—
1 : 1,5	(Ta,Zr)C	99,6	0,4488	14,9
	ZrO ₂	0,4	0,5124	—
1 : 1	(Ta,Zr)C	96,3	0,4478	10,5
	ZrO ₂	3,7	—	—
1 : 1,5	(Ta,Zr)C	30,6	0,4474	8,8
	(Ta,Zr)C	69,4	0,4493	17,1

*Время МА составляло 10 мин.

нения количество примесного кислорода в шихте увеличивается с 0,8 до 1,6 % и становится достаточным для протекания реакции Будуара—Белла. Это способствует образованию однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C со следами ZrO₂ (см. табл. 5).

При тех же времени МА (10 мин) и избытке углерода (1–2 %) увеличение соотношения масс «химической печи» и шихты до 1,5 : 1,0 ведет к росту температуры горения выше 3000 К, что позволяет восстановить ZrO₂ по реакции (2), и в результате в зоне догорания успевает образоваться двойной карбид (Ta,Zr)C. Таким образом, избыток углерода 1–2 % при соотношении масс «химическая печь» : шихта = 1,5 является оптимальным.

На рис. 3 приведена микроструктура СВС-продукта, который, по данным РФА, полностью состоит из двойного карбида (Ta,Zr)C с параметром решетки $a = 0,4488$ нм, что соответствует 15 ат.% растворенного ZrC.

Следует отметить, что вышеприведенные оценки концентрации растворенного в твердом растворе (Ta,Zr)C карбида циркония проводились двумя способами: по данным микрорентгеноспектрального анализа (EDS) и по параметру кристаллической решетки двойного карбида, определенному методом РФА.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость параметра решетки твердого раствора (Ta,Zr)C от содержания ZrC, построенная по данным рентгеноструктурного анализа [31, 32]. Видно, что все экспериментальные значения хорошо описываются линейной функцией, что соответствует правилу Vegarda. Здесь же указан химический состав карбидных зерен, определенный методом EDS, который для большинства образцов

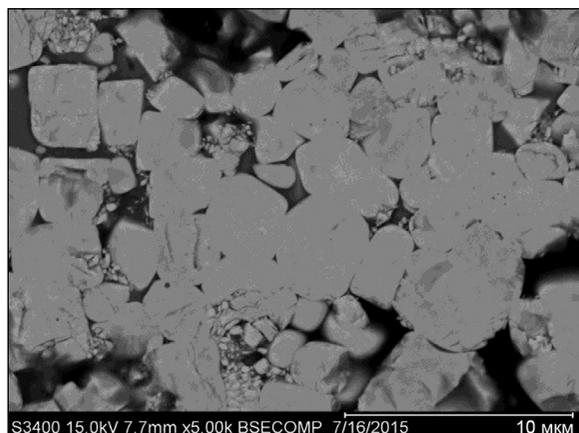


Рис. 3. Микроструктура двойного карбида (Ta,Zr)C, не содержащего ZrO₂

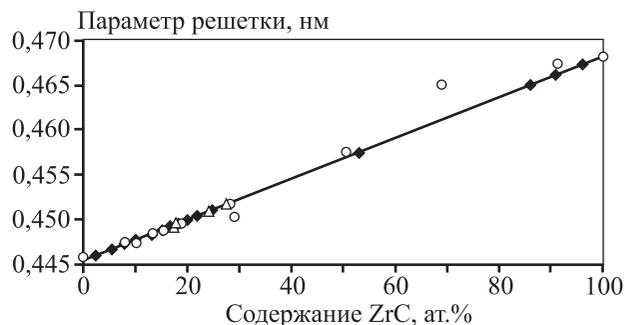


Рис. 4. Экспериментальная зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора (Ta,Zr)C от содержания ZrC в двойном карбиде

◆ — экспериментальные точки по данным РФА;

△ — данные работы [32];

○ — экспериментальные точки по данным EDS

(до 55 % ZrC) совпадает с результатами РФА. При значительных концентрациях ZrC наблюдается расхождение данных, которое связано с малым количеством анализируемых фаз.

Выводы

1. Исследовано влияние схемы механического активирования смесей Ta, Zr, C (одновременная или последовательная загрузка в барабаны ПЦМ), среды МА (вакуум, аргон, воздух), а также избытка углерода на состав и структуру шихты и продуктов синтеза. При проведении МА по разным схемам микроструктура шихты различается даже при одном и том же времени обработки. Увеличение длительности МА ведет к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению его ОКР, что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии. При МА по схеме 2 количество запасенной энергии максимальное. Фазовые составы продуктов синтеза из смесей, активированных по схемам 1 и 2, различаются лишь содержанием ZrO₂.

2. При проведении МА на воздухе СВС-продукт представляет собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Zr)C с содержанием ZrO₂ менее 3 %. Активирование шихты в аргоне или вакууме не позволяет получить однофазный продукт, так как помимо (Ta,Zr)C присутствуют фазы TaC и ZrC.

3. Определены оптимальные условия проведения МА, обеспечивающие получение однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C с параметром решетки $a = 0,4488$ нм, что соответствует 15 ат.% растворенного ZrC.

4. Подтверждена линейная зависимость параметра решетки твердого раствора (Ta,Zr)C от содержания ZrC, что соответствует правилу Вегарда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К.

Литература

1. *Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681—1687.
2. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabbay M.* Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180—184.
3. *Pierson H.O.* Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. Westwood: Noyes Publications, 1996. P. 8—16.
4. *Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbriche D.D., Bellosi A.* Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi₂ or MoSi₂ // *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056—2065.
5. *Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H-J.* Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574—1579.
6. *Landwehr S.E., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Talmy I.G.* Processing of ZrC—Mo cermets for high temperature applications. Part II: Pressureless Sintering and Mechanical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 3. P. 873—878.
7. *Wang X-G., Liu J-X., Kan Y-M., Zhanga G-J.* Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 8. P. 1795—1802.
8. *Vallance S.R.* Microwave Synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides: thesis for PhD degree. University of Nottingham, 2008.
9. *He H., Zhou K., Xiong X., Huang B.* Investigation on decomposition mechanism of tantalum ethylate precursor during formation of TaC on C/C composite material // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. No. 28. P. 3409—3412.
10. *Wei S., Xiong X., Huang B., Li G., Zhang H., Chen Z., Zheng X-L.* ZrC ablation protective coating for carbon / carbon composites // *Carbon N. Y.* 2009. Vol. 47. No. 14. P. 3368—3371.
11. *Shen X-T., Li K-Z., Li H-J., Fu Q-G., Li S-P., Deng F.* The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. No. 1. P. 105—112.
12. *Garg S. P., Krishnamurthy N.* The O—Ta (oxygen-tantalum) system // *Phase Equilibria.* 1996. Vol. 17. No. 1. P. 63—77.
13. *Wang S-L., Li K., Li H-J., Zhang Y-L.* Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 107. P. 99—102.
14. *Zhao L., Jia D., Duan X., Yang Z., Zhou Y.* Oxidation of ZrC—30vol.%SiC composite in air from low to ultrahigh temperature // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 4. P. 947—954.
15. *Lipke D.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Hoffman W.P.* Ultra-high temperature oxidation of a hafnium carbide-based solid solution ceramic composite // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 80. P. 402—407.
16. *Bargeron C.B., Benson R.C., Newman R.W., Jette A.N., Phillips T.E.* Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100 °C // *Johns Hopkins APL Technical Digest.* 1993. Vol. 14. No. 1. P. 29—36.
17. *Chen Y.I., Chen S.M.* Oxidation study of Ta—Zr coatings // *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287—291.
18. *Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu.* Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 7. P. 8885—8893.
19. *Aruna S.T., Mukasyan A.S.* Combustion synthesis and nanomaterials // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. No. 3-4. P. 44—50.
20. *Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милукова И.В., Сайгутин Г.В.* Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Высш. шк., 1996.
21. *Ляхов Н., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф., Ломовский О.И.* Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
22. *Мержанов А.Г.* Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического процесса. Черноголовка: Территория, 2003.
23. *Ермилов А.Г., Богатырева Е.В.* Предварительная механоактивация. М.: МИСиС, 2012.
24. *Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D. Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D.* SHS of Ti₃SiC₂: ignition temperature depression

- by mechanical activation // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. No. 6. P. 1051—1058.
25. Tsuchida T., Yamamoto S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. No. 1. P. 45—51.
 26. Самсонов Г.В. Высокотемпературные карбиды. Киев: Наук. думка, 1975.
 27. Chen Y-L., Chen S-M. Oxidation study of Ta—Zr coatings// *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287—291.
 28. Jastin J.F., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability// *Aerospace Lab.* 2011. No. 3. P. 1—11.
 29. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. Boca Raton: CRC Press, 2014.
 30. Щербаков В.А., Питюлин А.Н. Особенности горения системы Ti—C—B // *Физика горения и взрыва.* 1983. Vol. 19. No. 5. P. 108—111.
 31. Emeleus H.J., Sharpe A.G. *Advances In Inorganic Chemistry And Radiochemistry.* New York: Academic Press, 1966.
 32. Ежов Ю.С., Игнатов Н.А., Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов тантала, циркония и гафния // *Журн. неорган. химии.* 2011. Vol. 56. No. 5. P. 1—4.
 6. Landwehr S.E., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Talmy I.G. Processing of ZrC—Mo cermets for high temperature applications. Part II: pressureless sintering and mechanical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 3. P. 873—878.
 7. Wang X-G., Liu J-X., Kan Y-M., Zhanga G-J. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 8. P. 1795—1802.
 8. Vallance S.R. Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides: thesis for PhD degree. University of Nottingham, 2008.
 9. He H., Zhou K., Xiong X., Huang B. Investigation on decomposition mechanism of tantalum ethylate precursor during formation of TaC on C/C composite material. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. No. 28. P. 3409—3412.
 10. Sun W., Xiong X., Huang B., Li G., Zhang H., Chen Z., Zheng X-L. ZrC ablation protective coating for carbon / carbon composites. *Carbon N. Y.* 2009. Vol. 47. No. 14. P. 3368—3371.
 11. Shen X-T., Li K-Z., Li H-J., Fu Q-G., Li S-P., Deng F. The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. No. 1. P. 105—112.
 12. Garg S. P., Krishnamurthy N. The O—Ta (Oxygen-Tantalum) system. *Phase Equilibria.* 1996. Vol. 17. No. 1. P. 63—77.
 13. Wang S-L., Li K., Li H-J., Zhang Y-L. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 107. P. 99—102.
 14. Zhao L., Jia D., Duan X., Yang Z., Zhou Y. Oxidation of ZrC—30vol.%SiC composite in air from low to ultrahigh temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 4. P. 947—954.
 15. Lipke D.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Hoffman W.P. Ultra-high temperature oxidation of a hafnium carbide-based solid solution ceramic composite. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 80. P. 402—407.
 16. Bargerion C.B., Benson R.C., Newman R.W., Jette A.N., Phillips T.E. Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100 °C. *Johns Hopkins APL Technical Digest.* 1993. Vol. 14. No. 1. P. 29—36.
 17. Chen Y.I., Chen S.M. Oxidation study of Ta—Zr coatings. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287—291.
 18. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 7. P. 8885—8893.

References

1. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681—1687.
2. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabbay M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180—184.
3. Pierson H.O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications.* Westwood: Noyes Publications, 1996. P. 8—16.
4. Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbriche D.D., Bellosi A. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi₂ or MoSi₂. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056—2065.
5. Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H-J. Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574—1579.

19. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. No. 3-4. P. 44–50.
20. Evstigneev V.V., Vol'pe B.M., Milyukova I.V., Sajgutin G.V. Integral'nye tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Integral technologies of SHS]. Moscow: Vysshaya shkola, 1996.
21. Lyahov N.Z., Talako T.L., Grigor'eva T.F., Lomovskij O.I. Vliyanie mekhanoaktivacii na processy fazo- i strukturoobrazovaniya pri samorasprostranyayushchemsya vysokotemperaturnom sinteze [Influence of mechanical activation on the processes of phase and structure formation during SHS]. Novosibirsk: Parallel', 2008.
22. Merzhanov A.G. Kontsepsiya razvitiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza kak oblasti nauchno-tehnicheskogo protsessa [Concept of SHS as a field of scientific and technical progress]. Chernogolovka: Territoriya, 2003.
23. Ermilov A.G., Bogatyreva E.V. Predvaritel'naya mekhanoaktivatsiya [Preliminary mechanical activation]. Moscow: MISIS, 2012.
24. Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D. SHS of Ti_3SiC_2 : Ignition Temperature Depression By Mechanical Activation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. No. 6. P. 1051–1058.
25. Tsuchida T., Yamamoto S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB_2 in air from Zr/B/C powder mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. No. 1. P. 45–51.
26. Samsonov G.V. Vysokotemperaturnye karbidy [Refractory carbides]. Kiev: Naukova dumka, 1975.
27. Chen Y-I., Chen S-M. Oxidation study of Ta–Zr coatings. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287–291.
28. Jastin J.F., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *Aerospace Lab.* 2011. No. 3. P. 1–11.
29. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. Boca Raton: CRC Press, 2014.
30. Shcherbakov V.A., Pityulin A.N. Osobennosti goreniya sistemy Ti–C–B [Combustion features in Ti–C–B system]. *Fizika goreniya i vzryva.* 1983. Vol. 19. No. 5. P. 108–111.
31. Emeleus H.J., Sharpe A.G. Advances In Inorganic Chemistry And Radiochemistry. New York: Academic Press, 1966.
32. Ezhov Yu.S., Ignatov N.A., Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. Nizkotemperaturnyi sintez nanodispersnykh karbidov tantala, tsirkoniya i gafniya [Low-temperature synthesis of nano-dispersed carbides of tantalum, zirconium and hafnium]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2011. Vol. 56. No. 5. P. 1–4.

УДК 546.05

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-41-46

Реакционный синтез МАХ-фазы Ti_2AlN

© 2016 г. Д.Ю. Ковалев, М.А. Лугинина, А.Е. Сычев

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

Статья поступила в редакцию 02.11.15 г., доработана 09.03.16 г., подписана в печать 15.03.16 г.

Методом реакционного спекания порошковых смесей $Ti-AlN$ получена МАХ-фаза Ti_2AlN . Установлен оптимальный режим синтеза соединения с содержанием примесной фазы TiN менее 1 %: изотермическая выдержка при температуре 1300 °С в течение 2 ч в среде аргона при давлении 3 атм. Исследовано влияние предварительной механоактивационной обработки порошковой смеси и среды реакционного синтеза на выход фазы Ti_2AlN . Показано, что активация приводит к увеличению содержания вторичной фазы TiN . Выявлено, что синтез в вакууме также не позволяет получать монофазный материал Ti_2AlN .

Ключевые слова: МАХ-фаза Ti_2AlN , реакционный синтез, механическая активация.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Лугинина М.А. – аспирант ИСМАН, сотрудник той же лаборатории. E-mail: luginina@ism.ac.ru.

Сычев А.Е. – канд. техн. наук, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Ковалев Д.Ю., Лугинина М.А., Сычев А.Е. Реакционный синтез МАХ фазы Ti_2AlN // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 41–46.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-41-46.

Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Sytshev A.E.

Reaction synthesis of Ti_2AlN MAX-phase

Ti_2AlN MAX-phase was synthesized from the powder mixtures of $Ti-AlN$ using the reactionary sintering method. The optimal synthesis mode for the compound containing less than 1 % of TiN impurity phase was determined: isothermal annealing at 1300 °C for 2 hours in argon at a pressure of 3 atm. The preliminary mechanical activation and the reaction synthesis environment were investigated as the factors that can influence the yield of the Ti_2AlN phase. It is shown that the activation increases the level of TiN secondary phase. It was also found that the vacuum synthesis does not enable obtaining of single-phase Ti_2AlN .

Keywords: Ti_2AlN MAX-phase, reaction synthesis, mechanical activation.

Kovalev D.Yu. – PhD, Head of X-Ray Investigation laboratory, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Luginina M.A. – Postgraduate of ISMAN. E-mail: luginina@ism.ac.ru.

Sytshev A.E. – PhD, Head of Laboratory physical materials science of ISMAN. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Citation: Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Sytshev A.E. Reaktsionnyi sintez makh fazy Ti_2AlN . *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 41–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-41-46.

Введение

Соединения на основе фазы Ti_2AlN относятся к классу тугоплавких материалов, обладающих сложной структурой (рис. 1) и в общем виде описываются формулой $M_{n+1}AX_n$, где М — переходный металл, А — элемент IIIA или IVA подгруппы Периодической системы, X — углерод или азот [1].

Впервые эта фаза была синтезирована в 1963 г. [2], однако интенсивные исследования подобных тройных соединений, названных «МАХ-фазами», начались в конце 1990-х годов [3]. Было обнаружено, что материалы на основе МАХ-фаз обладают

свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики [4], такими как малый удельный вес, высокие прочность и модуль упругости, низкий коэффициент теплового расширения, устойчивость к окислению и термическому удару [5].

Синтез Ti_2AlN может быть реализован как из элементов, так и с использованием соединений TiN или AlN . Наиболее распространенным методом получения Ti_2AlN является горячее изостатическое прессование (ГИП). Впервые плотный материал на основе Ti_2AlN , содержащий 10–15 об.%

TiN, был получен в среде аргона ($t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 40\text{ МПа}$, $\tau = 48\text{ ч}$) из смеси Ti—AlN [6]. Практически однофазный беспористый материал был синтезирован из смеси Ti—Al—TiN в течение 2 ч при давлении 30 МПа и температуре $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. Материал на основе Ti₂AlN со значительной долей оксидных фаз в поверхностном слое был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме теплового взрыва при быстром нагреве смеси Ti—Al—TiN на воздухе до температур $650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Возможность синтеза материала на основе Ti₂AlN по технологии СВС была продемонстрирована также в работе [9].

Материал с содержанием до 3 мас.% TiN получили методом плазменно-искрового спекания (SPS) ($t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{ МПа}$, $\tau = 5\text{ мин}$) [10]. В результате SPS в диапазоне температур 800 до $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ также был получен продукт с минимальным содержанием побочных двойных фаз [11].

Анализ известных экспериментальных результатов свидетельствует о том, что в составе синтезированного материала всегда присутствуют нитридные (TiN и AlN) и интерметаллидные фазы Ti—Al. Метод SPS хотя и позволяет получить Ti₂AlN с минимальным содержанием TiN, но требует дорогостоящего оборудования.

Альтернативой известным способам получения Ti₂AlN является метод реакционного спекания. Цель настоящей работы состояла в поиске оптимальных составов смесей, способов их предварительной обработки и температурно-временных режимов синтеза соединения Ti₂AlN с минимальным содержанием примесных фаз.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использовались порошки Ti (ПТМ) и AlN (полученный методом СВС) дисперсностью 40 и 1–5 мкм соответственно. Реагенты в мольном соотношении Ti : AlN = 2 : 1 смешивались в шаровой мельнице в течение 1 ч. Для определения влияния механической активации на выход конечного продукта проводилась обработка части смеси в планетарной мельнице (ускорение 90g, $\tau = 5\text{ мин}$, соотношение масс шаров и шихты 20:1). Из смеси прессовались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 12 мм (рис. 1) с относительной плотностью 50 %.

Образцы помещались в тигель из BN. Нагрев проводился на установке УВД-2000 в среде арго-

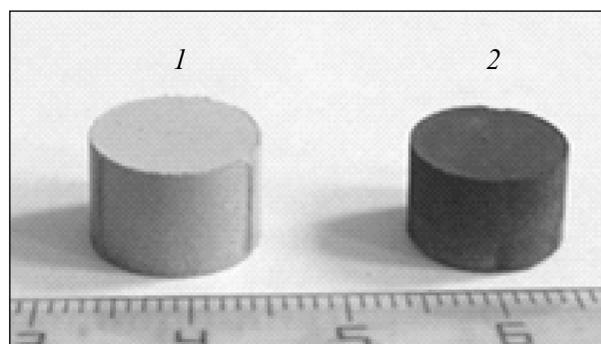


Рис. 1. Образцы до (1) и после (2) реакционного спекания при $t = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120\text{ мин}$ в среде аргона

на при давлении 0,3 МПа, температурах 1100, 1300 и $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ряд синтезов был выполнен в вакууме $2 \cdot 10^{-8}\text{ МПа}$. Скорость нагрева до заданной температуры составляла 50 град/мин. Длительность изотермической выдержки варьировалась от 30 до 180 мин. После охлаждения материал измельчался до получения порошка дисперсностью менее 100 мкм.

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^{\circ}$ с шагом съемки $0,02^{\circ}$ и временем набора 2 с. Количественное соотношение фаз в синтезированном материале оценивалось методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник» с помощью известных структурных данных. Параметры ячейки фаз определялись с использованием метода внутреннего стандарта (эталон — кремний SRM640D). Исследование микроструктуры материала проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных экспериментов был получен материал, содержащий, в зависимости от условий синтеза, от 46 до 99 мас.% тройной фазы Ti₂AlN. После синтеза наблюдалась небольшая усадка образцов (см. рис. 1).

Очевидно, что фазовый состав материала при неизменности количественного соотношения исходных компонентов смеси будет зависеть в первую очередь от температуры (t) и времени (τ) изотермической выдержки. При $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде

Таблица 1. Фазовый состав материала, синтезированного при $t = 1100^\circ\text{C}$ в среде Ar

τ , мин	Содержание, мас.%				
	Ti ₂ AlN	TiN	AlN	Ti ₃ AlN	Ti ₃ Al
30	45,8	16,5	16,9	18,5	2,3
90	49,9	10,7	9,5	29,9	—
120	59,4	8,3	7,5	24,8	—

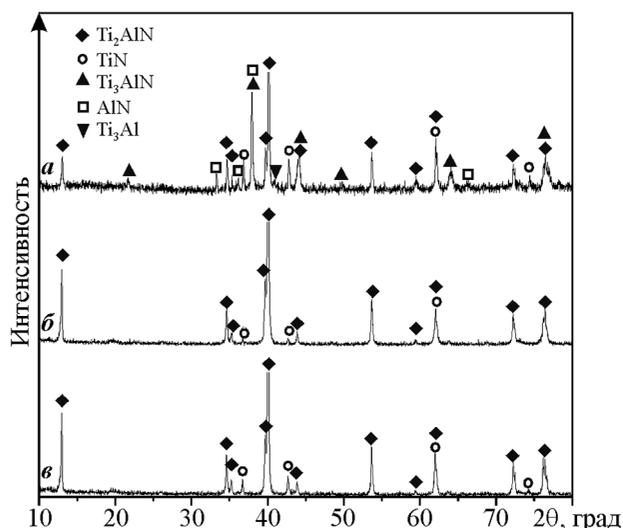


Рис. 2. Рентгенограммы материала, синтезированного в разных условиях

a – $t = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 90$ мин, среда – аргон;
б – 1300°C , 90 мин, аргон; *в* – 1500°C , 180 мин, вакуум

аргона полученный материал имеет в своем составе фазы Ti₂AlN, TiN, AlN, Ti₃Al и Ti₃AlN (рис. 2, *a*). При $\tau = 120$ мин доля МАХ-фазы не превышает 60 мас.% (табл. 1).

Очевидно, что температура 1100°C является недостаточной для формирования за менее чем 2 ч тройной фазы Ti₂AlN, являющейся согласно диаграмме состояний [12] равновесной фазой при заданных концентрационных соотношениях элементов. Повышение температуры спекания до 1300°C существенно увеличивает количество фазы Ti₂AlN в конечном продукте. Практически монофазный материал формируется за время, не превышающее 90 мин (табл. 2). Содержание вторичной фазы TiN снижается до 1 мас.% после 120 мин изотермического отжига. Дифракционные линии фазы Ti₂AlN узкие, что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры и однородности состава (см. рис. 2, *б*). Параметры элементарных ячеек Ti₂AlN

Таблица 2. Фазовый состав материала, синтезированного при $t = 1300^\circ\text{C}$ в среде Ar

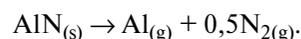
τ , мин	Содержание, мас.%		
	Ti ₂ AlN	TiN	AlN
30	52,6	42,6	4,8
60	94,6	5,4	—
90	98	2	—
120	99	1	—

Таблица 3. Параметры ячейки фаз материала, синтезированного при $t = 1300^\circ\text{C}$ в среде Ar

τ , мин	Ti ₂ AlN PDF 00-55-0434		TiN PDF 01-87-0632
	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>a</i> , нм
—	0,2989	1,3610	0,4234
30	0,298(6)	1,362(3)	0,423(3)
60	0,298(8)	1,362(6)	0,423(4)
90	0,298(8)	1,361(4)	—
120	0,298(8)	1,362(1)	—

и TiN (табл. 3) близки к таковым соответствующих фаз кристаллографической базы данных PDF2.

Существенное влияние на фазовый состав материала оказывает среда спекания. Синтез в вакууме при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 3 ч приводит к формированию двухфазного продукта (см. рис. 2, *в*), содержащего 83 мас.% Ti₂AlN и 17 мас.% TiN. Исследование термического разложения AlN в вакууме с использованием масс-спектрометрии [13] свидетельствуют о его конгруэнтной диссоциации по реакции



Заметная диссоциация AlN начинается при температуре выше 1300°C . Величина парциального давления Al при $t = 1527^\circ\text{C}$, рассчитанная на основании константы равновесия реакции диссоциации AlN [14], составляет 700 Па, что в условиях динамического вакуума приводит к его испарению. В результате количественное соотношение элементов в синтезированном материале не соответствует исходному составу. Таким образом, проведение процесса в среде вакуума не позволяет получить однофазный материал Ti₂AlN.

Предварительная механическая активация (МА) исходной смеси рассматривалась в качестве фактора, который может снизить температуру и время синтеза фазы Ti₂AlN. Ожидалось, что она

будет приводить к росту дефектности структуры материала и, соответственно, к увеличению диффузионной подвижности атомов, позволяя достичь равновесия в системе за более короткое время. Однако полученные результаты свидетельствуют, что МА ведет к уменьшению содержания фазы Ti_2AlN в среднем на 5–10 мас.% по сравнению с синтезом материала из неактивированной смеси при одинаковых параметрах отжига (рис. 3).

Количественное соотношение элементов в синтезированном материале показывает, что полученный продукт обеднен по Al по сравнению с исходным составом. Можно предположить, что МА обуславливает изменение кинетики термической диссоциации AlN. В процессе синтеза материала из активированной смеси происходит более интенсивная диссоциация AlN. В результате имеет место обеднение смеси алюминием. Азот, выделяющийся в результате диссоциации, взаимодействует с титаном с формированием TiN.

Таким образом, наблюдаемое увеличение содержания TiN после синтеза материала из предварительно активированной смеси вызвано той же причиной, что и при синтезе в вакууме при температуре 1500 °C, когда продукт был значительно обеднен алюминием и содержание TiN достигало 17 мас.%. Аналогичный результат был получен при синтезе MAX-фазы Ti_3SiC_2 с предварительной стадией МА [15]. Содержание вторичной фазы TiC существенно возросло после проведения МА исходной смеси.

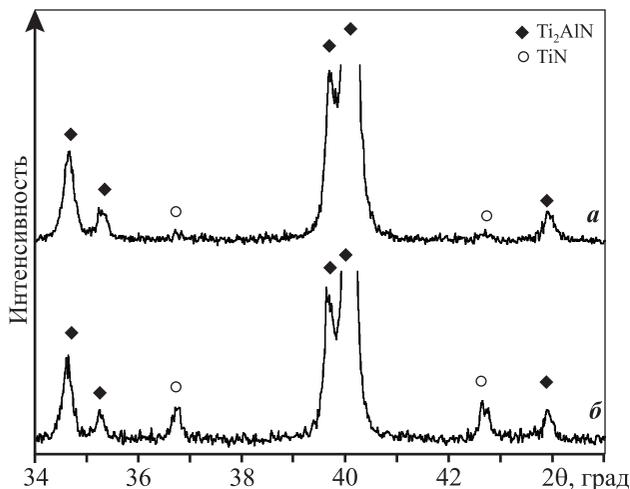
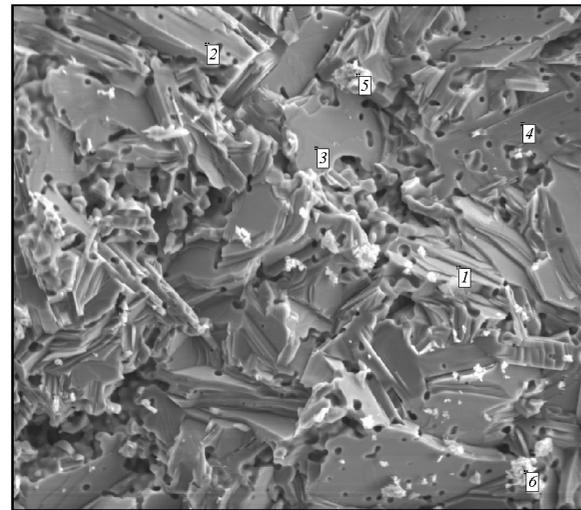
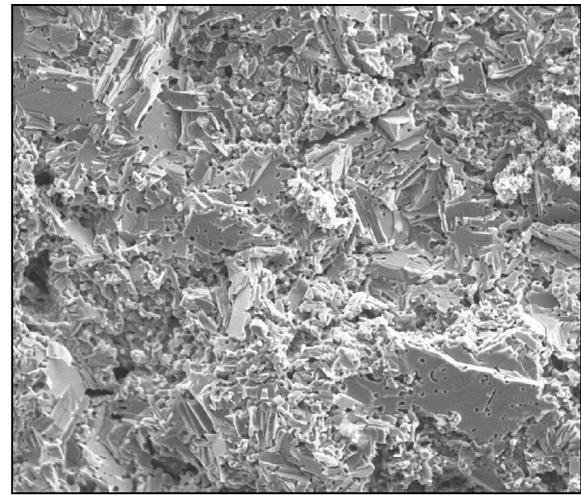


Рис. 3. Участок рентгенограммы материала, синтезированного при $t = 1300$ °C, $\tau = 120$ мин в среде Ar
a – без механической активации (1 мас.% TiN);
б – с использованием предварительной МА (8 мас.% TiN)



Spectrum	In stats.	N	Al	Ti	Total
1	Yes	10.01	22.74	67.25	100.00
2	Yes	8.87	22.39	68.74	100.00
3	Yes	7.96	21.64	70.41	100.00
4	Yes	6.03	19.08	74.89	100.00
5	Yes	8.96	3.73	87.30	100.00
6	Yes	8.61	5.02	86.38	100.00
Mean		8.41	15.77	75.83	100.00
Std. deviation		1.34	8.92	8.91	
Max.		10.01	22.74	87.30	
Min.		6.03	3.73	67.25	

Все результаты приведены в мас.%.

Рис. 4. Микроструктура излома материала, синтезированного при $t = 1300$ °C, $\tau = 120$ мин в среде Ar

Исследование влияния плотности спекаемых образцов на фазовый состав продукта показало, что данный параметр не оказывает заметного влияния на формирование фазы Ti_2AlN . При насыпной плотности образца, когда смесь была засыпана в тигель и синтез проводился при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 90 мин, содержание фазы Ti_2AlN составило 96 мас.%. В то же время при аналогичных параметрах синтеза спрессованных образцов с относительной плотностью 0,55 выход Ti_2AlN составил 97 мас.%. В обоих случаях вторичной фазой являлась TiN .

На рис. 4 представлена микроструктура поверхности излома спеченного образца, полученного при $t = 1300\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$, содержащего, по данным РФА, не более 1 мас.% TiN . Результаты энергодисперсионного анализа и локального рентгено-спектрального элементного микроанализа показали, что состав полученной фазы соответствует формуле $Ti_2Al_{1,09}N_{0,95}$, что согласуется с данными РФА: синтезированный материал является тройным соединением Ti_2AlN . Структура имеет характерное для МАХ-фаз ламинатное строение с размером зерен, не превышающим 10–20 мкм в длину и толщиной 2–4 мкм. Таким образом, размер зерен Ti_2AlN в материале, полученном путем реакционного спекания, существенно меньше, чем в синтезированном методом ГИП [6], вследствие пониженных значений температуры и времени процесса.

Заключение

Методом реакционного спекания порошковой смеси $Ti + AlN$ в мольном соотношении 2 : 1 синтезирован материал на основе МАХ-фазы Ti_2AlN с содержанием вторичной фазы TiN не более 1 мас.%. Структура полученного продукта имеет ламинатное строение, типичное для МАХ-фаз. Определены условия, обеспечивающие выход Ti_2AlN не менее 99 мас.%; изотермический отжиг в среде аргона при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Уменьшение времени и температуры синтеза приводит к увеличению содержания фазы TiN .

Установлено существенное влияние на фазовый состав материала среды синтеза. Синтез в вакууме не позволяет получать монофазный материал Ti_2AlN , в ее составе содержится до 20 мас.% TiN . Высокое парциальное давление Al в условиях динамического вакуума при температуре синтеза приводит к изменению количественного

соотношения компонентов смеси и формированию двухфазного материала, содержащего Ti_2AlN и TiN .

Показано, что предварительная механоактивация смесей увеличивает содержание вторичной фазы TiN в синтезированном материале. Предполагается, что такая обработка исходной смеси ведет к ускорению термической диссоциации AlN и обеднению смеси алюминием, смещая концентрационное равновесие системы в двухфазную область существования Ti_2AlN — TiN .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-08-02331 А.

Литература

1. Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides: First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
2. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Ti_2AlN , Eine Stickstoffhaltige H-Phase // Monatsh. Chem. 1963. Vol. 94. P. 1198.
3. Barsoum M.W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids, thermodynamically stable nanolaminates // Progr. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. No. 1. P. 201–281.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics // Amer. Ceram. Soc. Bull. 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
5. Scabarozzi T., Ganguly A., Hettinger J.D., Lofland S.E., Amini S., Finkel P., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electronic and thermal properties of $Ti_3Al(C_{0,5}N_{0,5})_2$, $Ti_2Al(C_{0,5}N_{0,5})$ and Ti_2AlN // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. No. 7. P. 073713–073716.
6. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and Characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ // Metal. Mater. Trans. A. 2000. Vol. 31A. No. 7. P. 1857–1865.
7. Yan M., Chen Y., Mei B., Zhu J. Synthesis of high-purity Ti_2AlN ceramic by hot pressing // Trans. Nonferr. Met. Soc. Chine. 2008. Vol. 18. No. 1. P. 82–85.
8. Liu Yi, Zhang L., Xiao W., Zhang L., Pu Yon., Guo Sh. Rapid synthesis of Ti_2AlN ceramic via thermal explosion // Mater. Lett. 2015. Vol. 149. P. 5–7.
9. Колесников С.И., Кондаков А.А., Милосердов П.А., Новицкий И.М., Бардин М.А. Определение оптимальных условий синтеза в тройной системе Ti — Al — N для получения продуктов, содержащих наибольшее количество МАХ-фаз // Башкирский хим. журн. 2012. Т. 19. No. 4. С. 162–165.
10. Yan M., Mei B., Zhu J., Tian C., Wang P. Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasma sintering (SPS) // Ceram. Int. 2008. Vol. 34. No. 6. P. 1439–1442.

11. Yi Liu, Shi Zh., Wang J., Qiao G., Jin Zh., Shen Zh. Reactive consolidation of layered-ternary Ti_2AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. No. 5. P. 863—868.
12. Schuster J., Bauer J. The ternary system titanium—aluminum—nitrogen // *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 53. No. 2. P. 260—265.
13. Fan Z., Newman N. Experimental determination of the rates of decomposition and cation desorption from AlN surface // *Mater. Sci. Eng. B.* 2001. Vol. 87. No. 3. P. 244—248.
14. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1981.
15. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Belikova A.F. SHS of MAX Compounds in the Ti—Si—C System: Influence of Mechanical Activation // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 3. P. 141—144.
7. Yan M., Chen Y., Mei B., Zhu J. Synthesis of high-purity Ti_2AlN ceramic by hot pressing. *Trans. Nonferr. Met. Soc. Chine.* 2008. Vol. 18. No. 1. P. 82—85.
8. Liu Yi, Zhang L., Xiao W., Zhang L., Pu Yon., Guo Sh. Rapid synthesis of Ti_2AlN ceramic via thermal explosion. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 149. P. 5—7.
9. Kolesnikov S.I., Kondakov A.A., Miloserdov P.A., Novickij I.M., Bardin M.A. Opredelenie optimal'nykh uslovii sinteza v troinoi sisteme Ti—Al—N dlya polucheniya produktov, sodержashchikh naibol'shee kolichestvo MAX-faz [Determination of the optimum conditions of synthesis in a triple system of Ti—Al—N for products containing the highest number of MAX-phases]. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal.* 2012. Vol. 19. No. 4. P. 162—165.
10. Yan M., Mei B., Zhu J., Tian C., Wang P. Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasma sintering (SPS). *Ceram. Int.* 2008. Vol. 34. No. 6. P. 1439—1442.
11. Yi Liu, Shi Zh., Wang J., Qiao G., Jin Zh., Shen Zh. Reactive consolidation of layered-ternary Ti_2AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. No. 5. P. 863—868.
12. Schuster J., Bauer J. The ternary system titanium—aluminum—nitrogen. *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 53. No. 2. P. 260—265.
13. Fan Z., Newman N. Experimental determination of the rates of decomposition and cation desorption from AlN surface. *Mater. Sci. Eng. B.* 2001. Vol. 87. No. 3. P. 244—248.
14. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.F. et al. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow: Nauka, 1981.
15. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Belikova A.F. SHS of MAX Compounds in the Ti—Si—C System: Influence of Mechanical Activation. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 3. P. 141—144.

References

1. Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides: First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
2. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Ti_2AlN , Eine Stickstoffhaltige H-Phase. *Monatsh. Chem.* 1963. Vol. 94. P. 1198.
3. Barsoum M.W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids, thermodynamically stable nanolaminates. *Progr. Solid State Chemistry.* 2000. Vol. 28. No. 1. P. 201—281.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20—27.
5. Scabarozzi T., Ganguly A., Hettinger J.D., Lofland S.E., Amini S., Finkel P., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electronic and thermal properties of $Ti_3Al(C_{0.5}N_{0.5})_2$, $Ti_2Al(C_{0.5}N_{0.5})$ and Ti_2AlN . *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. No. 7. P. 073713—073716.
6. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and Cha-

УДК 621.74:669.018.9

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-47-58

Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами

© 2016 г. **Е.С. Прусов, А.А. Панфилов, В.А. Кечин**

Владимирский государственный университет (ВлГУ)
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

Статья поступила в редакцию 16.09.15 г., доработана 18.01.16 г., подписана в печать 11.02.16 г.

Показаны технологические возможности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при получении композиционных сплавов на алюминиевой основе жидкофазными методами для изготовления фасонных изделий. Выполнены термодинамические расчеты реакций между исходными компонентами и предложена схема их взаимодействия. Установлено влияние различных способов подготовки порошковых прекурсоров на интенсивность реакционного взаимодействия. Приведены сравнительные данные по литейным свойствам композиционных сплавов, полученных с применением СВС-процесса. Разработана технология изготовления отливок из таких материалов и представлены результаты их опытно-промышленных испытаний.

Ключевые слова: алюмоматричные композиционные сплавы, механическая активация, порошковые прекурсоры, термодинамические параметры, жидкофазная технология, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Прусов Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии функциональных и конструкционных материалов (ТФикМ) ВлГУ (600000, Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Панфилов А.А. – канд. техн. наук, профессор кафедры ТФикМ ВлГУ. E-mail: panfilov@vlsu.ru.

Кечин В.А. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ТФикМ ВлГУ. E-mail: kechin@vlsu.ru.

Для цитирования: Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 47–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-47-58.

Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A.

Role of powder precursors in composite alloy production using liquid-phase methods

The study describes technological capabilities of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the production of aluminum-based composite alloys with liquid-phase methods for shaped casting manufacturing. Thermodynamic calculations of reactions between the original components were made and the scheme of their interaction was proposed. The impact of different methods of powdered precursor preparation on the reaction intensity was defined. Comparative data was given for the casting properties of the composite alloys produced using SHS. The production technology was developed for the composite-alloy castings and the results of their pilot testing were presented.

Keywords: aluminum matrix composite alloys, mechanical activation, powder precursors, thermodynamic parameters, liquid-phase technology, self-propagating high-temperature synthesis.

Prusov E.S. – Cand. Sci., Associate Professor of the Department of functional and constructional materials technology, Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (VISU) (600000, Russia, Vladimir, Gorky str., 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Panfilov A.A. – Cand. Sci., Professor of the same Department of VISU. E-mail: panfilov@vlsu.ru.

Kechin V.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the same Department of VISU. E-mail: kechin@vlsu.ru.

Citation: Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Rol' poroshkovykh prekursоров pri poluchenii kompozitsionnykh spлавov zhidkofaznymi metodami. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 47–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-47-58.

Введение

На современном этапе развития машиностроения требования к эксплуатационным характеристикам литых изделий постоянно возрастают. Потенциальные возможности традиционных металлов и сплавов с точки зрения достижения за-

данного уровня свойств к настоящему времени практически исчерпаны. Один из путей решения этой актуальной проблемы связан с разработкой композиционных сплавов (КС), представляющих собой особый класс гетерофазных материалов

функционального и конструкционного назначения, состоящих из металлической основы (матрицы), армированной распределенными в ней тугоплавкими высокомодульными частицами, не растворяющимися в металле матрицы при температурах получения и в условиях эксплуатации изделий. Применение КС позволяет существенно расширить температурно-силовые интервалы работы изделий при одновременном повышении их надежности и долговечности, в том числе в условиях абразивного изнашивания, сухого и граничного трения [1–3].

Основной проблемой при получении композиционных сплавов жидкофазными методами является обеспечение физико-химической совместимости матрицы и армирующей фазы. Поскольку КС представляют собой гетерофазные системы с развитой сетью внутренних границ раздела фаз, их приготовление сопровождается активным протеканием таких процессов межфазного взаимодействия, как взаимная диффузия и химические реакции между матричным расплавом и армирующими частицами [4]. Очевидно, что при получении КС с заданными свойствами необходимо ограничивать это взаимодействие, исключая возможную деградацию армирующей фазы и, как следствие, снижение эксплуатационных характеристик литых изделий. С учетом изложенного технологические процессы производства композиционных сплавов на алюминиевой основе постоянно совершенствуются, однако до настоящего времени универсальные способы получения различных по составу КС не разработаны.

В зависимости от принципа реализации схемы армирования сплава различают две основные группы методов изготовления композиционных материалов — экзогенное или эндогенное армирование [5].

Экзогенное армирование предусматривает замешивание армирующих частиц в матричный расплав в различных вариантах его реализации, которые зависят от метода воздействия на композиционный расплав: с помощью импеллера, ультразвуковых колебаний, газовой струи или путем плазменной инъекции с использованием плазмотрона [6–8]. Существенными недостатками экзогенного армирования являются повышенное окисление матричных сплавов в процессах замешивания армирующих частиц, неконтролируемое замешивание оксидных плен и газовых пузырей в расплав, низкая адгезионная связь на межфазных границах.

Частичного устранения указанных недостатков можно достичь путем наложения давления при кристаллизации композиционного расплава [9]. Однако значительно большую эффективность в решении этих проблем обеспечивает использование эндогенного армирования алюминиевых сплавов, основанного на протекании реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) армирующих фаз непосредственно в матричном расплаве [10–13].

Композиционные сплавы, полученные в таких процессах, характеризуются высокой термодинамической стабильностью, лучшим распределением и дисперсностью наполнителя, максимальным уровнем связей на поверхностях раздела матрицы и армирующих компонентов благодаря близкому решеточному соответствию контактирующих фаз, что в итоге обеспечивает достижение более высоких механических и эксплуатационных свойств [14, 15].

В основе СВС-процесса лежит способность высокоэкзотермических реакций к протеканию в режиме самораспространения с образованием конечного продукта в конденсированной фазе без участия газообразных реагентов [16–19]. Сущность СВС состоит в том, что после локального инициирования реакции взаимодействия в тонком слое смеси исходных реагентов фронт горения самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к ненагретым исходным веществам, в которых также инициируется реакция [20–23].

В условиях жидкофазного СВС-процесса формирование новых эндогенных армирующих фаз происходит в результате контролируемых экзотермических реакций между порошкообразными компонентами-прекурсорами, взаимодействующими как между собой, так и с матричным расплавом [24, 25]. Важно, что жидкофазный СВС-процесс позволяет вводить в матричный расплав высокодисперсные (в том числе наноразмерные) экзогенные армирующие частицы, введение которых методом механического замешивания затруднительно или невозможно [26, 27].

По данным обзора [28], для получения алюмоматричных композиционных сплавов методами эндогенного армирования с применением жидкофазного СВС-процесса успешно опробованы такие системы порошковых прекурсоров, как Al–Ti, Al–TiO₂, Al–Ti–C, Al–Ti–B и др. Перспективность изготовления литых КС на основе системы

Al—TiO₂—В обусловлена тем, что синтезируемые в ней эндогенные соединения TiB₂, Al₂O₃ и Al₃Ti способны одновременно выполнять как армирующую, так и модифицирующую функции.

Однако в мировой практике композиты на основе указанной СВС-системы получают в основном твердофазными методами [29, 34]. Согласно [31] добавление аморфного бора в систему Al—TiO₂ устраняет негативное влияние крупных иглообразных включений фазы Al₃Ti на прочность и пластичность получаемых изделий. Выявлено, что в тройной системе Al—TiO₂—В интерметаллиды Al₃Ti имеют блочную форму и меньшие размеры, а образующаяся фаза TiB₂ обеспечивает дополнительное повышение свойств и характеристик изделий из композитов. Приведенные сведения свидетельствуют об актуальности работ в направлении создания жидкофазных технологий получения КС с использованием порошковых прекурсоров системы Al—TiO₂—В.

Особенности взаимодействия фаз при протекании процессов высокотемпературного синтеза в расплаве обеспечивают возможность реализации новых подходов к формированию схемы армирования, основанных на комбинации эндогенного и экзогенного армирования матричного сплава частицами различных природы и размеров [32]. Алюоматричные КС, получаемые в таких процессах, содержат эндогенные армирующие фазы, образующиеся в ходе реакций между компонентами-прекурсорами в матричном расплаве, и экзогенные армирующие фазы (например, SiC), условия для усвоения которых создаются при протекании экзотермических реакций синтеза эндогенных фаз. Такой подход позволяет существенно расширить потенциальные возможности материалов с точки зрения формирования заданных свойств, обеспечивая более высокую эффективность их применения.

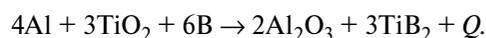
Целью настоящей работы являлось установление роли порошковых прекурсоров при получении алюоматричных композиционных сплавов для изготовления фасонных отливок на основе оценки термодинамических характеристик и технологических возможностей жидкофазного СВС-процесса.

Методика исследований

Объектами исследования служили композиционные сплавы системы Al—Al₂O₃—Al₃Ti—TiB₂—SiC (исходные СВС-системы составов Al—TiO₂—В и Al—TiO₂—В—Ti—SiC). Для формирования в объе-

ме матричного сплава заданных эндогенных армирующих фаз в условиях жидкофазного СВС-процесса в качестве исходных компонентов шихты использованы порошки алюминия марки А99 ($d = 50 \pm 200$ мкм) и титана ПТХ (≤ 315 мкм), а также диоксида титана Р-02 (50—100 мкм) и аморфного бора (≤ 63 мкм). При их взаимодействии друг с другом и с матричным расплавом протекают различные экзотермические реакции, приводящие к образованию новых эндогенных армирующих и модифицирующих фаз: TiB₂, Al₂O₃, Al₃Ti, AlTi и др. В качестве экзогенной армирующей фазы в состав исходного порошкового брикета дополнительно вводились частицы карбида кремния фракции 14 мкм.

Расчет необходимого количества исходных компонентов порошковой СВС-шихты проводили по стехиометрическим соотношениям согласно обобщенному уравнению реакции



Перед смешиванием порошки просушивали для удаления адсорбированной влаги при температуре 110—120 °С. Для сравнительной оценки различных вариантов смешивания и механической активации исходных порошков применяли планетарную шаровую мельницу Fritsch Pulverisette 6 и пружинную мельницу оригинальной конструкции Могилевского машиностроительного института. Приготовленные порошковые смеси прессовали на лабораторном гидравлическом прессе Carver 3664 в цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и высотой 8—10 мм до остаточной пористости 30—35 %.

Оценку характера СВС-реакции в порошковых смесях при различных способах их подготовки проводили методом термического анализа при нагреве брикетов в печной атмосфере до температуры инициации реакционного взаимодействия (согласно экспериментальным данным составляющей 700—750 °С). Для измерения температуры и записи термограмм применяли электронный потенциометр КСП-4, работающий в комплекте с W—Re-термопарой ВР 5/20, которую устанавливали в отверстие, просверленное в прессованном брикете, и фиксировали экзотермический эффект в ходе реакционного взаимодействия.

На этапе реализации жидкофазной технологии получения КС матричный сплав АК12М2МгН (химический состав соответствовал ГОСТ 1583-93) расплавляли в алундовом тигле емкостью 0,3 кг

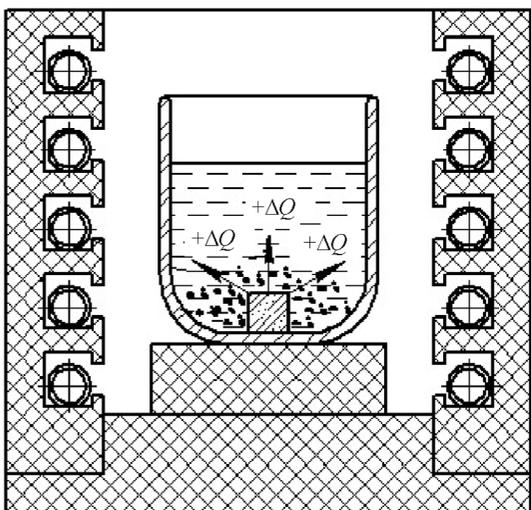


Рис. 1. Схема получения композиционных сплавов методом жидкофазного СВС-процесса

по алюминию в настольной лабораторной печи сопротивления типа САТ, перегревали до 900 °С и вводили в него брикетированную СВС-шихту (рис. 1) [33]. После выдержки в течение 15–20 мин расплав тщательно перемешивали для устранения структурной неоднородности и разливали при температуре 750 °С в металлическую изложницу для получения образцов диаметром 20 мм и высотой 80–100 мм для последующего изучения их структуры и эксплуатационных характеристик.

Внутреннее строение порошковых брикетов изучали на рентгеновской установке с функцией компьютерной томографии Phoenix Nanotex 180 при следующих режимах сканирования: напряжение 160 кВ; время экспозиции на одну проекцию 333 мс; пространственное разрешение (размер вокселя) 10 мкм.

Исследования микроструктуры литых образцов композиционных сплавов проводили на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D. Шлифы для металлографического анализа готовили с помощью установки Полилаб П22М. Фазовый анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE («Bruker AXS», Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны 1,5406 Å при шаге сканирования 0,05° (2θ). Расшифровку дифрактограмм проводили в программном комплексе Diffrac.Suite с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Компоненты для эндогенного армирования композиционных сплавов выбрали на основе предварительного термодинамического анализа.

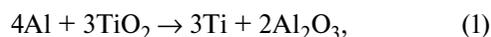
Прогнозную оценку характера и механизма взаимодействия реакционно-активных порошковых прекурсоров между собой и с матричным алюминиевым расплавом проводили путем расчета тепловых эффектов и изобарно-изотермических потенциалов реакций при заданной температуре с использованием базы данных NIST Chemistry WebBook по известным соотношениям химической термодинамики. Для выполнения расчетов и визуализации результатов применяли программный пакет MathCAD 14. Результаты термодинамических расчетов сопоставляли с данными рентгенофазового анализа.

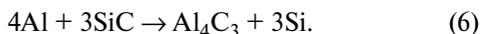
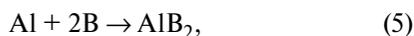
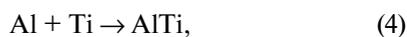
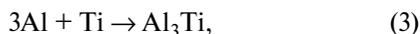
Эксперименты по определению жидкотекучести литых композиционных сплавов осуществляли с помощью спиральной пробы по ГОСТ 16438-70 при температурах заливки от 700 до 750 °С. Линейную усадку сплавов определяли по ГОСТ 16817-71 при температуре заливки 750 °С.

Опытную партию отливок из КС для испытаний в реальных условиях эксплуатации получали с применением специально сконструированной и изготовленной кокильной оснастки. Плавку вели в электрической печи сопротивления шахтного типа с графитошамотным тиглем ТГ-100. Прессование брикетов из исходных СВС-смесей осуществляли на гидравлическом прессе П6328 Оренбургского ПО «Гидропресс» при давлении 50–60 МПа в стальной пресс-форме диаметром 70 мм. Получаемые литые заготовки представляли собой втулки с внешним диаметром 130 мм, внутренним — 80 мм и высотой 110 мм. Втулки были переданы в ООО «УМСП-2» (г. Владимир) для механической обработки по заданным размерам для получения изделий № 4124.16.46.151 (втулка катка экскаватора мод. ЭО-4124) с последующим проведением опытных испытаний в условиях предприятия.

Результаты и их обсуждение

Понимание закономерностей взаимодействия реагирующих компонентов в условиях жидкофазного СВС-процесса необходимо для управления процессами структурообразования изделий из композитов. На рис. 2, а приведены температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов (ΔG^0) наиболее значимых реакций межфазного взаимодействия в композиционных системах Al—TiO₂—В и Al—TiO₂—В—Ti—SiC:





По абсолютному значению ΔG^0 реакция (1) намного превышает остальные, следовательно, в рассматриваемой системе она будет иметь приоритетное развитие. Большие отрицательные значения ΔG^0 реакций (2) и (3) также позволяют судить о значительных потенциальных возможностях их протекания в заданных условиях. Характер изменения ΔG^0 реакции (6) с ростом температуры свидетельствует о необходимости строгого контроля температурно-временных параметров приготовления композиционных сплавов для исключения образования нежелательного карбида алюминия и недопущения деградации экзотермической фазы SiC.

Основываясь на результатах выполненных расчетов, можно выделить 3 этапа взаимодействия компонентов в модельной системе Al—TiO₂—В (рис. 2, б). В рассматриваемой системе равновесие реакции (1) сильно смещено в сторону образования продуктов взаимодействия согласно расчетной зависимости

$$\lg K = \frac{113676,77}{T} + 5,772.$$

Термодинамические расчеты показывают, что алюминотермическое восстановление титана из его оксида по реакции (1) сопровождается (в сравнении с другими реакциями в системе Al—TiO₂—В) наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G_{900}^0 = -551,05$ кДж/моль) и выделением значительного количества теплоты (543,75 кДж/моль при $t = 900$ °С), что резко поднимает температуру системы и инициирует реакции образования борида титана (2) и триалюминид титана (3). Формирование последнего обусловлено значительным избытком алюминия.

Большое влияние на интенсивность СВС-процесса в технологии получения композиционных сплавов имеют способы механической активации (МА) исходных порошковых компонентов [34]. В ходе активирования порошков в высокоэнергонапряженных мельницах увеличиваются число и площадь контактов между компонентами, происходят диспергирование частиц и образование в них различных структурных дефектов, внедрение твердых неметаллических частиц в пластичные частицы титана и алюминия, что в итоге повышает реакционную способность порошковой смеси [35]. Последующая термическая активация реакционного взаимодействия в такой системе приведет к инициированию экзотермического процесса, при котором фронт горения будет распространяться по

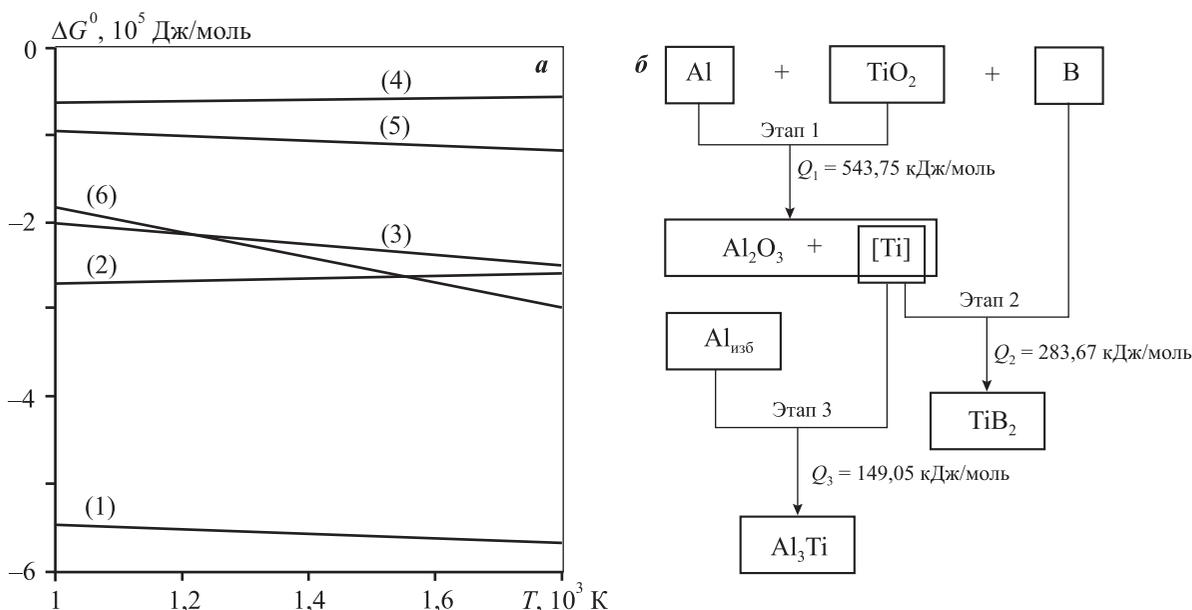


Рис. 2. Температурные зависимости ΔG^0 реакций (1)–(6) в системах Al—TiO₂—В и Al—TiO₂—В—Ti—SiC (а) и этапы химического взаимодействия компонентов при $t = 900$ °С (б)

объему порошкового брикета в самопроизвольном режиме.

Для иллюстрации изложенного проведена оценка влияния различных способов МА на реакционную активность порошковых СВС-смесей системы $Al-TiO_2-B-Ti-SiC$, используемых в качестве прекурсоров при получении алюмоматричных композиционных сплавов жидкофазными методами. При подготовке порошковых смесей в шаровой и пружинной мельницах реализуются различные механизмы механической активации, что отражается на характере СВС-реакции.

При подготовке смеси в планетарной шаровой мельнице в течение 30–40 мин температура инициации реакционного взаимодействия составляет $740\text{ }^\circ\text{C}$, а максимальная температура процесса достигает $1610\text{ }^\circ\text{C}$. Активация смеси в высокоскоростной пружинной мельнице позволила первую снизить до $710\text{ }^\circ\text{C}$, а последнюю поднять до $1800\text{ }^\circ\text{C}$ при одновременном уменьшении времени перемешивания порошковых компонентов до 5–7 мин (рис. 3).

Таким образом, смесь из пружинной мельницы реагирует с большей экзотермичностью в сравнении со смесью, подготовленной в шаровой мельнице. Это способствует более полному и глубокому протеканию реакционного синтеза, обеспечивая формирование заданных эндогенных армирующих фаз и хорошее смачивание матричным расплавом экзогенных частиц SiC в условиях жидкофазного совмещения. Кроме того, более низкая температура начала реакции при МА смеси в пружинной мельнице позволяет получать КС при

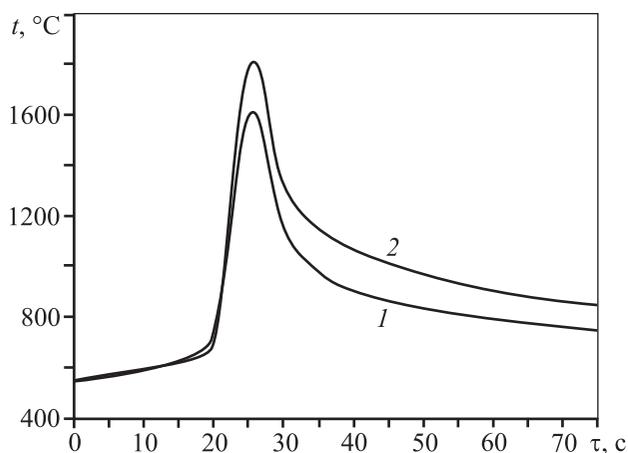


Рис. 3. Результаты термографического анализа порошковых композиционных смесей, подготовленных в шаровой (1) и пружинной (2) мельницах

меньших перегревах расплава. Снимки внутреннего строения порошковых брикетов в различных состояниях приведены на рис. 4.

На наш взгляд, механическая активация облегчает протекание реакций взаимодействия между компонентами порошковых композиционных смесей, расширяя технологические возможности процесса жидкофазного реакционного синтеза при получении алюмоматричных КС. Рентгенофазовый анализ брикетированных порошковых смесей после проведения реакционного синтеза показал образование новых эндогенных фаз TiB_2 , Al_2O_3 , Al_3Ti при сохранении экзогенной фазы SiC (рис. 5). Дополнительное присутствие метастабильных соединений $AlSi_3Ti_2$ и Ti_3SiC_2 может быть

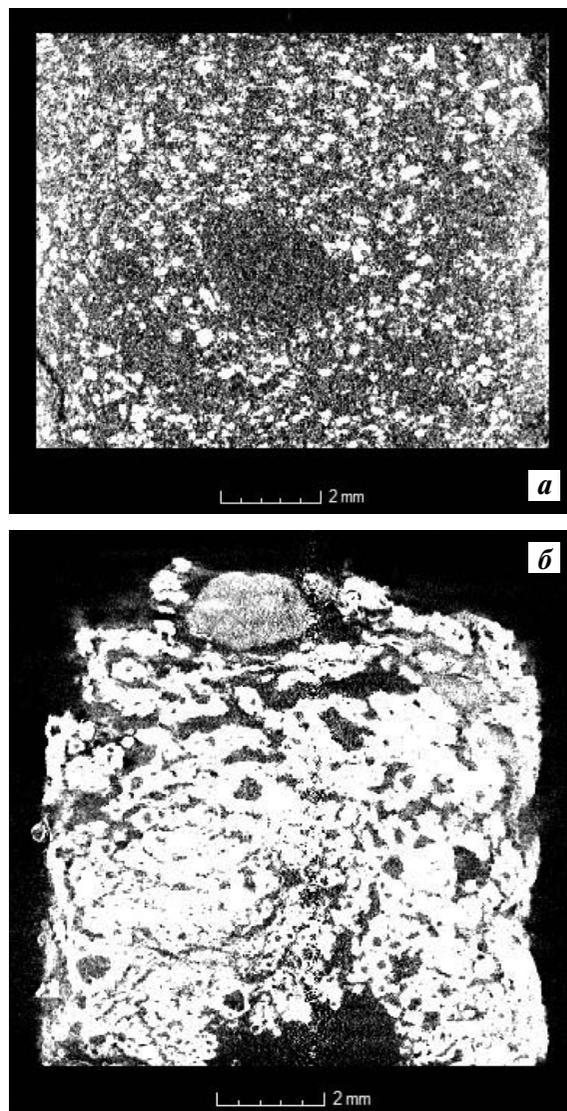


Рис. 4. Рентгеновские снимки строения порошкового брикета системы $Al-TiO_2-B-Ti-SiC$ до (а) и после (б) проведения реакционного синтеза

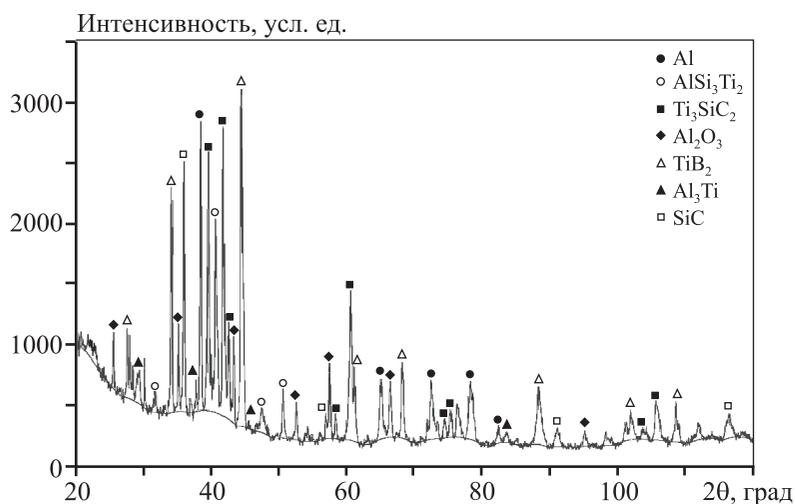


Рис. 5. Фазовый состав продуктов СВС-реакции в системе Al–TiO₂–B–Ti–SiC

обусловлено большими температурными градиентами и высокими скоростями охлаждения порошковой смеси в условиях СВС-процесса.

Образцы композиционных сплавов, полученных в условиях жидкофазного СВС-процесса, характеризуются гетерогенной структурой с равномерным распределением керамических и интерметаллидных частиц, включая ультрадисперсные (рис. 6, а). Структура имеет четкие границы раздела фаз с плотной адгезионной связью между армирующими частицами и матричным сплавом (рис. 6, б).

Структурно-морфологические характеристики полученных материалов обеспечивают повышенный уровень физико-механических свойств

и эксплуатационных характеристик. Так, твердость комплексно-армированных КС в литом состоянии возрастает с 850 МПа (матричный сплав) до 1220 МПа, коэффициент трения снижается в 5–7 раз, износостойкость увеличивается до 10–12 раз в сравнении с матричным сплавом АК12М2МгН [36]. Достигнутые показатели свидетельствуют о перспективности использования жидкофазных СВС-процессов при получении композиционных сплавов на алюминиевой основе.

Возможность использования разработанных технологических решений во многом определяется литейными свойствами получаемых мате-

риалов. В отличие от стандартных сплавов физическая природа жидкотекучести КС более сложна и в основном определяется такими факторами, как долевое содержание и дисперсность армирующих частиц, а также их теплофизические характеристики [37]. Полученные экспериментальные результаты показывают, что жидкотекучесть сплавов существенно зависит от температуры литья и доли интерметаллидных и керамических армирующих соединений в объеме композиции.

Так, жидкотекучесть сплава АК12М2МгН при $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ составила 1120 мм, в то время как для композита АК12М2МгН + 1,0 % [TiO₂ + В] + 1,5 % Ti + 2,5 % SiC этот показатель находится на уровне 945 мм (рис. 7). Видно, что жидкотекучесть КС на

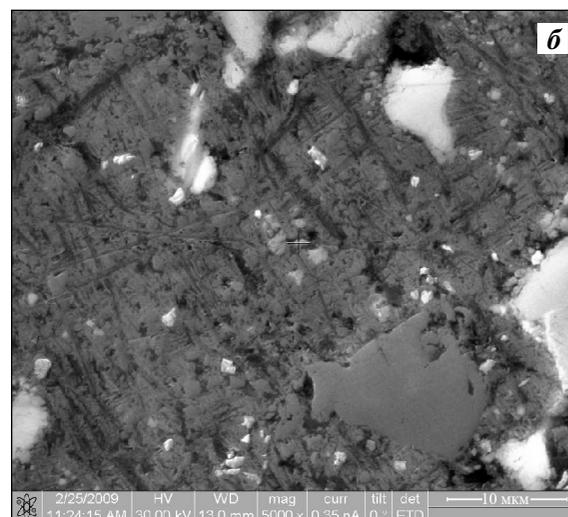
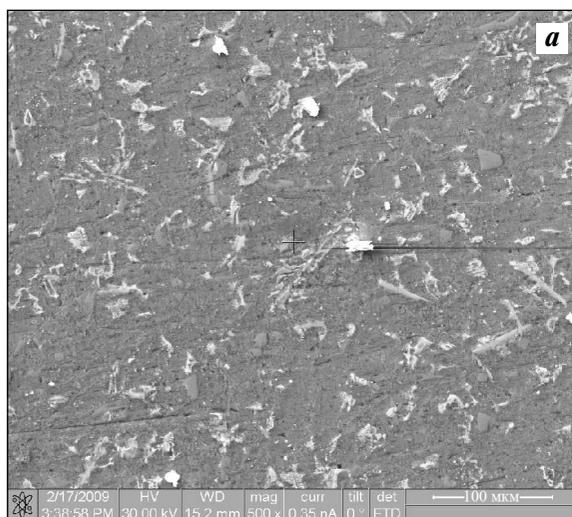


Рис. 6. Структура литых заготовок из композиционного сплава системы Al–Al₂O₃–Al₃Ti–TiB₂–SiC при увеличении 500[×] (а) и 5000[×] (б)

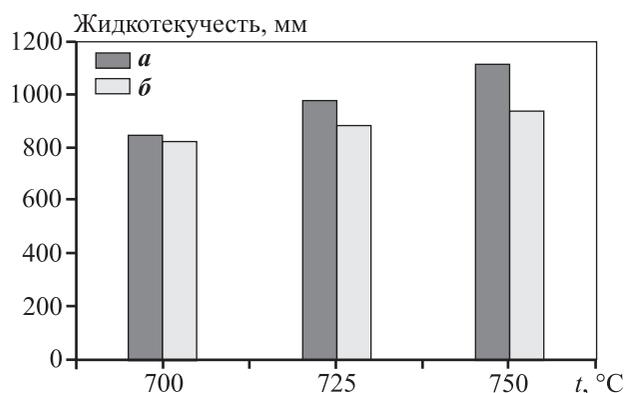


Рис. 7. Жидкотекучесть матричного сплава АК12М2МгН (а) и композита АК12М2МгН + 1,0 % [TiO₂ + В] + 1,5 % Ti + 2,5 % SiC (б)

основе АК12М2МгН сопоставима с таковой стандартных сплавов типа АК7 и АМг5, что позволяет применять гравитационные методы литья.

Линейная усадка снижается с 1,1 % (матричный сплав АК12М2МгН) до 0,86 % (композиционный АК12М2МгН + 1,0% [TiO₂ + В] + 1,5% Ti + 2,5% SiC).

Уменьшение усадки при армировании частицами способствует сокращению концентрированных дефектов усадочного происхождения, позволяя уменьшить объем питающих прибылей и повысить технологический выход годного литья. С учетом объемного характера кристаллизации композиционных сплавов для получения высококачественных отливок из них можно рекомендовать осуществление направленной кристаллизации с использованием холодильников.

Практическая реализация полученных результатов

Разработанные технологические решения реализованы при производстве опытной партии литых заготовок втулок из КС (рис. 8).

Полученные втулки для катков экскаватора мод. ЭО-4124 прошли опытно-промышленные испытания в условиях ООО «Управление механизированных строительных работ № 2» (г. Владимир).

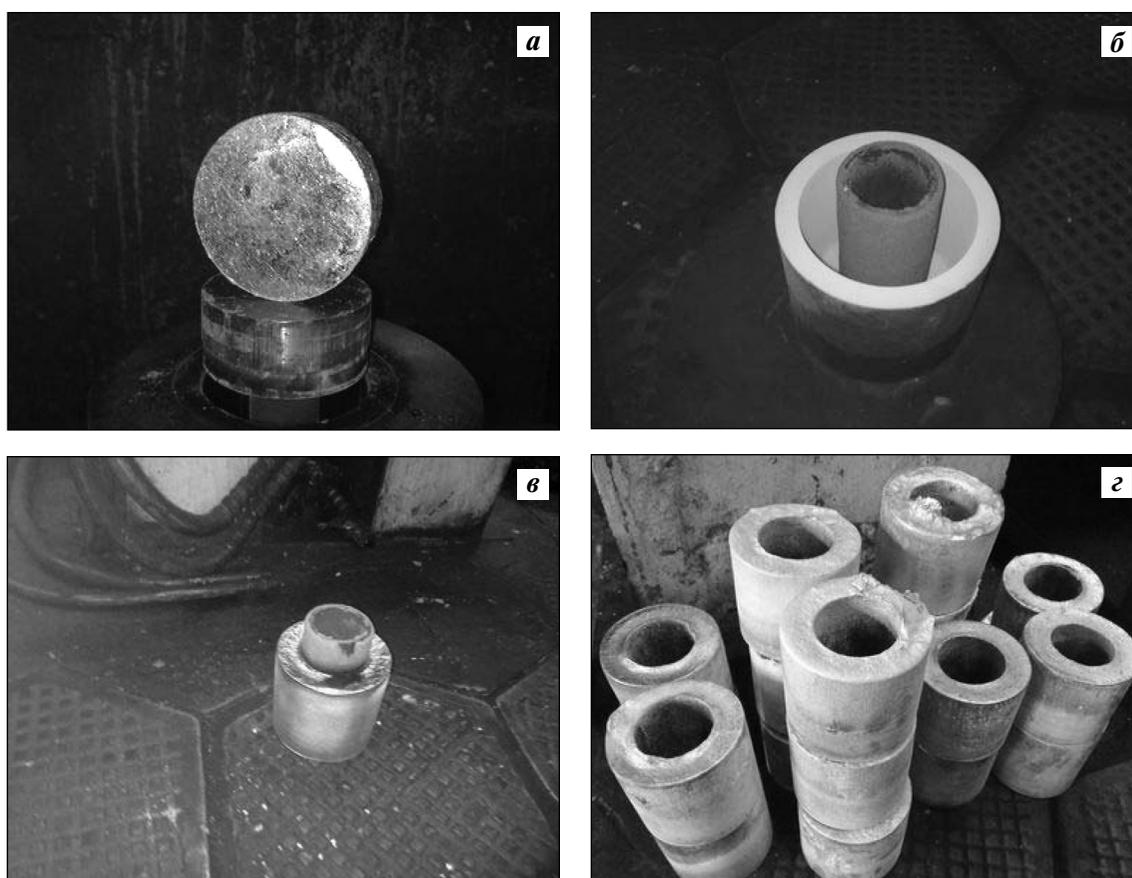


Рис. 8. Отдельные фрагменты технологии изготовления литых заготовок втулок из алюмоматричных композитов

а – прессованный брикет из исходной смеси; б – общий вид кокильной оснастки в сборе; в – отливка, извлеченная из кокиля; г – опытная партия заготовок втулок из КС

Установлено, что втулки из комплексно-армированных композиционных сплавов характеризуются более высокой износостойкостью по сравнению со втулками из антифрикционных бронз и обеспечивают высокую эксплуатационную надежность оборудования. Межремонтный цикл его работы после замены втулок увеличился в 3,5—4,5 раза. Результаты промышленных испытаний изделий из алюмоматричных КС показывают их перспективность для внедрения в различных областях машиностроения, что позволит повысить надежность и долговечность работы машин и механизмов.

Представленные результаты свидетельствуют, что комбинирование традиционных жидкофазных технологий приготовления сплавов с процессами СВС позволяет получать литые заготовки из КС с требуемыми свойствами. Комплексное армирование алюминиевой матрицы частицами различных природы и размеров в условиях жидкофазного СВС-процесса открывает широкие возможности для прогнозирования и управления эксплуатационными характеристиками материалов.

Разработанные технологические решения хорошо адаптируются к специфике литейного производства благодаря своей универсальности и относительно низкой стоимости в сравнении с экзотическими способами получения алюмоматричных КС. С учетом изложенного перспективным направлением дальнейших работ в этой области является изучение технологических возможностей жидкофазного СВС-процесса при получении композиционных сплавов на основе Zn, Mg, Cu и других цветных металлов.

Выводы

1. Установлено влияние различных способов механической активации порошковых прекурсоров на интенсивность реакционного взаимодействия при получении алюмоматричных композиционных сплавов.

2. На основании термодинамических расчетов и экспериментальных данных предложена схема взаимодействия компонентов при получении КС с использованием порошковых прекурсоров систем Al—TiO₂—В и Al—TiO₂—В—Ti—SiC.

3. Показаны технологические возможности СВС-процесса при изготовлении фасонных литых заготовок из КС на алюминиевой основе жидкофазными методами. Литейные свойства получен-

ных композиционных сплавов позволяют применять заливку без наложения внешних воздействий.

4. Опытные-промышленные испытания втулок катков экскаваторной техники из алюмоматричных КС свидетельствуют об увеличении межремонтных циклов работы в 3,5—4,5 раза в сравнении со втулками из медных сплавов антифрикционного назначения.

Литература

1. *Miracle D.B.* Metal Matrix Composites — From Science to Technological Significance // *Composit. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. P. 2526—2540.
2. *Surappa M.K.* Aluminium Matrix Composites: Challenges and Opportunities // *Sadhana.* 2003. Vol. 28. No. 1-2. P. 319—334.
3. *Pramila Bai B.N., Ramasesh B.S., Surappa M.K.* Dry Sliding Wear of A356—Al—SiC Composites // *Wear.* 1992. Vol. 157. No. 2. P. 295—304.
4. *Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Шебо П., Панфилов А.В.* Взаимодействие металлических расплавов с армирующими наполнителями. М.: Наука, 1993.
5. *Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А., Гаврилин И.В.* Перспективы применения алюмоматричных композиционных сплавов в машиностроении // *Литейщик России.* 2012. No. 9. С. 16—19.
6. *Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J.* Metal Matrix Composites: Production by the Stir Casting Method // *J. Mater. Process. Technol.* 1999. Vol. 92-93. P. 1—7.
7. *Poovazhagan L., Kalaichelvan K., Balaji V.R., Ganesh P., Avudaiappan A.K.* Development of AA6061/SiCp Metal Matrix Composites by Conventional Stir Casting and Ultrasonic Assisted Casting Routes — A Comparative Study // *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 984-985. P. 384—389.
8. *Borisov V.G.* Development of Process for Plasma Synthesis of Composite Aluminum Alloys // *Metallurgist.* 2008. Vol. 52. Iss. 11-12. P. 677—683.
9. *Белоусов Н.Н.* Литые с кристаллизацией под давлением композиты на алюминиевой основе // *Литейное пр-во.* 1992. No. 6. С. 14—16.
10. *Li P.J., Kandalova E.G., Nikitin V.I.* In Situ Synthesis of Al/TiC in Aluminum Melt // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 2545—2548.
11. *Панфилов А.В., Прусов Е.С.* О получении и свойствах комплексно-армированных композиционных материалов с алюминиевой матрицей // *Литейное пр-во.* 2008. No. 8. С. 2—6.
12. *Луц А.Р., Макаренко А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. Самара: СамГТУ, 2008.

13. Никитин К.В., Никитин В.И., Амосов А.П. Литые Al-композиты, армированные и модифицированные наноразмерными неметаллическими частицами // *Металлургия машиностроения*. 2013. No. 4. С. 35—40.
14. Song M.S., Zhang M.X., Zhang S.G., Huang B., Li J.G. In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 473. Iss. 1-2. P. 166—171.
15. Панфилов А.В., Панфилов А.А., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Формирование структуры и свойств новых комбинированных алюмоматричных композиционных материалов, полученных с использованием «in-situ» процесса // *Процессы литья*. 2004. No. 4. С. 23—26.
16. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications // *Adv. Chem. Eng.* 1998. Vol. 24. P. 79—226.
17. Погужев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Новиков А.В., Потанин А.Ю. Композиционные СВС-материалы на основе карбида и никелида титана, легированные тугоплавким наноконпонентом // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2012. No. 2. С. 24—32.
18. Московских Д.О., Мукасьян А.С., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // *Докл. Академии наук*. 2013. Т. 449. No. 2. С. 111—117.
19. Su X., Fu F., Yan Y. Self-propagating High-temperature Synthesis for Compound Thermoelectrics and New Criterion for Combustion Processing // *Nature Commun.* 2014. Vol. 5. No. 4908. P. 1—7.
20. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений // *Докл. Академии наук СССР*. 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.
21. Wiley J.B., Kaner R.B. Rapid Solid-State Precursor Synthesis of Materials // *Science*. 1992. Vol. 255. P. 1093—1097.
22. Moore J.J., Feng H.J. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters // *Progr. Mater. Sci.* 1995. Vol. 39. P. 243—273.
23. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
24. Luts A.R., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Ermoshkin A.A., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed titanium-carbide phase from powder mixtures in the aluminum melt // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. Iss. 6. P. 606—612.
25. Liu Z., Wang X., Han Q., Li J. Synthesis of submicrometer-sized TiC particles in aluminum melt at low melting temperature // *J. Mater. Res.* 2014. Vol. 29. Iss. 7. P. 896—901.
26. Петрунин А.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А. О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов // *Литейное пр-во*. 2009. No. 10. С. 17—20.
27. Amosov A.P., Titova Yu.V., Maidan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Yu. Application of the Nanopowder Production of Azide SHS Technology for the Reinforcement and Modification of Aluminum Alloys // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 222—228.
28. Tjong S.C., Ma Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites // *Mater. Sci. Eng. R*. 2000. Vol. 29. P. 49—113.
29. Ma Z.Y., Li J.H., Li S.X., Ning X.G., Lu Y.X., Bi J. Property-microstructure correlation in in-situ formed Al₂O₃, TiB₂ and Al₃Ti mixture-reinforced aluminum composites // *J. Mater. Sci.* 1996. Vol. 31. P. 741—747.
30. Feng C.F., Froyen L. On the reaction mechanism of an Al-TiO₂-B system for producing in-situ (Al₂O₃ + TiB₂)/Al composites // *Scripta Mater.* 1998. Vol. 39. No. 1. P. 109—118.
31. Chen Z.C., Takeda T., Ikeda K. Microstructural evolution of reactive-sintered aluminum matrix composites // *Composit. Sci. Technol.* 2008. Vol. 68. P. 2245—2253.
32. Prusov E.S. Modern Methods of Metal Matrix Composite Alloys Production and New Approaches to Realization of Reinforcing Scheme // *Machines, Technol., Mater.* 2014. Iss.1. P. 11—13.
33. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Литой композиционный сплав и способ его получения: Пат. 2492261 (РФ). Заявл. 28.12.2011. Опубл. 10.09.2013. Бюл. No. 25.
34. Reddy B.S.B., Das K., Das S. A Review on the Synthesis of In Situ Aluminum Based Composites by Thermal, Mechanical and Mechanical-Thermal Activation of Chemical Reactions // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. No. 22. P. 9366—9378.
35. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling // *Progr. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1—184.
36. Прусов Е.С., Панфилов А.А. Исследование свойств литых композиционных сплавов на основе алюминия, армированных эндогенными и экзогенными фазами // *Металлы*. 2011. No. 4. С. 79—84.
37. Yarandi F.M., Rohatgi P.K., Ray S. Fluidity and Mic-

rostructure Formation During Flow of Al—SiC Particle Composites // JMEPEG. 1993. Vol. 2. P. 359—364.

References

1. *Miracle D.B.* Metal Matrix Composites — From Science to Technological Significance. *Composit. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. P. 2526—2540.
2. *Surappa M.K.* Aluminium Matrix Composites: Challenges and Opportunities. *Sadhana*. 2003. Vol. 28. No. 1-2. P. 319—334.
3. *Pramila Bai B.N., Ramasesh B.S., Surappa M.K.* Dry Sliding Wear of A356—Al—SiC Composites. *Wear*. 1992. Vol. 157. No. 2. P. 295—304.
4. *Chernyshova T.A., Kobeleva L.I., Shebo P., Panfilov A.V.* Vzaimodejstvie metallicheskih rasplavov s armirujushimi napolniteljami [Interaction of metal melts with reinforcements]. Moscow: Nauka, 1993.
5. *Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A., Gavrilin I.V.* Perspektivy primeneniya aljumomatrixnykh kompozicionnykh splavov v mashinostroenii [Perspectives of application of aluminum matrix composite alloys in engineering industry]. *Litejshhik Rossii*. 2012. No. 9. P. 16—19.
6. *Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J.* Metal Matrix Composites: Production by the Stir Casting Method. *J. Mater. Process. Technol.* 1999. Vol. 92-93. P. 1—7.
7. *Poovazhagan L., Kalaichelvan K., Balaji V.R., Ganesh P., Avudaiappan A.K.* Development of AA6061/SiCp Metal Matrix Composites by Conventional Stir Casting and Ultrasonic Assisted Casting Routes — A Comparative Study. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 984-985. P. 384—389.
8. *Borisov V.G.* Development of Process for Plasma Synthesis of Composite Aluminum Alloys. *Metallurgist*. 2008. Vol. 52. Iss. 11-12. P. 677—683.
9. *Belousov N.N.* Lit'e s kristallizaciej pod davleniem kompozitov na aljuminievoj osnove [Casting of composites on aluminum base with crystallization under pressure]. *Litejnoe proizvodstvo*. 1992. No. 6. P. 14—16.
10. *Li P.J., Kandalova E.G., Nikitin V.I.* In Situ Synthesis of Al/TiC in Aluminum Melt. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 2545—2548.
11. *Panfilov A.V., Prusov E.S.* O poluchenii i svojstvah kompleksno-armirovannykh kompozicionnykh materialov s aljuminievoj matricej [Producing and properties of complex reinforced aluminum matrix composite materials]. *Litejnoe proizvodstvo*. 2008. No. 8. P. 2—6.
12. *Luts A.R., Makarenko A.G.* Samorasprostranjajushhijsja vysokotemperaturnyj sintez aljuminievykh splavov [Self-propagating high-temperature synthesis of aluminum alloys]. Samara: SamGTU, 2008.
13. *Nikitin K.V., Nikitin V.I., Amosov A.P.* Litye Al-kompozitny, armirovannye i modificirovannye nanorazmernymi nemetallichesкими chasticami [Cast aluminum composites reinforced and modified with nanosized nonmetallic particles]. *Metallurgija mashinostroenija*. 2013. No. 4. P. 35—40.
14. *Song M.S., Zhang M.X., Zhang S.G., Huang B., Li J.G.* In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 473. Iss. 1-2. P. 166—171.
15. *Panfilov A.V., Panfilov A.A., Chernyshova T.A., Kobeleva L.I., Bolotova L.K.* Formirovanie struktury i svoystv novykh kombinirovannykh aljumomatrixnykh kompozicionnykh materialov, poluchennykh s ispol'zovaniem «in-situ» protsessa [Formation of structure and properties of combined aluminum matrix composite materials produced with use of «in-situ» process]. *Protsessy lit'ya*. 2004. No. 4. P. 23—26.
16. *Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S.* Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. *Adv. Chem. Eng.* 1998. Vol. 24. P. 79—226.
17. *Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Zamu-laeva E.I., Novikov A.V., Potanin A.Yu.* Kompozitsionnye SVS-materialy na osnove karbida i nikelida titana, legirovannye tugoplavkim nanokomponentom [Composite SHS-materials based on titanium carbide and nickelide alloyed with high-melting nanocomponent] // *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2012. No. 2. P. 24—32.
18. *Moskovskikh D.O., Mukas'yan A.S., Rogachev A.S.* Samorasprostranyayushchijsya vysokotemperaturnyi sintez nanoporoshkov karbida kremniya [Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanopowders]. *Doklady Akademii nauk*. 2013. Vol. 449. No. 2. P. 111—117.
19. *Su X., Fu F., Yan Y.* Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing. *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. No. 4908. P. 1—7.
20. *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* Samorasprostranyayushchijsya vysokotemperaturnyi sintez neorganicheskikh soedinenii [Self-propagating high-temperature synthesis of inorganic compounds]. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1972. Vol. 204. No. 2. P. 366—369.
21. *Wiley J.B., Kaner R.B.* Rapid Solid-State Precursor Synthesis of Materials. *Science*. 1992. Vol. 255. P. 1093—1097.
22. *Moore J.J., Feng H.J.* Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters. *Progr. Mater. Sci.* 1995. Vol. 39. P. 243—273.
23. *Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I.* Perspektivnye materialy i tekhnologii

- nologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: MISIS, 2011.
24. Luts A.R., Amosov A.P., Ermoshkin And.A., Ermoshkin Ant.A., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed titanium-carbide phase from powder mixtures in the aluminum melt. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. Iss. 6. P. 606—612.
 25. Liu Z., Wang X., Han Q., Li J. Synthesis of submicrometer-sized TiC particles in aluminum melt at low melting temperature. *J. Mater. Res.* 2014. Vol. 29. Iss. 7. P. 896—901.
 26. Petrunin A.V., Panfilov A.V., Panfilov A.A. O vliyaniy modifitsirovaniya nanorazmernymi tugoplavkimi chastitsami na strukturu i svoystva alyumomatrichnykh kompozitov [Influence of modification with nanosized hard-melting particles on structure and properties of aluminum matrix composites]. *Liteinoe proizvodstvo.* 2009. No. 10. P. 17—20.
 27. Amosov A.P., Titova Yu.V., Maidan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Yu. Application of the Nanopowder Production of Azide SHS Technology for the Reinforcement and Modification of Aluminum Alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 222—228.
 28. Tjong S.C., Ma Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. R.* 2000. Vol. 29. P. 49—113.
 29. Ma Z.Y., Li J.H., Li S.X., Ning X.G., Lu Y.X., Bi J. Property-microstructure correlation in in-situ formed Al_2O_3 , TiB_2 and Al_3Ti mixture-reinforced aluminum composites. *J. Mater. Sci.* 1996. Vol. 31. P. 741—747.
 30. Feng C.F., Froyen L. On the reaction mechanism of an Al— TiO_2 —B system for producing in-situ $(Al_2O_3 + TiB_2)/Al$ composites. *Scripta Mater.* 1998. Vol. 39. No. 1. P. 109—118.
 31. Chen Z.C., Takeda T., Ikeda K. Microstructural evolution of reactive-sintered aluminum matrix composites. *Composit. Sci. Technol.* 2008. Vol. 68. P. 2245—2253.
 32. Prusov E.S. Modern Methods of Metal Matrix Composite Alloys Production and New Approaches to Realization of Reinforcing Scheme. *Machines, Technol., Mater.* 2014. Iss.1. P. 11—13.
 33. Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Litoj kompozicionnyj splav i sposob ego poluchenija [Cast composite alloy and method of its production]: Pat. 2492261 (RF). Fill. 28.12.2011. Pat. 10.09.2013. Bul. No. 25.
 34. Reddy B.S.B., Das K., Das S. A Review on the Synthesis of In Situ Aluminum Based Composites by Thermal, Mechanical and Mechanical-Thermal Activation of Chemical Reactions. *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. No. 22. P. 9366—9378.
 35. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. *Progr. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1—184.
 36. Prusov E.S., Panfilov A.A. Issledovanie svoystv lityh kompozicionnyh splavov na osnove aljuminija, armirovannyh jendogennymi i jekzogennymi fazami [Investigation of properties of cast composite alloys reinforced with endogenous and exogenous phases]. *Metally.* 2011. No. 4. C. 79—84.
 37. Yarandi F.M., Rohatgi P.K., Ray S. Fluidity and Microstructure Formation During Flow of Al—SiC Particle Composites. *JMEPEG.* 1993. Vol. 2. P. 359—364.

УДК 620.2 : 536.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-59-62

Температурная зависимость теплоемкости порошкообразных наноматериалов Fe–M (M – C, Ge, Sn)

© 2016 г. Л.Д. Загребин, А.М. Артанов, С.М. Перевозчиков, И.Ю. Мухаметшина

Ижевский государственный технический университет (ИжГТУ)

Статья поступила в редакцию 26.05.15 г., доработана 22.10.15 г., подписана в печать 26.10.15 г.

В интервале температур 300–450 К калориметрическим прибором ИТ-с-400 определена теплоемкость механоактивированного нанокристаллического карбонильного железа и образцов нанокompозита железа с добавлением изоэлектронных *sp*-элементов (C, Ge, Sn) с размером зерна порядка 2–5 нм. Теплофизические исследования температурной зависимости теплоемкости проводились на различающихся по составу смесей нанокompозитах 68 ат.% Fe – 32 ат.% M (M – Ge, Sn) и 95 ат.% Fe – 5 ат.% C. Показано, что введение *sp*-элементов в нанокристаллическое железо приводит к существенным изменениям теплоемкости во всем исследуемом температурном интервале. Теплоемкость сильно зависит от вводимого *sp*-элемента и степени разупорядоченности полученного материала.

Ключевые слова: металл, наноструктура, температурная зависимость, теплоемкость.

Загребин Л.Д. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры перспективных материалов и технологий ИжГТУ (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7). E-mail: zagrebin38@mail.ru.

Артанов А.М. – аспирант этой кафедры. E-mail: artanov525@mail.ru.

Перевозчиков С.М. – канд. физ.-мат. наук, вед. инженер НПО «Эксан» (426068, г. Ижевск, ул. им. Барышникова, 53, оф. 120). E-mail: psm@idz.ru.

Мухаметшина И.Ю. – вед. инженер кафедры физики и оптотехники ИжГТУ. E-mail: ilmira.74.74@mail.ru.

Для цитирования: Загребин Л.Д., Артанов А.М., Перевозчиков С.М., Мухаметшина И.Ю. Температурная зависимость теплоемкости порошкообразных наноматериалов Fe–M (M – C, Ge, Sn) // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 59–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-59-62.

Zagrebin L.D., Artanov A.M., Perevozchikov S.M., Mukhametshina I.Yu.

Temperature dependency of the Fe–M (M – C, Ge, Sn) nanopowder heat capacity

Heat capacity of mechanically activated nano-crystalline carbonyl iron and iron nanocomposite samples with added isoelectronic *sp*-elements (*sp* – C, Ge or Sn) with the grain size of about 2–5 nm was determined in the 300–450 K temperature range using the IT-s-400 calorimeter. Thermo-physical studies of the specific heat temperature dependence were performed on 68 at.% Fe – 32 at.% M (M – Ge, Sn) and 95 at.% Fe – 5 at.% C nanocomposites with different mixture compositions. It was shown that penetration of *sp*-elements into nanocrystalline iron leads to significant changes in the heat capacity over the entire temperature range under investigation. The heat capacity turned out to depend strongly on the introduced *sp*-element and the degree of disorder in the material obtained.

Keywords: metal, nanostructure, temperature dependence, heat capacity.

Zagrebin L.D. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of advanced materials and technologies, Izhevsk State Technical University (IzhSTU) (426069, Russia, Izhevsk, Student str., 7). E-mail: zagrebin38@mail.ru.

Artanov A.M. – Postgraduate Student, Department of advanced materials and technologies, IzhSTU. E-mail: artanov525@mail.ru.

Perevozchikov S.M. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Engineer of NPO «Eksan» (426068, Russia, Izhevsk, Baryshnikov name str., 53, office 120). E-mail: psm@idz.ru.

Mukhametshina I.Yu. – Leading Engineer of the Department of physics and optical engineering of IzhSTU. E-mail: ilmira.74.74@mail.ru.

Citation: Zagrebin L.D., Artanov A.M., Perevozchikov S.M., Mukhametshina I.Yu. Temperaturnaya zavisimost' teploemkosti poroshkoobraznykh nanomaterialov Fe–M (M – C, Ge, Sn). *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 59–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-59-62.

Введение

Металлические порошковые наноматериалы находят широкое применение во многих современных технологиях [1] и используются в качестве наполнителей для получения различных композитов [2, 3]. В последнее время начал распространяться метод получения наноматериалов с помо-

щью механической активации [4–7], изменяющей их физические свойства.

Известно, что данные о температурной зависимости теплоемкости позволяют судить о структурных изменениях в веществе, а информация о температурной зависимости теплопроводности —

о механизмах переноса тепла. Ранее [8] были рассмотрены теплоемкость при температуре 298 К и температурная зависимость теплопроводности механоактивированных нанокристаллических сплавов железа с *sp*-элементами (C, Si, Ge, Sn), а также [9] температурная зависимость теплоемкости и теплопроводности эпоксидных полимеров, модифицированных медь/углеродными наноструктурами. В продолжение этих исследований в данной работе обсуждаются результаты измерений температурной зависимости теплоемкости материалов на основе железа в интервале температур 300–450 К. Высказаны предположения о влиянии на теплоемкость добавок в железо *sp*-элементов.

Объекты и методика эксперимента

В качестве объекта теплофизического исследования было выбрано карбонильное железо с добавлением *sp*-элементов (C, Ge, Sn) [10]. Механическое сплавление изучаемых материалов осуществлялось при одинаковых условиях в инертной среде в шаровой планетарной мельнице. С использованием ЯГРС-4М и ДРОН-3М показано, что при заданных условиях измельчения α -Fe достигает наноструктурного состояния с размером зерна 10 нм.

Для получения данных о температурной зависимости теплоемкости были проведены исследования теплоемкости на автоматизированной измерительной установке на основе прибора ИТ-с-400 [11]. Обобщенная функциональная схема автоматизированного измерителя приведена на рис. 1.

Модернизация прибора заключалась в замене блока выработки опорного напряжения ($U_{оп}$) на новый, работающий под управлением компьютера, и добавлении предварительных усилителей сигналов с термопар для сопряжения с АЦП. Для связи с

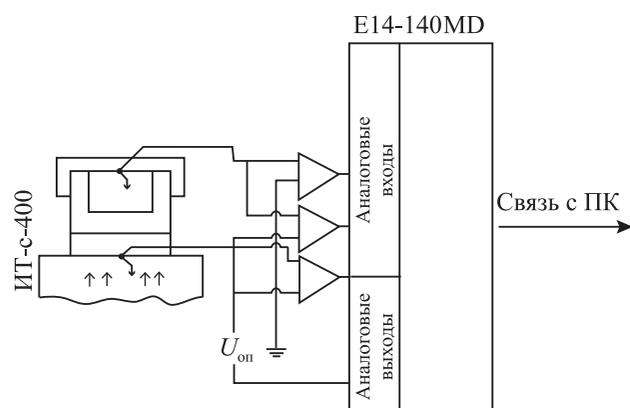


Рис. 1. Структурная схема стенда ИТ-с-400

компьютером применялся модуль E14-140MD [12], содержащий АЦП и ЦАП.

Во время цикла измерений генератор прибора ИТ-с-400 задает постоянный тепловой поток, нагревающий образец. Под управлением компьютера вырабатывается опорное напряжение, равное ЭДС термопар при заданной температуре. С помощью усилителей и каналов аналогового преобразования сигналы с термопар вводятся в компьютер и обрабатываются. По разнице времени достижения $U_{оп}$ сигналами с термопар вычисляется теплоемкость образца при заданной температуре.

Проведенная модернизация позволила автоматизировать процесс работы на приборе, что привело к значительному сокращению трудоемкости и повышению точности измерений.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости (c) в интервале температур 300–450 К различных по составу смесей нанокомпозитов 68 ат.% Fe — 32 ат.% М (М — Ge, Sn) и смеси порошка 95 ат.% Fe — 5 ат.% С. Последняя была выбрана в связи с тем, что образующийся в процессе механического измельчения цементит полностью растворяется в железе, а большее атомное процентное содержание углерода замедляет указанный процесс растворения [13]. При этом

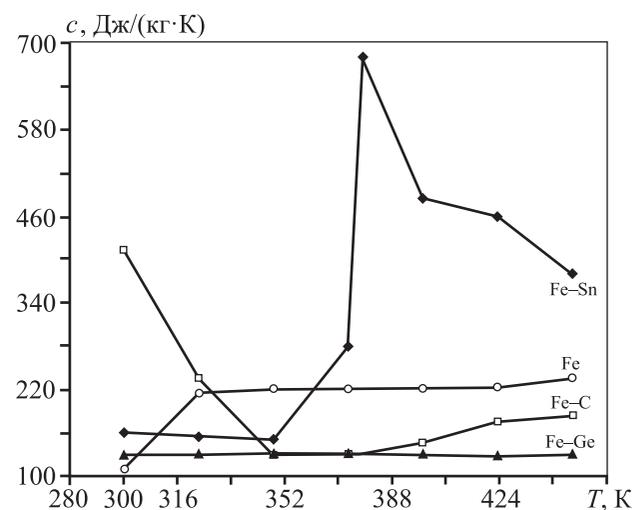


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости наноструктурируемого чистого железа, а также наноматериалов 68 ат.% Fe — 32 ат.% М (М — Ge, Sn) и 95 ат.% Fe — 5 ат.% С

остаточный цементит незначительно влияет на теплофизические свойства образца.

В системе Fe—C в диапазоне $T = 300\div 350$ К происходит уменьшение теплоемкости, связанное с тем, что структура в процессе механического сплавления и отжига не завершила процесс полного перехода в нанокристаллическую фазу и присутствует остаточная аморфная фаза [14]. Предположительно при $T = 350$ К процесс перехода из аморфной фазы завершается и материал переходит в более стабильную нанокристаллическую фазу, сопровождающуюся выделением тепловой энергии (экзотермическая реакция). Дальнейшее увеличение теплоемкости с ростом температуры может быть связано с переходом в ферромагнитную кубическую фазу.

Известно, что смесь 68 ат.% Fe — 32 ат.% Sn при комнатной температуре представляет собой антиферромагнетик [15]. При $T = 378$ К его магнитные свойства теряются, теплоемкость достигает максимального значения и композит превращается в парамагнетик. Результаты измерений теплоемкости материалов, полученных методом механического сплавления, представленные на рис. 2, значительно отличаются от данных для интерметаллических соединений, полученных в вакуумных печах [16].

Теплоемкость смеси 68 ат.% Fe — 32 ат.% Ge во всем изученном температурном интервале практически не изменяется (см. рис. 2), подчиняясь закону Дюлонга и Пти.

Заключение

Исследованы теплофизические свойства соединений *sp*-элементов (C, Ge, Sn) с железом.

В системе Fe—C в результате перехода из аморфной фазы в нанокристаллическую происходит значительное изменение теплоемкости в рассматриваемом температурном интервале.

Сделано предположение что введение *sp*-элементов в нанокристаллическое железо приводит к существенным изменениям теплоемкости, которая сильно зависит от вводимого *sp*-элемента и степени разупорядоченности полученного материала.

Литература

1. Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. Лазерное спекание нанокompозитов Fe—Ni // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. No. 1. С. 54—63.

2. Тринеева В.В., Вахрушина М.А., Грозина Л.А., Кодолов В.И. Модификация полимерных композиционных материалов сверхмалыми количествами металл/углеродных наноструктур // Хим. физика и мезоскопия. 2013. Т. 15. No. 1. С. 110—116.
3. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Клименко Н.Н., Дулин В.Ю. Высококремнеземистый строительный материал, армированный углеродными нанотрубками // Изв. ВолгГТУ. 2011. No. 8. С. 155—159.
4. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. Mechanical alloying in binary Fe—M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) system // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5071—5079.
5. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46. P. 1—184.
6. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
7. Малкин А.И., Киселев М.Р., Ключев В.А., Лознецова Н.Н., Топоров Ю.П. Влияние механоактивации на теплоемкость порошкообразного вольфрама // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. No. 11. С. 26—30.
8. Загребин Л.Д., Артанов А.М., Мухаметшина И.Ю., Ульянов А.Л. Теплоемкость и температурная зависимость теплопроводности механически сплавленных наноструктурируемых бинарных систем Fe—*sp* (*sp* = C, Si, Ge, Sn) // Нанотехника. 2014. Т. 35. No. 1. С. 79—81.
9. Артанов А.М., Загребин Л.Д., Мухаметшина И.Ю., Кодолов В.И., Чашкин М.А. Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности оксидных материалов, модифицированных металл/углеродными наноструктурами // Нанотехника. 2013. Т. 33. No. 1. С. 57—59.
10. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А. Механическое сплавление бинарных систем Fe—M (M = C, Si, Ge, Sn): кинетика, термодинамика и механизм атомного перемешивания // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. No. 10. С. 59—68.
11. Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е. Теплофизические измерения. СПб: СПбГУНиПТ, 2010.
12. E14-140. Руководство пользователя. М.: L-CARD, 2009.
13. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Ульянов А.Л. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения в нанокompозитах железо—цементит // Изв. РАН. Сер. Физ. 2005. Т. 69. No. 10. С. 1465—1469.
14. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Фомин В.М., Коньгин Г.Н., Загайнов А.В., Маратканова А.Н. Механически сплавленные порошки Fe (100 — *x*) — C (*x*); *x* = 5÷25 ат.%. Структура, фазовый состав и температурная стабильность // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94. No. 4. С. 43—54.

15. *Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Коныгин Г.Н., Ульянов А.Л.* Формирование неравновесных структур в системе Fe—Sn при механическом сплавлении // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. С. 131—135.
 16. *Каракулов О.Е., Загребин Л.Д., Шабанова И.Н.* Измерение температуропроводности образцов в виде шара. Система Fe—Sn // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48. No. 3. С. 368—372.
- References**
1. *Kharanzhevskii E.V., Krivilev M.D.* Lazernoe spekanie nanokompozitov Fe—Ni [Laser sintering of Fe—Ni nanocomposites]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2011. Vol. 111. No. 1. P. 54—63.
 2. *Trineeva V.V., Vakhrushina M.A., Grozina L.A., Kodolov V.I.* Modifikatsiya polimernykh kompozitsionnykh materialov sverkhmalymi kolichestvami metall/uglerodnykh nanostruktur [Modification of polymer composites minute quantities metal-carbon nanostructures]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2013. Vol. 15. No. 1. P. 110—116.
 3. *Sarkisov P.D., Orlova L.A., Klimenko N.N., Dulin V.Yu.* Vysokokremnezemisty stroytel'ny material, armirovanny uglerodnymi nanotrubkami [The high-silica material of building purpose reinforced carbon nanotube]. *Izvestiya VolgGTU*. 2011. No. 8. P. 155—159.
 4. *Yelsukov E.P., Dorofeev G.A.* Mechanical alloying in binary Fe—M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) system. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5071—5079.
 5. *Suryanarayana S.* Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. P. 1—184.
 6. *Valiev R.Z., Aleksandrov I.V.* Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [Nanostructured materials produced by severe plastic deformation]. Moscow: Logos, 2000.
 7. *Malkin A.I., Kiselev M.R., Klyuev V.A., Loznetsova N.N., Toporov Yu.P.* Vliyanie mekhanoaktivatsii na teploemkost' poroshkoobraznogo vol'frama [Effect of mechanical activation on the heat capacity of the powdered tungsten]. *Pis'ma v ZhTF*. 2012. Vol. 38. No. 11. P. 26—30.
 8. *Zagrebina L.D., Artanov A.M., Mukhametshina I.Yu., Ul'yanov A.L.* Teploemkost' i temperaturnaya zavisimost' teploprovodnosti mekhanicheski splavlennykh nanostrukturiruemykh binarnykh sistem Fe—sp (sp = C, Si, Ge, Sn) [Capacity and the temperature dependence of thermal conductivity mechanically alloyed nanostructured binary systems Fe—sp (sp = C, Si, Ge, Sn)]. *Nanotekhnika*. 2014. Vol. 35. No. 1. P. 79—81.
 9. *Artanov A.M., Zagrebina L.D., Mukhametshina I.Yu., Kodolov V.I., Chashkin M.A.* Temperaturnye zavisimosti teploemkosti i teploprovodnosti epoksidnykh materialov, modifitsirovannykh metall-uglerodnymi nanostrukturami [Temperature dependences of the thermal capacity and heat conductivity of epoxy materials modified by metal-carbon nanostructures]. *Nanotekhnika*. 2013. Vol. 33. No. 1. P. 57—59.
 10. *Elsukov E.P., Dorofeev G.A.* Mekhanicheskoe splavlenie binarnykh sistem Fe—M (M = C, Si, Ge, Sn): kinetika, termodinamika i mekhanizm atomnogo peremeshivaniya [Mechanical alloying binary systems Fe—M (M = C, Si, Ge, Sn): kinetics, thermodynamics, and atomic mixing mechanism]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2002. No. 10. P. 59—68.
 11. *Platunov E.S., Baranov I.V., Buravoi S.E.* Teplofizicheskie izmereniya [Thermal measurement]. Sankt-Peterburg: SPbGUNIPT, 2010.
 12. E14-140. Rukovodstvo pol'zovatelya [User guide]. Moscow: L-CARD, 2009.
 13. *Dorofeev G.A., Elsuikov E.P., Ul'yanov A.L.* Deformatsionno-indutsirovannye strukturno-fazovye prevrashcheniya v nanokompozitakh zhelezo—tsementit [Deformation-induced structural phase transformations in iron-cementite nanocomposites]. *Izvestiya RAN. Ser. Fizicheskaya*. 2005. Vol. 69. No. 10. P. 1465—1469.
 14. *Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M., Konygin G.N., Zagainov A.V., Maratkanova A.N.* Mekhanicheski splavlennyye poroshki Fe (100 — x) — C (x); x = 5÷25 at.%. Struktura, fazovyi sostav i temperaturnaya stabil'nost' [Mechanically alloyed powders of Fe (100 — x) — C (x); x = 5÷25 at.%. Structure, phase composition and thermal stability]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2002. Vol. 94. No. 4. P. 43—54.
 15. *Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Konygin G.N., Ul'yanov A.L.* Formirovanie neravnovesnykh struktur v sisteme Fe—Sn pri mekhanicheskom splavlenii [Of pattern formation in the Fe—Sn during mechanical alloying]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 1998. Vol. 6. P. 131—135.
 16. *Karakulov O.E., Zagrebina L.D., Shabanova I.N.* Izmerenie temperaturoprovodnosti obratsov v vide shara. Sistema Fe—Sn [Measurement of thermal diffusivity of samples in the form of a ball. The system Fe—Sn]. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 2010. Vol. 48. No. 3. P. 368—372.

УДК 621.9.048 : 539.213

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-63-70

Электроискровые покрытия из аморфного и нанокристаллического сплавов на основе железа

© 2016 г. **И.С. Кузнецов**

Орловский государственный аграрный университет

Статья поступила в редакцию 24.12.15 г., доработана 24.01.16 г., подписана в печать 05.02.16 г.

Представлены результаты исследований износостойких электроискровых покрытий (ЭИП), полученных электроискровой обработкой стальной подложки. В качестве электродных материалов использовались аморфный сплав марки 2НСР ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Ni}_1$) и нанокристаллический сплав 5БДСР ($\text{Fe}_{78,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$), имеющие в основе железо. Анализ структуры ЭИП с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского излучения показал, что покрытие из сплава 2НСР в целом аморфно, а покрытие из сплава 5БДСР имеет нанокристаллическую структуру, представляющую собой аморфную матрицу с нанокристаллами α -Fe. Микротвердость ЭИП из сплава 2НСР составила 7279 МПа при толщине 30 мкм, а из 5БДСР – 10147 МПа при толщине 33 мкм, что примерно в 1,5 раза больше толщины ЭИП из сплава ВК6-ОМ. Триботехнические испытания показали, что на стадии установившегося изнашивания износостойкость ЭИП из сплава 2НСР в 4 раза выше, чем у покрытий из 5БДСР, однако на стадии приработки его скорость изнашивания в 1,3 раза больше. В ходе эксплуатационных испытаний установлено, что покрытие из нанокристаллического сплава 5БДСР позволяет повысить ресурс режущих деталей машин, работающих в условиях абразивного изнашивания, не менее чем в 1,4 раза.

Ключевые слова: электроискровая обработка, электроискровое покрытие, аморфный сплав, нанокристаллический сплав, микротвердость, износостойкость.

Кузнецов И.С. – канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры «Надежность и ремонт машин» Орловского государственного аграрного университета (302019, г. Орел, ул. Генерала Родина, 69, ауд. 2-205). E-mail: ivan-654@yandex.ru.

Для цитирования: Кузнецов И.С. Электроискровые покрытия из аморфного и нанокристаллического сплавов на основе железа // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 63–70.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-63-70.

Kuznetsov I.S.

Electrospark coatings of amorphous and nanocrystalline iron-based alloys

The article presents the results of the study covering wear resistant electrospark coatings (ESC) made with electrospark deposition of a steel substrate. The iron based amorphous alloy 2NSR ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Ni}_1$) and nanocrystalline alloy 5BDSR ($\text{Fe}_{78,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) were used as electrode materials. The ESC structure analysis with scanning electron microscopy and X-rays determined that the 2NSR alloy coating is generally amorphous, while the 5BDSR alloy coating has a nanocrystalline structure that is an amorphous matrix with nanocrystals α -Fe. The microhardness of 2NSR alloy electrospark coating was 7279 MPa at a thickness of 30 microns, and 5BDSR — 10147 MPa at a thickness of 33 microns, that is about 1.5 times thicker than the VK6-OM alloy coating. Tribotechnical tests revealed that the 2NSR alloy electrospark coating has wear resistance 4 times higher than that of 5BDSR at the stage of steady wearing. However, its wear rate was 1,3 times higher at the stage of running. Performance tests found that the coating made of 5BDSR nanocrystalline alloy extends the life cycle of cutting machine parts running in abrasive wear conditions by at least 1,4 times.

Keywords: electrospark deposition, electrospark coating, amorphous alloy, nanocrystalline alloy, microhardness, wear resistance.

Kuznetsov I.S. – Ph.D. (Eng), Senior Teacher of the Department «Reliability and repair of cars», Orel State Agrarian University (302019, Russia, Orel, Gen. Rodina str., 69). E-mail: Ivan-654@yandex.ru.

Citation: Kuznetsov I.S. Elektroiskrovyye pokrytiya iz amorfnoy i nanokristallicheskogo splavov na osnove zheleza. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 63–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-63-70.

Введение

В настоящее время сложно себе представить область техники, где не применялись бы технологии нанесения износостойких покрытий. Одним из перспективных методов их создания, в значительной мере лишенным многих недостатков и получившим в последнее время широкое распространение, является электроискровая обработка.

С ее помощью можно наносить защитные покрытия толщиной до 0,5 мм и микротвердостью от 8 до 12 ГПа [1, 2].

Одним из путей увеличения износостойкости электроискровых покрытий (ЭИП) является создание в них нанокристаллической или аморфной структуры, что обеспечивает повышение твердо-

сти, пластичности, качества и эксплуатационных характеристик ЭИП [1–11]. Так, для получения покрытий с нанокристаллической структурой используются композиционные керамические материалы, изготовленные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, упрочненные путем целенаправленного легирования реакционных смесей нанодисперсными компонентами диоксида циркония или оксида алюминия [12, 13]. В работе [14] в качестве электродного материала предлагается использовать твердый сплав, в котором для замедления роста зерна применяется нанодисперсный порошок оксида алюминия, существенно повышающий твердость ЭИП.

В настоящее время большое количество материалов, имеющих аморфную или нанокристаллическую структуру, производятся в виде лент толщиной 50 мкм, получаемых быстрой закалкой из жидкого состояния со скоростью 10^6 К/с [15–17]. Их уникальные теплофизические и механические свойства могут позволить существенно повысить производительность процесса, улучшить качество и эксплуатационные характеристики ЭИП [18].

Целью работы является исследование свойств и характеристик электроискровых покрытий из аморфного (АС) и нанокристаллического (НКС) сплавов.

Методика исследований

Для исследований ЭИП были изготовлены специальные образцы в виде прямоугольных пластин размером $30 \times 40 \times 3$ мм из стали марки 65Г ГОСТ 14959. Их поверхности предварительно шлифовали до достижения $R_a \leq 0,32$ мкм, затем промывали в ацетоне и просушивали на воздухе. После этого ручным инструментом установки UR-121 сборными электродами на них наносились ЭИП [18] из АС марки 2НСР ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Ni}_1$) и НКС марки 5БДСР ($\text{Fe}_{78,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) с соблюдением следующих режимов: $W_{\text{и}} = 0,08 \div 0,16$ Дж; $I = 12,5 \div 17,5$ А; $U = 53 \div 73$ В; $f = 100$ Гц; $t_{\text{уд}} = t_{\text{к.р}}$, мин/см².

Структуру исследовали на электронном микроскопе «Hitachi» ТМ-1000. Изучались внешняя поверхность ЭИП и поперечные шлифы, которые подготавливались согласно ГОСТ 2789-73. Снятие дифрактограмм осуществляли на приборе ХМД-300 по рентгенооптической схеме Дебая—Шеррера (размер пучка $0,2 \times 6,0$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение (1,54 А), интервал $2\theta = 20^\circ \div 100^\circ$).

Микротвердость оценивали по ГОСТ 9450-76

при нагрузке 50 г методом вдавливания алмазных наконечников на компьютеризированном микротвердометре ПМТ-3М-01. Измерение шероховатости ЭИП осуществляли по ГОСТ 2789-73 на профилометре модели 171621.

Износостойкость ЭИП определяли на машине трения МТУ-01, оснащенной комплексом ZetLab для регистрации момента трения, по схеме контакта торцев вращающихся контробразцов и неподвижного образца с ЭИП. Испытания осуществляли в течение 21 ч при контактном давлении 0,2 МПа и относительной скорости скольжения 1,0 м/с. В качестве смазочной среды применяли масло индустриальное И-20А с добавками кварцевого песка с дисперсностью 3 мкм. Износ определяли гравиметрическим методом с использованием весов Sartorius Competence CP 64.

Эксплуатационные испытания изучаемых покрытий проводили на режущих поверхностях «пальцев» Р230.21.000, DQ11499, H213405 и KG 35 соответственно зерноуборочных комбайнов ACROS 530, John Deere 1175, John Deere WTS 9560 и New Holland CX 840.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии позволяют констатировать, что ЭИП из аморфных (марки 2НСР) и нанокристаллических (5БДСР) сплавов не обладают слоистой структурой, характерной для покрытий, полученных электродами из сталей 65Г, У8 и У9. Переходная зона между покрытием и подложкой имеет нечеткую границу раздела (рис. 1).

Исследования поверхности ЭИП из АС показали, что при приближении удельного времени обработки к порогу хрупкого разрушения на ней появляются сетки микротрещин и следы выкрашивания, которые свидетельствуют о росте растягивающих напряжений (рис. 2).

По результатам исследований покрытия при помощи электронной микроскопии можно сделать вывод, что оно имеет гомогенную структуру до глубины 1 мкм, но в переходной зоне между ЭИП и подложкой имеются кристаллические включения, образовавшиеся от перемешивания двух материалов. Однако этот метод не позволяет судить об отсутствии упорядочения в наноразмерных объемах.

Выполнив анализ структуры ЭИП рентгеновским излучением, был получен ряд дифрактограмм. Из рис. 3, а видно, что на дифрактограмме

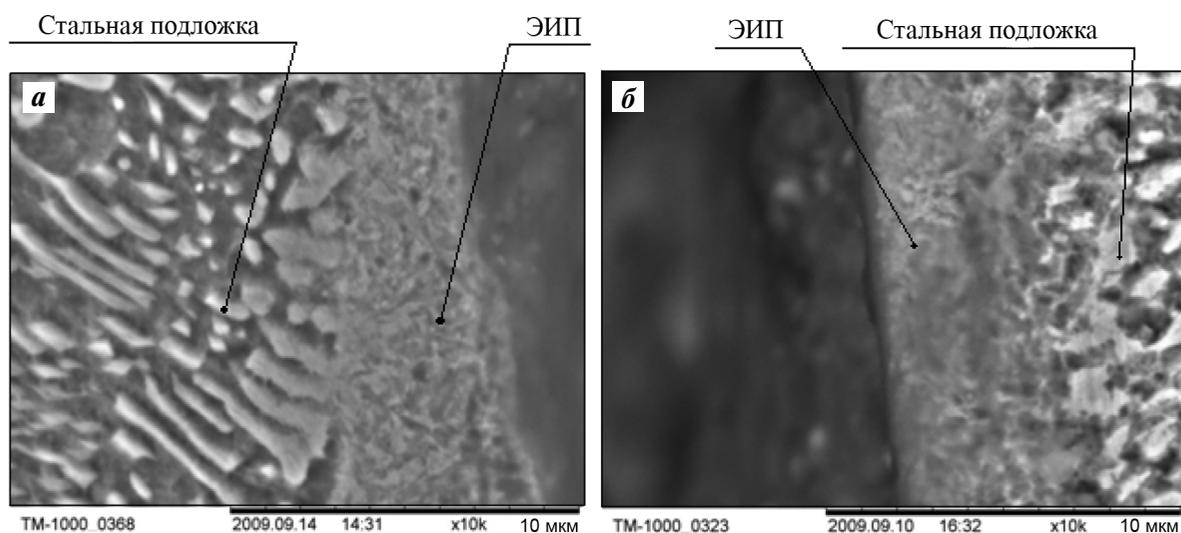


Рис. 1. Структура ЭИП, полученных электродами из сплавов марок 2НСР (а) и 5БДСР (б)

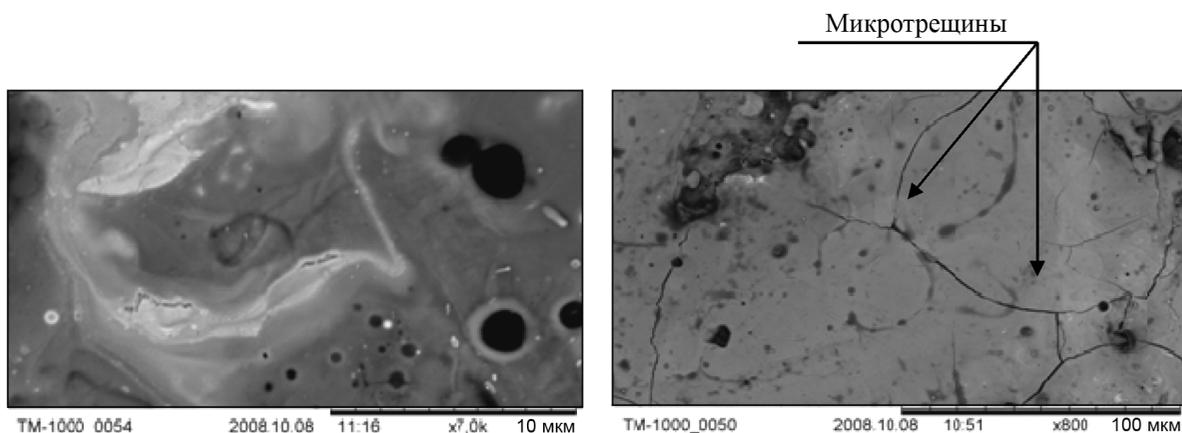


Рис. 2. Поверхность ЭИП, полученным электродом из аморфного сплава 2НСР

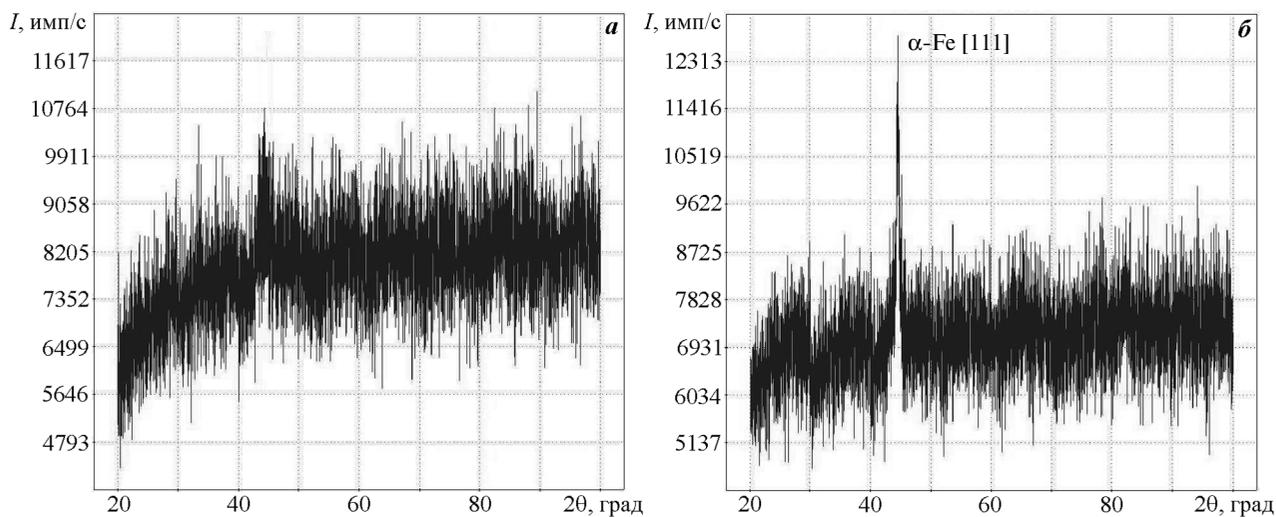


Рис. 3. Дифрактограммы ЭИП, полученных обработкой стальной подложки (Сталь 65Г) электродами из сплавов марок 2НСР (а) и 5БДСР (б)

покрытия из АС нет явно выраженных рефлексов, характеризующих кристаллические фазы, а для ЭИП из НКС при $2\theta = 44^\circ\text{--}46^\circ$ имеется отражение от кристаллической фазы (рис. 3, б). Учитывая, что кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ дают узкие отражения именно в указанном интервале углов, можно утверждать, что именно они и присутствуют в ЭИП марки 5БДСР.

Как известно из работ [19—21], нагрев АС и НКС, применяемых нами в качестве электродных материалов, приведет к образованию в них сначала твердого раствора $\alpha\text{-Fe}$, а впоследствии — соединений Fe_3B , Fe_2B , $(\text{Fe,Nb})_2\text{B}$ и FeNbB . Таким образом, можно сделать вывод, что ЭИП, полученные из сплава марки 2НСР, аморфны, а покрытие из сплава 5БДСР имеет дулексную структуру, которая представляет собой аморфную матрицу с нанокристаллами $\alpha\text{-Fe}$.

В ходе исследований были получены экспериментальные зависимости толщины (h) ЭИП от удельного времени обработки (рис. 4) и по ним установлены порог хрупкого разрушения и критическая его величина. При электроискровой обработке на режиме $W_{\text{и}} = 0,16$ Дж, $I = 17,5$ А, $U = 73$ В максимальная толщина ЭИП из АС составила 30 мкм, а из НКС — 33 мкм, что примерно в 1,5 раза больше, чем толщина покрытия из сплава ВК6-ОМ, полученного в тех же условиях.

Из приведенных данных видно, что порог хрупкого разрушения, обозначенный пунктирной линией на рис. 4, для покрытий из АС равен $2,5$ мин/см², а для ЭИП из НКС он немного ниже — $2,1$ мин/см², что можно объяснить наличием кристаллов $\alpha\text{-Fe}$, способствующих возникновению термических и усталостных напряжений [19, 21]. Также снижению порога хрупкого разрушения способствуют деформации теплового расширения и напряжения, возникающие при охлаждении продуктов электрической эрозии [20]. При обработке на низкоэнергетическом режиме работы установки ($W_{\text{и}} = 0,09$ Дж, $I = 12,5$ А, $U = 53$ В, $f = 100$ Гц) такого эффекта не наблюдается, и достижение порога хрупкого разрушения не приводит к снижению толщины покрытия.

Микротвердость ЭИП, полученных при $W_{\text{и}} = 0,16$ Дж, $I = 17,5$ А, $U = 73$ В, имеет значительное рассеивание по величине. Максимальное значение $H_{\text{и}}$ для покрытий из АС составило 9142 МПа, минимальное — 6338 МПа (среднее — 7279 МПа), а для покрытий из НКС — соответственно 11357 и 8461 МПа (среднее — 10147 МПа). При этом во многих

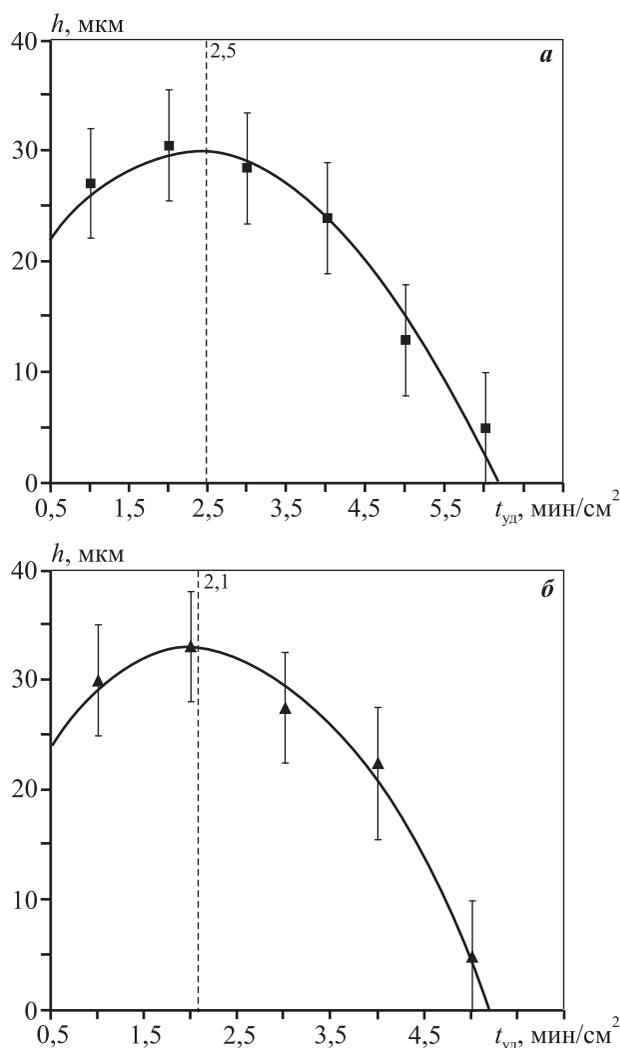


Рис. 4. Зависимость толщины ЭИП от удельного времени обработки подложки из стали 65Г электродами из сплавов 2НСР (а) и 5БДСР (б)

случаях наблюдался эффект продавливания отпечатков, когда на их гранях образуются радиальные трещины. Большинство отпечатков от индентора имеют в своем основании характерную «корону», которая определяется относительной величиной пластически деформированного объема металла (рис. 5) [18, 19].

Исследования шероховатости поверхности ЭИП, полученных при $W_{\text{и}} = 0,16$ Дж, $I = 17,5$ А, $U = 73$ В, показывают, что покрытие из АС имеет шероховатость $R_a = 4,0$ мкм, а из НКС — $3,57$ мкм. При этом отметим, что после образования первого сплошного слоя ЭИП с увеличением удельного времени обработки шероховатость практически не изменяется, но при наступлении критического порога хрупкого разрушения она снижается на $0,5$ мкм.

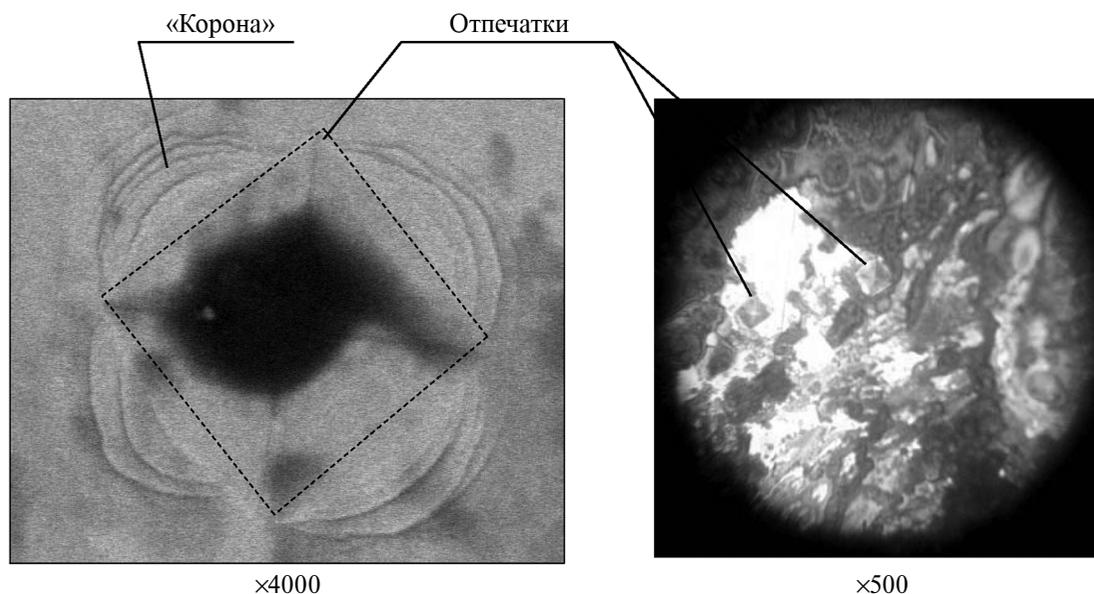


Рис. 5. Отпечаток индентора в ЭИП из НКС марки 5БДСР при разных увеличениях

Для определения триботехнических характеристик электроискровых покрытий по экспериментальным данным были получены зависимости износа от продолжительности испытаний, для чего был выполнен регрессионный анализ функцией логарифмической регрессии:

$$i_1(t) = 1,273 \cdot 10^{-3} \ln(t + 9,4 \cdot 10^{-2}) + 3,003 \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

$$i_2(t) = 4,455 \cdot 10^{-4} \ln(t + 3,473 \cdot 10^{-4}) + 3,548 \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Значения стандартного отклонения экспериментальных значений износа от линии регрессии составляет не более $0,4 \cdot 10^{-3}$ г, коэффициент корреляции не менее 0,818. На рис. 6 представлены графические зависимости $i(t)$.

Дифференцируя регрессионные уравнения (1) и (2), были построены зависимости скорости изнашивания (w) от продолжительности испытаний для стадий приработки и установившегося изнашивания, приведенные на рис. 7. Видно, что на стадии приработки большая скорость изнашивания наблюдается у ЭИП из АС, но при наступлении стадии установившегося изнашивания она падает и становится ниже, чем у ЭИП из НКС. Это обусловлено повышенной шероховатостью и сравнительно невысокой микротвердостью ЭИП из сплава 2НСР (7,28 ГПа). В этих условиях данное покрытие имеет более высокую износостойкость $u_2 = 2,0 \cdot 10^4$ с/г, так как в нем изначально имеется аморфная структура, а участки из кристаллов Fe_3B , Fe_3Si и $\alpha-Fe(Si)$, образовавшиеся в процессе приработки из-за повышения температу-

ры в местах контакта выступов шероховатости, удаляются с ЭИП в ходе изнашивания [4].

При приработке поверхностный слой покрытия из НКС, имеющий атомы Nb, обладает меньшим

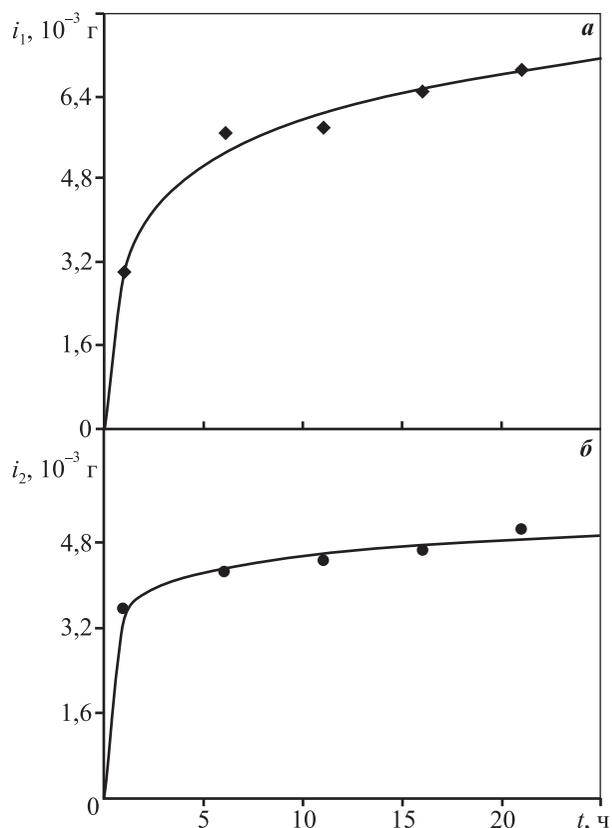


Рис. 6. Зависимость износа от продолжительности испытания ЭИП из сплава марки 5БДСР (а) и 2НСР (б)

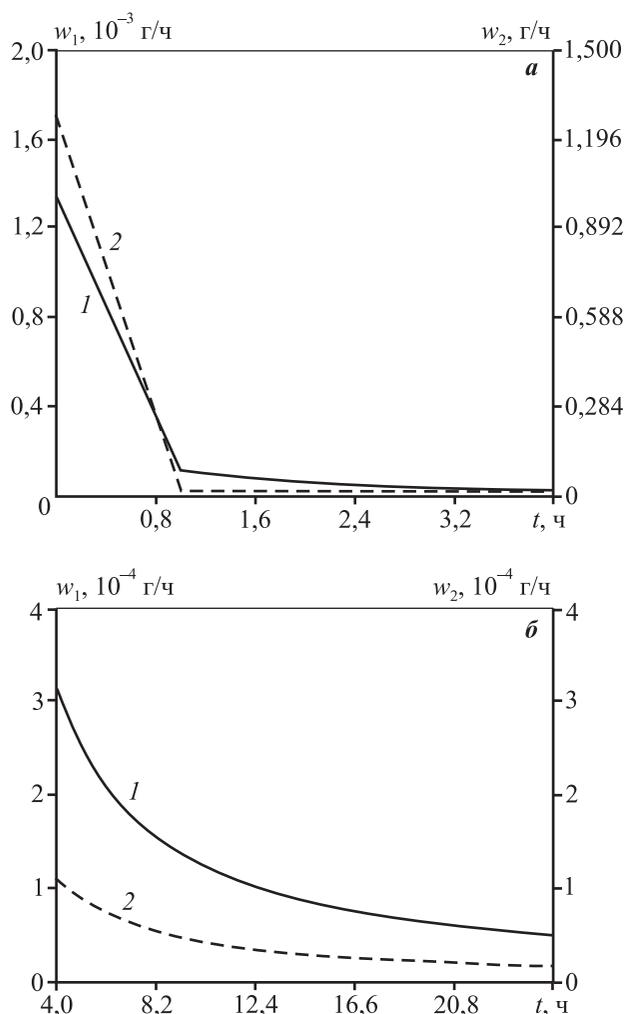


Рис. 7. Зависимость скорости изнашивания ЭИП от продолжительности испытаний на стадиях приработки (а) и установившегося изнашивания (б) 1 – покрытие из НКС марки 5БДСР; 2 – из АС марки 2НСР

количеством закристаллизовавшихся участков из кубических кристаллов Fe₃B, Fe₃Si, способствующих его разрушению. Это объясняет сравнительно низкую скорость изнашивания при приработке. Стадия установившегося изнашивания для этого ЭИП характеризуется сравнительно невысокой

износостойкостью $u_1 = 0,55 \cdot 10^4$ с/г, так как покрытие из НКС имеет нанокристаллическую структуру, представляющую собой аморфную матрицу с нанокристаллами α -Fe. Такой структуре даже при стабильных температурных условиях, характерных установившемуся изнашиванию, свойственна хоть и небольшая, но разница удельных атомных объемов аморфной и нанокристаллической фаз, что способствует образованию небольших растягивающих напряжений. Триботехнические свойства изучаемых ЭИП приведены в таблице. Для сравнения там же представлены триботехнические свойства ЭИП из часто используемого сплава марки ВК6-ОМ.

Проанализировав результаты проведенных исследований, можно сделать следующие выводы и предложить рекомендации по использованию покрытий из рассматриваемых материалов:

- ЭИП из АС марки 2НСР, имеющее микротвердость 7,28 ГПа, целесообразно использовать для упрочнения рабочих поверхностей деталей, применяющихся в парах трения;

- ЭИП из НКС марки 5БДСР с $H_{\mu} = 10,15$ ГПа и высокой скоростью изнашивания контрообразца будет эффективно для упрочнения деталей машин или рабочих органов, эксплуатация которых проходит в среде свободного абразива либо при контакте с ним.

Триботехнические исследования позволили разработать и предложить производству технологию упрочнения ЭИО «пальцев» режущего аппарата жаток наиболее распространенных современных зерноуборочных комбайнов. Данные режущие детали работают в условиях абразивного изнашивания, поэтому их упрочнение производится электродами из НКС марки 5БДСР.

Суть метода в том, что на режущую поверхность, обращенную к сегменту ножа, электродом из сплава марки 5БДСР наносится износостойкое ЭИП. Ширина следа, оставленного электродом,

Триботехнические свойства электроискровых покрытий

Марка сплава ЭИП	Скорость изнашивания $w_{cp}, 10^{-5}$ г/с		Износостойкость $u_{cp}, 10^4$ с/г		Момент трения M , Н·м	
	ЭИП	Контрообразец	ЭИП	Контрообразец	Стадия приработки	Стадия установившегося изнашивания
5БДСР	18,0	25,0	0,55	0,40	0,017	0,008
2НСР	5,0	6,0	2,0	1,67	0,020	0,008
ВК6ОМ	16,0	31,0	0,625	0,32	0,026	0,010

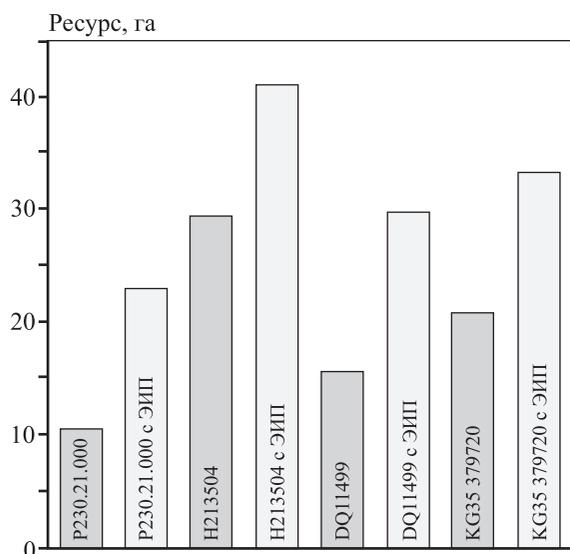


Рис. 8. Ресурс деталей, участвующих в эксплуатационных испытаниях

должна составлять от 1,5 до 2 мм, а толщина покрытия — от 25 до 30 мкм.

Результаты эксплуатационных испытаний показали, что при упрочнении режущих поверхностей покрытиями из НКС ресурс пальцев увеличивается в 1,4–2,0 раза (рис. 8).

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено, что электроискровая обработка стальной подложки электродами из аморфного сплава марки 2НСР и нанокристаллического марки 5БДСР позволяет получать покрытия твердостью 7279 и 10147 МПа, толщиной 30 и 33 мкм соответственно. Эксплуатационные испытания показали, что упрочнение режущих поверхностей ЭИП из НКС повышает ресурс режущих деталей в 1,4–2,0 раза.

Литература

- Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E. Effect of WC—CO electrode structure on the rate of electrospark coating deposition // *Metallurgist*. 2012. Vol. 55. No. 9–10. P. 628–633.
- Levashov E.A., Pogozhev Y. S., Sviridova T.A., Zamulaeva E.I., Petrzhhik M.I., Kudryashov A.E. Formation of protective coatings on steel Kh12MF by the force of the sequential electric spark treatment by boride and carbon-containing electrodes // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 205–211.
- Kolomeichenko A.V., Kuznetsov I.S., Kravchenko I.N. Investigation of the thickness and microhardness of electrospark coatings of amorphous and nanocrystalline alloys // *Welding Int.* 2015. Vol. 29. No. 10. P. 823–825.

- Kolomeichenko A.V., Kuznetsov I.S. Tribotechnical properties the electrospark coating of amorphous and nanocrystalline alloys based on iron // *Friction Wear*. 2014. Vol. 35. No. 6. P. 501–504.
- Cadney S., Brochu M. Formation of amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ coatings via the electrospark deposition process // *Intermetal*. 2008. Vol. 16. No. 4. P. 518–523.
- Brochu M., Heard D.W., Milligan J., Cadney S. Bulk nanostructure and amorphous metallic components using the electrospark welding process // *Assembly Automation*. 2010. Vol. 30. No. 3. P. 248–256.
- Milligan J., Heard D.W., Brochu M. Formation of nanostructured weldments in the Al—Si system using electrospark welding // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. No. 12. P. 4009–4016.
- Cadney S., Goodall G., Kim G., Moran A., Brochu M. The transformation of an al-based crystalline electrode material to an amorphous deposit via the electrospark welding process // *J. Alloys Compounds*. 2009. Vol. 476. No. 1–2. P. 147–151.
- Brochu M., Portillo G. Grain refinement during rapid solidification of aluminumzirconium alloys using electrospark deposition // *Mater. Trans.* 2013. Vol. 54. No. 6. P. 934–939.
- Tariq N.H., Hasan B.A., Shakil M., Akhter J.I., Haq M.A., Awan N.A. Electron beam brazing of $Zr_{62}Al_{13}Ni_7Cu_{18}$ bulk metallic glass with Ti metal // *Vacuum*. 2014. Vol. 101. P. 98–101.
- Heard D.W., Brochu M. Development of a nanostructure microstructure in the Al—Ni system using the electrospark deposition process // *J. Mater. Process. Technol.* 2010. Vol. 210. No. 6–7, P. 892–898.
- Аксенов Л.Б., Петров В.М., Кудряшов А.Е., Галышев А.А. Сравнительная износостойкость покрытий электроискрового легирования с применением СВС-электродов с нанодисперсными модификаторами // *Металлообработка*. 2010. No. 3. С. 15–19.
- Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Рупасов С.И., Левина В.В. Дисперсно-упрочненные наночастицами композиционные материалы на основе TiC—Ni для электроискрового легирования // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2008. No. 2. С. 17–24.
- Николенко С.В., Пячин С.А., Бурков А.А. Формирование электроискровых покрытий из твердого сплава ВК8 с добавкой Al_2O_3 // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2011. No. 1. С. 58–62.
- Vereshchagin M.N., Goranskii G.G., Kukareko V.A. Structure and tribological properties of amorphous alloys based on iron and nickel // *Friction Wear*. 2012. Vol. 33. No. 3. P. 181–183.
- Lyuzgin, D.V., Inoue A. Obtaining and nanocrystallization of metallic glasses (review). Pt. I // *Mater. Technol.* 2008. No. 11. P. 41–50.
- Glezer A.M., Plotnikova M.P., Shalimova A.V., Dobatkin S.V. Severe plastic deformation of amorphous alloys: i. structure and mechanical properties // *Bull. RAS. Physics*. 2009. Vol. 73. No. 9. P. 1233–1239.

18. Кузнецов И.С. Электроискровая технология упрочнения деталей режущего аппарата жаток электродами из аморфных и нанокристаллических сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саранск: Мордовский гос. ун-т им. Н.П. Огарева, 2013.
19. Шурыгина Н.А., Глезер А.М., Пермьякова И.Е., Блинова Е.Н. Влияние нанокристаллизации на механические и магнитные свойства сплава типа FINEMET ($\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. No. 1. С. 52—59.
20. Гончукова Н.О., Ратушняк С.Л., Толочко О.В. Связь нанокристаллизации и структурной релаксации в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. No. 4. С. 488—500.
21. Ратушняк С.Л., Гончукова Н.О. Связь между началом кристаллизации и внутренними напряжениями в аморфных сплавах на основе железа // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. No. 6. С. 926—930.

References

1. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E. Effect of WC—CO electrode structure on the rate of electrospark coating deposition. *Metallurgist*. 2012. Vol. 55. No. 9-10, P. 628—633.
2. Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Sviridova T.A., Zamulaeva E.I., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E. Formation of protective coatings on steel Kh12MF by the force of the sequential electric spark treatment by boride and carbon-containing electrodes. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2, P. 205—211.
3. Kolomeichenko A.V., Kuznetsov I.S., Kravchenko I.N. Investigation of the thickness and microhardness of electrospark coatings of amorphous and nanocrystalline alloys. *Welding Int.* 2015. Vol. 29. No. 10. P. 823—825.
4. Kolomeichenko A.V., Kuznetsov I.S. Tribotechnical properties the electrospark coating of amorphous and nanocrystalline alloys based on iron. *Friction Wear*. 2014. Vol. 35. No. 6. P. 501—504.
5. Cadney S., Brochu M. Formation of amorphous $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ coatings via the electrospark deposition process. *Intermetall.* 2008. Vol. 16. No. 4. P. 518—523.
6. Brochu M., Heard D.W., Milligan J., Cadney S. Bulk nanostructure and amorphous metallic components using the electrospark welding process. *Assembly Automation*. 2010. Vol. 30. No. 3. P. 248—256.
7. Milligan J., Heard D.W., Brochu M. Formation of nanostructured weldments in the Al-Si system using electrospark welding. *Appl. Surface Sci.* 2010. Vol. 256. No. 12. P. 4009—4016.
8. Cadney S., Goodall G., Kim G., Moran A., Brochu M. The transformation of an Al-based crystalline electrode material to an amorphous deposit via the electrospark welding process. *J. Alloys Compounds*. 2009. Vol. 476. No. 1-2. P. 147—151.
9. Brochu M., Portillo G. Grain refinement during rapid solidification of aluminumzirconium alloys using electrospark deposition. *Mater. Trans.* 2013. Vol. 54. No. 6. P. 934—939.
10. Tariq N.H., Hasan B.A., Shakil M., Akhter J.I., Haq M.A., Awan N.A. Electron beam brazing of $\text{Zr}_{62}\text{Al}_{13}\text{Ni}_7\text{Cu}_{18}$ bulk metallic glass with Ti metal. *Vacuum*. 2014. Vol. 101. P. 98—101.
11. Heard D.W., Brochu M. Development of a nanostructure microstructure in the Al-Ni system using the electrospark deposition process. *J. Mater. Process. Technol.* 2010. Vol. 210. No. 6-7. P. 892—898.
12. Aksenov L.B., Petrov V.M., Kudryashov A.E., Galyshev A.A. Sravnitel'naya iznosostoikost' pokrytii elektroiskrovogo legirovaniya s primeneniem SVS-elektrodov s nanodispersnymi modifikatorami [Comparative wear resistance of coatings of electrospark doping with application of SHS-electrodes with nanodispersed modifiers]. *Metalloobrabotka*. 2010. No. 3. P. 15—19.
13. Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Kudryashov A.E., Rupasov S.I., Levin V.V. Dispersno-uprochnennye nanochastitsami kompozitsionnye materialy na osnove Ti—Ni dlya elektroiskrovogo legirovaniya [Dispersion-hardened by nanoparticles the composite materials based on Ti—Ni for electrospark doping]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2008. No. 2. P. 17—24.
14. Nikolenko S.V., Pyachin S.A., Burkov A.A. Formation of electrospark coatings of the VK8 hard alloy with the Al_2O_3 additive. *R. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 56—61.
15. Vereshchagin M.N., Goranskii G.G., Kukareko V.A. Structure and tribological properties of amorphous alloys based on iron and nickel. *Friction Wear*. 2012. Vol. 33. No. 3. P. 181—183.
16. Lyuzgin D.V., Inoue A. Obtaining and nanocrystallization of metallic glasses (review) Pt. I. *Mater. Technol.* 2008. No. 11. P. 41—50.
17. Glezer A.M., Plotnikova M.P., Shalimova A.V., Dobatkin S.V. Severe plastic deformation of amorphous alloys: i. structure and mechanical properties. *Bull. RAS. Physics*. 2009. Vol. 73. No. 9. P. 1233—1239.
18. Kuznetsov I.S. Jelektroiskrovaja tehnologija uprochneniya detalej rezhushhego apparata zhatok jelektrodami iz amorfnyh i nanokristallicheskih splavov [Electrospark technology of strengthening of reaper cutting apparatus details by electrodes from amorphous nanocrystalline alloys]: Diss. Cand. Sci. (Eng.). Saransk: Mordovskij Gosudarstvennyj Universitet, 2013.
19. Shurygina N.A., Glezer A.M., Permyakova I.E., Blinova E.N. Vliyanie nanokristallizatsii na mehanicheskie i magnitnye svojstva splava tipa FINEMET ($\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) [Effect of nanocrystallization on the mechanical and magnetic properties of FINEMET-type alloy ($\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$)]. *Izvestiya RAN. Ser. Fizika*. 2012. Vol. 76. No. 1. P. 52—59.
20. Gonchukova N.O., Ratushnyak S.L., Tolochko O.V. Svjaz' nanokristallizatsii i strukturnoj relaksatsii v splave $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ [Relation between nanocrystallization and structural relaxation in the $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alloy]. *Fizika i khimiya stekla*. 2011. Vol. 37. No. 4. P. 488—500.
21. Ratushnyak S.L., Gonchukova N.O. Cvyaz' mezhdum nachalom kristallizatsii i vnutrennimi napryazheniyami v amorfnykh splavakh na osnove zheleza [The connection between the onset of crystallization and inner tension in amorphous alloys based on iron]. *Fizika i khimiya stekla*. 2012. Vol. 38. No. 6. P. 926—930.

Памяти выдающегося ученого – Юрия Григорьевича Дорофеева

26 апреля 2016 г. на 86-м году ушел из жизни выдающийся ученый в области порошковой металлургии и материаловедения, основатель проблемной научно-исследовательской лаборатории динамического горячего прессования, заведующий кафедрой металловедения и технологии металлов Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, действительный член Международного института науки о спекании, профессор, доктор технических наук, талантливый педагог, замечательный и отзывчивый человек — Юрий Григорьевич Дорофеев.

Юрий Григорьевич родился 21 июня 1930 г. Окончив с золотой медалью Новочеркасскую школу № 3, в 1947 г. он поступил в Новочеркасский политехнический институт (НПИ). После его окончания с отличием в 1952 г. начал трудовую деятельность в качестве инженера Новочеркасского завода «Нефтемаш». С 1955 г. работал в НПИ: вначале в должности ассистента, затем — старшим преподавателем, доцентом, профессором, а с 1968 г. до конца своих дней — заведующим кафедрой материаловедения и технологии материалов.

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



рошковой металлургии, материаловедения и обработки пористых тел давлением.

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

но «энергетическими» и «силовыми» уравнениями уплотнения.

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

В продолжение работ Ю.Г. Дорофеева многие его ученики и последователи в ряде научных центров провели обширные исследования по производству порошковых и композиционных материалов методом ДГП, что позволило существенно улучшить их физико-механические и эксплуатационные характеристики. Базой для этого послу-

жили результаты фундаментальных исследований процессов структурообразования на всех этапах производства порошковых и композиционных материалов, основанных на обработке давлением пористых заготовок.

Ю.Г. Дорофеевым сформулированы общие принципы структурообразования ГДПМ, установлено наличие связей между характеристиками порошков исходных компонентов и пористой неспеченной или спеченной заготовки, параметрами ДГП и последующей обработки, структурой и свойствами материалов. Важные результаты были получены при изучении технологических свойств ГДПМ: свариваемости, обрабатываемости резанием, способности подвергаться термической обработке, поверхностной пластической деформации. Установлены их отличия от свойств соответствующих компактных материалов.

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

Большое внимание Юрий Григорьевич уделял подготовке инженерных и научных кадров. В 1986 г. на возглавляемой им кафедре материаловедения и технологии материалов была открыта специальность «Порошковые и композиционные материалы, покрытия». С 1975 г. функционирует

руководимый им совет по защите кандидатских диссертаций по специальности «Материаловедение в машиностроении», а в 1991 г. он становится председателем подобного совета, где базовой специальностью является «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

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

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

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

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

Память о Юрии Григорьевиче навсегда сохранится в наших сердцах и в его многочисленных трудах. Главный редактор и члены редколлегии журнала «ПМиФП» выражают глубокие соболезнования его родным и близким.