

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

3 - 2016

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

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

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

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

Учредители

ФГАОВ 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. 9,25.

Сдано в набор 15.08.2016 г. Подписано в печать 13.09.2016 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
Андреевский 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
Скорухов 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 FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

3 - 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 9,25.

Signed print 13.09.2016 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПИ и ФП, 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 Department 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), Novocherkassk, 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

Levin V.Yu. – 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

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

- Попович А.А., Суфияров В.Ш., Борисов Е.В., Полозов И.А., Масайло Д.В., Григорьев А.В.**
Анизотропия механических свойств изделий, изготовленных методом селективного лазерного плавления порошковых материалов 4

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю.**
Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва 12
- Боровинская И.П., Акопджанян Т.Г., Игнатьева Т.И., Чемагина Е.А.**
Структуро- и фазообразование продуктов горения при синтезе γ -AlON в режиме СВС-газостатирования 23

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Жиляев В.А., Патраков Е.И.**
Влияние легирования карбонитрида $TiC_{0.5}N_{0.5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni–Mo-расплавом 31
- Кудряшова О.Б., Эскин Д.Г., Хрусталёв А.П., Ворожцов С.А.**
Влияние ультразвука на процесс проникновения металлического расплава в субмикронные частицы и их агломераты 43

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А.**
Получение сплавов-покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃ 51
- Аникеев А.С., Блинков И.В., Иванов В.В., Лаптев А.И., Челноков В.С., Кучина И.Ю.**
Отработка режимов напыления и свойства износостойких газопламенных покрытий Al_2O_3 – TiO_2 , полученных с использованием гибкого шнурового материала 58
- Гузанов Б.Н., Минеев Г.В.**
Структура и прочностные свойства паяного соединения меди и нержавеющей стали с функциональным медным покрытием 67

Contents

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A., Masaylo D.V., Grigoriev A.V.**
Anisotropy of mechanical properties of products manufactured using selective laser melting of powdered materials 4

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Potantin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu.**
Dynamics of phase formation during synthesis of magnesium diboride from elements in thermal explosion mode 12
- Borovinskaya I.P., Akopdzhanian T.G., Ignatieva T.I., Chemagina E.A.**
Structure and phase formation of combustion products during γ -AlON synthesis in SHS gas-statting mode 23

Refractory, Ceramic and Composite Materials

- Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.**
Effect of carbonitride $TiC_{0.5}N_{0.5}$ doping with zirconium on the mechanism of interaction with Ni–Mo melt 31
- Kudryashova O.B., Eskin D.G., Khrustalyov A.P., Vorozhtsov S.A.**
Ultrasound effect on molten metal propagation into submicron particles and their agglomerates 43

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Kovalevskiy A.V., Kondratyev D.A.**
Obtaining of nickel and cobalt coating alloys by diffusion saturation with dysprosium in LiCl–KCl–DyCl₃ melt 51
- Anikeev A.S., Blinkov I.V., Ivanov V.V., Laptev A.I., Chelnokov V.S., Kuchina I.Yu.**
Try-out of spraying modes and properties of wear resistant Al_2O_3 – TiO_2 flame coatings obtained using flexible cord material 58
- Guzanov B.N., Mineev G.V.**
Structure and strength properties of copper and stainless steel soldered joint with functional copper coating 67

УДК 621.762 : 669.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-4-11

Анизотропия механических свойств изделий, изготовленных методом селективного лазерного плавления порошковых материалов

© 2016 г. **А.А. Попович, В.Ш. Суфияров, Е.В. Борисов, И.А. Полозов, Д.В. Масайло, А.В. Григорьев**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ОАО «Климов», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 01.02.16 г., доработана 29.02.16 г., подписана в печать 02.03.16 г.

Рассмотрены причины возникновения анизотропии свойств в изделиях, изготавливаемых по технологии селективного лазерного плавления металлических порошковых материалов. Представлены результаты оценки механических свойств образцов из сплавов основе титана Ti–6Al–4V, VT6 и жаропрочного никелевого сплава Inconel 718 в различных направлениях. Исследована микроструктура компактных образцов, полученных селективным лазерным плавлением. Приведена зависимость их механических свойств от ориентации заготовок относительно рабочей платформы установки. Анализ микрошлифов из сплава Ti–6Al–4V показал, что у образца прямоугольной формы направление зеренной структуры соответствует направлению выращивания, тогда как при изготовлении тонких элементов сетчатой конструкции за счет их меньшего сечения протекают иные тепловые процессы, что сказывается на условиях кристаллизации и формирующейся микроструктуре: в зависимости от угла наклона элемента сетчатой конструкции изменяются направление и форма зерен.

Ключевые слова: аддитивное производство, селективное лазерное плавление, порошковая металлургия, титановые сплавы, никелевые сплавы, аддитивные технологии, анизотропия, механические свойства.

Попович А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологии и исследования материалов (ТИМ) СПбПУ, директор Института металлургии, машиностроения и транспорта СПбПУ (195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). E-mail: popovicha@mail.ru.

Суфияров В.Ш. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ. E-mail: vadim.spbstu@yandex.ru.

Борисов Е.В. – аспирант кафедры ТИМ, научный сотрудник лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ. E-mail: evgenii.borisov@icloud.com.

Полозов И.А. – студент кафедры ТИМ, инженер лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ. E-mail: igor.polofov@gmail.com.

Масайло Д.В. – вед. инженер лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ. E-mail: dmasaylo@gmail.com.

Григорьев А.В. – аспирант кафедры ТИМ СПбПУ, генеральный конструктор ОАО «Климов» (194100, Санкт-Петербург, ул. Кантемировская, 11). E-mail: klimov@klimov.ru.

Для цитирования: Попович А.А., Суфияров В.Ш., Борисов Е.В., Полозов И.А., Масайло Д.В., Григорьев А.В. Анизотропия механических свойств изделий, изготовленных методом селективного лазерного плавления порошковых материалов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-4-11.

Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A., Masaylo D.V., Grigoriev A.V.

Anisotropy of mechanical properties of products manufactured using selective laser melting of powdered materials

The paper examines factors leading to anisotropy of properties in products manufactured using lasercusing, a technology consisting in selective laser melting of metal powdered materials. The results obtained when evaluating mechanical properties of specimens made of titanium alloys Ti–6Al–4V, VT6 and heat-resistant nickel alloy Inconel 718 in different directions are presented. The study covers the microstructure of compact specimens obtained using selective laser melting, and describes dependence of their mechanical properties on workpiece orientation with relation to the unit working platform. The study of Ti–6Al–4V microsections showed that the direction of the rectangular specimen grain structure matched the growth direction, whereas thin elements with a lattice structure were made with other thermal processes due to their smaller cross section. This affected crystallization conditions and microstructure being formed: grain directions and shapes changed depending on the lattice structure element inclination.

Keywords: additive manufacturing, selective laser melting, powder metallurgy, titanium alloys, nickel alloys, layer-by-layer manufacturing, anisotropy, mechanical properties.

Popovich A.A. – Dr. Sci. (Tech), Prof., Department of material science and technology of Peter the Great St. Petersburg University (SPbPU) (195251, Russia, St. Petersburg, Polytechnicheskaya str., 29), Director of Institute of metallurgy, mechanical engineering and transport SPbPU. E-mail: popovicha@mail.ru.

Sufiiarov V.Sh. – PhD, Leading Researcher of Laboratory of functional materials, SPbPU. E-mail: vadim.spbstu@yandex.ru.

Borisov E.V. – Post-Graduate Student of Department of material science and technology, Researcher of Laboratory of functional materials, SPbPU. E-mail: evgenii.borisov@icloud.com.

Polozov I.A. – Student of Department of material science and technology, Engineer of Laboratory of functional materials, SPbPU. E-mail: igor.polozov@gmail.com.

Masaylo D.V. – Leading Engineer of Laboratory of functional materials, SPbPU. E-mail: dmasaylo@gmail.com.

Grigoriev A.V. – Post-Graduate Student of Department of material science and technology, SPbPU, Chief Designer of JSC «Klimov» (194100, Russia, St. Petersburg, Kantemirovskaya str., 11). E-mail: klimov@klimov.ru.

Citation: Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A., Masaylo D.V., Grigoriev A.V. Anizotropiya mekhanicheskikh svoistv izdelii, izgotovlennykh metodom selektivnogo lazernogo plavleniya poroshkovykh materialov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-4-11.

Введение

Технология селективного лазерного плавления (СЛП) уже сейчас активно применяется для изготовления металлических изделий, что связано с возможностью производства заготовок, максимально близких по своей конфигурации к конечному изделию, напрямую из компьютерной модели, без использования оснастки. Это позволяет экономить материалы и затраты на последующую обработку, а также обеспечивает свободу выбора формы изделий, которая может существенно повысить эксплуатационные характеристики деталей [1]. Последнее особенно актуально в таких областях, как авиация и медицина. В авиации, где титановые и никелевые сплавы получили широкое распространение, предъявляются особые требования к массе изделий. Применение аддитивных технологий позволяет создавать детали с геометрией, обеспечивающей легкость конструкции с сохранением высоких прочностных характеристик [1].

В процессе селективного лазерного плавления в качестве источника нагрева используется лазерный луч малого диаметра, объем расплавляемого металла также мал, а скорости нагрева и охлаждения при кристаллизации очень высоки. Как результат — образование неравновесной микроструктуры, не типичной для традиционных технологий.

Исследования микроструктуры полученных по технологии СЛП образцов, представленные в работах [2–11], показали, что при селективном лазерном плавлении зерна ориентированы преимущественно параллельно направлению выращивания. Направленность кристаллографической текстуры вдоль оси выращивания отмечена для многих материалов, например сплавов Inconel 718 [11],

Inconel 738LC [3], AlSi10Mg [4], тантала [5], стали 316L [6], CM247LC [7], NiCr [8], NiTi [10] и др.

Однако это справедливо для образцов, имеющих простую геометрию (параллелепипедов, цилиндров), когда направление теплоотвода существенно не зависит от обрабатываемой области изделия. Тепловые процессы в сложнопрофильных изделиях отличаются: в них направление теплоотвода от ванны расплава, а следовательно, и направление роста кристаллов, зависят от положения элементов конструкции.

Авторами [12] исследовано получение сетчатых конструкций в различных ориентациях. Как было показано, ориентации зерен в элементах конструкции направлены по-разному в зависимости от положения элемента, от которого, в свою очередь, зависит пористость материала: в горизонтальных элементах она существенно выше, чем в вертикальных.

В изделиях, полученных по технологии селективного лазерного плавления, помимо специфичной структуры могут присутствовать дефекты — главным образом это микротрещины и поры [2, 13–18]. Последние разделяют на два основных вида.

1. Газовые поры, вызванные неполнотой выхода газов из расплава при лазерной обработке. Пузырьки газа в жидкости имеют сферическую форму, которую они сохраняют и после затвердевания металла [2, 13].

2. Поры, образующиеся из-за недостаточного проплавления порошкового слоя. В результате в местах, где частицы расплавились не полностью либо не произошло «слияния» расплавленных частиц порошка с ранее обработанным слоем, образуются плоские поры, расположенные перпендикулярно направлению выращивания [2, 15–17].

Поры второго типа оказывают значительно большее влияние на механические свойства материала вследствие их большего размера, а также плоской формы [13–18]. Для уменьшения пористости в конечных изделиях ответственного назначения применяется горячее изостатическое прессование, во многих случаях позволяющее существенно повысить качество изделий после СЛП [19].

Описанные выше закономерности и дефекты влияют на механические характеристики образцов при нагружении в различных направлениях. Стоит отметить, что сравнение данных, полученных разными исследователями, затруднено вследствие использования ими различного оборудования и исходных материалов для изготовления образцов [2].

Несмотря на большое количество работ по изучению анизотропии свойств в изделиях, получаемых с использованием технологии СЛП, причины ее появления и способы устранения до конца не выявлены. Поэтому целью данной работы был анализ факторов, влияющих на анизотропию свойств в изделиях, изготовленных селективным лазерным плавлением металлических порошков.

Методика исследований и оборудование

Исходными материалами являлись порошки титанового сплава Ti–6Al–4V и никелевого суперсплава Inconel 718, поставленные компанией «SLM Solutions GmbH» — производителем установки СЛП (табл. 1).

Исследование процесса СЛП проводилось на установке SLM 280HL, оборудованной двумя итербиевыми волоконными лазерами мощностью 400 и 1000 Вт, со скоростью сканирования поверхности до 15 м/с. При получении образцов использованы режимы, обеспечивающие наибольшую плотность, как было показано в предыдущих на-

ших работах [11, 22]. Принципиальная схема процесса СЛП представлена на рис. 1.

Были изготовлены заготовки для образцов в целях проведения механических испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84 и на удар по ГОСТ 9454-78. Они располагались на рабочей платформе как в горизонтальной, так и в вертикальной ориентациях. Также был получен образец сетчатой конструкции (рис. 2, а), элементарная ячейка которой показана на рис. 2, б. Поперечное сечение распорок представляет собой квадрат 400×400 мкм, длина распорок составляет 6 мм, наклон элементов конструкции относительно горизонтали — 45°.

Плотность образцов определяли металлографическим методом и гидростатическим взвешиванием. В первом случае проводили съемку шлифов на световом оптическом микроскопе Leica DMI 5000 в диапазоне увеличений от 50× до 1000× и последующую обработку, включающую оценку доли пор на полученных фотографиях с использованием программы количественной обработки Thixomet PRO. Гидростатическое взвешивание осуществляли в соответствии с ГОСТ 25281-82: об-

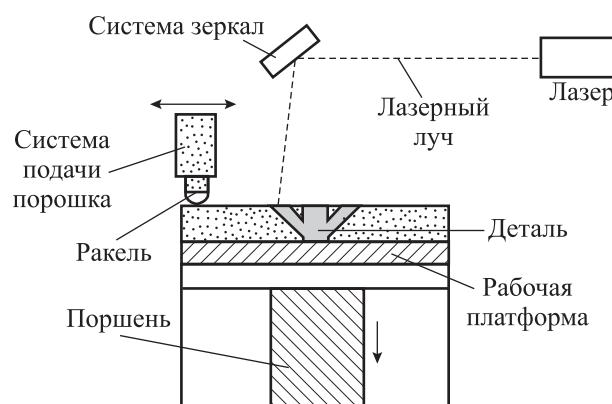


Рис. 1. Принципиальная схема процесса СЛП

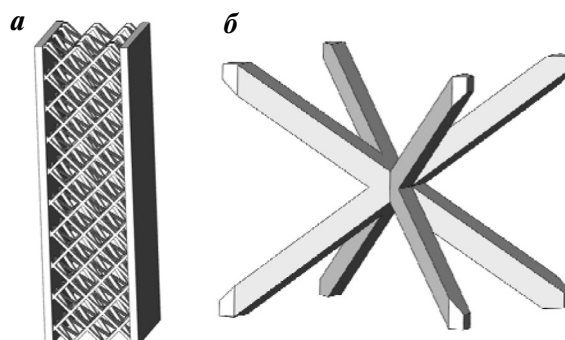


Рис. 2. Изображение сетчатой конструкции (а) и ее элементарной ячейки (б)

Таблица 1. Свойства исходных материалов для СЛП

Порошок	Хим. свойства	Распределение размеров частиц, мкм		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Ti–6Al–4V	Стандарт ASTM F2924 [20]	27	47	76
Inconel 718	Стандарт ASTM F3055 [21]	21	37	62
BT6	ГОСТ 19807-91	14	34	70

разцы взвешивали на воздухе и на подвесе в дистиллированной воде, а затем по формуле с учетом плотности воды при данной температуре рассчитывали плотность образца и полученный результат сравнивали с теоретическим ее значением.

Термическую обработку (ТО) образцов из сплава ВТ6 проводили в промышленной вакуумной печи MonoTherm производства компании «ALD Vacuum Technologies» в вакууме 10^{-3} – 10^{-4} мбар по следующему режиму: температура $t = 950$ °С, продолжительность $\tau = 1,5$ ч, охлаждение с печью.

Результаты исследований и их обсуждение

Механические свойства образцов на растяжение, изготовленных параллельно (горизонтальные) и перпендикулярно (вертикальные) относительно рабочей платформы установки из сплавов Inconel 718 и Ti–6Al–4V (без термической обработки), а также ВТ6 (после таковой) представлены в табл. 2.

Согласно результатам испытаний на растяжение можно сделать вывод, что в большинстве случаев вертикальные образцы имеют прочностные свойства ниже, чем горизонтальные, что подтверждается исследованиями в работах [2, 15, 17, 23–24]. Значения относительного удлинения образцов демонстрируют обратную зависимость: величина δ больше у вертикальных образцов. Данная закономерность может быть объяснена как наличием пор, так и направленностью микроструктуры. В первом случае влияние оказывает форма пор, имеющая большую площадь в плоскости, перпендикулярной направлению выращивания (рис. 3, а и б), что приводит к уменьшению площади поперечного сечения заготовок и появлению дополнительных концентраторов напряжений.

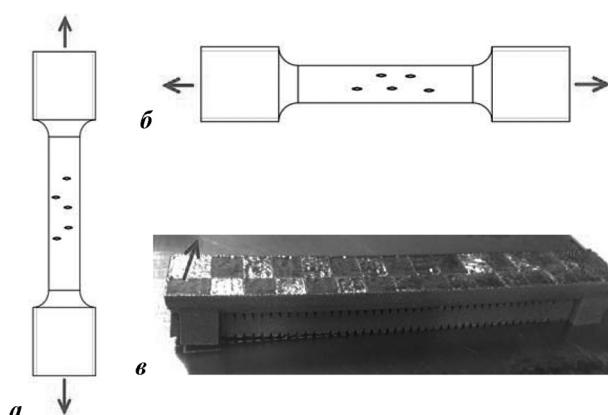


Рис. 3. Схема расположения пор в образцах для испытания механических свойств

а – при вертикальном выращивании; б – при горизонтальном; в – фотография заготовки горизонтального образца, оторвавшейся от основной платформы в процессе изготовления из-за коробления

Горизонтально выращенные образцы при испытании на растяжение показывают более высокие прочностные свойства и меньшую пластичность, чем полученные вертикально. Аналогичная зависимость механических характеристик от положения образцов, изготовленных методом селективного лазерного плавления, для сплава Inconel 718 отмечена в стандарте ASTM F3055, тогда как для сплава Ti–6Al–4V в соответствующем ему стандарте ASTM F2924 упоминается возможность влияния направления выращивания на механические свойства, однако конкретные данные отсутствуют.

Среднее значение ударной вязкости у вертикальных образцов выше, чем у горизонтальных (см. табл. 2). Поскольку испытание на ударный изгиб проводилось на образцах без термической обработки, наблюдаемая разница значений KCV может быть связана как с наличием остаточных напряжений в образцах после изготовления,

Таблица 2. Результаты испытаний на растяжение образцов из исследуемых сплавов

Образец	Ориентация образцов в ходе выращивания	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %	KCV, Дж/см ²
Inconel 718 (без ТО)	Горизонтально	807±15	1051±18	22±4	83,8±3,5
	Вертикально	675±12	957±15	28±3	91,3±4,0
Ti–6Al–4V (без ТО)	Горизонтально	1200±19	1280±17	2,5±1,0	9,9±2,5
	Вертикально	1080±20	1160±16	4,0±1,0	11,7±2,0
ВТ6 (после ТО)	Горизонтально	1012±6	1088±6	10,4±1,8	11,9±1,7
	Вертикально	945±15	1087±17	10,7±1,5	15,2±2,0

так с влиянием их фазового состава и микро-структуры.

Особенностью технологии селективного лазерного плавления является образование в процессе изготовления остаточных термических и усадочных напряжений, которые могут вызывать коробление заготовок (см. рис. 3, *в*), а также воздействовать на механические свойства [25]. Для установления влияющего на это фактора были проведены испытания образцов из титанового сплава ВТ6 (российского аналога сплава Ti—6Al—4V), подвергнутого термической обработке. Их результаты показали, что после ТО и снятия остаточных напряжений горизонтальные образцы демонстрируют более высокие значения ударной вязкости в сравнении с вертикальными. Также отмечено, что образцы из сплава ВТ6 после ТО имеют более высокую пластичность и более низкие прочностные характеристики по сравнению с результатами ис-

пытаний образцов из сплава Ti—6Al—4V без ТО, что связано с изменением структурно-фазового состава в виде частичного распада мартенситной α' -фазы на α - и β -фазы [22].

Фрактографическое исследование образцов из сплава Inconel 718 после испытаний на ударный изгиб показало, что излом вертикально изготовленного образца имеет более плоскую поверхность, чем выращенный в горизонтальном направлении. Поверхность изломов характеризуется наличием неглубоких ямок малых размеров, как правило характерных для вязкого разрушения материала. В то же время в изломе также обнаруживаются области, похожие на трещины и имеющие гладкую поверхность (рис. 4, *а*), которые также могут являться следствием неполного проплавления порошкового слоя.

Фрактограмма излома образца из сплава Inconel 718 характеризуется наличием межзеренных фасеток и квазискола (см.

рис. 4, *б*). Более детальное исследование показывает, что вся поверхность граней состоит из ямок, по размерам и морфологии схожих с ячеисто-дендритным строением микро-структуры сплава [11, 26].

Фрактограмма образца из сплава Ti—6Al—4V показывает наличие пор размером 10—100 мкм, внутри которых содержатся нерасплавленные частицы порошка (см. рис. 4, *в*, *г*). Характерной чертой этих пор являются концентрические окружности, которые, по-видимому, сформировались из-за особенностей кристаллизации сплава Ti—6Al—4V в ходе СЛП. Такие дефекты могут оказывать значительное влияние на механические свойства.

В процессе лазерного воздействия на порошковый материал происходят его расплавление и последующая кристаллизация. Образующийся при затвердевании температурный градиент направлен перпендикулярно относитель-

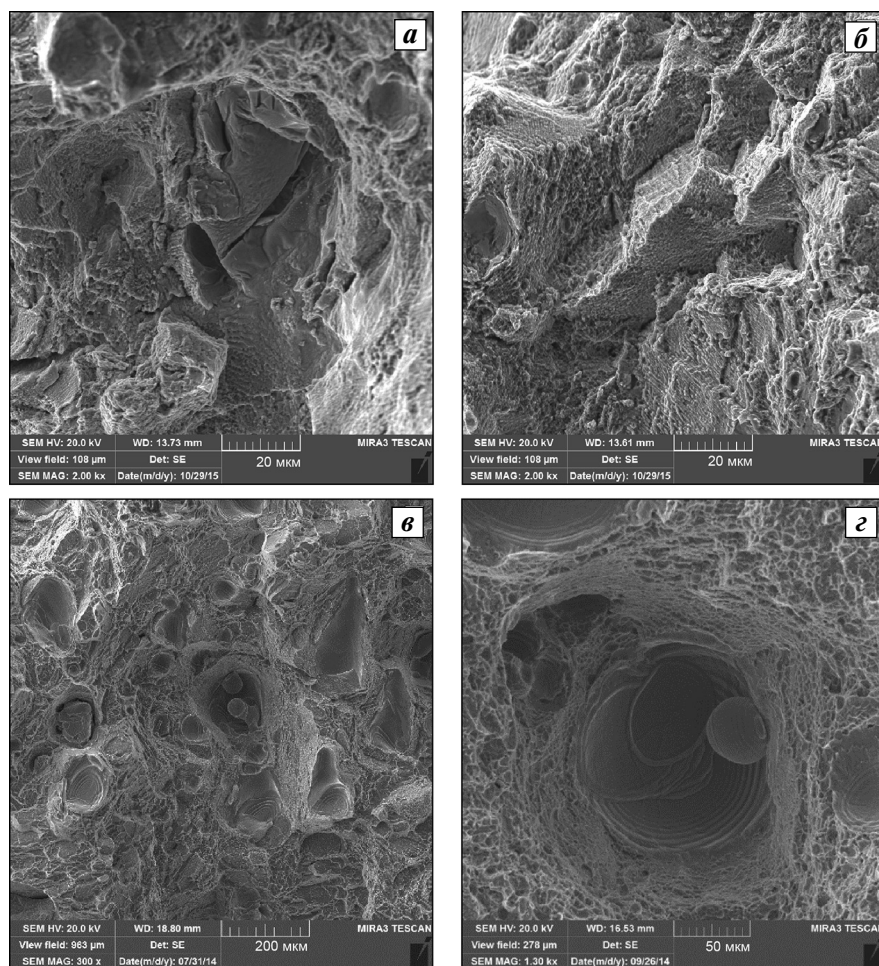


Рис. 4. Результаты фрактографии излома образцов из сплавов Inconel 718 (*а*, *б*) и Ti—6Al—4V (*в*, *г*) после испытаний на ударный изгиб

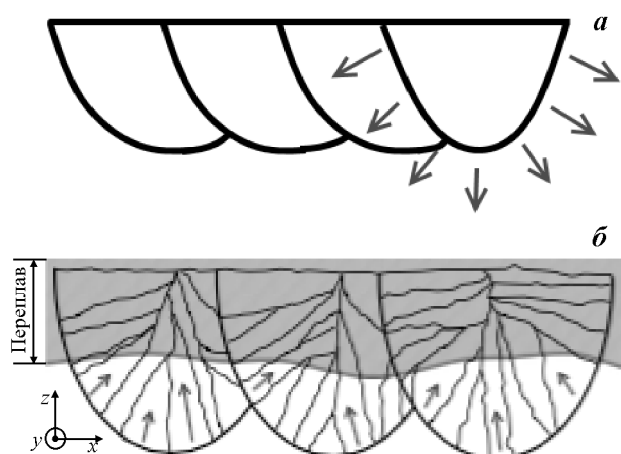


Рис. 5. Схемы теплоотвода в ванне расплава при селективном лазерном плавлении (а) и переплавления нижележащего слоя (б) [9]

но границ ванны расплава, которая имеет выпуклую форму (рис. 5, а). Данные условия кристаллизации обуславливают направленный рост кристаллитов от периферии зоны расплава к ее центру. Однако при лазерной обработке последующего слоя происходит частичный переплавление нижележащего слоя [27], что приводит к изменению ориентации зерен (см. рис. 5, б) [9], а именно, к исчезновению зерен, которые располагались сверху и были ориентированы горизонтально (рис. 6, а). Частичный переплавление нижележащего слоя необходим для обеспечения высокой прочности соединения и приводит к тому, что большая часть зерен в изделии имеют вытянутую вдоль оси выращивания форму.

Исследование подготовленных микрошлифов из сплава Ti–6Al–4V показало, что у прямоугольного образца зерна имеют вытянутую вдоль направления выращивания форму (рис. 6, б). Микроструктура компактных образцов представляет собой мелкодисперсные иглообразные выделения мартенситной α' -фазы, что свидетельствует о высокой скорости кристаллизации и закалки.

На шлифах образцов из сплава Inconel 718 в плоскости, параллельной направлению выращивания, наблюдаются поры второго вида, располагающиеся по границам видимых ванн расплава и имеющие плоскую форму (см. рис. 6, а). Такие поры возникают из-за отсутствия сплавления расплавленного металлического порошка с подложкой, на которую он нанесен. Подобное явление может возникать вследствие различных причин, в частности неравномерной толщины наносимого слоя, попадания неметаллических включений в область расплава и др. Также на шлифе обнаружены поры

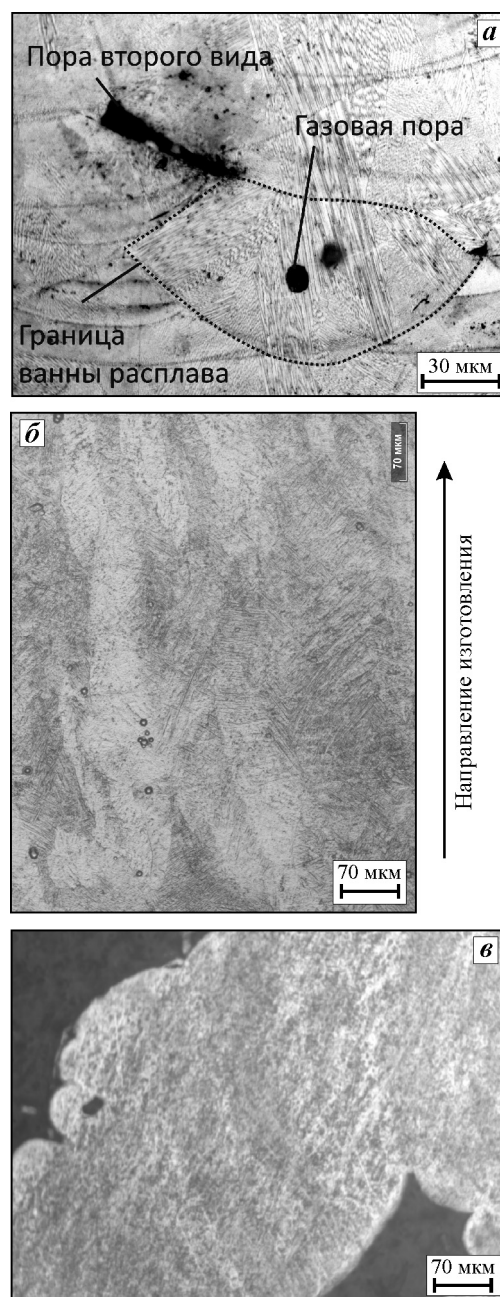


Рис. 6. Микроструктуры тестовых образцов из сплавов Inconel 718 (а) и Ti–6Al–4V (б, в)

а, б – прямоугольные образцы

в – образец сетчатой конструкции

Стрелкой указано направление изготовления образцов – общее для всех изображений

округлой (сферической) формы (см. рис. 6, а) меньшего размера, располагающиеся в пределах ванны расплава и, по всей видимости, образующиеся из-за высокой скорости затвердевания и неполного выхода газа из расплава.

Исследование подготовленных микрошлифов образцов сетчатой конструкции показало, что ко-

Таблица 3. Результаты исследования плотности образцов из сплава Ti–6Al–4V

Образец	Относительная плотность, %	
	Гидростатическое взвешиванием	Металлографический метод
Сплошной материал	98,2	99,5
Сетчатая конструкция	98,8	99,2



Рис. 7. Изображение зеренной структуры сетчатой конструкции, полученное дифракцией отраженных электронов [28]

личество пор в них меньше, чем в сплошном материале (см. рис. 6, в), что также подтверждается результатами измерения объемной плотности методом гидростатического взвешивания (табл. 3). При изготовлении тонких элементов сетки за счет меньшего их сечения тепловые процессы в ней протекают иначе, что сказывается на условиях кристаллизации и формирующейся микроструктуре: в зависимости от угла наклона элемента сетчатой конструкции изменяются направление и форма зерен (рис. 7).

Заключение

Проведенные исследования механических свойств компактных образцов из сплавов Inconel

718 и Ti–6Al–4V показали, что их свойства отличаются в зависимости от направления выращивания. У вертикально расположенных на платформе образцов прочностные свойства при испытании на растяжение ниже, а ударная вязкость выше, чем у размещенных горизонтально.

Установлено, что после проведения термической обработки образцы, изготовленные в горизонтальном положении, демонстрируют более высокие показатели при испытании на ударный изгиб ввиду устранения влияния остаточных напряжений. Отличие прочностных свойств образцов может быть связано с присутствием направленных дефектов и особенностями формирующейся микроструктуры материала в процессе селективного лазерного плавления.

Исследование микроструктуры образцов из сплава Ti–6Al–4V показало, что у прямоугольного сплошного образца зерна имеют вытянутую вдоль направления выращивания форму. Та же картина наблюдается и в сетчатой конструкции, но, кроме того, зерна вытянуты еще и вдоль отдельного элемента, что соответствует термическим условиям затвердевания материала.

Таким образом, факторами, влияющими на присутствующую анизотропию механических свойств изделий, изготовленных селективным лазерным плавлением порошковых материалов, являются:

- остаточные напряжения, которые устраняются путем термической обработки;
- плоские поры, расположенные перпендикулярно направлению выращивания;
- вытянутая вдоль направления изготовления зеренная микроструктура.

Литература/References

1. Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylina I.N. Additivnye tekhnologii v mashinostroenii [Additive technologies in machine industry]. Saint-Petersburg: Izdatel'stvo Polytech.Univ. (SPbGU), 2013.
2. Simonelli M., Tse Y.Y., Tuck C. Effect of the build orientation on the Mechanical Properties and Fracture Modes of SLM Ti–6Al–4V. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 616. P. 1–11.
3. Kunze K., Etter T., Grüsslin J., Shklover V. Texture, anisotropy in microstructure and mechanical properties of IN-738LC alloy processed by selective laser melting (SLM). *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 620. P. 213–222.
4. Thijs L., Kempen K., Kruth J.P., Van Humbeeck J. Fine-structured aluminium products with controllable texture

- by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. No. 5. P. 1809—1819.
5. Thijs L., Sistiaga M.L.M., Wauthle R., Xie Q., Kruth J.P., Van Humbeeck J. Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. No. 12. P. 4657—4668.
 6. Mertens A., Reginster S., Paydas H., Contrepolis Q., Dormal T., Lemaire O., Lecomte-Beckers J. Mechanical properties of alloy Ti—6Al—4V and of stainless steel 316L processed by selective laser melting: influence of out-of-equilibrium microstructures. *Powder Metallurgy.* 2014. Vol. 57. No. 3. P. 184—189.
 7. Carter L.N., Martin C., Withers P.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy. *J. Alloys and Compounds.* 2014. Vol. 615. P. 338—347.
 8. Song B., Dong S., Coddet P., Liao H., Coddet C. Fabrication of NiCr alloy parts by selective laser melting: columnar microstructure and anisotropic mechanical behavior. *Mater. and Design.* 2014. Vol. 53. P. 1—7.
 9. Vrancken B., Thijs L., Kruth J.P., Van Humbeeck J. Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting. *Acta Mater.* 2014. Vol. 68. P. 150—158.
 10. Dadbakhsh S., Vrancken B., Kruth J.P., Luyten J., Van Humbeeck J. Texture and anisotropy in selective laser melting of NiTi alloy. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2016. Vol. 650. P. 225—232.
 11. Popovich A. A., Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by SLM and subsequent heat treatment. *Key Eng. Mater.* 2015. Vol. 651-653 P. 665—670.
 12. Wauthle R., Vrancken B., Beynaerts B., Jorissen K., Schrooten J., Kruth J. P., Van Humbeeck J. Effects of build orientation and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V lattice structures. *Additive Manufacturing.* 2015. Vol. 5. P. 77—84.
 13. Frazier W. E. Metal additive manufacturing: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. No. 6. P. 1917—1928.
 14. Yadroitsev I., Bertrand P., Antonenkova G., Grigoriev S., Smurov I. Use of track/layer morphology to develop functional parts by selective laser melting. *J. Laser Appl.* 2013. Vol. 25. No. 5. P. 052003.
 15. Wu M.W., Lai P.H., Chen J.K. Anisotropy in the impact toughness of selective laser melted Ti—6Al—4V alloy. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2016. Vol. 650. P. 295—299.
 16. Chlebus E., Kuźnicka B., Kurzynowski T., Dybała B. Microstructure and mechanical behaviour of Ti—6Al—7Nb alloy produced by selective laser melting. *Mater. Characterization.* 2011. Vol. 62. No. 5. P. 488—495.
 17. Vilaro T., Colin C., Bartout J.D. As-fabricated and heat-treated microstructures of the Ti—6Al—4V alloy processed by selective laser melting. *Metal. Mater. Trans.: A.* 2011. Vol. 42. No. 10. P. 3190—3199.
 18. Ahuja B., Schaub A., Karg M., Lechner M., Merklein M., Schmidt M. Developing LBM process parameters for Ti—6Al—4V thin wall structures and determining the corresponding mechanical characteristics. *Phys. Proc.* 2014. Vol. 56. P. 90—98.
 19. Qiu C., Adkins N.J.E., Attallah M.M. Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti—6Al—4V. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2013. Vol. 578. P. 230—239.
 20. ASTM F2924- Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium — 6 Aluminum — 4 Vanadium with Powder Bed Fusion.
 21. ASTM F3055 Additive Manufacturing Nickel Alloy (UNS N07718) with Powder Bed Fusion.
 22. Popovich A., Sufiiarov V., Borisov E., Polozov I. Microstructure and mechanical properties of Ti—6Al—4V manufactured by SLM. *Key Eng. Mater.* 2015. Vol. 651-653 P. 677—682.
 23. Cain V., Thijs L., Van Humbeeck J., Van Hooreweder B., Knutsen R. Crack propagation and fracture toughness of Ti6Al4V alloy produced by selective laser melting. *Additive Manufacturing.* 2015. Vol. 5. P. 68—76.
 24. Rafi H.K., Starr T.L., Stucker B.E. A comparison of the tensile, fatigue, and fracture behavior of Ti—6Al—4V and 15-5 PH stainless steel parts made by selective laser melting. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2013. Vol. 69. No. 5-8. P. 1299—1309.
 25. Buchbinder D., Meiners W., Pirch N., Wissenbach K., Schrage J. Investigation on reducing distortion by pre-heating during manufacture of aluminum components using selective laser melting. *J. Laser Appl.* 2014. Vol. 26. No. 1. P. 012004.
 26. Sufiiarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A. Selective laser melting of the Inconel 718 nickel superalloy. *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 698. P. 333—338.
 27. Sufiiarov V.Sh., Popovich A.A., Borisov E.V., Polozov I.A. Layer thickness influence on the Inconel 718 alloy microstructure and properties under selective laser melting. *Tsvetnye Metally.* 2016. No 1. P. 81—86.
 28. Collins P.C., Welk B., Searles T., Tiley J., Russ J.C., Fraser H.L. Development of methods for the quantification of microstructural features in $\alpha+\beta$ -processed α/β titanium alloys. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2009. Vol. 508. No. 1. P. 174—182.

УДК 621.762.242

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22

Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва

© 2016 г. А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов, Д.Ю. Ковалев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

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

Статья поступила в редакцию 04.02.16 г., доработана и подписана в печать 10.03.16 г.

Методом времязрешающей дифракции (TRXRD) изучено влияние скорости нагрева смеси $Mg + 2B$ на динамику фазообразования при тепловом взрыве в среде гелия. Показано, что фаза MgB_2 появляется без формирования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику образования MgB_2 , является наличие примесного кислорода. При скорости нагрева шихтовой смеси 150–200 °C/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает сформироваться, в результате чего реакция $Mg + 2B = MgB_2$ протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 и следов MgO на уровне 5 %. Температура теплового взрыва составляет 1100 °C. При скорости нагрева 30–50 °C/мин на поверхности магния вырастает сравнительно толстая оксидная пленка, которая тормозит растекание расплава и сдвигает на 8–9 с начало реакции образования MgB_2 . Продукты синтеза содержат MgB_2 и до 15 % MgO . Температура теплового взрыва в этом случае составляет 1020 °C.

Ключевые слова: диборид магния, тепловой взрыв, времязрешающая рентгеновская дифракция, оксидная пленка.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук., проф., зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

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

Для цитирования: Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю. Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 12–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22.

Potantin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu.

Dynamics of phase formation during synthesis of magnesium diboride from elements in thermal explosion mode

The paper uses the method of time-resolved X-ray diffraction (TRXRD) and studies the effect of $Mg + 2B$ mixture heating rate on the dynamics of phase formation during thermal explosion in helium environment. It was shown that MgB_2 phase occurs with no intermediate compounds formed. The presence of impurity oxygen is a significant factor affecting MgB_2 formation kinetics. There is no sufficient time for oxide film formation on magnesium particle surfaces at the charge mixture heating rate of 150–200 °C/min, and thus $Mg + 2B = MgB_2$ reaction proceeds by a mechanism of reaction diffusion immediately upon magnesium melting. Synthesis products are mostly composed of MgB_2 and traces of MgO at the level of 5 %. The temperature of thermal explosion is 1100 °C. At the heating rate of 30–50 °C/min, a relatively thick oxide layer grows on the magnesium surface, which inhibits melt spreading and shifts the beginning of MgB_2 formation reaction by 8–9 s. Synthesis products contain MgB_2 and up to 15 % of MgO . The temperature of thermal explosion is 1020 °C.

Keywords: Magnesium diboride, thermal explosion, time-resolved X-ray diffraction, oxide layer.

Potantin A.Yu. – PhD, Researcher Assistant of Scientific-educational center of SHS, MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of RANS, Head of Department of powder metallurgy and multifunctional coatings of MISIS, Head of Scientific-educational center of SHS. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kovalev D.Yu. – PhD, Head of Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osipyana str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: Potantin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. Dinamika fazoobrazovaniya pri sinteze diborida magniya iz elementov v rezhime teplovogo vzryva. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 3. С. 12–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22.

Введение

Ввиду постоянно растущего энергопотребления требуются мощные транспортные энергетические магистрали. Передача больших потоков энергии по сверхпроводящим кабелям на расстояния в тысячи километров и создание энергосистем большой мощности с защитой от перенапряжения, обеспечивающих безопасное и эффективное снабжение электроэнергией предприятий города, является весьма актуальной задачей.

Использование высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) помогает решить многие проблемы [1]. Во-первых, кабели из ВТСП могут передавать в 10 раз большую мощность по сравнению с традиционными медными при аналогичном сечении кабельного канала. Во-вторых, замена медных кабелей, используя уже имеющиеся в грунте коммуникации, позволит обеспечить недостающие мощности без дополнительного проведения дорогостоящих земляных работ [2]. Применение сверхпроводников позволяет повысить мощность магнитного поля в генераторах тока и электродвигателях [3, 4]. При этом наноструктурированная керамика на основе диборида магния (MgB_2), обладающая эффектом сверхпроводимости, является перспективной для указанных применений по соотношению цена/качество [5]. Отсутствие фазовых переходов в данном материале, малый удельный вес, относительно низкая стоимость, простота производства по сравнению с металлооксидной керамикой и прочностные характеристики позволяют использовать его в целом ряде технических решений [6].

Разработка эффективных методов производства керамики на основе MgB_2 является весьма важной задачей [7–14]. Одна из таких технологий — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные соединения без высоких энергетических затрат, является производительным и обеспечивает химическую чистоту конечных продуктов в результате эффекта «самоочистки» от примесей в волне горения, что особенно важно для керамики на основе диборида магния [15, 16]. При синтезе порошка MgB_2 особое внимание уделяется размеру и морфологии частиц, а также их химической чистоте, поскольку от этого зависят уплотняемость, спекаемость и эксплуатационные свойства материала. Изучение процессов, протекающих в волне горения при осуществлении СВС-процесса, носит

характер фундаментальных поисковых исследований с основополагающими результатами, которые дают возможность эффективно управлять структурообразованием, обеспечивая воспроизводимость химического и фазового составов продуктов синтеза.

При проведении синтеза MgB_2 из элементов по реакции $\text{Mg} + 2\text{B} = \text{MgB}_2$ на воздухе магний активно взаимодействует с кислородом. Адиабатическая температура реакции горения для смеси $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ составляет 3390 К, а энтальпия — 1203 кДж/моль. В то же время инициировать процесс горения в смесях $\text{Mg} + \text{B}$ в инертной атмосфере весьма затруднительно, что объясняется недостаточной экзотермичностью реакции боридообразования: адиабатическая температура горения составляет 1615 К, а энтальпия — 112 кДж/моль.

Одним из способов получения материалов из низкоэкзотермических смесей является объемное горение в режиме теплового взрыва [15–17]. Он заключается в предварительном нагреве брикета до температуры самовоспламенения, при которой экзотермическая реакция происходит одновременно по всему объему образца. Для исследования механизма теплового взрыва в смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ и определения условий получения однофазного продукта требуемой химической чистоты необходимы прямые экспериментальные данные о динамике структурно-фазовых превращений. Такие сведения могут быть получены с помощью метода динамической рентгенографии [18, 19].

Целью данной работы являлось исследование с помощью динамической рентгенографии стадийности фазообразования при осуществлении синтеза диборида магния в условиях теплового взрыва.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных компонентов использовались порошки магния марки МПФ-3 (размер частиц 50–100 мкм) и черного аморфного бора марки Б-99А (1–5 мкм). Реагенты в молярном соотношении 1 : 2 (из расчета образования соединения MgB_2) смешивались в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в инертной атмосфере Ar (1 атм) в течение 16 ч с применением стальных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1 : 8. Из смеси прессовались брикеты размером 13×13×8 мм до относительной плотности 0,65.

Динамика фазообразования изучалась методом времязазревающей рентгеновской дифракции

TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction), позволяющим в реальном времени регистрировать изменение состава продуктов [18, 19]. Его сущность заключается в получении последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией от материала в процессе его нагрева. Нагрев образца осуществлялся с помощью встроенной печи сопротивления вплоть до его самовоспламенения, после чего печь отключалась. Исследование синтеза на всех этапах процесса, начиная с прогрева исходной прессовки и заканчивая охлаждением продукта, проводилось *in situ*. В работе использовалась установка на базе аппарата ДРОН-2 со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и быстродействующим однокоординатным детектором со временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга—Брентано.

Образец помещался в герметичную камеру, установленную на гониометре, оснащенную печью сопротивления. Коллимированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральную часть под углом $\sim 20^\circ$ и освещал площадку сечением $2 \times 10 \text{ мм}$. Угловой интервал съемки был выбран в пределах 30° — 50° по шкале 2θ , что обеспечивало регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 с, а их количество в серии — 64. Получено до 4 серий рентгенограмм, характеризующих процесс фазообразования в течение всего процесса синтеза вплоть до охлаждения продуктов.

Регистрация температуры осуществлялась термодпарой ВР 5/20, которая находилась в контакте с поверхностью образца. Сигналы от термодпары через АЦП записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Для получения статистически достоверных данных проводилось по 5 экспериментов с варьированием скорости нагрева.

Исследования методом TRXRD выполнены в среде гелия при избыточном давлении 1,2 атм. Предварительные попытки проведения экспериментов в вакууме $\sim 10^{-2}$ мбар при постоянной откачке оказались неудачными, так как при температурах 450—500 °С выходил из строя нагреватель

печи вследствие взаимодействия магния, обладающего высоким парциальным давлением, с материалом нагревателя.

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) [20]. Съемка велась в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ — 110° с шагом съемки $0,1^\circ$ и экспозицией 3 с. Анализ микроструктуры осуществлялся на сканирующем микроскопе «Hitachi» S-3400N.

Содержание кислорода в пробах порошков оценивалось с помощью газоанализатора марки TC-436 фирмы LECO методом восстановительного плавления в соответствии с ГОСТ 27417-98 [21].

Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктура реакционной смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ представлена крупными частицами магния округлой формы со средним размером 50—100 мкм и высокодисперсными агломерированными частицами бора, которые в процессе смешивания «намазываются» на частицы магния и обволакивают их (рис. 1, б).

Для проверки возможности протекания экзотермической реакции в смеси порошков бора с магнием был проведен пробный синтез образца на воздухе в режиме послойного горения. Для этого из смеси был спрессован цилиндрический брикет диаметром 15 мм, высотой 20 мм и относительной плотностью 60 %. Далее он устанавливался на подставку из нитрида бора и сверху поджигался вольфрамовой спиралью, от которой инициировалось горение. Визуальный осмотр сгоревшего образца показал, что его центральная и периферийная части различаются по фазовому составу (рис. 2): в центре он имеет черный цвет и, по данным РФА, содержит 81 % MgB_2 , 12 % MgO и 7 % непрореагировавшего Mg ; на периферии он светлый и содержит MgO и Mg в количествах 31 и 25 % соответственно. Поскольку в опытах использовался порошок аморфного бора, то каких-либо пиков, относящихся к бору, не обнаружено.

Таким образом, в результате частичного окисления и недогорания продукты синтеза имеют фазовую и химическую неоднородность, что недопустимо.

Периоды решетки фазы MgB_2 в полученном продукте близки к табличным значениям ($a =$

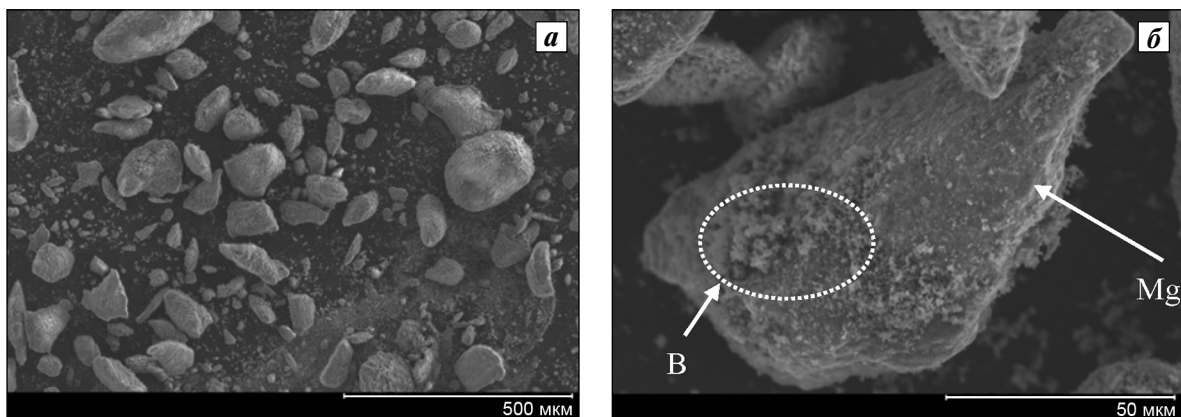


Рис. 1. Морфология реакционной смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ после обработки в ШВМ

a – увеличение $100\times$, *б* – $1000\times$

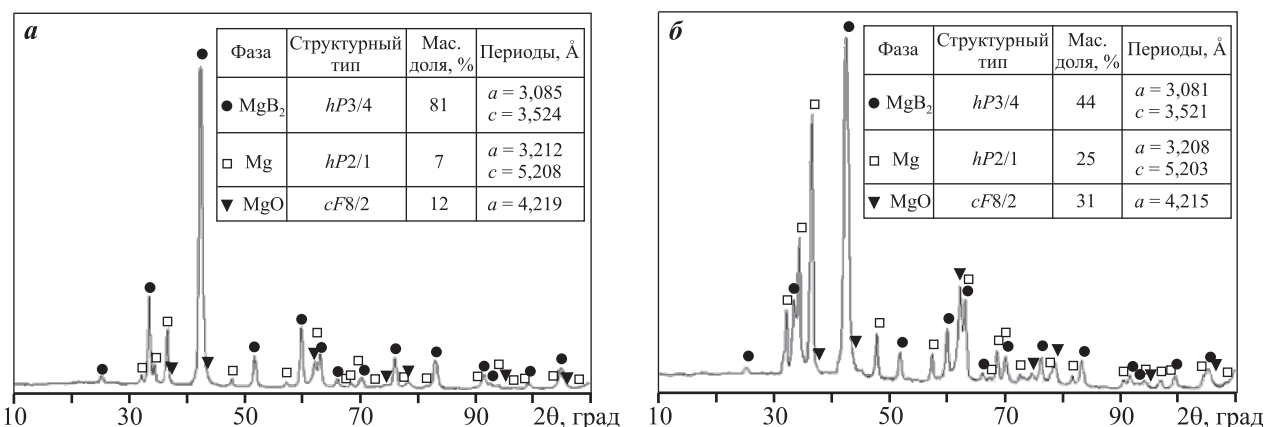


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные из центральной (*a*) и периферийной (*б*) областей синтезированного на воздухе образца

$= 3,0834 \text{ Å}$, $c = 3,5213 \text{ Å}$ [6]. В работе [22] проведено исследование структуры однофазного образца MgB_2 с помощью высокоразрешающей порошковой нейтронографии и показано существование фазовой неоднородности. Это означает, что в пределах одного образца присутствуют фазы MgB_2 с разным соотношением $\text{Mg} : \text{B}$, хотя рентгенография в пределах углов $2\theta = 20^\circ \div 100^\circ$ и обычная нейтронография не выявляют такую нестехиометрию.

С учетом вышеизложенного дальнейшие эксперименты проводились в инертной атмосфере при быстром нагреве брикета в режиме теплового взрыва. Типичная дифракционная картина динамики структурообразования и процесса нагрева представлена на рис. 3. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двухмерного поля в координатах угол—время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля (или цветовой гамме). На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма

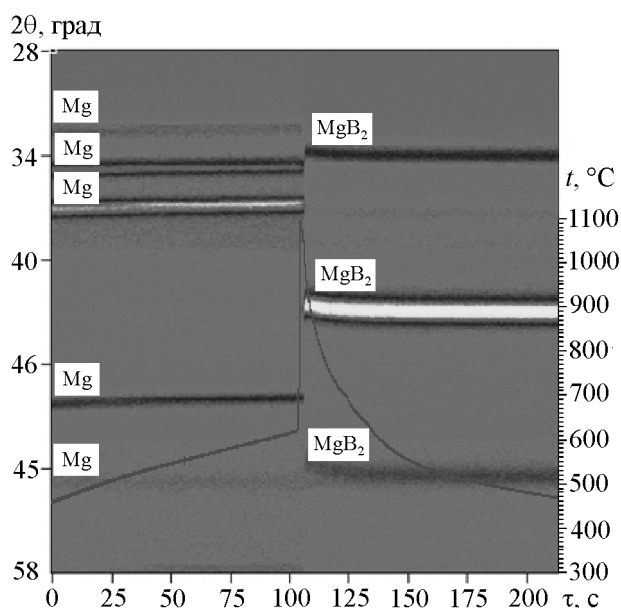


Рис. 3. Дифракционная картина структурообразования и термограмма нагрева смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ в среде гелия со скоростью $v = 150 \div 200$ град/мин

процесса. Скорость нагрева образца до момента начала реакции составляла $v \sim 150\div 200$ град/мин.

На рис. 4 приведены отдельные сечения, представляющие собой единичные рентгенограммы с

экспозицией в 1 с, снятые в характерные моменты времени. Отсчет ведется от нулевой точки, за которую принят последний кадр, перед началом фазовых трансформаций. Полученные данные по-

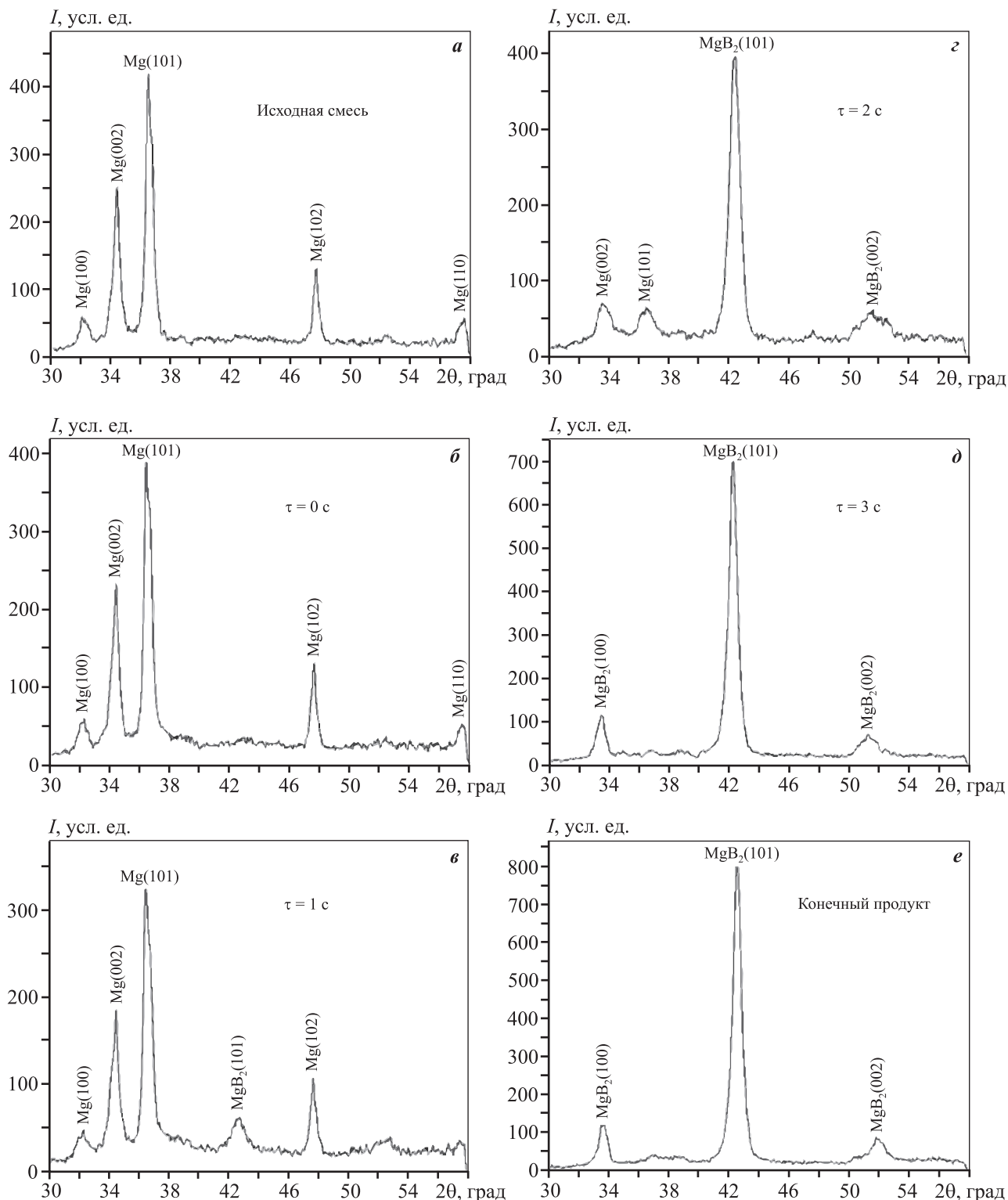


Рис. 4. Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования нагрева смеси Mg + 2B в среде гелия со скоростью $\sim 150\div 200$ град/мин

казывают, что формирование конечного продукта MgB_2 протекает без образования промежуточных фаз. В процессе нагрева происходят постепенное снижение интенсивности дифракционных линий Mg и смещение их положения в сторону меньших углов, что обусловлено тепловым расширением решетки. В момент теплового взрыва происходят падение линий Mg до уровня фона и появление линий MgB_2 (см. рис. 4, в, г).

Температура начала взаимодействия по результатам 5 экспериментов варьировалась в пределах 620—650 °С, что приблизительно соответствует температуре плавления магния ($t_{\text{пл}} = 650$ °С). Максимальная температура теплового взрыва составляла около 1100 °С. Анализ дифракционного поля в момент теплового взрыва показал, что существует промежуток времени, не превышающий 2 с, когда одновременно существуют линии Mg и MgB_2 .

Фаза диборида магния в волне горения образуется по известному механизму реакционной диффузии — после расплавления и растекания расплава магния по поверхности бора [8]. Кинетика теплового взрыва в случае с магнием лимитируется продолжительностью прогрева частицы до температуры плавления и временем разрушения целостности оксидной пленки MgO. С ростом толщины пленки увеличивается время прогрева частицы магния до ее расплавления из-за заметной разницы коэффициентов теплопроводности MgO и Mg ($\lambda = 59$ и 156 Вт/(м·К) соответственно), а также растет время до разрушения пленки из-за разницы их коэффициентов термического расширения ($\lambda_L = 10,4 \cdot 10^{-6}$ и $25 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$). Поэтому именно толщина оксидной пленки, образующейся при хранении порошка, его смешении с бором и нагреве до начала реакции, определяет кинетику процесса. Очевидно, что чем выше скорость нагрева смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ в присутствии примесного кислорода, тем тоньше пленка MgO и меньше кинетические затруднения. Напротив, при медленном нагреве толщина пленки растет, что приводит к увеличению временной задержки начала взаимодействия магния с бором.

Оценочно характерное время прогрева частицы магния составляет $\tau_{\text{пр}} \sim r^2/a$, где r — размер частицы и a — температуропроводность. Для частиц размерами 50 и 100 мкм при $a = 87,4 \cdot 10^{-2}$ см 2 /с время $\tau_{\text{пр}}$ соответственно составит $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ с. В случае оксидной частицы ($a = 18 \cdot 10^{-2}$ см 2 /с) размером 100 мкм расчет дает $\tau_{\text{пр}} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ с, что в 5 раз больше по сравнению с частицей Mg.

В работе [23] сообщается, что толщина оксидной пленки может составлять 0,5—1,0 мкм. Проведенные оценки показывают, что оксидная пленка увеличивает $\tau_{\text{пр}}$ частицы магния, но, тем не менее, это время на 3 порядка меньше временного разрешения используемой методики TRXRD. Поэтому наблюдаемое существование одновременно двух дифракционных линий Mg и MgB_2 , возможно, связано с тем, что на поверхности анализируемой плоскости образца, попадающей в зону исследования, могли присутствовать крупные частицы исходного магния, которые в ходе теплового взрыва отслоились или открепились от общей поверхности образца. На данный эффект могли повлиять небольшое газовыделение, а также расширение образца в процессе нагрева. В результате такого микроотслоения теплопередача от соседних частиц уменьшилась, что привело к увеличению времени их существования до полного плавления.

Результаты модельных и закалочных экспериментов показали, что растекание образовавшегося расплава с формированием реакционной поверхности происходит быстрее, чем завершается плавление самых крупных частиц магния [24]. Это объясняет одновременное существование спектров Mg и MgB_2 . В работе [14] сообщается, что при кипении магния (1090 °С) образующиеся пары металла способствуют его реакции с бором вследствие инфильтрации паров через развитую поверхность частиц бора. Процесс фазообразования завершается примерно на 3-й секунде. Все 3 образовавшихся пика MgB_2 (100), (101) и (002) смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (больших углов) по мере остывания образца (см. рис. 4, д, е).

После теплового взрыва на дифракционном поле наблюдается слабая линия MgO. Наличие оксидной фазы вполне естественно связано с присутствием кислорода в исходных порошках магния и бора. Действительно, по данным химического анализа в смеси, полученной в ШВМ, содержится 0,36—0,39 мас.% кислорода. Результаты РФА показали, что продукты синтеза после охлаждения представляют собой в основном однофазный диборид магния. Однако на поверхности сгоревшего образца обнаружено до 5 % фазы MgO (рис. 5, а).

На рис. 5, б, в представлены конгломераты диборида магния осколочной формы размером 50—100 мкм, соизмеримым с дисперсностью исходного порошка магния, состоящие, в свою очередь, из

более мелких зерен размером 2—3 мкм (см. вставку на рис. 5, в).

Уменьшение скорости нагрева реакционной смеси до $\sim 30\div 50$ град/мин принципиально не изменяет дифракционную картину процесса — тепловой взрыв обусловлен образованием фазы

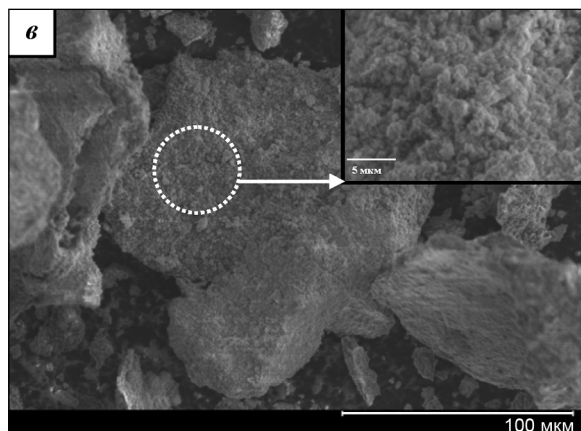
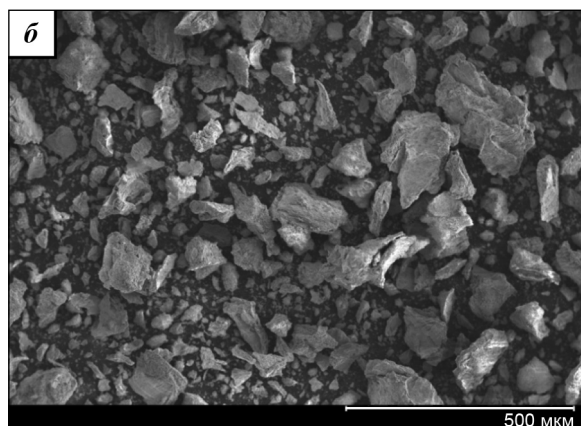
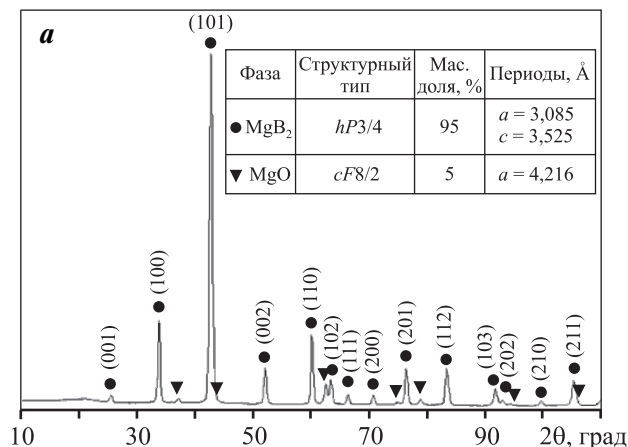


Рис. 5. Дифрактограмма (а) и морфология (б, в) частиц диборида магния после синтеза при скорости нагрева $v \sim 150\div 200$ град/мин
б — увеличение 100 $\times$, в — 500 $\times$, вставка — 5000 $\times$

MgB₂ (рис. 6). Однако по сравнению со случаем, где $v = 150\div 200$ град/мин, наблюдается ряд существенных отличий.

Во-первых, при медленном нагреве при $t > 520$ °C появляется линия (200) фазы MgO в области $2\theta = 43^\circ$ (рис. 7, б), что свидетельствует об окислении поверхности частиц магния. Сопоставление температурных зависимостей изменения энергии Гиббса для реакций образования соединений MgO и MgB₂ (рис. 8) показало, что первая является наиболее предпочтительной. Поэтому магний в первую очередь взаимодействует с примесным кислородом, который содержится в исходных реагентах.

Второе отличие медленного нагрева связано с появлением диффузионного гало вблизи дифракционных линий Mg в интервале $2\theta = 32^\circ\div 38^\circ$ (см. рис. 7, в), сопровождающимся уменьшением интенсивности линий Mg до уровня фона при $t = 650$ °C. Подобное явление потери дальнего порядка и возникновение диффузионного гало на месте дифракционных линий в процессе теплового взрыва наблюдалось в системе Ni—Al и свидетельствовало в пользу жидкофазного механизма формирования продукта [25]. Нарушение дальнего порядка кристаллической структуры магния и его переход в расплав происходят в течение 8—9 с (см. рис. 7, г). За это время наблюдается заметное смещение дифракционных линий магния с одновременным падением их интенсивности. Термограмма в этот указанный промежуток времени существенно

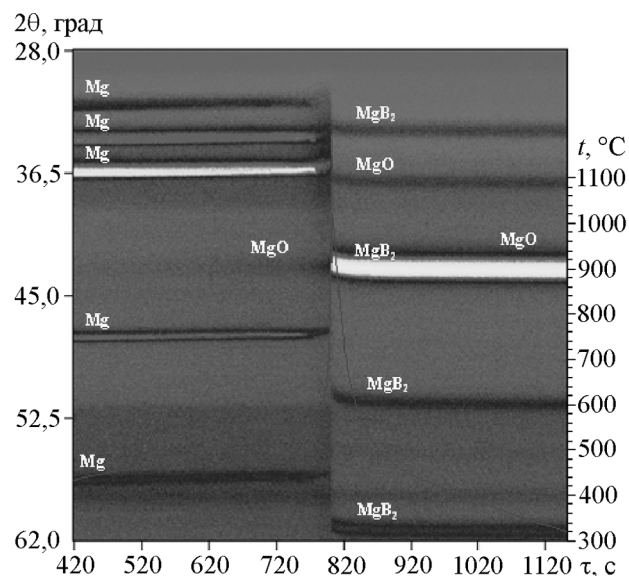


Рис. 6. Дифракционная картина и термограмма процесса нагрева смеси Mg + 2B в среде гелия со скоростью $v = 30\div 50$ град/мин

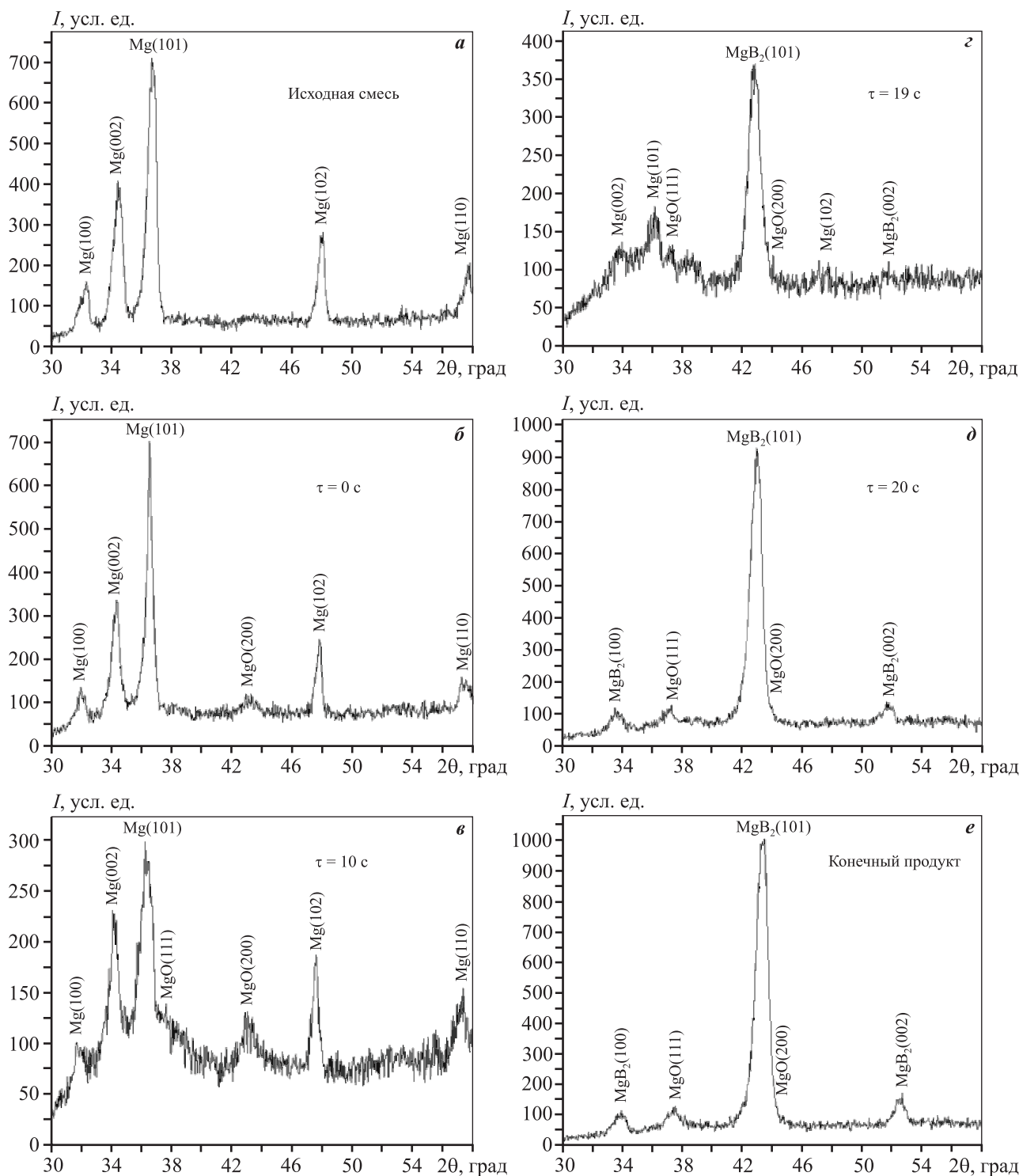


Рис. 7. Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования нагрева смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ в среде гелия со скоростью $v = 30 \div 50$ град/мин

отличается от термограммы процесса с быстрым нагревом смеси, когда наблюдается резкий скачок температуры (рис. 9).

При $v = 30 \div 50$ град/мин отмечается плавный подъем величины t вблизи температуры теплово-

го взрыва, что связано с саморазогревом образца в результате окисления магния (рис. 9, б). Похожий результат отмечался в работе [25], когда причиной первичного саморазогрева образца из шихты $\text{Ta}-\text{Zr}-\text{C}$ являлось окисление циркония.

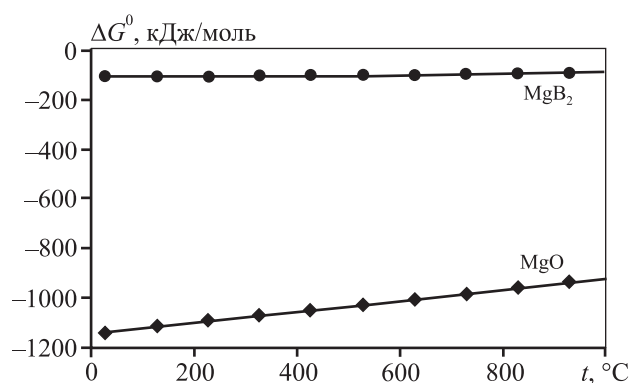


Рис. 8. Изменение энергии Гиббса реакций образования соединений MgB_2 и MgO в зависимости от температуры

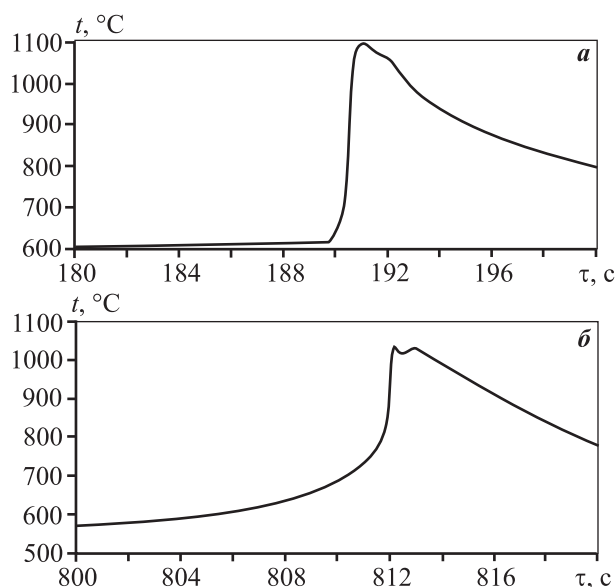


Рис. 9. Термограммы теплового взрыва смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ при различных скоростях нагрева
а – $v = 150\div 200$, *б* – $30\div 50$ град/мин

Появление интенсивных дифракционных линий MgB_2 (см. рис. 7, *з*, *д*) наблюдается при температуре, превышающей $t_{\text{пл}}$ магния (650°C). Можно предположить, что в течение 8–9 с, предшествующих тепловому взрыву, взаимодействие $\text{Mg} + \text{B}$ затруднено из-за образования на поверхности частиц магния толстой оксидной пленки, которая тормозит растекание расплава. После нарушения ее целостности происходят растекание расплава по поверхности бора и реакционная диффузия с образованием фазы MgB_2 . Результаты РФА продуктов синтеза после охлаждения показали, что при малой скорости нагрева шихты продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 , но содержание оксида магния достигает 10–15 мас.%.

Сопоставление полученных при разной ско-

рости нагрева результатов показывает, что существенным фактором, влияющим на кинетику и механизм образования MgB_2 , является наличие примесного кислорода. При $v = 150\div 200$ град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния, препятствующая его взаимодействию с бором, не успевает сформироваться, в результате чего реакция $\text{Mg} + 2\text{B} = \text{MgB}_2$ начинается в момент плавления магния. При этом температура самовоспламенения приблизительно соответствует температуре плавления магния – 650°C .

Заключение

При проведении элементного синтеза в режиме послыонного горения смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$ на воздухе преобладающей является реакция окисления магния. Количество оксида в 3 раза больше на периферии образца, чем в его центральной части.

Методом времяразрешающей дифракции (TRXRD) изучено влияние скорости нагрева указанной смеси на динамику фазообразования при тепловом взрыве в среде гелия. Показано, что фаза MgB_2 появляется без формирования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику процесса образования диборида магния, является примесный кислород, и соответственно, толщина формирующейся пленки MgO . При скорости нагрева $150\text{--}200$ град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает заметно вырасти, в результате чего реакция $\text{Mg} + 2\text{B} = \text{MgB}_2$ протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 и следов MgO (не более 5 %). Температура теплового взрыва составляет 1100°C .

При существенно меньшей скорости нагрева ($30\text{--}50$ град/мин) на поверхности магния успевает вырасти пленка теплостойкого MgO , которая замедляет прогрев магния до расплавления, поэтому требуется дополнительное время для разрушения ее целостности. В результате начало реакции образования MgB_2 сдвигается на 8–9 с. Продуктами синтеза в этом случае являются MgB_2 и MgO (до 15 %). Температура теплового взрыва составляет не более 1020°C .

Подводя итог, можно констатировать, что метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является перспективным для получения порошкового продукта на основе диборида магния. При этом основными факторами,

влияющими на механизм его образования, являются наличие примесного кислорода и скорость нагрева порошковой смеси. Учитывая дешевизну материалов на основе диборида магния, простоту и непродолжительность процесса синтеза, можно ожидать, что данный материал найдет практическое применение в качестве сверхпроводников.

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ИСМАН при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70013 «мол_а_мос», а также при финансовой поддержке программы Президиума РАН ПЗ1.1.

Литература

1. Гусева Л. Высокотемпературные сверхпроводники. Перспективы использования в СВЧ-компонентах // Электроника НТБ. 1999. No. 2. С. 21—30.
2. Светиков Ю. Современные тенденции развития кабельного производства // Компоненты и технологии. 2007. No. 73. С. 137—142.
3. Тинкхам М. Введение в сверхпроводимость / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1980.
4. Головашкин А.И. Высокотемпературные сверхпроводящие керамики // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. No. 4. С. 553—572.
5. Ивановский А.Л. Зонная структура и свойства сверхпроводящего MgB_2 и родственных соединений (Обзор) // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. No. 10. С. 1742—1769.
6. Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: Синтез, свойства, электронная структура // Успехи химии. 2001. Т. 70. No. 9. С. 811—829.
7. Radev D.D., Marinov M., Tumbalev V., Radev I., Konstantinov L. Mechanically activated self-propagated high-temperature synthesis of nanometer-structured MgB_2 // Physica C. 2005. Vol. 418. Iss. 1-2. P. 53—58.
8. Xiujuan Chen, Tiandong Xia, Mingjing Wang, Wenjun Zhao, Tianzuo Liu. Microstructural transformation during combustion synthesis of MgB_2 superconductor // Physica C. 2007. Vol. 454. Iss. 1-2. P. 38—42.
9. Przybylski K., Stobierski L., Chmista J., Kołodziejczyk A. Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method // Physica C. 2003. Vol. 387. Iss. 1-2. P. 148—152.
10. Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E.Y. Processing of dense bulk MgB_2 superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. No. 15. P. 3517—3522.
11. Rosenband V., Gany A. Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 653—657.
12. Ramdane W., Bendjemil B., Hafis A., Hendaoui A., Guerioune M., Vrel D. Structural characterization and superconducting properties of MgB_2 prepared by SHS-method // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. Vol. 16. Iss. 4. P. 207—212.
13. Feng Wang-Jun, Xia Tian-Dong, Liu Tian-Zuo, Zhao Wen-Jun, Wei Zhi-Qiang. Bulk MgB_2 superconductor with high critical current density synthesized by self-propagating high-temperature synthesis method // Chinese Physics. 2005. Vol. 14. No. 11. P. 2325—2328.
14. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. No. 6. С. 34—39.
15. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
16. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
17. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A. Volume combustion modes in heterogeneous reaction systems // J. Mater. Synth. Proc. 2002. Vol. 10. Iss. 1. P. 31—36.
18. Ponomarev V.I., Kovalev D.Yu. Time-resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti—C—B system // Int. J. Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 2005. Vol. 14. Iss. 2. P. 111—117.
19. Ponomarev V.I., Khomenko I.O., Merzhanov A.G. A laboratory methods of time resolved X-ray diffraction // Crystallography. 1995. Vol. 1. P. 14—17.
20. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000. Vol. 42. Iss. 8. P. 309—313.
21. ГОСТ 27417-98. Порошки металлические. Определение общего содержания кислорода методом восстановительной экстракции. М.: Изд-во стандартов, 1998.
22. Margadonna S., Muranaka T., Prassides K., Maurin I., Brigatti K., Ibberson R.M., Arai M., Takata M., Akimitsu J. Phase inhomogeneities and lattice expansion near T_c in the $Mg_{11}B_2$ superconductor // Phys.: Condens. Mater. 2001. Vol. 13. Iss. 35. P. 795—802.
23. Teng-Shih Shih, Zin-Bou Liu. Thermally-formed oxide on aluminum and magnesium // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. Iss. 5. P. 1347—1353.
24. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
25. Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D.Yu., Kochetov N., Ponomarev V.I., Son S. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation // Physica B. 2010. Vol. 405. Iss. 2. P. 778—784.
26. 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 me-

chanically activated mixtures // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 7. P. 8885—8893.

References

1. Guseva L. Vysokotemperaturnye sverkhprovodniki. Perspektivy ispol'zovaniya v SVCh-komponentakh [High-temperature superconductors. Prospects for the use in microwave components]. *Elektronika NTB*. 1999. No. 2. P. 21—30.
2. Svetikov Yu. Sovremennye tendentsii razvitiya kabel'nogo proizvodstva [Modern trends in the development of cable production]. *Komponenty i tekhnologii*. 2007. No. 73. P. 137—142.
3. Tinkham M. Vvedenie v sverkhprovodimost' [Introduction to superconductivity]. Moscow: Atomizdat, 1980.
4. Golovashkin A.I. Vysokotemperaturnye sverkhprovodyashchie keramiki [High-temperature superconducting ceramics]. *Uspehi fizicheskikh nauk*. 1987. Vol. 30. No. 8. P. 659—670.
5. Ivanovskii A.L. Zonnaya struktura i svoystva sverkhprovodyashchego MgB_2 i rodstvennykh soedinenii (Obzor) [Band structure and properties of superconducting MgB_2 and related compounds (A review)]. *Fizika tverdogo tela*. 2003. Vol. 45. No. 10. P. 1829—1859.
6. Ivanovskii, A.L. Sverkhprovodyashchiy MgB_2 i rodstvennye soedineniya; sintez, svoystva, elektronnaya struktura [Superconductive MgB_2 and related compounds: Synthesis, properties and electronic structure]. *Uspekhi Khimii*. 2001. Vol. 70. No. 9. P. 811—829.
7. Radev D.D., Marinov M., Tumbalev V., Radev I., Konstantinov L. Mechanically activated self-propagated high-temperature synthesis of nanometer-structured MgB_2 . *Physica C*. 2005. Vol. 418. Iss. 1-2. P. 53—58.
8. Xiujuan Chen, Tiandong Xia, Mingjing Wang, Wenjun Zhao, Tianzuo Liu. Microstructural transformation during combustion synthesis of MgB_2 superconductor. *Physica C*. 2007. Vol. 454. Iss. 1-2. P. 38—42.
9. Przybylski K., Stobierski L., Chmista J., Kotodziejczyk A. Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method. *Physica C*. 2003. Vol. 387. Iss. 1-2. P. 148—152.
10. Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E.Y. Processing of dense bulk MgB_2 superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. No. 15. P. 3517—3522.
11. Rosenband V., Gany A. Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 653—657.
12. Ramdane W., Bendjemil B., Hafs A., Hendaoui A., Guerioune M., Vrel D. Structural characterization and superconducting properties of MgB_2 prepared by SHS-method. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007. Vol. 16. Iss. 4. P. 207—212.
13. Feng Wang-Jun, Xia Tian-Dong, Liu Tian-Zuo, Zhao Wen-Jun, Wei Zhi-Qiang. Bulk MgB_2 superconductor with high critical current density synthesized by self-propagating high-temperature synthesis method. *Chinese Physics*. 2005. Vol. 14. No. 11. P. 2325—2328.
14. Rosenband V., Gany A. Sintez poroshka diborida magniya v rezhime teplovogo vzryva [Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder]. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 653—657.
15. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technology SHS]. Moscow: MISIS, 2011.
16. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology SHS materials]. Sci. Ed. V.N. Antsiferov. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007.
17. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A. Volume combustion modes in heterogeneous reaction systems. *J. Mater. Synth. Proc.* 2002. Vol. 10. Iss. 1. P. 31—36.
18. Ponomarev V.I., Kovalev D.Yu. Time-resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti—C—B system. *Int. J. Self-Propagation High-Temperature Synthesis*. 2005. Vol. 14. Iss. 2. P. 111—117.
19. Ponomarev V.I., Khomenko I.O., Merzhanov A.G. A laboratory methods of time resolved X-ray diffraction. *Crystallography*. 1995. Vol. 1. P. 14—17.
20. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42. Iss. 8. P. 309—313.
21. GOST 27417-98. Poroshki metallicheskie. Opredelenie obshchego soderzhaniya kisloroda metodom vosstanovitel'noy ekstraktsii [Metallic powders. Determination of total oxygen by reducing extraction]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1998.
22. Margadonna S., Muranaka T., Prassides K., Maurin I., Brigatti K., Ibberson R.M., Arai M., Takata M., Akimitsu J. Phase inhomogeneities and lattice expansion near T_c in the $Mg_{11}B_{12}$ superconductor. *Phys.: Condens. Mater.* 2001. Vol. 13. Iss. 35. P. 795—802.
23. Teng-Shih Shih, Zin-Bou Liu. Thermally-formed oxide on aluminum and magnesium. *Mater. Trans.* 2006. Vol. 47. Iss. 5. P. 1347—1353.
24. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Gorenje dlya sinteza materialov: Vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku [Combustion for material synthesis]. Moscow: Fizmatlit, 2012.
25. Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D.Yu., Kochetov N., Ponomarev V.I., Son S. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation. *Physica B*. 2010. Vol. 405. Iss. 2. P. 778—784.
26. 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. Iss. 7. P. 8885—8893.

УДК 546 : 54.057 : 539.25 : 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-23-30

Структуро- и фазообразование продуктов горения при синтезе γ -AlON в режиме СВС-газостатирования

© 2016 г. И.П. Боровинская, Т.Г. Акопджанян, Т.И. Игнатьева, Е.А. Чемагина

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

Статья поступила в редакцию 11.02.16 г., подписана в печать 17.02.16 г.

Проведены исследования синтеза оксинитрида алюминия (γ -AlON) в условиях СВС-газостатирования при высоких давлениях (10–100 МПа) газообразного азота, в том числе в режиме так называемых сопряженных реакций горения (химических печей). Показано, что химический и фазовый составы продуктов горения, а также их структура и морфология частиц порошков зависят от соотношения реагентов в исходной смеси Al–Al₂O₃, а также от давления азота, температуры горения высокоэкзотермических компонентов химических печей и марки исходных реагентов. Изучена структура частиц порошков γ -AlON и установлена ее связь с условиями проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Найдены оптимальные параметры СВС для получения Al₅O₆N (γ -AlON).

Ключевые слова: СВС-газостатирование, сопряженные реакции горения, продукты горения, алон, микроструктура, структурообразование, фазы, морфология.

Боровинская И.П. – докт. хим. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: inna@ism.ac.ru.

Акопджанян Т.Г. – аспирант той же лаборатории. E-mail: tigj@yandex.ru.

Игнатьева Т.И. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН. E-mail: itian@ism.ac.ru.

Чемагина Е.А. – вед. инженер лаборатории СВС ИСМАН. E-mail: ea.chemagina@ism.ac.ru.

Для цитирования: Боровинская И.П., Акопджанян Т.Г., Игнатьева Т.И., Чемагина Е.А. Структуро- и фазообразование продуктов горения при синтезе γ -AlON в режиме СВС-газостатирования // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-23-30.

Borovinskaya I.P., Akopdzhanian T.G., Ignatieva T.I., Chemagina E.A.

Structure and phase formation of combustion products during γ -AlON synthesis in SHS gas-statting mode

The paper studies synthesis of aluminum oxynitride (γ -AlON) under the conditions of SHS gas-statting at high pressures (10–100 MPa) of gaseous nitrogen including the mode of so-called conjoint combustion reactions (chemical furnaces). It was shown that chemical and phase compositions of combustion products, their structure and morphology of powder particles depend on the reagent ratio in the initial Al–Al₂O₃ mixture, as well as nitrogen pressure, combustion temperature of high-exothermic components of chemical furnaces, and type of initial reagents. The structure of γ -AlON powder particles was studied and its relation to self-propagating high-temperature synthesis conditions was found. It determines the optimum SHS parameters for Al₅O₆N (γ -AlON) synthesis.

Keywords: SHS gas-statting, conjoint combustion reactions, combustion products, alon, microstructure, structure formation, phases, morphology.

Borovinskaya I.P. – Dr. Sci., Prof., SHS Laboratory, ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osipyana str., 8). E-mail: inna@ism.ac.ru.

Akopdzhanian T.G. – Postgraduate Student, SHS Laboratory, ISMAN. E-mail: tigj@yandex.ru.

Ignatieva T.I. – PhD, Leading Scientist, Chemical analysis laboratory, ISMAN. E-mail: itian@ism.ac.ru.

Chemagina E.A. – Leading Engineer, SHS Laboratory, ISMAN. E-mail: ea.chemagina@ism.ac.ru.

Citation: Borovinskaya I.P., Akopdzhanian T.G., Ignatieva T.I., Chemagina E.A. Strukturo- i fазообразование produktov goreniiya pri sinteze γ -AlON v rezhime SVS-gazostatirovaniya. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 3. С. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-23-30.

Введение

Оксинитрид алюминия с кубической кристаллической решеткой (γ -AlON) состава Al₅O₆N является твердым раствором в псевдобинарной систе-

ме xAlN–yAl₂O₃. Он оптически прозрачен (≥ 80 %) в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном спектрах, в 4 раза прочнее закаленного стекла, на

85 % такой же прочный, как сапфир, и примерно на 15 % прочнее шпинели алюмината магния. Это самый твердый поликристаллический прозрачный керамический материал, который производится в промышленном масштабе [1] и подходит для использования в качестве упрочняющего компонента конструкционных материалов для авиакосмических двигателей, установок в энергетике и других областях техники. При правильном подходе оксинитрид алюминия (γ -AlON) может стать более дешевым и доступным материалом, чем сапфир, там, где требуются высокая твердость, трещиностойкость, прозрачность в видимом, ультрафиолетовом и инфракрасном спектрах.

Известны несколько технологий получения порошков γ -AlON для производства прозрачной керамики. К основным методам синтеза относятся прямая твердофазная реакция между AlN и Al_2O_3 [2] и карботермическое восстановление Al_2O_3 в атмосфере азота [3, 4]. Разрабатываются также и новые способы синтеза порошка γ -AlON, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5], азотирование порошков алюминия в пламени горелки на воздухе, жидкофазные реакции азотирования алюминия с участием органических соединений [6], горение порошков алюминия в атмосфере воздуха [7]. Для компактирования порошков и получения поликристаллической керамики используются методы горячего прессования [8], изостатического прессования [9], микроволновой энергии [10], электроимпульсного плазменного спекания [11].

В настоящей работе для получения γ -AlON применялось азотирование смесей металлического алюминия и порошка корунда Al_2O_3 в режиме процесса СВС, основанного на процессах фильтрационного горения, в том числе при использованием так называемых термически сопряженных реакций [12]. При этом осуществлялось совместное горение слабо- и сильноэкзотермических смесей реагентов, последняя из которых служит химической печью для переноса дополнительного тепла [13]. В термически сопряженных системах реакционные смеси химических печей и целевых реагентов разделяются в пространстве.

В проведенных исследованиях в качестве химической печи использовались реакции порошков В или смесей В + BN с газообразным азотом высокого давления. Следует отметить, что конечным продуктом горения химической печи в этом случае являются порошки нитрида бора, которые также

представляют большой практический интерес и могут быть успешно использованы.

Цель данной работы — комплексное исследование возможности использования метода СВС для производства важных в практическом отношении, в том числе низкокалорийных, тугоплавких соединений типа Al_5O_6N , а также разработка нового варианта СВС — совместного получения двух и более целевых продуктов. Основное внимание уделено изучению влияния параметров процесса горения на фазовый и химический составы конечных продуктов, а также структуру материала и морфологию частиц. Также рассмотрены механизм и взаимодействие реагентов в условиях термически сопряженных реакций.

Материалы и методика эксперимента

В качестве основного сырья использовались порошки алюминия марок АСД-4, ПАП-1 (алюминиевая пудра) и оксид алюминия (корунд чистотой 95 % с размером частиц ~5 мкм). Для химической печи применялись порошки бора пиролитического и полиборид магния. Разбавителем порошка бора служил гексагональный нитрид бора, синтезированный методом СВС, чистотой 99,5 %. В качестве газообразного реагента выбран азот квалификации «ОЧ» (>99,4 %). В процессе исследования варьировались марки порошка алюминия, давление азота, соотношения исходных реагентов в смесях $Al + Al_2O_3$ и компонентов химической печи. Синтез проводился в СВС-газостате высокого давления, начальное давление изменялось от 10 до 100 МПа.

Продукты горения в зависимости от условий синтеза находились в виде сыпучих или плотно спеченных порошков. Полученные продукты исследовались с помощью рентгенофазового (РФА с использованием дифрактометра DRON-3М) и химического анализов, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроструктура материала и морфология частиц порошков изучались с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 со встроенным рентгеновским анализатором IN-CA ENERGY 350 (EDS).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Согласно литературным данным соединения AlON (так называемые алоны) разного состава находятся в пределах двойной системы $xAlN-yAl_2O_3$.

Область существования однофазных твердых растворов лежит между 24 и 41 мол.% AlN в области, ограниченной температурами 1700–2170 °С. При $t = 2170$ °С γ -AlON плавится [1]. Синтез алонв при горении системы $x\text{AlN}-y\text{Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере газообразного азота происходит в результате экзотермического химического взаимодействия порошков алюминия с азотом в присутствии Al_2O_3 по реакции



Проведенные исследования показали, что реакционные смеси, содержащие не менее 22 мас.% Al, могут самостоятельно взаимодействовать с азотом в режиме фильтрационного горения. Если же в них менее 22 % Al, такие смеси взаимодействовать с N_2 в режиме горения не способны, для этого требуется их дополнительный подогрев. Как уже упоминалось выше, в таких случаях используются химические печи, в которых протекают термически сопряженные реакции горения в азоте смесей Al + AlN и B или B + BN.

Подробные исследования фазового состава и структуры продуктов горения, а также их связи с параметрами процесса (температурой, маркой алюминия) при различных соотношениях компонентов в системе Al : Al_2O_3 , мас.%, от 15Al–85 Al_2O_3 до 50Al–50 Al_2O_3 , показали, что при горении смесей Al + Al_2O_3 без дополнительного подогрева полученные продукты многофазны (рис. 1), и наличие или отсутствие тех или иных фаз зависит не только от соотношения Al : Al_2O_3 , но и от давления

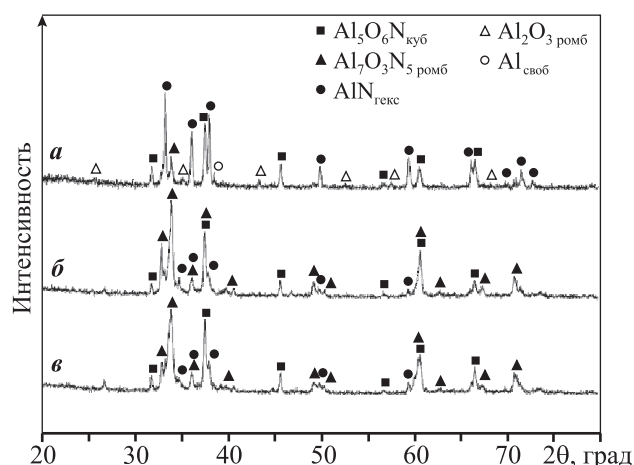


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных в отсутствие химической печи при соотношении Al : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 55 : 45$ и разных давлениях азота
а – $P_{\text{N}_2} = 10$ МПа, б – 20 МПа и в – 40 МПа

азота. При $P_{\text{N}_2} = 10$ МПа и соотношении Al : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 55 : 45$ наряду с основной фазой γ -AlON наблюдается большая интенсивность пиков $\text{AlN}_{\text{гекс}}$ и, кроме того, присутствуют Al_2O_3 и свободный Al.

При повышении давления азота до 20 и 40 МПа на дифрактограммах исчезли пики Al и Al_2O_3 , уменьшилось количество AlN, который частично перешел в твердый раствор с Al_2O_3 с образованием алон $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ ромбоэдрической формы.

При проведении исследований большое внимание уделялось изучению микроструктуры продуктов горения и морфологии частиц порошков в зависимости от параметров процесса СВС. На рис. 2 приведены микроструктуры, характерные для частиц порошков, полученных без применения дополнительного нагрева. Видно, что они неоднородны и состоят из отдельных слоистых частиц γ -AlON (рис. 2, а) и кристаллов в виде гибких стержней (рис. 2, б). В некоторых из порошков обнаруживаются также отдельные сферические частицы Al_2O_3 . Игольчатые кристаллы, содержание которых уменьшается с увеличением давления,

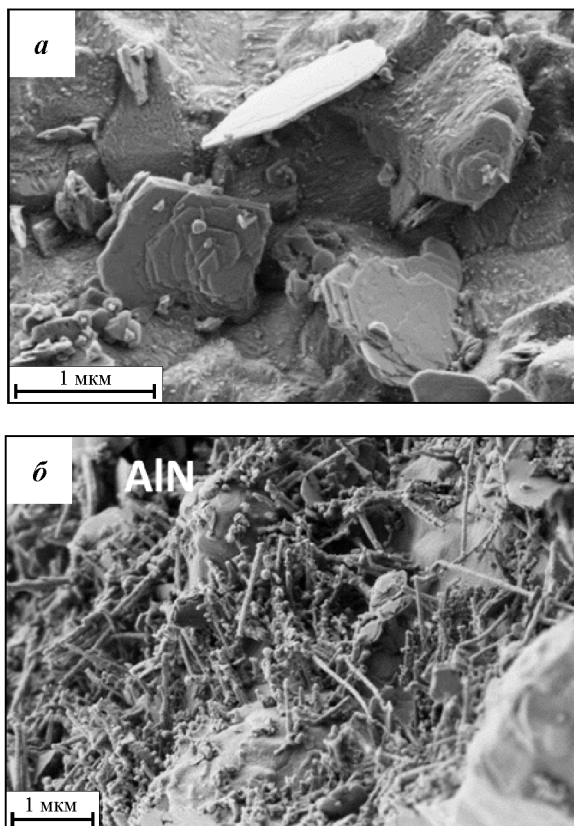


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры продуктов горения

Давление азота – 20 МПа

Дополнительный подогрев не применялся

можно отнести к наноструктурным пластинчатым частицам AlN, собранным в стержни.

Как показали эксперименты, высокое содержание алюминия в исходных смесях Al + Al₂O₃ способствует образованию большого количества AlN и снижению содержания однофазных твердых растворов γ -AlON, а уменьшение количества алюминия приводит к резкому понижению температуры синтеза (<1700 °C), неполноте сгорания образцов и даже затуханию горения. Ранее уже было отмечено, что для повышения температуры синтеза использовали сопряженные реакции горения — так называемые химические печи, подробно описанные в работе [13]. Был установлен наиболее благоприятный режим горения для получения порошков однофазного твердого раствора AlN—Al₂O₃ (γ -AlON), при котором соотношение исходных Al : Al₂O₃ соответствует 21 мас.% Al и 79 мас.% Al₂O₃.

Наиболее подробные исследования условий синтеза γ -AlON проводились с использованием химической печи, состоящей из элементарного бора или его смесей с BN в соотношениях (мас.%) 30 : 70 и 50 : 50. При повышенных давлениях азота (>10 МПа) такие химические печи могут достигать температур 2500—3000 °C [14].

Изучение азотированных продуктов горения смесей алюминия с его оксидом показало, что как температура горения и давление азота, так и марка алюминия и форма загрузки шихты (засыпка порошков или спрессованный образец), а также другие параметры синтеза сказываются на фазовом составе и однородности конечных продуктов.

С помощью электронных микроскопов были исследованы макроструктура порошков спеков, агломератов и морфология частиц γ -AlON. Установлено, что практически во всех экспериментах γ -AlON представляет собой плотно спеченные слоистые агломераты со слоями из тонких пластинок толщиной ~20 нм, собранных в пористые стержни. На рис. 3 видны четко ограненные пластинчатые образования, состоящие из самособранных пористых кристаллитов.

Примесный нитрид алюминия кристаллизуется в виде тонких гибких пластинчатых стержней диаметром 100—200 нм, их элементный состав соответствует стехиометрическому AlN (рис. 4).

Оксид алюминия представлен сферическими частицами, состоящими из тонких нитевидных кристаллитов диаметром менее 20 нм (рис. 5, а), которые формируются в сферы из ячеистых обра-

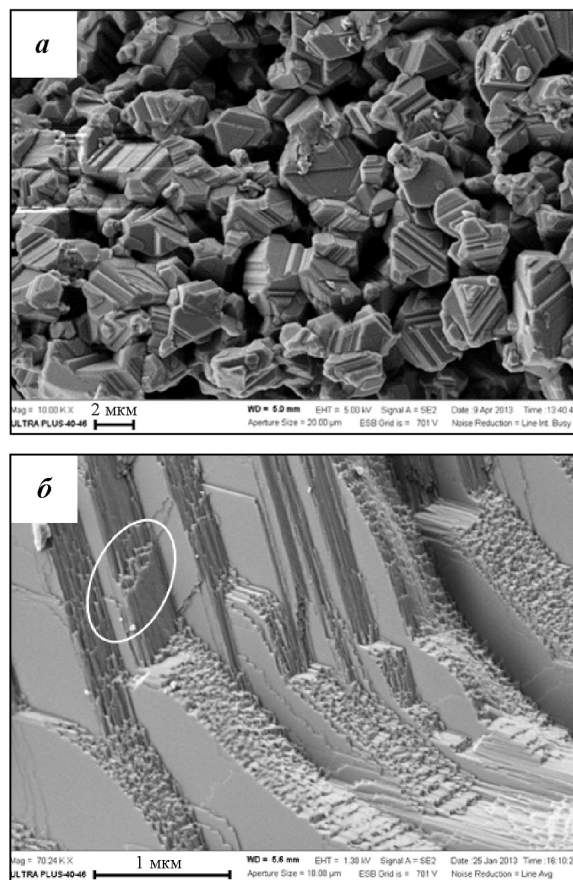


Рис. 3. Микроструктура частиц порошка γ -AlON (а) и наноструктура слоев частицы γ -AlON (б)

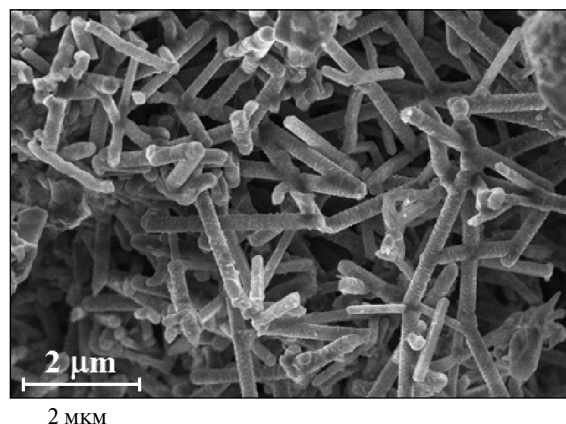


Рис. 4. СЭМ-изображение частиц нитрида алюминия

зований, заполненных нитевидными кристаллитами (рис. 5, б). Элементный состав частиц (52,99 % Al и 47,01 % O) соответствует оксиду алюминия Al₂O₃.

На рис. 6 приведены дифрактограммы продуктов, полученных при горении смеси Al + Al₂O₃ в массовом соотношении 21 : 79 при разных давлениях азота в химической печи состава 50%B—50%BN.

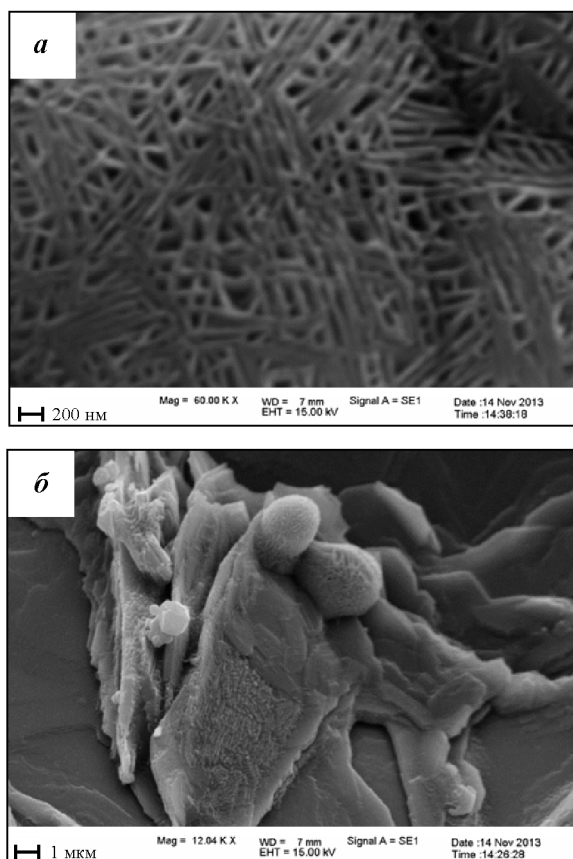


Рис. 5. СЭМ-изображение частиц оксида алюминия
 а – ячеистая структура частицы оксида алюминия
 б – динамика превращения ячеистых структур Al_2O_3 в сферы

В табл. 1 представлен химический анализ продуктов горения, полученных в химической печи состава 50%B–50%BN с использованием алюминия марки АСД-4 при разных давлениях азота. Видно, что с повышением давления газа содержание азота в $\gamma\text{-AlON}$ понижается. При $P_{\text{N}_2} = 40$ МПа оно достигает 5,8 мас.% в $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ($\gamma\text{-AlON}$), что практически соответствует его теоретическому значению (5,7 %). При повышении давления до 100 МПа наблюдается снижение содержания азота, которое может быть связано с особенностями фильтрационного подвода газа (N_2) к зоне горения при высоких давлениях [15].

Применение химической печи, состоящей из 100 % бора пиролитического, сопровождается резким повышением температуры горения до значений >2500 °С. Продукты горения представляют собой плотные спеки, количество азота уменьшается, что, скорее всего, является результатом фильтрационных затруднений поступления газообразного реагента (N_2) к фронту горения за счет спекания реакционной массы.

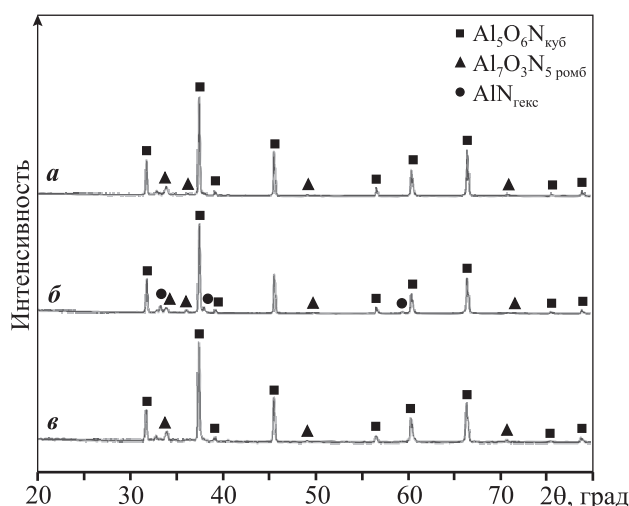


Рис. 6. Дифрактограммы порошков, полученных при синтезе $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ в химической печи состава 50%B–50%BN при разных давлениях азота
 а – $P_{\text{N}_2} = 20$ МПа, б – 40 МПа, в – 100 МПа

Таблица 1. Содержание азота в $\gamma\text{-AlON}$ при разных давлениях

P_{N_2} , МПа	N_2 , мас. %
20	6,8
40	5,8
100	5,1

Иная картина наблюдается при выборе в качестве основного реагента алюминия марки ПАП-1 (пудра). При использовании смесей алюминиевой пудры с Al_2O_3 практически при всех параметрах горения продукты образуют оплавленные, часто стекловидные, спеки, что свидетельствует о высокой температуре синтеза. Основным полученным при этом соединением является $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ($\gamma\text{-AlON}$) с небольшими примесями $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ и AlN . Изменение давления азота не сказывается на фазовом составе продуктов горения.

Если сравнить химический состав продуктов горения, полученных с использованием алюминия марки АСД-4 и алюминиевой пудры, синтезированных при одинаковых условиях ($P_{\text{N}_2} = 40$ МПа, соотношение $\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 21 : 79$, химическая печь состава 50%B–50%BN), то заметна значительная разница в количестве общего азота и пониженное содержание связанного азота в порошке $\gamma\text{-AlON}$ (табл. 2). Последнее свидетельствует о наличии в продуктах горения посторонних примесей, которые удалось устранить в последующих экспериментах.

При использовании химической печи из эле-

Таблица 2. Содержание азота в γ -AlON при использовании разных порошков алюминия

Тип порошка	P_{N_2} , МПа	N_2 , мас. %
АСД-4	40	5,8
ПАП-1 (пудра)	40	4,2

ментарного бора, температура горения которой приближается к 3000 °С, в продуктах горения алюминиевой пудры, наряду с Al_5O_6N и примесями $Al_7O_3N_5$, AlN и Al_2O_3 , в неоптимальных условиях синтеза (например, при активном теплоотводе), может появиться небольшое количество тетраэдрического алона $Al_{196}O_{228}N_4$. А в химической печи наблюдаются также примеси нитрида бора, который проникает в основную реакционную массу в результате газофазных реакций летучих соединений бора и его оксида с азотом. Проведение синтеза в химической печи из пиролитического бора с максимальной толщиной стенки печи (≥ 2 см) приводит к эволюции структуры γ -AlON за счет сильного спекания и усадки реакционной массы, вплоть до плавления продуктов горения. В этом случае γ -AlON полностью теряет мозаичную макроструктуру, превращаясь в поликристаллическую стеклообразную массу с появлением участков, прозрачных в видимой области спектра (рис. 7).

При этом одновременно с плавлением основных продуктов горения происходит ликвация материала, возникающая при кристаллизации из расплава. Выделившиеся в виде кристаллов примесные фазы неравномерно распределяются по объему реакционной массы в связи с оттеснением их перемещающимся фронтом кристаллизации с последующим перераспределением за счет диффузии. На рис. 8 представлена картина фронта

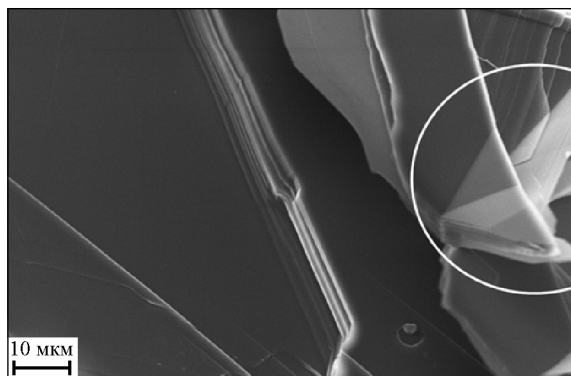


Рис. 7. Микроструктура расплава продуктов горения, полученного с применением алюминиевой пудры при соотношении (мас. %) $Al : Al_2O_3 = 21 : 79$

кристаллизации с выделившимися ромбоэдрическими кристаллами $Al_7O_3N_5$ и гексагональными кристаллами, которые можно отнести к AlN .

Следует отметить, что в экспериментах были зафиксированы следы $AlN_{куб}$. Появление кубической модификации нитрида алюминия свидетельствует, скорее всего, о реализации при синтезе алона механизма образования γ -AlON через фазовый переход $AlN_{гекс} \rightarrow AlN_{куб}$ после получения гексагонального нитрида при горении алюминия в газообразном азоте. Высокие давления газа и температуры реакции азотирования способствовали такому фазовому переходу, благодаря которому происходит взаимное растворение нитрида и оксида алюминия с образованием оксинитрида Al_5O_6N . Необходимость присутствия $AlN_{куб}$ для образования однофазного твердого раствора $AlN-Al_2O_3$ была показана в работе [16].

Конечным продуктом горения химических печей, в состав которых входит бор, является высококачественный нитрид бора, который также представляет большой практический интерес и может быть успешно использован. Химический состав и структура частиц порошков нитрида бора соответствуют стехиометрическому составу и гексагональной структуре $BN_{гекс}$.

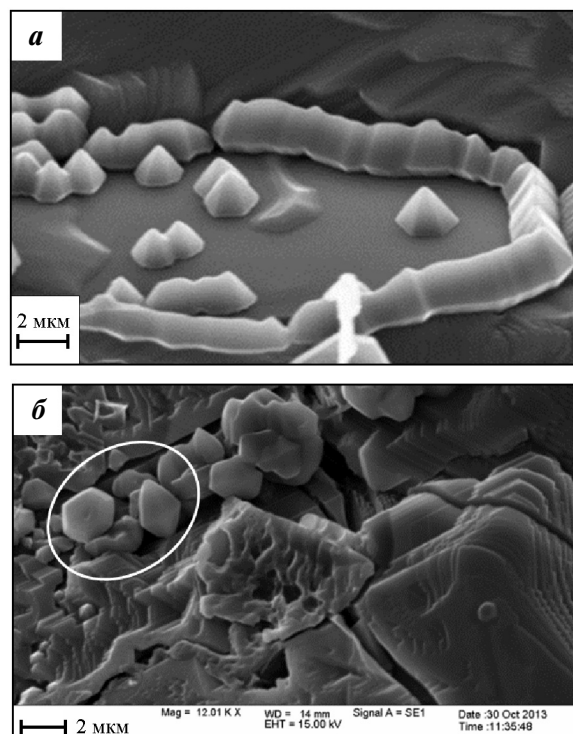


Рис. 8. СЭМ-изображение расплава γ -AlON с «вытесненными» кристаллами примесей (а): ромбоэдрическими $Al_7O_3N_5$ и гексагональными AlN (б)

Заключение

В результате проведенных исследований фазового состава и структуры продуктов горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких давлениях газобразного азота (10–100 МПа) в условиях СВС-газостатирования были найдены оптимальные параметры синтеза порошков $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ (γ -AlON), которые служат исходным сырьем для получения поликристаллической прозрачной керамики — перспективного заменителя дорогостоящего, дефицитного сапфира.

Эксперименты с использованием высокоэкзотермических сопряженных реакций горения бора в газобразном азоте для дополнительного подогрева исходных смесей показали возможность получения в режиме СВС не только порошков с четко сформированными слоистыми частицами, собранными в мозаичные макроструктуры, но и стеклообразной поликристаллической массы с прозрачными в видимой области спектра участками. Это свидетельствует о перспективности применения процессов СВС для одностадийного изготовления прозрачной поликристаллической керамики на основе γ -AlON.

Найденные в работе оптимальные условия синтеза γ -AlON в режиме «сопряженного» горения и возможность получения высококачественных порошков нитрида бора составляют основу перспективных методов одностадийного совместного получения при СВС двух и более целевых продуктов.

Литература

1. McCauley J.W., Patel P., Chen M., Gilde G., Strassburger E., Paliwal B., Ramesh K.T., Dandekar D.P. AlON: A brief history of its emergence and evolution // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. No. 2. P. 223–236. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.046.
2. Zheng J., Forslund B. Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 15. No. 11. P. 1087–1100. DOI: 10.1016/0955-2219(95)00078-9.
3. Li Y.W., Li N., Yuan R.Z. Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of γ -aluminum oxynitride spinel powder // *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. No. 11. P. 2547–2552. DOI: 10.1023/A:1004636312836.
4. Yuan X., Liu X., Zhang F., Wang S. Synthesis of c-AlON powders by a combinational method of carbothermal re-

duction and solid-state reaction // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. No. 1. P. 22–24.

5. Lee J., Lee I., Chung H., Ahn J., Kim D., Kim B. Self-propagating high-temperature synthesis for aluminum oxynitride (AlON) // *Mater. Sci. Forum.* 2006. Vol. 510–511. P. 662–665.
6. Galakhov A.V., Zelenskii V.A., Vinogradov L.V., Antipov V.I., Alymov M. Synthesis of aluminum oxynitride from starter organic compounds // *Refract. Industr. Ceram.* 2012. Vol. 53. No. 4. P. 269–271.
7. Gromov A., Ilyin A., Ditts A., Vereshchagin V. Combustion of $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures in air // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. No. 9. P. 1575–1579.
8. Wei Chun-cheng, Tian Gui-shan. Synthesis technology of spinel AlON // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2007. Vol. 17. No. 1. P. 1152–1155.
9. Zheng Y., Yun X., Zhang X. Fabrication and microstructure of AlON ceramic by self-propagating high-temperature synthesis and hot isostatic pressing // *Mater. Sci. Technol.* 2008. Vol. 16. No. 4. P. 481–484.
10. Cheng J.P., Agrawal D., Zhang Y.J., Roy R. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (AlON) ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. No. 1. P. 77–79.
11. Sahin F.C., Kanbur H.E., Apak B. Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 4. P. 925–929.
12. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *ДАН.* 2010. Vol. 434. No. 4. С. 489–492.
13. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Semenova V.N., Chemagina E.A. SHS of aluminum oxynitride in chemical furnace // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. No. 3. P. 142–147.
14. Loryan V.E., Borovinskaya I.P. SHS under high pressure of nitrogen gas: Feasibility of nitride melting // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 202–206.
15. Грачев В.В. Пределы распространения волн фильтрационного горения при высоких давлениях газобразного окислителя // *ДАН.* 2013. Vol. 449. No. 4. С. 429–433.
16. Cai K.F., Mclachlan D.S., Sigalas I. Preparation of Al_2O_3 –AlON and Al_2O_3 –AlN composites via reaction-bonding // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. No. 3. P. 193–195.

References

1. McCauley J.W., Patel P., Chen M., Gilde G., Strassburger E., Paliwal B., Ramesh K.T., Dandekar D.P. AlON: A brief history of its emergence and evolution. *J. Eur. Ceram. Soc.*

2009. Vol. 29. No. 2. P. 223—236. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.046.
2. Zheng J., Forslund B. Carbothermal synthesis of aluminum oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 15. No. 11. P. 1087—1100. DOI: 10.1016/0955-2219(95)00078-9.
3. Li Y.W., Li N., Yuan R.Z. Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of γ -aluminum oxynitride spinel powder. *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. No. 11. P. 2547—2552. DOI: 10.1023/A:1004636312836.
4. Yuan X., Liu X., Zhang F., Wang S. Synthesis of c-AlON powders by a combinational method of carbothermal reduction and solid-state reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. No. 1. P. 22–24.
5. Lee J., Lee I., Chung H., Ahn J., Kim D., Kim B. Self-propagating high-temperature synthesis for aluminum oxynitride (AlON). *Mater. Sci. Forum.* 2006. Vol. 510–511. P. 662—665.
6. Galakhov A.V., Zelenskii V.A., Vinogradov L.V., Antipov V.I., Alymov M. Synthesis of aluminum oxynitride from starter organic compounds. *Refract. Industr. Ceram.* 2012. Vol. 53. No. 4. P. 269—271.
7. Gromov A., Ilyin A., Ditts, A., Vereshchagin V. Combustion of Al—Al₂O₃ mixtures in air. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. No. 9. P. 1575—1579.
8. Wei Chun-cheng, Tian Gui-shan. Synthesis technology of spinel AlON. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2007. Vol. 17. No. 1. P. 1152—1155.
9. Zheng Y., Yun X., Zhang X. Fabrication and microstructure of AlON ceramic by self-propagating high-temperature synthesis and hot isostatic pressing. *Mater. Sci. Technol.* 2008. Vol. 16. No. 4. P. 481—484.
10. Cheng J.P., Agrawal D., Zhang Y.J., Roy R. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (AlON) ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. No. 1. P. 77—79.
11. Sahin F.C., Kanbur H.E., Apak B. Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 4. P. 925—929.
12. Merzhanov A.G. Termicheski sopriazhennyye protsessy samorasprostraniayushchegosia vysokotemperaturnogo sinteza [Thermal conjugated processes of self-propagating hightemperature synthesis]. *Doklady akademii nauk.* 2010. Vol. 434. No. 4. P. 489—492.
13. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Semenova V.N., Chemagina E.A. SHS of aluminum oxynitride in chemical furnace. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. No. 3. P. 142—147.
14. Loryan V.E., Borovinskaya I.P. SHS under high pressure of nitrogen gas: Feasibility of nitride melting. *Int. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 202—206.
15. Grachev V.V. Predely rasprostraneniia voln fil'tracionnogo goreniia pri vysokikh davleniiakh gazoobraznogo okislitelia [The limits of wave propagation of filtration combustion at high pressure gaseous oxidizer]. *Doklady akademii nauk.* 2013. Vol. 449. No. 4. P. 429—433.
16. Cai K.F., Mclachlan D.S., Sigalas I. Preparation of Al₂O₃—AlON and Al₂O₃—AlN composites via reaction-bonding. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. No. 3. P. 193—195.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-31-42

Влияние легирования карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni–Mo-расплавом

© 2016 г. В.А. Жилиев, Е.И. Патраков

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

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН им. М.Н. Михеева, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 15.04.16 г., доработана и подписана в печать 27.05.16 г.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии впервые изучено влияние легирования карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ цирконием на механизм и кинетические особенности контактного взаимодействия с расплавом Ni–25%Mo ($t = 1450^\circ\text{C}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па). Выявлены основные эффекты модифицирующего влияния циркония на процессы растворения и фазо-, структурообразования, протекающие при взаимодействии карбонитрида $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ($n = 0,05$ и $0,20$) с Ni–Mo-расплавом, и проанализированы факторы, способствующие их проявлению. Установлено, что модифицирующая роль малых добавок циркония во многих отношениях подобна роли азота. Экспериментально подтверждено практическое отсутствие циркония и азота в составе К-фазы (метастабильного твердого раствора $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$, где $n \leq 0,65$, $x = 0,7 \pm 0,1$). Показано, что богатый цирконием карбонитрид $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ не может быть рекомендован в качестве тугоплавкой составляющей кермета из-за ограничений химического характера.

Ключевые слова: легированный цирконием карбонитрид титана, никель–молибден, взаимодействие, реакции, микроструктура, свойства.

Жилиев В.А. – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91). E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

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

Для цитирования: Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni–Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 31–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-31-42.

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Effect of carbonitride $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ doping with zirconium on the mechanism of interaction with Ni–Mo melt

The paper presents a novel study of the effect of titanium carbonitride $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ doping with zirconium on the mechanism and kinetic features of contact interaction with the Ni–25%Mo melt ($t = 1450^\circ\text{C}$, vacuum $5 \cdot 10^{-2}$ Pa) using the methods of electron microprobe analysis and scanning electron microscopy. It shows the basic effects of a zirconium modifying influence on dissolution, phase and structure formation processes occurring during the interaction between the $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ carbonitride ($n = 0,05$ and $0,20$) and Ni–Mo melt, and analyzes factors contributing to their occurrence. It was found that the chemical role of small zirconium additives is similar to the role of nitrogen in many respects. Experiments confirm the practical absence of zirconium and nitrogen in the K-phase composition. It was shown that the $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ zirconium-rich carbonitride cannot be recommended as a high melting component of a ceramic material (cermet) due to the limitations of a chemical nature.

Keywords: titanium carbonitride doped with zirconium, nickel-molybdenum, interaction, reaction, microstructure, properties.

Zhilyaev V.A. – Dr. Sci. (Tech.), Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of physical and chemical analysis methods, ISSC UB RAS (620990, Russia, Yekaterinburg, Pervomayskaya str., 91). E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

Patrakov E.I. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Nanospintronics, IMP UB RAS (620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy str., 18). E-mail: patrakov@imp.uran.ru.

Citation: Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ tsirkoniem na mekhanizm vzaimodeistviya s Ni–Mo-raspлавom. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 3. С. 31–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-31-42.

Введение

На сегодняшний день единственной реальной альтернативой классическим твердым сплавам на основе карбида вольфрама (базовая система

WC–Co) являются керметы на основе карбонитрида титана (базовая система $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x/\text{Ni–Mo}$ [1–8]). Они в среднем вдвое дешевле и легче tradi-

ционных сплавов, намного превосходят их по твердости, износо- и окислостойкости, имеют низкий коэффициент трения и меньшую схватываемость со сталями. Основным недостаток TiCN-керметов (как и их предшественников TiC-керметов) — относительно невысокий уровень прочностно-пластических свойств (прежде всего, трещиностойкости), что существенно ограничивает области их применения.

Многолетние попытки решить эту проблему путем введения в исходную порошковую смесь добавок различных карбидов и нитридов переходных металлов IV—VI групп (см. последние обзоры [9, 10]) пока не привели к заметным успехам. Дело в том, что в процессе спекания многофазных керметов трудно избежать появления дефектов различного рода (чаще всего, избыточных пор), неоднородностей химического происхождения и остаточных напряжений [11]. Особенно часто эти недостатки проявляются при использовании в качестве добавок карбидов и нитридов IV группы [12—21].

С другой стороны, как было показано нами в [22], для достижения поставленной цели более перспективным является подход, связанный с усложнением исходного химического состава тугоплавкой составляющей композита при сохранении неизменным числа входящих в него фаз. Этот вывод был в дальнейшем экспериментально подтвержден и рядом зарубежных исследователей [23—30]. Действительно, керметы на основе твердого раствора тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) по сравнению с их аналогами, спеченными из смеси индивидуальных карбидов и нитридов, демонстрируют, как правило, более высокий уровень и стабильность прочностно-пластических и эксплуатационных свойств.

Основной причиной сосуществования (а в последние годы, и совмещения [31, 32]) столь разных методологических подходов к решению рассматриваемой проблемы является, по нашему мнению, игнорирование большинством исследователей твердорастворной природы ТФВ (метастабильность, конкурентный характер существующих в них Ме—Ме- и Ме—Х-связей, относительная автономность подрешеток металла и неметалла [33, 34]), следствием которой являются необычные механизмы проявления ими химической активности в контакте с различными средами вообще [35] и с расплавами на основе никеля в частности [36, 37]. Уникальной природой ТФВ объясняются и специфические особенности формирования микроструктуры TiC- и TiCN-керметов в процессе спекания, а также тот

факт, что оптимальный уровень их служебных свойств, в отличие от твердых сплавов типа WC—Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом состоянии, далеко от равновесного [38, 39]. К сожалению, проблемам химии спекания керметов пока не уделяется должного внимания.

В наших публикациях [40—42] были впервые обобщены результаты систематического исследования специфических особенностей и общих закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии горячепрессованных (остаточная пористость $\leq 3\%$) карбидов и карбонитридов титана различного состава с Ni—(5÷25%)Mo-расплавом ($t = 1400\div 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,1\div 25\text{ ч}$, вакуум $5\cdot 10^{-2}$ Па или аргон). Анализ этих результатов позволил констатировать, в частности, что фактической основой TiC- и TiCN-керметов с Ni—Mo-связкой является так называемая К-фаза — метастабильный кубический (типа NaCl) твердый раствор состава $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$, где $n \leq 0,65$, $x = 0,7\pm 0,1$. Ее объемное содержание в спеченных сплавах в несколько раз превышает остаточное содержание номинальной основы композита. Установлено, что К-фаза может формироваться в процессе жидкофазного спекания керметов либо автономно (по механизму гомогенного зарождения в объеме жидкой фазы), либо не автономно (по механизму гетерогенного зарождения на зернах ТФВ).

В работе [42] применительно к азотсодержащим керметам обосновано положение о том, что специфические особенности К-фазы — высокая степень дефектности по углероду, практическое отсутствие в ее составе азота в сочетании с уникальными высокотемпературными свойствами (горячая твердость, стойкость к деформации и крипу) и способностью формировать в процессе жидкофазного спекания разветвленную сеть межфазных границ — определяют общий уровень прочностно-пластических и служебных характеристик композита. Показано также, что оптимальным «прекурсором» К-фазы, формирующейся в процессе спекания TiCN-керметов, является карбонитрид титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

Цель настоящей работы — исследование влияния легирования карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ цирконием ($\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, $n = 0,05$ и $0,20$) на процессы растворения, фазо- и структурообразования, протекающие при контактном взаимодействии с расплавом Ni—25%Mo. Какие-либо сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Исходные препараты и методы исследования

Исходные препараты получали методом карботермического восстановления брикетированных смесей TiO_2 и ZrO_2 в токе азота марки «Ч» при температуре 1700 °С в течение 30–40 ч. Синтезированные порошкообразные (крупностью 3–5 мкм) твердые растворы $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ подвергали горячему прессованию в атмосфере азота при температуре 2700 °С и давлении 30 МПа в течение 8–10 мин. Остаточная пористость компактных прессовок не превышала 3 %.

Некоторые характеристики синтезированных образцов, включая исходный карбонитрид титана, приведены в таблице.

Методические особенности экспериментов сводились к следующему. Горячепрессованные образцы ($\varnothing 10$ мм, $h = 5$ мм) помещали в алундовые тигли на таблетки сплава Ni–25%Mo тех же формы и размеров. Изотермические отжиги проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 1450 °С в течение, как правило, 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав фаз и структурные особенности области контактного взаимодействия изучали в основном методами рэстровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на установке JCXA-733.

Для описания металлургических процессов на химическом языке (с целью повышения наглядности и информационной емкости обсуждаемых результатов) была разработана специальная система условных обозначений [35]. В данной статье использованы следующие из них:

- > — растворение твердой фазы в жидкой;
- — кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- // — фаза, формирующаяся по механизму растворения—осаждения;

|| — фазы, совместно кристаллизующиеся из расплава;

Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;

Ni (ss) — твердый раствор на основе никеля;

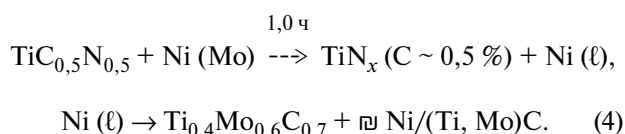
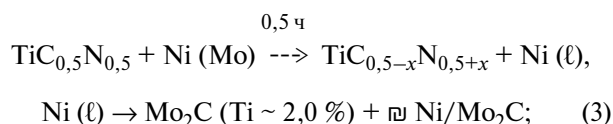
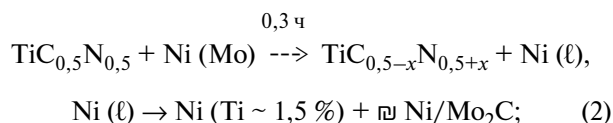
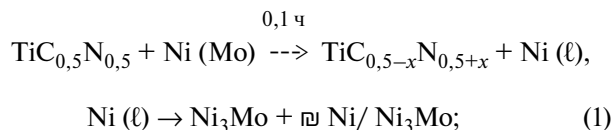
⌘ — эвтектика.

Результаты изучения процессов растворения, фазо- и структурообразования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих химических (металлургических) превращений. Здесь же для сравнения приведены основные результаты исследования базовой системы $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ [42].

Результаты исследования и их обсуждение

Система $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

Согласно [42] механизм начальных стадий взаимодействия карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo ($t = 1450$ °С, $\tau = 0,1-1,0$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па) может быть описан последовательно следующими реакциями:



Химический состав и параметры решетки синтезированных образцов

Состав фазы	Химический состав, мас. %					
	Ti	Me ^{IV}	C	N	O	a , Å ($\Delta a = \pm 0,001 \text{ Å}$)
$\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$	79,1	—	9,7	11,1	0,1	4,282
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$	72,0	7,2	9,4	10,9	0,1	4,288
$\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$	55,0	26,1	8,5	9,9	0,3	4,410

Из представленных данных видно, что процесс растворения $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в Ni—Mo -расплаве носит инконгруэнтный характер: в расплав преимущественно, по сравнению с титаном, переходит углерод (растворимость азота в этих условиях не превышает 0,002 % [43]). В результате периферийные участки TiCN -зерен обогащаются азотом (по данным РСМА содержание углерода в них снижается от исходного значения 9,7 % до ~0,5 %) и под влиянием растущих напряжений (растягивающих по знаку) отслаиваются. Установлено, что первичные выделения К-фазы на зернах ТФВ и их отслоения имеют ярко выраженный островковый характер (рис. 1, а, светлая фаза). Этой особенностью они принципиально отличаются от композиции TiC/Ni—Mo , в которой К-фаза, осаждающаяся на зернах карбида титана, формирует сплошную оболочку (рис. 1, б).

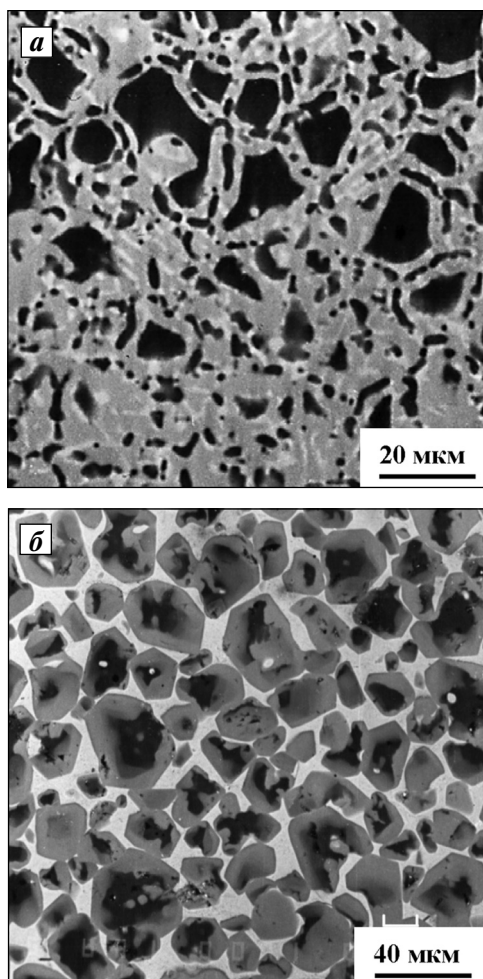


Рис. 1. Микроструктура области контактного взаимодействия в системах $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni—25\%Mo}$ (а) и $\text{TiC}/\text{Ni—25\%Mo}$ (б)

$t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

По данным локальной масспектрометрии (ЛАММА-1000) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (JCSA-733) содержание азота в автономных выделениях К-фазы не превышает 0,1—0,3 %. Эти результаты подтверждают тот факт, что перекристаллизации через расплав подвергается только карбидная составляющая карбонитрида. Кроме того, они свидетельствуют о том, что полную смачиваемость К-фазы Ni—Mo -расплавом обеспечивает, скорее, высокая степень ее дефектности по углероду (индекс при углероде в К-фазе изменяется в пределах 0,6—0,8), чем просто присутствие молибдена в расплаве.

Система $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni—25\%Mo}$

Легирование карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ малыми добавками циркония ($\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) существенно снижает относительную скорость его растворения в Ni—Mo -расплаве. Так, если концентрация титана в металлической фазе образца $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni—Mo}$ после взаимодействия при $t = 1450^\circ\text{C}$ в течение 1 ч достигает 3,7 %, то в тех же условиях в Zr -содержащей системе она не превышает 2,5 %.

Аналогичный вывод следует из сопоставления морфологических особенностей зоны контактного взаимодействия этих образцов (рис. 2). Видно, что при прочих равных условиях степень диспергирования зерен карбонитрида титана в контакте с расплавом резко снижается при его легировании цирконием.

Существенно изменяется при этом и характер инконгруэнтного растворения зерен $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в расплаве. Теперь наряду с углеродом в металлическую фазу преимущественно переходит и цирконий (его содержание в периферийных областях зерен снижается от исходного значения 7,2 % до ~0,5 %). Из-за возникающих вследствие этого механических напряжений «нитридная» оболочка зерен отслаивается. Со временем богатые азотом отслоения соседних зерен, которые плохо смачиваются Ni—Mo -расплавом, объединяются в характерные цепочки (рис. 3). Анализ перераспределения элементов в растворяющихся зернах, проведенный по их изображениям в характеристических рентгеновских излучениях углерода, титана, циркония и молибдена (рис. 4), согласуется с этими результатами.

Другим следствием снижения относительной скорости растворения Zr -содержащей ТФВ в Ni—Mo -расплаве является крайне неравновесный

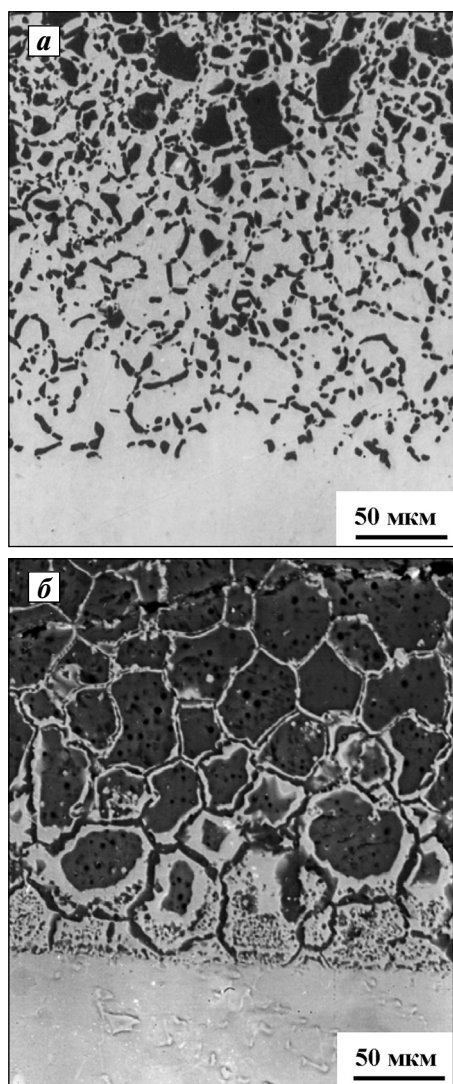


Рис. 2. РЭМ-изображения области контактного взаимодействия в образцах $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ (а) и $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ (б)
 $t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$

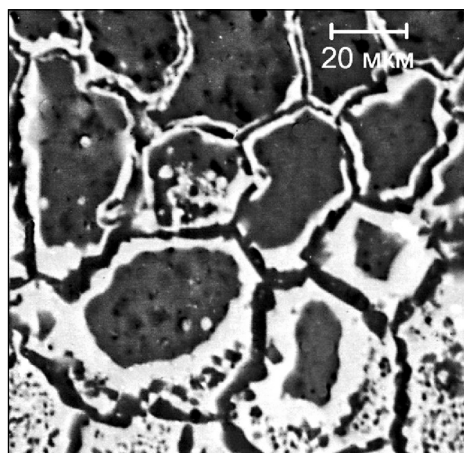


Рис 3. РЭМ- изображение зоны контакта $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с расплавом $\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

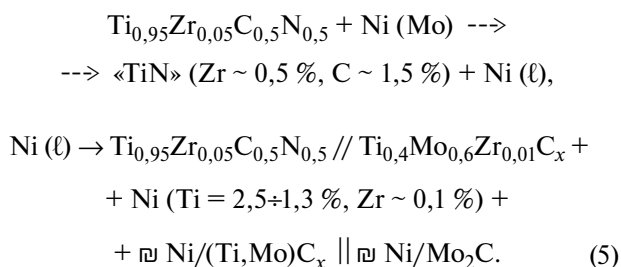
характер металлической зоны образца: в ней одновременно присутствуют эвтектические выделения К-фазы и фазы на основе гексагонального карбида Mo_2C (рис. 5).

Интересно при этом следующее. Во-первых, эвтектические выделения Mo_2C располагаются преимущественно в периферийных областях металлической матрицы и отсутствуют вблизи контактной границы. Во-вторых, если концентрация циркония в твердом растворе на основе никеля практически постоянна во всем объеме металла ($\sim 0,1\%$), то содержание титана постепенно снижается от $2,5\%$ в области границы раздела до $1,3\%$ вдали от нее.

Отмеченные особенности изменения химического и фазового составов металлической зоны образца свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия компонентов в жидкой фазе. Кроме того, они позволяют утверждать, что диффузионная подвижность углерода в $\text{Ni}-\text{Mo}$ -расплаве намного выше, чем титана, а титана, в свою очередь, существенно ниже, чем циркония. Последнее заключение согласуется с результатами [44], согласно которым скорость диффузии титана в никеле в несколько раз ниже, чем циркония, из-за различного механизма миграции этих элементов в расплаве.

Что касается К-фазы, то островковые выделения ее эвтектической составляющей на зернах ТФВ и их мелких отслоениях (рис. 6), как и автономные выделения К-фазы в карбидной системе $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_x/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ ($n = 0,25$ и $0,50$) [11], практически не содержат в своем составе циркония. Предполагаемые причины этого обстоятельства уже обсуждались нами ранее [11].

Совокупность рассмотренных выше превращений может быть описана следующей реакционной схемой, детализированной с учетом градиента концентрации титана в твердом растворе на основе никеля:



С увеличением продолжительности отжига до 2 ч наиболее мелкие и дефектные TiN-отсло-

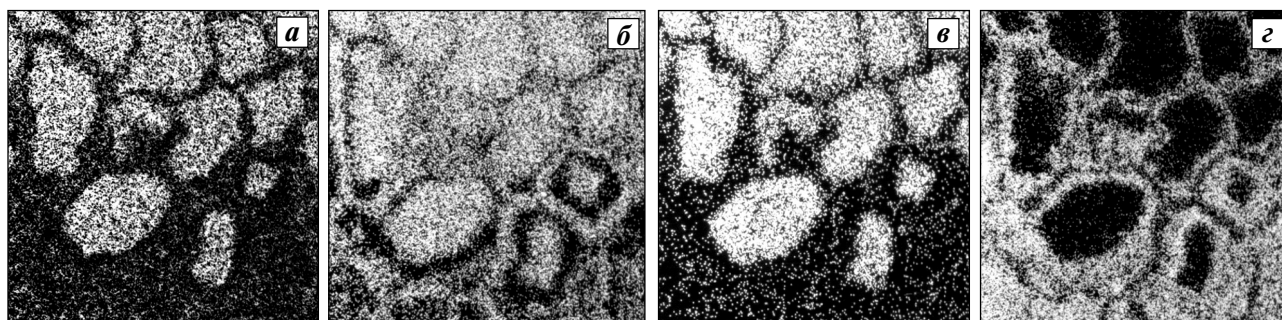


Рис. 4. Изображения зоны контакта $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo (см. рис. 3) в характеристических рентгеновских излучениях
а – CK_{α} , б – TiK_{α} , в – ZrL_{α} , г – MoL_{α}

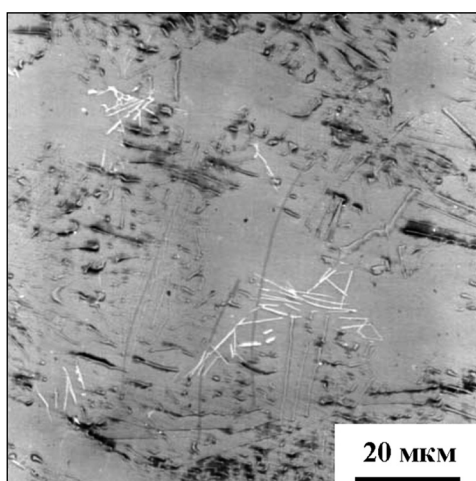


Рис. 5. РЭМ-изображение эвтектических выделений К-фазы (темные участки) и Mo_2C (светлые) в металлической зоне образца $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$
 $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

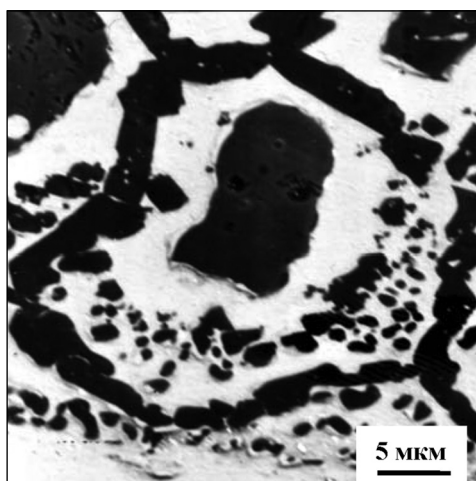


Рис. 6. Фрагмент участка зоны контакта $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo
 $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

ния зерен $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ растворяются, и содержание титана в приграничных областях расплава повышается от 2,5 до 6,5 %, что, в свою очередь, обуславливает снижение концентрации в нем углерода (растворимость углерода в сплавах на основе никеля обратно пропорциональна содержанию титана [45]). Соответственно, падает и скорость его поступления в расплав, о чем свидетельствует увеличение количества углерода в последующих «нитридных» отслоениях ТФВ от 1,5 до 3,5 %. В результате обеднения расплава по углероду уменьшается содержание молибдена в выделениях К-фазы на зернах ТФВ и их отслоениях (рис. 7).

Существенные изменения наблюдаются и вдали от границы раздела. Здесь на фоне областей первичного твердого раствора на основе никеля появляются обширные поля генетически связанных между собой выделений тройной эвтектики Ni/Ni₃Ti/Mo₂C (рис. 8).

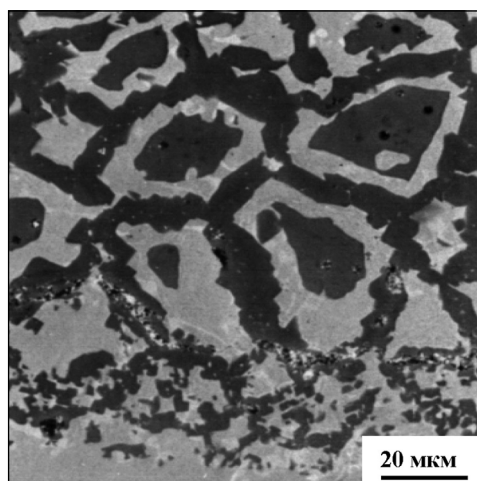


Рис. 7. РЭМ-изображение зоны контакта $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo
 $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

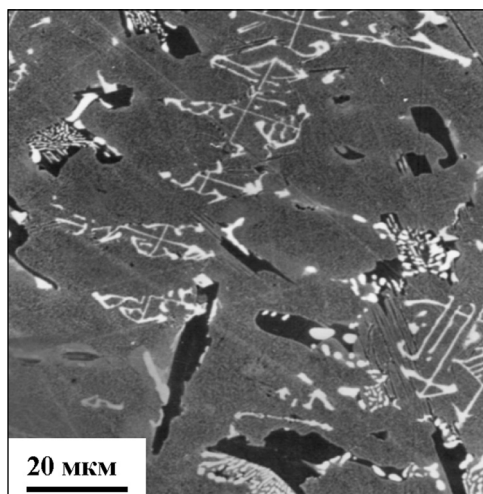
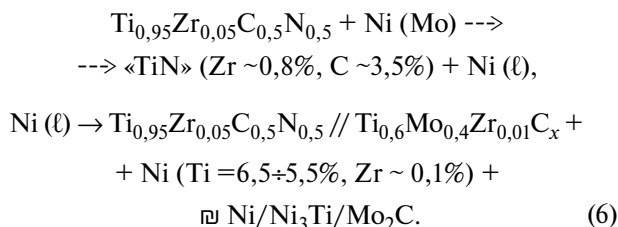


Рис. 8. РЭМ-изображение эвтектических выделений Ni_3Ti (темные участки) и карбида Mo_2C (светлые) в металлической зоне образца $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$
 $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

Очевидно, что их появление также является следствием повышенной концентрации титана и, соответственно, пониженного содержания углерода в металлической зоне образца.

Таким образом, совокупность рассмотренных выше превращений может быть описана следующей реакционной схемой ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч):



Система $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

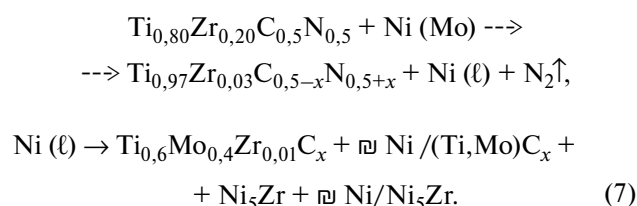
Увеличение содержания циркония в карбонитриде $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ до состава $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ существенно изменяет как кинетику, так и механизм процессов сплавообразования в рассматриваемой системе ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па).

Во-первых, резко увеличивается интенсивность взаимодействия твердой фазы с $\text{Ni}-\text{Mo}$ -расплавом. Несмотря на то, что инконгруэнтный характер растворения зерен ТФВ при этом сохраняется (в расплав преимущественно переходят цирконий и в меньшей степени углерод), типичных «нитридных» отслоений уже не наблюдается (рис. 9).

Во-вторых, изменение состава зерен ТФВ но-

сит в этом случае объемный характер (содержание циркония в них снижается от исходного значения 26,1 % до 6,6 %, а углерода — от 8,5 % до ~7,0 %). Кроме того, процесс взаимодействия сопровождается микрорастрескиванием карбонитридных зерен ТФВ, о чем свидетельствует появление на их внутризеренных границах множества мелких пор, заполненных расплавом (ср. рис. 9 и 2, б).

Качественно изменяется и фазовый состав металлической зоны образца. Вблизи границы раздела она состоит теперь из первичных и эвтектических выделений К-фазы, а вдали от нее — из аналогичных выделений интерметаллида Ni_5Zr :



Основной причиной повышенной химической активности карбонитрида $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, как было показано нами в [37], является дестабилизация его кристаллической решетки, обусловленная ростом энергии упругой деформации твердого раствора. В связи с этим обстоятельством заметим, что с практической точки зрения увеличение содержания циркония в подрешетке металла до 20 ат.% нельзя признать целесообразным, несмотря на то, что именно этот состав (соотношение

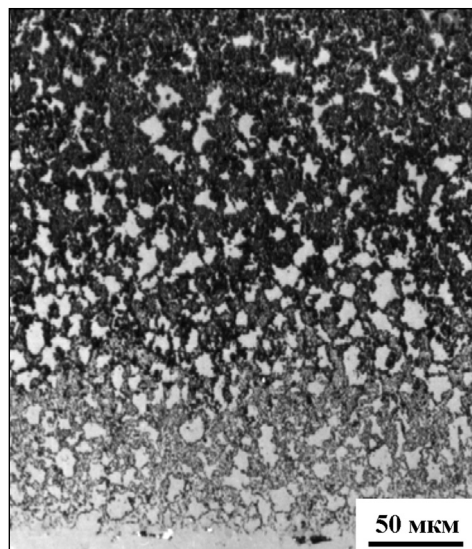


Рис. 9. РЭМ-изображение области контактного взаимодействия в образце $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$
 $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

Ti/Zr = 80/20) характеризуется оптимальным сочетанием упругих свойств и микротвердости [46]. При его использовании в качестве тугоплавкой составляющей композита трудно избежать, как мы убедились, таких нежелательных явлений, как обеднение К-фазы по молибдену, порообразование и появление в связующей фазе интерметаллидов типа Ni_5Zr .

Модифицирующая роль циркония

В заключение статьи кратко обсудим основные эффекты модифицирующего влияния циркония на исследуемые процессы, проанализируем факторы, способствующие их проявлению, и приведем некоторые экспериментальные результаты, позволяющие оценить уровень прочностно-пластических и режущих свойств кермета $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$.

Прежде всего отметим, что модифицирующая роль малых добавок циркония в рассматриваемом композите во многих отношениях подобна роли азота. Действительно, и тот и другой элементы характеризуются очень низкой растворимостью в Ni—Mo-расплаве и К-фазе. По этой причине они существенно снижают скорость растворения ТФВ в расплаве и замедляют таким образом рост их зерен по механизму растворения—осаждения. Кроме того, как азот, так и цирконий эффективно препятствуют диффузионному выравниванию состава сердцевин ($\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) и оболочек (К-фаза) зерен композита, т.е. того процесса массопереноса, который разупрочняет К-фазу, создавая в ней дефекты различного рода [47]. Этому способствуют как незначительная растворимость циркония и азота в К-фазе, так и отсутствие заметной растворимости молибдена в карбонитриде. Наконец, оба эти элемента увеличивают степень инконгруэнтности процесса растворения зерен карбонитрида $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в Ni—Mo-расплаве, усиливая эффект их самодиспергирования.

С другой стороны, в композите состава $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-\text{Mo}$, что важно подчеркнуть, сохраняется островковый характер выделений К-фазы на зернах исходного карбонитрида и их мелких отслоениях (см. рис. 6 и 7). А это значит, что сохраняется и возможность их «прораствания» в металлическую матрицу в виде тонких (порядка 0,1 мкм) ответвлений с дальнейшим образованием перемычек между зернами [42]. Последнее, в свою очередь, позволяет реализовать эффект самоарми-

рования связующей фазы и тем самым существенно повысить общий уровень прочностно-пластических свойств и износостойкости кермета [48].

Косвенным подтверждением реализации такого механизма на практике являются результаты сравнительных испытаний режущих свойств опытной партии кермета марки ЛЦК20 (базовая система $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$) и твердого сплава марки Т5К10 (85 % WC, 5 % TiC, 10 % Co), проведенных во ВНИИТС (г. Москва). Действительно, коэффициент «ломающей» подачи кермета (предел прочности на изгиб 1850 МПа, твердость 90,0 HRA, пористость 0,02 %) оказался на 70 % выше, чем твердого сплава. По другим данным [49], коэффициент износостойкости кермета ЛЦК20 промышленного выпуска (КЗТС, г. Кировград, Свердловская обл.) при точении и фрезеровании сталей и сплавов превосходит аналогичный показатель твердого сплава Т5К10 в 5,0—6,5 раза. Добавим к сказанному, что существенный вклад в повышение прочностно-пластических свойств кермета, особенно высокотемпературного, вносит и твердорастворное упрочнение его связующей фазы цирконием [13, 14].

Выводы

Впервые изучено влияние легирования карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ цирконием на механизм и кинетические особенности контактного взаимодействия с Ni—25%Mo-расплавом ($t = 1450^\circ\text{C}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па). Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Выявлены основные эффекты модифицирующего влияния циркония на процессы растворения, фазо- и структурообразования, протекающие при взаимодействии карбонитрида $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ($n = 0,05$ и $0,20$) с Ni—Mo-расплавом, и проанализированы факторы, способствующие их проявлению.

2. Показано, что модифицирующая роль малых добавок циркония во многих отношениях подобна азоту. Как цирконий, так и азот, находясь в составе карбонитрида $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, существенно снижают скорость его растворения в Ni—Mo-расплаве и препятствуют протеканию встречных процессов массопереноса в зернах композита со структурой типа сердцевина—оболочка. Оба эти элемента не входят и в состав К-фазы.

3. Установлено, что взаимодействие карбонитрида $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с Ni—Mo-расплавом, в от-

личие от $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$, протекает с очень высокой скоростью. Процесс сопровождается микро-растрескиванием зерен ТФВ, выделением азота в газовую фазу и образованием интерметаллидов типа Ni_5Zr . По этим причинам богатый цирконием карбонитрид не может быть рекомендован в качестве тугоплавкой составляющей кермета.

Литература

1. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 1992. Vol. 11. P. 23–33.
2. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 343–351.
3. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138-140. P. 521–543.
4. Xu Q., Zhang X.H., Qu W., Han J.C. Progress in research on cermets // Cemented Carbide 2002. Vol. 19. P. 221–225.
5. Xu Y.D., Liu N., Shi M., Chao S. Research progress of TiCN cermets with nano modification // Cemented Carbide 2005. Vol. 22. P. 112–116.
6. Cardinal S., Malchere A., Garnier V., Fantozzi G. Microstructure and mechanical properties of TiC—TiN based cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 521–527.
7. Xiao J.H., Xiong W.H., Lin S.J., Qu J., Zhou M. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite // Mater. Rev. 2010. Vol. 24. P. 21–27.
8. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 78–89.
9. Kang S. Cermets // Comprehensive hard materials / Ed. V.K. Sarin. UK, Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139–181.
10. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet — A review // J. Mater. Design. 2015. Vol. 67. P. 95–106.
11. Жуляев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ с Ni—Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 25–35.
12. Suzuki H., Hayashi K. Effect of addition-carbides on the properties of TiC—Ni alloy // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1971. Vol. 17. No. 6. P. 262–266.
13. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. Effect of a small amount of additional carbides on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermets // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1979. Vol. 26. No. 1. P. 22–26.
14. Suzuki H., Hayashi K., Kubo Y. The Role of ZrC Addition on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermet // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1980. Vol. 27. No. 3. P. 77–81.
15. Terada O., Saito M., Suzuki H. The cause of formation of pores in titanium carbide based cermet with the addition of zirconium carbide // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1993. Vol. 40. No. 11. P. 1131–1135.
16. Mun S., Kang S. Effect of HfC addition on microstructure of Ti(C,N)—Ni cermet systems // Powder Metal. 1999. Vol. 42. No. 3. P. 251–256.
17. Kim S.-H. Quantitative investigation of grain growth in carbide added (Mo₂C, ZrC and WC) to TiC—Ni matrix cermets // Int. J. Eng. Manufact. 2004. Vol. 5. No. 1. P. 1–8.
18. Kwon W.T., Park J.S., Kim S.-W., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools // Int. J. Mach. Tools Manufact. 2004. Vol. 44. P. 341–346.
19. Kwon W.T., Park J.S., Kang S. Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis // J. Mater. Proc. Tech. 2005. Vol. 166. P. 9–14.
20. Zhang X., Liu N., Rong C. Microstructure and fracture toughness of TiC—ZrC—WC—Mo—Ni cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2008. Vol. 26. P. 346–356.
21. Zhang X., Liu N. Effects of microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC—ZrC—Co—Ni cermets // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 561. P. 270–276.
22. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys // Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd., 1986. P. 1063–1073.
23. Tobioka M., Shimizu Y., Isobe K., Kitagawa N., Nomura T., Takahashi K. High toughness cermet and a process for the production of the same: Pat. 3971656 (US). 1988.
24. Lindahl P., Mainert T., Jonsson H., Andren H.-O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti,W,Ta,Mo)(C,N)—(Co,Ni)-type cermet // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 1993. Vol. 4. P. 187–204.
25. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 129–133.
26. Park S., Kang Y.J., Kwon H.J., Kang S. Synthesis of (Ti,M1,M2)(C,N)—Ni nanocrystalline powders // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2006. Vol. 24. P. 115–121.
27. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based

- cermet // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
28. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 104—107.
29. Chen X., Xiong W., Qu J., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C—xMo—Ni cermets // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 56—61.
30. Chicardi E., Cordoba J.M., Sayagues M.J., Cotor F.J. Inverse core-rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
31. Yu H., Liu Y., Jin Y., Ye J. Effect of secondary addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Mo,V)(C,N)-based cermets // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
32. Kang S. Ceramic and cermet having the second phase to improve toughness via phase separation from complete solid-solution phase and the method for preparing them: Pat. 8679220 (US). 2014.
33. Жияев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. I. Физическое обоснование // *Материаловедение.* 2012. No. 3. С. 3—9.
34. Жияев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Часть II. Химическое обоснование // *Материаловедение.* 2012. No. 4. С. 3—12.
35. Жияев В.А. Порошковые материалы на основе тугоплавких фаз внедрения: Дис. ... докт. техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2010.
36. Жияев В.А. Закономерности реакций карбидов переходных металлов IV,V групп с никелем // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 2. С. 30—36.
37. Жияев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида титана переходными металлами IV—VI групп на взаимодействие с расплавом никеля // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 4. С. 30—36.
38. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermets microstructure // *Proc. XII Int. Plansee Sem., Reutte,* 1989. Bd. 2, HM 2. S. 1—29.
39. Zackrisson, U. Rolander, and H.-O. Andren. Development of cermet microstructures during sintering // *Metal. Mater. Trans.* 2001. Vol. 32. No. 1. P. 85—94.
40. Жияев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и TiCN-керметов. Часть 1. Закономерности процессов растворения фазо- и структурообразования в системах TiC—Ni и TiC—Ni/Mo // *Вестник ПГТУ. Сер. Машиностроение, материаловедение.* 2012. Т. 14. No. 1. С. 32—40.
41. Жияев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и TiCN-керметов. Часть 2. Закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системах Ti(C,N)—Ni и Ti(C,N)—Ni/Mo // *Вестник ПГТУ. Сер. Машиностроение, материаловедение.* 2012. Т. 14. No. 2. С. 1—12.
42. Жияев В.А., Патраков Е.И. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni—Mo-расплавом // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2015. No. 2. С. 30—37.
43. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni—Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1073—1078.
44. Еришов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлургических расплавах. Киев: Наук. думка, 1990.
45. Niki E., Masato K. The reaction of carbon with nickel-based solid solution alloy containing carbide-forming element // *J. Jap. Inst. Metal.* 1970. Vol. 34. No. 9. P. 879—883.
46. Борисов С.В. Синтез и исследование упругих свойств $Ti_xMe_{1-x}C_yN_z$ (Me = Zr, Hf, V, Nb) твердых растворов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981.
47. Doi H. Advanced TiC and TiC—TiN based cermets // *Proc. 2nd Inter. Conf. Sci. Hard Mater (Rhodes, Greece, 1984).* Bristol—Boston, 1986. P. 489—523.
48. Жияев В.А. Концепция химического конструирования Ti(C,N)-керметов // *Современные металлические материалы и технологии: Сб. тр. 11-й Международ. конф. (С-Петербург, 23—27 июня 2015 г.). С-Петербург: СПбПУ, 2015. С. 1035—1041.*
49. Любимов В.Д., Элинсон Д.С., Швейкин Г.П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // *Порошк. металлургия.* 1991. No. 11. С. 65—71.

References

1. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1992. Vol. 11. P. 23—33.
2. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P. 343—351.
3. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application. *Key Eng. Mater.* 1998. Vol. 138—140. P. 521—543.

4. Xu Q., Zhang X.H., Qu W., Han J.C. Progress in research on cermets. *Cemented Carbide*. 2002. Vol. 19. P. 221—225.
5. Xu Y.D., Liu N., Shi M., Chao S. Research progress of TiCN cermets with nano modification. *Cemented Carbide*. 2005. Vol. 22. P. 112—116.
6. Cardinal S., Malchere A., Garnier V., Fantozzi G. Microstructure and mechanical properties of TiC—TiN based cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 521—527.
7. Xiao J.H., Xiong W.H., Lin S.J., Qu J., Zhou M. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite. *Mater. Rev.* 2010. Vol. 24. P. 21—27.
8. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78—89.
9. Kang S. Cermets. In: *Comprehensive Hard Materials*. Ed. V.K. Sarin. UK, Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139—181.
10. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet — A review. *J. Mater. Design*. 2015. Vol. 67. P. 95—106.
11. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeystviya dvoynykh karbidov ($Ti_{1-n}Me_n^{IV,V}$)C s Ni—Mo-raspлавом [Regularities of the contact interaction of binary carbides ($Ti_{1-n}Me_n^{IV,V}$)C with the Ni—Mo melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 3. C. 25—35.
12. Suzuki H., Hayashi K. Effect of addition-carbides on the properties of TiC—Ni alloy. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1971. Vol. 17. No. 6. P. 262—266.
13. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. Effect of a small amount of additional carbides on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermets. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1979. Vol. 26. No. 1. P. 22—26.
14. Suzuki H., Hayashi K., Kubo Y. The role of ZrC addition on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermet. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1980. Vol. 27. No. 3. P. 77—81.
15. Terada O., Saito M., Suzuki H. The cause of formation of pores in titanium carbide based cermet with the addition of zirconium carbide. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1993. Vol. 40. No. 11. P. 1131—1135.
16. Mun S., Kang S. Effect of HfC addition on microstructure of Ti(C,N)—Ni cermet systems. *Powder Metal*. 1999. Vol. 42. No. 3. P. 251—256.
17. Kim S.-H. Quantitative investigation of grain growth in carbide added (Mo₂C, ZrC and WC) to TiC—Ni matrix cermets. *Int. J. Eng. Manufact.* 2004. Vol. 5. No. 1. P. 1—8.
18. Kwon W.T., Park J.S., Kim S.-W., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools. *Int. J. Mach. Tools Manufact.* 2004. Vol. 44. P. 341—346.
19. Kwon W.T., Park J.S., Kang S. Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis. *J. Mater. Proc. Tech.* 2005. Vol. 166. P. 9—14.
20. Zhang X., Liu N., Rong C. Microstructure and fracture toughness of TiC—ZrC—WC—Mo—Ni cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 346—356.
21. Zhang X., Liu N. Effects of microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC—ZrC—Co—Ni cermets. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 561. P. 270—276.
22. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys. In: *Science Hard Mater.:* Proc. 2-nd Int. Conf. (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd, 1986. P. 1063—1073.
23. Tobioka M., Shimizu Y., Isobe K., Kitagawa N., Nomura T., Takahashi K. High toughness cermet and a process for the production of the same: Pat. 3971656 (US). 1988.
24. Lindahl P., Mainert T., Jonsson H., Andren H.-O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti,W,Ta,Mo)(C,N)—(Co,Ni)-type cermet. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
25. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129—133.
26. Park S., Kang Y.J., Kwon H.J., Kang S. Synthesis of (Ti,M1,M2)(C,N)—Ni nanocrystalline powders. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. P. 115—121.
27. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermet. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
28. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 104—107.
29. Chen X., Xiong W., Qu J., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C—xMo—Ni cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 56—61.
30. Chicardi E., Cordoba J.M., Sayagues M.J., Cotor F.J. Inverse core-rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
31. Yu H., Liu Y., Jin Y., Ye J. Effect of secondary addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Mo,V)(C,N)-based cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
32. Kang S. Ceramic and cermet having the second phase to

- improve toughness via phase separation from complete solid-solution phase and the method for preparing them: Pat. 8679220 (USA). 2014.
33. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' I. Fizicheskoe obosnovanie [Solid-solution nature of the refractory interstitial phases. Part I. The physical foundation]. *Materialovedenie*. 2012. No. 3. C. 3—9.
 34. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' II. Khimicheskoe obosnovanie [Solid-solution nature of the refractory interstitial phases. Part II. The chemical foundation]. *Materialovedenie*. 2012. No. 4. C. 3—12.
 35. Zhilyaev V.A. Poroshkovye materialy na osnove tugoplavkikh faz vnedreniya [Powder materials based on refractory interstitial phases]: Diss. of Dr. Sci. Perm': PGTU, 2010.
 36. Zhilyaev V.A. Zakonomernosti reaktsii karbidov perekhodnykh metallov IV,V grupp s nikelom [Regularities of the reaction of groups IV,V transition metals carbides with the nickel]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 2. C. 30—36.
 37. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida titana perekhodnymi metallami IV—VI grupp na vzaimodeistvie s rasplavom nikelya [Influence of titanium carbonitride doping by transition metals of IV—V groups on interaction with nickel melt]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 4. C. 30—36.
 38. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti (C, N) cermets microstructure. Proc. XII Int. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 08—12 May 1989). Bd. 2. HM 2. S. 1—29.
 39. Zackrisson, U. Rolander, H.-O. Andren. Development of cermet microstructures during sintering. *Metal. Mater. Trans.* 2001. Vol. 32. No. 1. P. 85—94.
 40. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V. Khimicheskie osnovy zhidkofaznogo spekaniya TiC- i TiCN-kermetov. Chast' 1. Zakonomernosti protsessov rastvoreniya fazo- i strukturoobrazovaniya v sistemakh TiC—Ni i TiC—Ni/Mo [Chemical basis of liquid-phase sintering of TiC- and TiCN-cermets. Part 1. Regularities of the processes of dissolution of phase and structure formation in the systems TiC—Ni and TiC—Ni/Mo]. *Vestnik PGTU. Ser. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2012. Vol. 14. No. 1. P. 32—40.
 41. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V. Khimicheskie osnovy zhidkofaznogo spekaniya TiC- i TiCN-kermetov. Chast' 2. Zakonomernosti protsessov rastvoreniya fazo- i strukturoobrazovaniya v sistemakh Ti(C,N)—Ni i Ti(C,N)—Ni/Mo [Chemical basis of liquid-phase sintering of TiC- and TiCN-cermets. Part 2. Regularities of the processes of dissolution of phase and structure formation in the systems Ti(C,N)—Ni and Ti(C,N)—Ni/Mo]. *Vestnik PGTU. Ser. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2012. Vol. 14. No. 2. P. 1—12.
 42. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Kinetika i mekhanizm kontaktnogo vzaimodeistviya karbonitrida titana s Ni—Mo-rasplavom [Kinetics and mechanism of the contact interaction of titanium carbonitride with the Ni—Mo melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 2. C. 30—37.
 43. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni—X alloys (X = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1073—1078.
 44. Ershov G.S., Maiboroda V.P. Diffuziya v metallurgicheskikh rasplavakh [Diffusion in metallurgical melts]. Kiev: Naukova dumka, 1990.
 45. Niki E., Masato K. The reaction of carbon with nickel-based solid solution alloy containing carbide-forming element. *J. Jap. Inst. Metal.* 1970. Vol. 34. No. 9. P. 879—883.
 46. Borisov S.V. Sintez i issledovanie uprugikh svoystv $Ti_xMe_{1-x}C_yN_z$ (Me = Zr, Hf, V, Nb) tverdykh rastvorov [Synthesis and study of the elastic properties of $Ti_xMe_{1-x}C_yN_z$ (Me = Zr, Hf, V, Nb) solid solutions]: Abstract of the dissertation of PhD. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR. 1981.
 47. Doi H. Advanced TiC and TiC—TiN based cermets. In: *Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater.* (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd, 1986. P. 489—523.
 48. Zhilyaev V.A. Kontseptsiya khimicheskogo konstruirovaniya Ti(C,N)-kermetov [Chemical design concept of Ti (C, N)-cermets]. In: *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii*: Proc. 11-th Int. Conf. (S.-Peterburg, 23—27 June 2015). S.-Peterburg: SPbPU, 2015. P. 1035—1041.
 49. Lyubimov V.D., Elinson D.S., Shveikin G.P. Optimizatsiya ekspluatatsionnykh svoystv besvol'framovykh tverdykh splavov [Optimizing the performance properties of tungsten free hard alloys]. *Poroshk. metallurgiya*. 1991. No. 11. P. 65—71.

УДК 534.141 : 534.8

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-43-50

Влияние ультразвука на процесс проникновения металлического расплава в субмикронные частицы и их агломераты

© 2016 г. **О.Б. Кудряшова, Д.Г. Эскин, А.П. Хрусталёв, С.А. Ворожцов**

Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИТГУ), г. Томск

Институт проблем химико-энергетических технологий (ИПХЭТ) СО РАН, г. Бийск

Brunel University, Uxbridge, United Kingdom

Статья поступила в редакцию 11.02.16 г., доработана и подписана в печать 07.04.16 г.

На основе теории акустической кавитации и капиллярных явлений рассматриваются процессы деагломерирования и смачиваемости субмикронных частиц в расплаве металла при ультразвуковом воздействии. Получены основные зависимости, связывающие время воздействия с физико-химическими свойствами частиц и расплава, а также с характеристиками акустического излучения. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений времени ультразвуковой обработки расплава алюминия, содержащего субмикронные частицы оксида алюминия, и установлено удовлетворительное согласие полученных результатов.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, расплав металла, наночастицы, пропитка, кавитация.

Кудряшова О.Б. – докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов ИПХЭТ СО РАН (659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1). E-mail: olgakudr@inbox.ru.

Эскин Д.Г. – канд. техн. наук, профессор кафедры математической физики НИТГУ (634050, г. Томск, пр-т Ленина, 36), профессор Брунеловского университета (Великобритания). E-mail: Dmitry.Eskin@brunel.ac.uk.

Хрусталёв А.П. – аспирант кафедры прочности и проектирования НИТГУ. E-mail: tofik0014@mail.ru.

Ворожцов С.А. – канд. техн. наук, зав. лабораторией нанотехнологий металлургии НИТГУ. E-mail: vorn1985@gmail.com.

Для цитирования: Кудряшова О.Б., Эскин Д.Г., Хрусталёв А.П., Ворожцов С.А. Влияние ультразвука на процесс проникновения металлического расплава в субмикронные частицы и их агломераты // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 43–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-43-50.

Kudryashova O.B., Eskin D.G., Khrustalyov A.P., Vorozhtsov S.A.

Ultrasound effect on molten metal propagation into submicron particles and their agglomerates

Based on the theory of acoustic cavitation and capillary phenomena, the article considers the processes of deagglomeration and wetting of submicron particles in a metal melt under ultrasound exposure. Basic dependences were found that link the exposure time to the physical and chemical properties of particles and melt, and to acoustic radiation characteristics. Experimental and calculated time values of ultrasonic treatment of aluminum melt containing submicron particles of aluminum oxide were compared, and the obtained results were found satisfactorily fit.

Keywords: ultrasonic treatment, metal melt, nanoparticles, impregnation, cavitation.

Kudryashova O.B. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of physics high-energy conversion materials IPCET SB RAS (659322, Russia, Biysk, Socialisticheskaya str., 1). E-mail: olgakudr@inbox.ru.

Eskin D.G. – Cand. Sci., Prof., Department of mathematical physics, Tomsk State University (TSU) (634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 36), Prof., Brunel University (Brunel Centre for Advanced Solidification Technology, Brunel University; Kingston Lane, Uxbridge, UB8 3PH, UK). E-mail: Dmitry.Eskin@brunel.ac.uk.

Khrustalyov A.P. – Post-Graduate Student, TSU. E-mail: tofik0014@mail.ru.

Vorozhtsov S.A. – Cand. Sci. (Tech.), Head of the Metallurgy nanotechnology laboratory, TSU. E-mail: vorn1985@gmail.com.

Citation: Kudryashova O.B., Eskin D.G., Khrustalyov A.P., Vorozhtsov S.A. Vliyanie ul'trazvuka na protsess proniknoveniya metallichesкого расплава в submikronnye chastitsy i ikh aglomeraty. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 43–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-43-50.

Введение

Традиционная технология получения прутков деформируемого материала через матрицу (мундштук). Оно осуществляется способом «тандем» (заготовка за заготовкой), при котором задний неограниченной длины из пористого и порошкообразного сырья базируется на продавливании

конец предшествующей заготовки (пресс-остаток) выдавливается из конической полости матрицы передним концом очередного брикета. Одним из перспективных направлений создания композиционных сплавов с улучшенными механическими свойствами является модифицирование расплава субмикронными наночастицами. Однако при этом возникает проблема их введения в расплав [1, 2]:

- обладая большой удельной поверхностью и энергией, наночастицы легко слипаются;
- их окисление начинается при сравнительно низких температурах;
- зачастую они плохо смачиваются жидкостью (что особенно важно при введении частиц в жидкость);
- они легко образуют в воздухе аэрозоль, который в некоторых случаях является самовозгорающимся и даже взрывоопасным.

Все это делает очень сложным, а в некоторых случаях — и невозможным, прямое введение нанопорошков в расплавы.

Известно, что ультразвуковое (УЗ) воздействие повышает эффективность протекания процессов фильтрации и пропитки: в них происходит движение жидкой фазы внутри пор и каналов в твердой фазе. Интенсификации этих процессов способствует увеличение скорости относительного движения жидкости. Не случайно поэтому многочисленные работы посвящены исследованиям влияния вибрации, ультразвука и ударных волн на течение жидкостей в капиллярах [3–5].

Интенсификация этих процессов может быть достигнута при создании избыточного давления в устье капилляра — так называемого звукокапиллярного эффекта, т.е. резкого возрастания глубины и скорости проникновения жидкости в капиллярные каналы (трещины, поры) под действием ультразвука. Кавитационные пузырьки, схлопываясь, создают в жидкости мощный импульс давления, что способствует ускорению проникновения жидкости в поры и трещины пропитываемой поверхности.

На практике для ввода частиц в расплав используется УЗ-воздействие [6–8]. Предполагается, что ультразвуковая кавитация способствует смачиваемости неметаллических частиц и их лучшему распределению по объему. Одна из гипотез, объясняющая повышенную эффективную смачиваемость, связывает улучшенный доступ расплава к поверхности неметаллических частиц и проникновение расплава в дефекты поверхности (капил-

ляры) с ультразвуковой кавитацией [5]. Пульсирующие и схлопывающиеся пузырьки способствуют очистке поверхности частиц от адсорбированного газа и примесей, а также заполнению тонких поверхностных капилляров за счет звукокапиллярного эффекта.

Качественно процесс можно описать следующим образом. В условиях развитой ультразвуковой кавитации звуковое поле «загоняет» расплав в капиллярные каналы и поры частиц, даже если они плохо смачиваются. Кавитационные пузырьки, пульсируя и схлопываясь вблизи агломератов, создают избыточное давление, позволяющее жидкости проникнуть в узкие поры и преодолеть капиллярное давление. Как известно из теории капиллярного смачивания [9], жидкость при создании избыточного давления способна проникать в капилляры на глубину или высоту, на порядок большую, чем естественный уровень, обусловленный силой поверхностного натяжения. Насыщение агломерата частиц расплавом существенно меняет его свойства и облегчает его разделение на отдельные частицы, т.е. способствует деагломерации.

В данной работе предлагается распространить идею звукокапиллярного эффекта на процесс деагломерации конгломератов неметаллических частиц, в том числе нанопористых. Цель исследования — предложить математическую модель, позволяющую оценить время ультразвуковой обработки расплава, требующееся для насыщения пор агломератов частиц жидким металлом, в зависимости от характеристик порошка и использования ультразвукового воздействия.

Математическая модель

Наночастицы, вводимые в расплав металла, существуют в форме микронных и субмикронных агломератов, так как благодаря своей развитой поверхности они агломерируют сразу после своего создания. Такие агломераты содержат нанопоры и наноканалы. Размер кавитационных пузырьков зависит от частоты ультразвука, вязкости жидкости и поверхностного натяжения [10]. Экспериментальные исследования [11] показали, что диаметр кавитационных пузырьков в расплаве алюминия составляет 50–300 мкм (при частоте 17,5 кГц), т.е., пульсируя в ультразвуковом поле, их размеры сопоставимы с размерами агломератов.

В режиме развитой кавитации каждый агломерат, помещенный или проходящий через ка-

витационную зону, окружен пульсирующими и схлопывающимися пузырьками, так как в этих условиях индекс кавитации (отношение объема пузырьков к объему кавитационной области) стремится к единице [10]. Концентрация упрочняющих расплав частиц значительно меньше — около 1 мас.%. Поэтому можно предположить, что в каждый момент времени возле устья капилляра захлопнется хотя бы один кавитационный пузырек, создав импульс давления, способствующий заполнению капилляра жидкостью.

Наиболее точное качественное и количественное описание эффекта дает кавитационная теория, в которой предполагается, что движение жидкости в капилляре осуществляется под действием импульса давления, возникающего у устья капилляра при захлопывании кавитационного пузырька [12]. Используются следующие допущения:

- жидкость безгранична и несжимаема;
- пузырек схлопывается у устья капилляра в каждый период сжатия;
- пузырек имеет сферическую форму;
- влияние пульсаций соседних пузырьков и граничных стенок не учитывается.

Максимальное давление, создаваемое кавитационным пузырьком, можно оценить по приближенной формуле Ф.А. Бронина для несжимаемой жидкости [13]:

$$p_{\max} = p_{ef} \left[1 + \frac{(1+3\delta)z^3 - 4}{4} \sqrt{\frac{(1+3\delta)z^3 - 4}{4[(1+3\delta)z^3 - 3\delta z^4]}} \right]. \quad (1)$$

Здесь

$$z = \frac{R_{\max}}{R_{\min}} = \frac{1+3\delta}{\delta} = \left(\frac{(p_a + p_s)}{p_v} \right)^{\frac{1}{3(\gamma-1)}},$$

$$\delta = \frac{p_{vg}}{p_{ef}} \approx \frac{p_v}{p_{ef}},$$

где δ — параметр газосодержания; $R_{\max}$ и $R_{\min}$ — максимальный и минимальный радиусы колеблющегося в акустическом поле пузырька; p_a — атмосферное давление; p_s — звуковое давление; p_v — давление насыщенного пара; p_{vg} — давление парогазовой смеси, γ — показатель адиабаты.

Расчет по формуле (1) показывает, что максимальное давление при захлопывании пузырька растет с ростом параметра газосодержания.

В выражение (1) входит эффективное давление p_{ef} , отличающееся по величине от p_s из-за того, что кавитирующая жидкость является неоднородной. Она представляет собой нелинейную среду, в кото-

рой невозможно вычислить мгновенное значение звукового давления, так как нет полного описания процесса пульсации всех пузырьков в кавитационной области.

Поскольку в большинстве случаев размеры пузырьков существенно меньше длины волны звукового поля, в модели кавитации жидкость с парогазовыми включениями [10] принято представлять как новую среду с некоторыми эффективными акустическими характеристиками, отличными от свойств некавитирующей жидкости. Для плоской волны выражение для эффективного звукового давления запишется как

$$p_{ef} = \frac{v_{os}}{2} \rho_c c_c. \quad (2)$$

где ρ_c и c_c — плотность и скорость звука кавитирующей среды; v_{os} — колебательная скорость поверхности излучателя.

Интенсивность ультразвука связана со звуковым давлением следующим соотношением:

$$I = p_{ef} v_{os} / 2.$$

Поэтому с учетом выражения (1) отметим, что максимальное давление, создаваемое кавитационным пузырьком при захлопывании, пропорционально интенсивности действующего акустического излучения, повышается с ростом газосодержания жидкости и в первом приближении (без учета скорости осцилляций пузырьков) не зависит от частоты излучения.

Выражение (1) позволяет рассчитать давление, создаваемое в жидкости при захлопывании пузырька. Оно распространяется импульсно по капилляру, способствуя проникновению расплава и вытеснению газовой фазы из пористой частицы (агрегата). Хотя давление имеет импульсный характер, но продолжительность импульса, которую можно принять равной периоду ультразвуковых колебаний, значительно (в десятки тысяч раз) меньше рассматриваемых времен заполнения пор. Поэтому можно считать, что в устье поры имеется источник постоянного давления с эффективной величиной избыточного давления $p_{\text{вх}} = p_{\max} / \sqrt{2}$.

Критерием успешного проникновения металлического расплава в пористую частицу будем считать полное заполнение ее пор жидким металлом с вытеснением из них газа, а временем проникновения — время полного заполнения пор. Примем также, что все частицы имеют сферическую форму, один размер и поры одинаковых радиуса и глубины.

Теория капиллярного поднятия при избыточном давлении возле устья капилляра изложена в монографии [9], следуя которой приведем основные соотношения для описания этого процесса. В соответствии с формулой Лапласа можно считать, что на длине столбика жидкости в капилляре существует перепад давления

$$\Delta p = 2\sigma \cos \theta / R_{cr}, \quad (3)$$

где R_{cr} — радиус капилляра; θ — угол смачивания; σ — поверхностное натяжение.

При наложении избыточного давления p_{ex} скорость движения мениска в капилляре определяется выражением

$$v_{cr} = \frac{dl}{dt} = \frac{R_{cr}^2 (p_{ex} + 2\sigma \cos \theta / R_{cr})}{8(\eta_l l_l + \eta_a l_a)}, \quad (4)$$

где η_l — вязкость расплава; η_a — вязкость газовой фазы; l_l и l_a — длины капилляров, заполненная расплавом и воздухом соответственно (общая длина капилляра $l_{cr} = l_l + l_a$). Вязкость газовой фазы (воздуха, водорода, паров металла) существенно меньше вязкости расплава: $\eta_a \ll \eta_l$.

В этом случае уравнение (4) запишется следующим образом:

$$v_{cr} = \frac{R_{cr}^2 p}{8\eta_l l_l}, \quad (5)$$

где суммарное давление равно

$$p = p_{ex} + 2\sigma \cos \theta / R_{cr} = p_{ex} + \Delta p. \quad (6)$$

Равновесие жидкости в капилляре наступает при равенстве значений ее весового и избыточного давлений. Предельная высота капиллярного поднятия, таким образом, определится по формуле

$$h = p / g \rho_l, \quad (7)$$

где g — ускорение свободного падения; ρ_l — плотность жидкости.

В случае плохой смачиваемости частиц расплавом металла второй член в уравнении (6) будет отрицательным и может достигать больших величин для малых радиусов капилляров, поэтому для достижения эффекта проникновения расплава в поры необходимо, чтобы избыточное давление превышало лапласовское ($p_{ex} > \Delta p$).

Определим критическую величину радиуса поры (R_{cr}^*), при которой в заданных условиях избыточное давление уравновесит капиллярное ($p = 0$):

$$R_{cr}^* = 2\sigma \cos \theta / p_{ex}. \quad (8)$$

Если же $p_{ex} > \Delta p$, то расплав алюминия проникнет в поры. Наложение избыточного давления позволит полностью вытеснить из капилляра (поры) газ и заполнить его жидкостью в течение некоторого времени.

Интегрирование уравнения (5) с начальными условиями, когда жидкость еще не вошла в капилляр (при $t = 0, l = 0$), дает следующее выражение для времени полного проникновения (при $t = t_{wt}, l = l_{cap}$) при избыточном давлении p_{ex} :

$$t_{wt} = \frac{4\eta_l l_{cr}^2}{R_{cr}^2 p}. \quad (9)$$

Найти отношение l_{cr}/R_{cr} для используемых на практике порошков можно исходя из следующей модели. Примем, что частица порошка имеет сферическую форму и диаметр D , а ее поверхность равномерно и полностью покрыта конусообразными порами радиусом R_{cr} и высотой l_{cr} . Экспериментально можно определить диаметр частиц порошка и удельную поверхность (S_{ss}). С учетом сделанных предположений путем несложных геометрических преобразований получим

$$\frac{l_{cr}}{R_{cr}} = \frac{8}{3} S_{ss} D \rho, \quad (10)$$

где ρ — истинная плотность частицы.

В таблице приведены собственные данные измерения удельной поверхности некоторых порошков, применяемых при модификации расплава алюминия (полученные методом БЭТ с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II), и расчетные значения масштабного фактора l_{cr}/R_{cr} .

Размер, удельная поверхность частиц порошков (эксперимент) и отношение длины пор к их радиусу (расчет)

Порошок	D_{av} , мкм	S_{ss} , м ² /г	l_{cr}/R_{cr}^*
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,036	35–40	14,2
ScF_3	—	17	—
80 мас.% AlN, 20 мас.% Al_2O_3 , AlOOH, Al(OH) ₃	0,038	14–20	6,8
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) [15]	1,5	7	110
Al ₂ O ₃	0,2–5,0	60	465
*Расчет по формуле (10).			

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости отношения l_{cr}/R_{cr} от диаметра частиц и удельной поверхности порошка в практически важных диапазонах этих параметров [14]. Наиболее сложными в смысле проникновения расплава в поры будут частицы с наибольшим отношением l_{cr}/R_{cr} , т.е. микронные «рыхлые» агломераты с большой удельной поверхностью порошка.

Для расчета времени проникновения расплава в поры частиц необходимо определить величину суммарного давления $p_{ex} + \Delta p$. В работе [15] исследовано избыточное давление, создаваемое в капиллярах при захлопывании кавитационных пузырьков при ультразвуковой кавитации в расплаве алюминия. Установлено, что его величина может достигать очень высоких значений (в зависимости от близости захлопнувшегося пузырька к устью капилляра) — от 1 МПа до 4 ГПа и более (в среднем 10–400 МПа). С другой стороны, давление Δp может достигать величин того же порядка: в соответствии с формулой (3) $\Delta p = 80 \div 320$ МПа для $R_{cr} = 5 \div 20$ нм в системе «расплав алюминия — частица оксида алюминия» (краевой угол $\theta = 152^\circ$, $\sigma = 0,9$ Н/м) [16].

На рис. 2 показаны расчетные зависимости модуля лапласовского давления $|\Delta p|$ и суммы $p_{ex} + \Delta p$ в поре-капилляре от ее радиуса и избыточного давления, а на рис. 3 — зависимость критического радиуса пор-капилляров, рассчитанная по формуле (8) для расплава алюминия, от величины p_{ex} .

В практически реализуемых условиях, когда избыточное давление в расплаве составляет десятки мегапаскалей, проникновение расплава в капилляры частиц становится возможным. При этом для заполнения относительно больших пор ($R_{cr} = 100 \div 1000$ нм) выполняется условие $R_{cr} \gg R_{cr}^*$ (типичный радиус пор в частицах существенно превышает критический, определяемый выражением (8), в котором можно пренебречь лапласовским давлением). С учетом реализуемых в режиме развитой кавитации уровней избыточного давления в порах (десятки и сотни мегапаскалей) время проникновения расплава в поры частиц в соответствии с выражением (9) составит порядка нескольких миллисекунд. Если же в частицах порошка имеется большое количество нанопор ($R_{cr} = 5 \div 100$ нм), лапласовская составляющая общего давления в поре является существенной, и суммарная его величина будет $p \sim 10 \div 100$ Па.

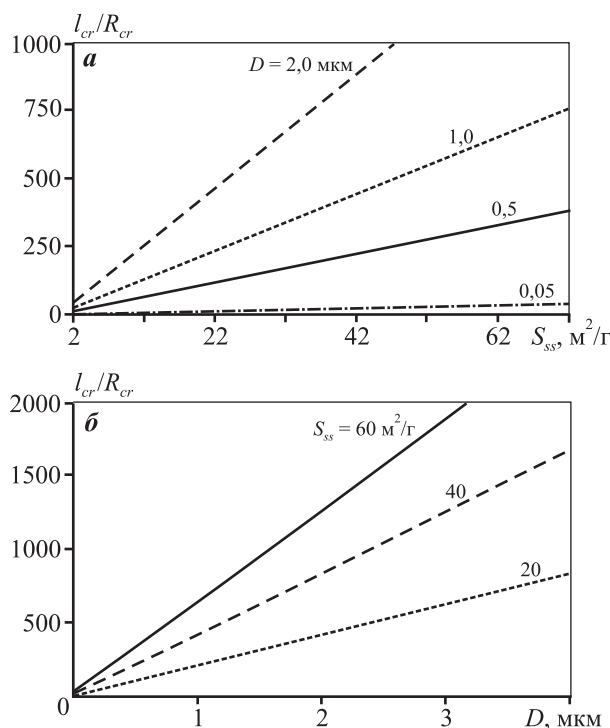


Рис. 1. Зависимость отношения длины пор к их радиусу от удельной поверхности порошка (а) и диаметра частиц (б)

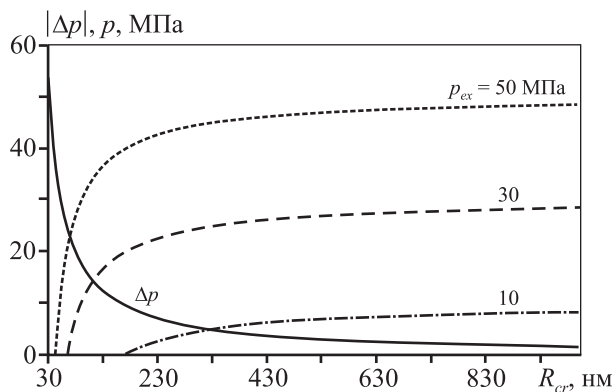


Рис. 2. Зависимость модуля лапласовского давления и результирующего давления ($p = p_{ex} + \Delta p$) в поре от ее радиуса

Время пропитки агломерата (t_{wt}) в соответствии с уравнением (9) пропорционально квадрату длины пор (l_{cr}) и вязкости расплава (η_l), обратно пропорционально площади сечения пор и величине давления $p = p_{ex} + \Delta p$. При $p_{ex} \gg \Delta p$ поверхностное натяжение жидкости не влияет на время проникновения.

На рис. 4, а показана зависимость t_{wt} от l_{cr}/R_{cr} (отношение длины поры к ее радиусу). При выполнении условия $R_{cr} \gg R_{cr}^*$ (относительно крупнопо-

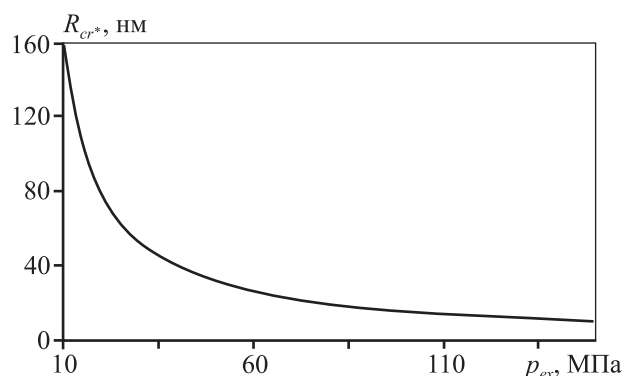


Рис. 3. Зависимость критического радиуса пор от избыточного давления

ристые порошки) на время проникновения влияют не абсолютные значения длины и радиуса пор, а их отношение, но в случае высокодисперсных порошков с большим количеством нанопор величина t_{wt} зависит от физико-химических свойств системы частица—расплав (поверхностное натяжение, краевой угол) и радиуса пор.

В экспериментах по введению мелкодисперсных частиц в расплав металла продолжительность ультразвуковой обработки измеряется минутами. Но при расчете времени, необходимого для пропитки частицы расплавом при условии $R_{cr} \gg R_{cr^*}$, оно составит порядка нескольких микросекунд. В случае $R_{cr} \sim R_{cr^*}$ капиллярное давление сопоставимо по величине с избыточным, и обе эти величины составляют порядка десятков мегапаскалей, а результирующее давление $p \sim 10\text{--}100$ Па (область малых значений R_{cr} на рис. 2, а).

На рис. 4, б показаны зависимости времени проникновения расплава в поры частиц отношения длины пор к их радиусу от давления в капилляре при различных значениях.

При увеличении избыточного давления (пропорционально росту интенсивности ультразвукового воздействия) сначала происходит резкое уменьшение длительности проникновения, однако дальнейшее повышение p_{ex} не дает заметного выигрыша во времени.

Полученные теоретические результаты косвенно подтверждаются экспериментальными данными по ультразвуковой обработке частиц оксидов, карбидов и боридов в матрице алюминиевого расплава (см., например, обзор в [8]). При этом главные параметры воздействия — это продолжительность обработки и амплитуда вибрации. Смачиваемость частиц и их распределение в объеме жидкости улучшались с увеличением времени обработки.

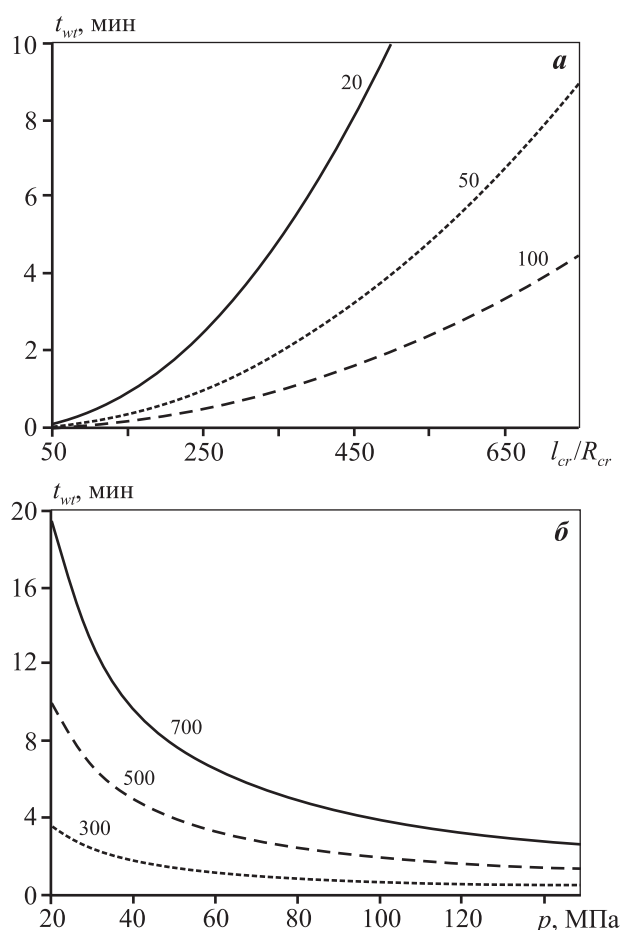


Рис. 4. Зависимость времени проникновения расплава в поры частиц от отношения длины пор к их радиусу для различных значений p_{ex} (а) и от давления в капилляре для различных значений масштабного фактора l_{cr}/R_{cr} (б)
Цифры у кривых: а — p_{ex} , Па; б — l_{cr}/R_{cr}

Найденная экспериментальная зависимость продолжительности УЗ-воздействия от размеров частиц (для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 99,99 %-ном расплаве алюминия при температуре 700—720 °С и акустической мощности 500 Вт) показывает, что с уменьшением диаметра частиц требуемое время обработки увеличивается [17]. Проведен расчет по формуле (9) для $p = 50$ Па в предположении, что масштабный фактор частиц l_{cr}/R_{cr} уменьшается обратно пропорционально их диаметру. Его результаты, а также экспериментальные данные приведены на рис. 5.

Несмотря на то, что расчетное время пропитки частиц растет быстрее с уменьшением их размеров, чем это наблюдалось в эксперименте, можно говорить о хорошем согласии полученных результатов математического моделирования с экспериментальными.

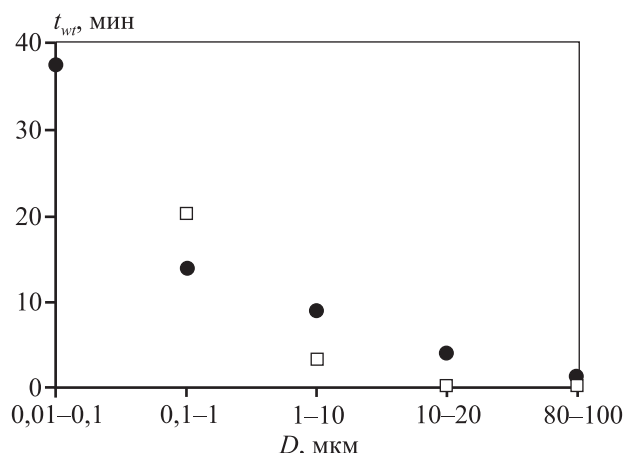


Рис. 5. Время ультразвуковой кавитационной обработки расплава алюминия для деагломерации частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от диаметра частиц
 ● – эксперимент [17], ■ – расчет по формуле (9)

Выводы

Создана математическая модель проникновения расплава металла в субмикронные частицы и их агломераты под действием ультразвука, основанная на известных соотношениях, описывающих капиллярные явления и ультразвуковую кавитацию. Проведенное параметрическое исследование предложенной модели позволяет сделать следующие выводы.

1. Ультразвуковое воздействие делает возможным пропитку агломератов частиц расплавом металла, а значит, способствует введению в расплав частиц, при условии создания кавитационного режима обработки. Насыщение агломерата частиц расплавом улучшает его разделение на отдельные частицы (деагломерацию).

2. Время пропитки пропорционально вязкости расплава, квадрату отношения длины пор к их радиусу, которое можно оценить исходя из величины удельной поверхности порошка и размера агломератов. Время проникновения обратно пропорционально внешнему давлению устья пор, а значит, и интенсивности УЗ-воздействия.

3. В режиме развитой кавитации (избыточное давление порядка десятков мегапаскалей) для агломератов с относительно крупными пора́ми (радиусом более 100 нм) лапласовским капиллярным давлением можно пренебречь ($p_{ex} \gg \Delta p$). При этом время проникновения не зависит от абсолютных значений радиуса пор агломератов частиц и поверхностного натяжения расплава. Время пропитки таких агломератов расплавом при ульт-

развуковом воздействии очень мало (порядка миллисекунд).

4. В практически важном случае обработки частиц, имеющих большое количество нанопор с радиусом менее 100 нм, лапласовское капиллярное давление сопоставимо с избыточным давлением, создаваемым при захлопывании кавитационных пузырьков, и на динамику процесса оказывают существенное влияние величина радиуса пор и физико-химические свойства частиц и расплава. Время пропитки таких частиц расплавом составит порядка единиц и десятков минут.

5. Сравнение расчетных значений времени пропитки частиц оксида алюминия расплавом алюминия с экспериментальными данными свидетельствует об адекватности предложенной модели.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.587.21.0019 (уникальный идентификатор RFMEFI58715X0019).

Литература

1. Крушенко Г.Г. Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках // Нанотехника: 2011. No. 3. С. 55–61.
2. Yang Y., Li X. Ultrasonic cavitation based nanomanufacturing of bulk aluminum matrix nanocomposites // J. Manufact. Sci. Eng. 2007. Vol. 129. P. 497–501.
3. Коновалов Е.Г., Германович И.Н. Ультразвуковой капиллярный эффект // Докл. АН БССР. 1962. Т. 6. No. 8. С. 492–493.
4. Розин Ю.П., Тихонова В.С., Костючек М.Н. Об anomalно больших постоянных давлениях в непосредственной близости от излучателя // Укр. физ. журн. 1975. No. 2. С. 214–220.
5. Прохоренко П.П., Дежкунов Н.В., Коновалов Г.Е. Ультразвуковой капиллярный эффект. Минск: Наука и техника, 1981.
6. Игнатъев И.Э., Пастухов Э.А., Игнатъева Е.В. Принципиальное различие методов низкочастотного и ультразвукового воздействия на расплавы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 5. С. 7–11.
7. Vorozhtsov S.A., Eskin D.G., Tamayo J., Vorozhtsov A.B., Promakhov V.V., Averin A.A., Khrustalyov A.P. The Application of external fields to the manufacturing of novel dense composite master alloys and aluminum-based nanocomposites // Metal. Mater. Trans. A. 2015. Vol. 46A. No. 4. P. 2870–2875.

8. Eskin G.I., Eskin D.G. Ultrasonic treatment of light alloy melts // Boca Raton: CRC Press, 2014.
9. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011.
10. Сиротюк М.Г. Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: ЕЕ Медиа, 2007.
11. Tzanakis I., Xu W.W., Lebon G.S.B., Eskin D.G., Pericleous K., Lee P.D. In situ synchrotron radiography and spectrum analysis of transient cavitation bubbles in molten aluminium alloy // *Phys. Proc.* 2015. No. 70. P. 841–845.
12. Китайгородский Ю.И., Дроздалова В.И. Расчет высоты и скорости подъема жидкости по капиллярам при воздействии ультразвуковых колебаний // Применение ультразвука в металлургии. М.: Металлургия, 1977. С. 12–16.
13. Бронин Ф.А. Расчет некоторых параметров динамики кавитационной полости в звуковом поле // Тр. МИСиС. 1970. С. 53–57.
14. Vorozhtsov S., Zhukov, I., Vorozhtsov A., Zhukov A., Eskin D., Kvetinskaya A. Synthesis of micro- and nanoparticles of metal oxides and their application for reinforcement of al-based alloys // *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 2015. P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/718207>.
15. Tzanakis I., Xu W.W., Eskin D.G., Lee P.D., Kotsovinos N. In situ observation and analysis of ultrasonic capillary effect in molten aluminium // *Ultrasonic Sonochemistry.* 2015. No. 27. P. 72–80.
16. Тимошкин А.В. Комплексное рафинирование и модифицирование силуминов методом высокоскоростной струйной обработки расплава: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАТИ—РГТУ, 2003.
17. Эскин Г.И. К условиям введения несмачиваемой тугоплавкой фазы в расплав алюминия с помощью ультразвука // *Технол. легких сплавов.* 1974. No. 11. С. 21–25.
6. Ignat'ev I.E., Pastuhov E.A., Ignat'eva E.V. Principial'noe razlichie metodov nizkochastotnogo i ul'trazvukovogo vozdeystviya na rasplavy [The fundamental difference methods low-frequency and ultrasonic affecting on the melt]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2014. No. 5. P. 7–11.
7. Vorozhtsov S.A., Eskin D.G., Tamayo J., Vorozhtsov A.B., Promakhov V.V., Averin A.A., Khrustal'ov A.P. The application of external fields to the manufacturing of novel dense composite master alloys and aluminum-based nanocomposites. *Metal. Mater. Trans. A.* 2015. Vol. 46A. No. 4. P. 2870–2875.
8. Eskin G.I., Eskin D.G. Ultrasonic treatment of light alloy melts. Boca Raton: CRC Press, 2014.
9. Roldugin V.I. Fizikohimiya poverhnosti [Physical chemistry of surfaces]. Dolgoprudnyj: ID «Intellect», 2011.
10. Sirotyuk M.G. Moshchnye ul'trazvukovye polya [Powerful ultrasonic fields]. Ed. L.D. Rozenberg. Moscow: EE Media, 2007.
11. Tzanakis I., Xu W.W., Lebon G.S.B., Eskin D.G., Pericleous K., Lee P.D. In situ synchrotron radiography and spectrum analysis of transient cavitation bubbles in molten aluminium alloy. *Phys. Proc.* 2015. No. 70. P. 841–845.
12. Kitajgorodskij Yu.I., Drozhalova V.I. Raschet vysoty i skorosti podema zhidkosti po kapillyaram pri vozdeystvii ul'trazvukovykh kolebanij. In: *Primenenie ul'trazvuka v metallurgii* [Calculation of height and fluid rise velocity in capillaries when exposed to ultrasonic vibrations. In: *Application of ultrasound in metallurgy*]. Moscow: Metallurgiya, 1977. P. 12–16.
13. Bronin F.A. Raschet nekotorykh parametrov dinamiki kavitatsionnoi polosti v zvukovom pole [Estimation of some characteristics of dynamics of cavitation cavities in the sound field]. *Trudy MISIS.* 1970. P. 53–57.
14. Vorozhtsov S., Zhukov, I., Vorozhtsov A., Zhukov A., Eskin D., Kvetinskaya A. Synthesis of micro- and nanoparticles of metal oxides and their application for reinforcement of al-based alloys. *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 2015. P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/718207>.
15. Tzanakis I., Xu W.W., Eskin D.G., Lee P.D., Kotsovinos N. In situ observation and analysis of ultrasonic capillary effect in molten aluminium. *Ultrasonic Sonochemistry.* 2015. No. 27. P. 72–80.
16. Timoshkin A.V. Kompleksnoe rafinirovaniye i modifitsirovaniye siluminov metodom vysokoskorostnoi struinoi obrabotki rasplava [Integrated the refining and modification silumins method of high-speed inject melt treatment]; Diss. Ph.D. Moscow: MATI—RSTU, 2003.
17. Eskin G.I. K usloviyam vvedeniya nesmachivaemoi tugo-plavkoi fazy v rasplav alyuminiya s pomoshch'yu ul'trazvuka [To introducing conditions nonwetttable infusible phase aluminum melt by ultrasound]. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 1974. No. 11. P. 21–25.

References

1. Krushenko G.G. Sredstva i tekhnologii uvelicheniya sodержaniya nano-poroshkov v alyuminiyevykh modifiziruyushchih prutka [Tools and technologies to increase the content of nanopowders into modifying aluminum rods]. *Nanotekhnika.* 2011. No. 3. P. 55–61.
2. Yang Y., Li X. Ultrasonic cavitation based nanomanufacturing of bulk aluminum matrix nanocomposites. *J. Manufact. Sci. Eng.* 2007. Vol. 129. P. 497–501.
3. Kononov E.G., Germanovich I.N. Ul'trazvukovoj kapillyarnyj ehffekt [The ultrasonic capillary effect]. *Doklady akademii nauk BSSR.* 1962. T. 6. No. 8. P. 492–493.
4. Rozin Yu.P., Tihonova V.S., Kostyuchek M.N. Ob anomal'no bol'shih postoyannykh davleniyah v neposredstvennoj blizosti ot izluchatelya [On anomalously high constant pressure in immediate vicinity of the radiant]. *Ukr. fiz. zhurn.* 1975. No. 2. P. 214–220.
5. Prohorenko P.P., Dezhkunov N.V., Kononov G.E. Ul'tra-

УДК 541.48 – 14: 541.1 : 546.65

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-51-57

Получение сплавов-покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3

© 2016 г. **А.В. Ковалевский**, **Д.А. Кондратьев**

Вятский государственный университет, г. Киров

Статья поступила в редакцию 23.03.15 г., доработана 07.05.15 г., подписана в печать 06.06.15 г.

С использованием гравиметрического метода изучено влияние температуры (T) и продолжительности процесса (τ) на удельное изменение массы (P) никелевых и кобальтовых образцов при бестоковом диффузионном насыщении их диспрозием в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия с добавлением 5 мас.% хлорида диспрозия. По результатам опытов были рассчитаны математические зависимости $P(\tau)$ для никелевых образцов в интервале $T = 773\div 973$ К при $\tau = 1\div 8$ ч, для кобальтовых – при $T = 873\div 973$ К и $\tau = 1\div 7$ ч. Их анализ показал, что лимитирующей стадией процесса бестокового переноса диспрозия на Ni- и Co-образцы является диффузия в твердой фазе. Состав сплавов-покрытий изучен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра, рентгеноспектрального микроанализатора и сканирующего микроскопа. Установлено, что в условиях эксперимента формирующееся на поверхности никелевой подложки покрытие состоит из одной структурной зоны, а когда подложкой является кобальт, покрытие имеет две структурные зоны, что согласуется с имеющимися в литературе сведениями о сплавообразовании аналогичных биметаллических систем.

Ключевые слова: диспрозий, никель, кобальт, диффузионное насыщение, бестоковый перенос, сплав-покрытие.

Кондратьев Д.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств ВятГУ (610000, г. Киров, ул. Московская, 36). E-mail: denis512a@mail.ru.

Ковалевский А.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры ВятГУ.

Для цитирования: Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А. Получение сплавов-покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 51–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-51-57.

Kovalevskiy A.V., **Kondratyev D.A.**

Obtaining of nickel and cobalt coating alloys by diffusion saturation with dysprosium in LiCl-KCl-DyCl_3 melt

A gravimetric method was used to study the influence of process temperature (T) and duration (τ) on the specific mass variation of nickel and cobalt specimens during their currentless diffusion saturation with dysprosium in a liquated eutectic mixture of lithium and potassium chlorides with dysprosium chloride added (5 wt.%). The experimental results allowed to calculate the mathematical dependences $P(\tau)$ for nickel specimens in the temperature range of $T = 773\div 973$ K at $\tau = 1\div 8$ h, and for cobalt specimens in the temperature range of $T = 873\div 973$ K at $\tau = 1\div 7$ h. Their analysis showed that the solid-state diffusion is the rate-controlling step of currentless dysprosium transfer to Ni and Co specimens. The composition of coating alloys was studied using the X-ray fluorescence spectrometer, X-ray microanalyzer, and scanning microscope. It was found that under experimental conditions, the coating forming on the nickel substrate surface consists of one structural zone, but when substrate material is cobalt, the coating consists of two structural zones. This is consistent with available literature data on the alloying of similar bimetallic systems.

Keywords: dysprosium, nickel, cobalt, diffusion saturation, currentless transfer, coating alloy.

Kondratyev D.A. – PhD, Associate Prof., Department of electrochemical production technology, Vyatka State University (VyatSU) (610000, Russia, Kirov, Moskovskaya str., 36). E-mail: denis512a@mail.ru.

Kovalevskiy A.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of electrochemical production technology VyatSU.

Citation: Kovalevskiy A.V., Kondratyev D.A. Poluchenie spлавov-pokrytii na nikelе i koba'l'te metodom diffuzionnogo насыshcheniya disproziem v rasplave LiCl-KCl-DyCl_3 . *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 51–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-51-57.

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) широко используются в интенсивно развивающихся отраслях промышленности. Особого внимания заслу-

живает их применение в металлургии в качестве легирующих добавок. В наше время объемное легирование металлов и сплавов становится не эко-

номичным из-за большого расхода дорогостоящих материалов, и к тому же этим путем не всегда удается достичь оптимального сочетания свойств.

Решением данной задачи может стать поверхностное легирование, т.е. формирование на поверхности металлического изделия сплава-покрытия, что позволит придать ей требуемый комплекс свойств при минимальном расходе легирующих элементов. Так, например, сплавы-покрытия, полученные при насыщении поверхности изделий из меди, никеля и кобальта такими РЗМ, как лантан, диспрозий, неодим, эрбий и гадолиний, существенно повышают их жаростойкость, сохраняя при этом исходные прочностные характеристики металла-основы. Это особо важно, поскольку данные металлические системы широко применяются в качестве конструкционных материалов для структурных частей двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин, работающих в условиях высокотемпературной газовой коррозии [1, 2].

По своей структуре сплав-покрытие представляет собой интерметаллическое соединение. Существуют различные способы синтеза интерметаллидов в галогенидных расплавах [3–6], и одним из перспективных является метод бестокового диффузионного насыщения. Процессы, протекающие в хлоридных расплавах при бестоковом переносе РЗМ на более электроположительные металлы (Ni и Co), рассмотрены авторами [7].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния условий процесса (температуры и продолжительности) на кинетические характеристики сплавообразования при бестоковом диффузионном насыщении никеля и кобальта диспрозием в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃.

Объекты и методика эксперимента

В опытах использованы хлориды лития, калия и диспрозия квалификации ХЧ, диспрозий марки ДиМ-1, никель НП-2 и кобальт К-1. Предварительно обезвоженные хлориды лития, калия и эвтектическую смесь LiCl–KCl переплавляли в стеклографитовом тигле, закрепленном в кварцевой ячейке. Расплав барботировали осушенным HCl и выдерживали под вакуумом в расплавленном состоянии в течение 2–3 ч. Остывшую смесь хранили в эксикаторе, заполненном очищенным аргоном. Безводный хлорид диспрозия готовили из его кристаллогидрата путем медленного нагре-

вания под вакуумом с избытком NH₄Cl по методике, описанной в работе [8].

Диффузионное насыщение диспрозием никелевых и кобальтовых образцов площадью $1 \pm 0,4 \text{ см}^2$ осуществляли в расплаве 60 мол.% LiCl–40 мол.% KCl с добавлением 5 мас.% DyCl₃ в присутствии металлического диспрозия в виде пластины площадью $5 \pm 0,4 \text{ см}^2$, согласно методике, описанной в работе [9].

Опыты проводили в ячейке закрытого типа в среде очищенного аргона. Навеску приготовленной солевой смеси массой $30 \pm 2 \text{ г}$ помещали в тигель из оксида бериллия, который закрепляли на подвеске из молибдена в ячейке из нержавеющей стали, обогреваемой печью типа СШОЛ с автоматическим регулированием температуры. Ячейку вакуумировали до достижения в расплаве заданной температуры. После этого ее заполняли очищенным аргоном, в расплав опускали диспрозиевую и никелевую (кобальтовую) пластины на молибденовых подвесах, фиксируя их таким образом, чтобы исключить контакт помещенных в расплав металлов со стенками тигля и между собой. После выдержки никелевых (кобальтовых) образцов, диффузионно-насыщаемых диспрозием в исследуемом расплаве в течение заданного времени, их извлекали и охлаждали в инертной среде.

В качестве количественной характеристики сплавообразования использовали удельное изменение массы образцов в течение заданного времени. Температурный интервал исследований выбирали с учетом анализа диаграмм состояния систем Ni–Dy и Co–Dy, а также данных предварительных опытов.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по определению зависимости удельного привеса (P) никелевых и кобальтовых образцов от продолжительности насыщения (τ) диспрозием при различных температурах приведены на рис. 1. Зависимость $P(\tau)$ для каждой из исследованных температур аппроксимировали уравнениями вида

$$P = k_m \tau^n, \quad (1)$$

где k_m — константа скорости процесса, кг/(м²·ч ^{n}).

Рассеивание эмпирических значений P относительно кривой (1) оценивали величиной относительной ошибки $\Delta P/P_{\text{расч}}$, %.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (1) для исследуемых систем покрытий

Покрытия Dy–Ni				Покрытия Dy–Co			
T, K	k_m	n	$\Delta P/P_{\text{расч}}, \%$	T, K	k_m	n	$\Delta P/P_{\text{расч}}, \%$
773	0,34	0,52	5,3	873	0,13	0,46	5,2
823	0,54	0,45	5,5	923	0,22	0,46	5,5
873	0,69	0,49	5,7	973	0,31	0,44	5,2
923	0,84	0,49	5,4				
973	0,97	0,50	5,5				

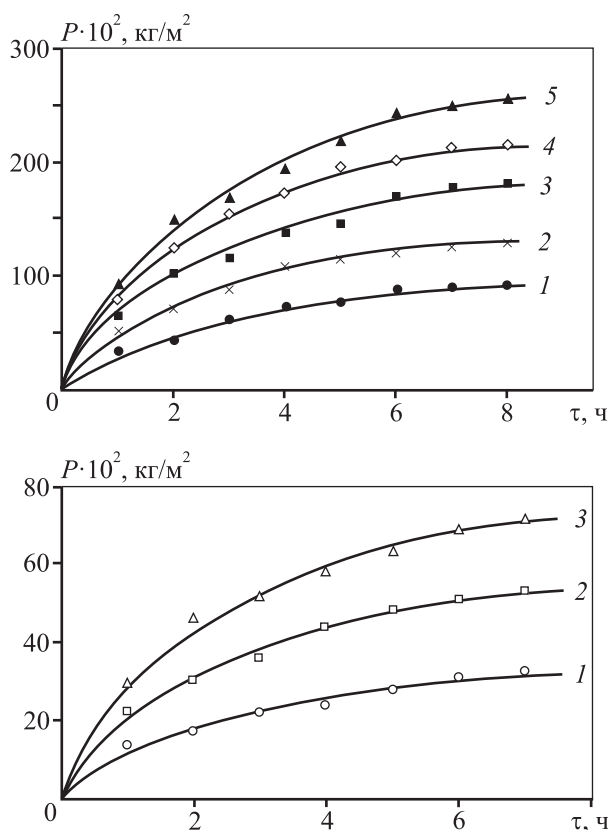


Рис. 1. Зависимость удельного привеса никелевых (а) и кобальтовых (б) образцов от продолжительности насыщения диспрозием при различных температурах

а: 1 – 773 К, 2 – 823 К, 3 – 873 К, 4 – 923 К, 5 – 973 К

б: 1 – 873 К, 2 – 923 К, 3 – 973 К

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнения (1), вычисленные из экспериментальных данных о величине P , а также максимальные значения $\Delta P/P_{\text{расч}}$ при исследованных температурах. Видно, что показатель степени n во всех случаях близок к 0,5.

Параболическая зависимость изменения удельной массы никелевых и кобальтовых образцов от продолжительности диффузионного насыщения их диспрозием в хлоридных расплавах свидетель-

ствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в твердой фазе. Следовательно, в исследованных режимах бестоковый перенос РЗМ осуществляется со скоростью, обеспечивающей соблюдение условия [10]

$$\beta \gg D, \quad (2)$$

где β — коэффициент массопереноса в солевой среде; D — коэффициент диффузии в твердой фазе.

Строение и фазовый состав полученных покрытий диспрозий—никель и диспрозий—кобальт изучали с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720, растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510 LV с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy X-Max и модулем рентгеновской дифрактометрии Shimadzu XRD-7000S.

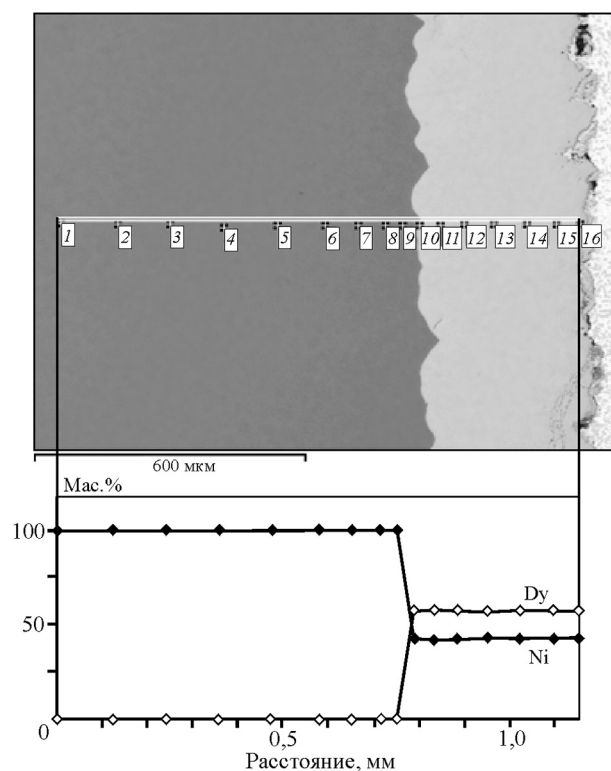
Примеры дифрактограмм сплавов-покрытий на основе никеля и кобальта представлены на рис. 2 и 3, а результаты проведенного комплексного анализа — в табл. 2. Сведения, полученные в ходе исследования, позволяют сделать вывод о том, что в условиях эксперимента на никелевых образцах формируется диффузионный слой, состоящий из одной структурной зоны, представляющий собой фазу Лавеса (DyNi_2), имеющую узкую область гомогенности. Такой же состав фаз сплавов-покрытий был получен авторами [11] при диффузионном насыщении в хлоридных расплавах никеля иттербием, самарием и гадолинием.

Существование интерметаллического соединения установленного состава в соответствующих бинарных металлических системах показано в работах [10, 12, 13]. В сообщении [14] отмечается, что в диффузионном слое, как правило, имеются все фазы, присутствующие на диаграммах состояния, однако некоторые из них не обнаруживаются из-за малой толщины. Там же подчеркивается, что во многих случаях при образовании интерметалли-

дов в диффузионном слое отсутствует ряд фаз из имеющихся на диаграмме состояния.

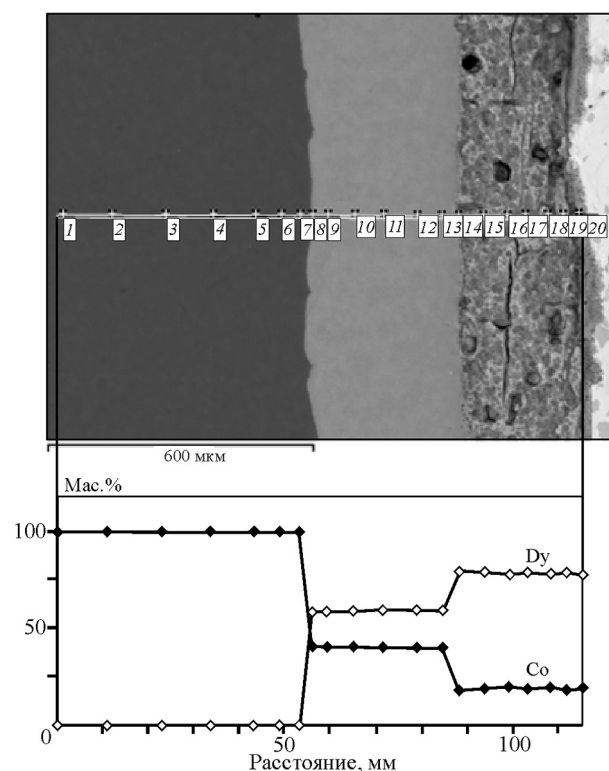
Как показано в работе [15], образование на никелевой подложке фазы, состоящей из одной структурной зоны, возможно и при электрохими-

ческом методе получения сплавов Dy—Ni в расплаве LiCl—KCl—DyCl₃ (0,5 мол.%). Отмечено, что в потенциостатическом режиме при $T = 700$ К на никелевом электроде формируется пленка состава DyNi₂.



Спектр	Ni, мас.%	Dy, мас.%	Итого
1	100,00	0,00	100,00
2	100,00	0,00	100,00
3	100,00	0,00	100,00
4	100,00	0,00	100,00
5	100,00	0,00	100,00
6	100,00	0,00	100,00
7	100,00	0,00	100,00
8	100,00	0,00	100,00
9	100,00	0,00	100,00
10	42,57	57,43	100,00
11	41,89	58,11	100,00
12	42,94	57,06	100,00
13	43,07	56,93	100,00
14	42,55	57,45	100,00
15	42,54	57,46	100,00
16	42,86	57,14	100,00

Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального анализа сплава-покрытия Dy—Ni
 $\tau = 2$ ч, $T = 873$ К, $P = 1,02$ кг/м²



Спектр	Co, мас.%	Dy, мас.%	Итого
1	100,00	0,00	100,00
2	100,00	0,00	100,00
3	100,00	0,00	100,00
4	100,00	0,00	100,00
5	100,00	0,00	100,00
6	100,00	0,00	100,00
7	100,00	0,00	100,00
8	41,62	58,38	100,00
9	41,08	58,92	100,00
10	41,09	58,91	100,00
11	40,37	59,63	100,00
12	40,84	59,16	100,00
13	40,84	59,16	100,00
14	20,66	79,34	100,00
15	21,25	78,75	100,00
16	21,50	78,50	100,00
17	21,18	78,82	100,00
18	21,01	78,99	100,00
19	20,78	79,22	100,00
20	21,33	78,67	100,00

Рис. 3. Результаты рентгеноспектрального анализа сплава-покрытия Dy—Co
 $\tau = 6$ ч, $T = 973$ К, $P = 0,69$ кг/м²

Таблица 2. Строение и фазовый состав диффузионных слоев сплавов-покрытий

Система	Условия диффузионного насыщения		P , кг/м ²	Толщина покрытия, мкм	Содержание Dy*, мас. %	Фазовый состав зоны
	T , К	τ , ч				
Dy–Ni	773	2	0,44	143	55,5	DyNi ₂
	823	2	0,71	235	53,4	DyNi ₂
	873	2	1,02	331	52,5	DyNi ₂
Dy–Co	973	6	0,69	25(I)	79,7	Dy ₄ Co ₃
				37(II)	59,3	DyCo ₂

* По данным рентгенофлуоресцентного анализа.

Иные результаты были получены при анализе сплавов-покрытий на основе кобальта. Установлено, что диффузионные слои состоят из двух структурных зон, отвечающих фазам Dy₄Co₃ (I) на поверхности и DyCo₂ (II) (см. табл. 2) в глубине покрытия. Это означает, что в данном случае доставка РЗМ из объема расплава осуществляется с более высокой скоростью, чем его диффузия в поверхностном слое. Подтверждают этот факт и материалы работы [16], где отмечено, что порядок образования фаз в бинарных системах не определяется диаграммой состояния. Как правило, сначала образуется одна фаза, а после достижения ею определенной толщины могут возникнуть и другие интерметаллиды.

Полученные нами результаты согласуются с материалами работы [17], посвященной исследованию условий получения в хлоридных расплавах интерметаллидов системы Pr–Co, где показано, что при температурах 725 и 775 К образуются покрытия, состоящие из двух фаз: Pr₂Co_{1,7} и PrCo₂.

Заключение

Выполнена серия экспериментов по синтезу сплава-покрытия методом бестокового диффузионного насыщения на поверхности никелевых образцов в интервале $T = 773\div 973$ К и $\tau = 1\div 8$ ч и кобальтовых образцов при $T = 873\div 973$ К и $\tau = 1\div 7$ ч в расплавленной смеси эвтектики LiCl–KCl с хлоридом диспрозия.

Показано, что математические зависимости удельного изменения массы образцов обоих составов от продолжительности процесса насыщения при каждой из температур в изученных интервалах удовлетворительно описываются уравнениями вида $P = k_m \tau^n$. На основании их анализа установлено, что лимитирующей стадией бестокового

переноса диспрозия на никелевую и кобальтовую подложки является диффузия в твердой фазе.

По результатам комплексного исследования сплавов-покрытий Dy–Ni выявлено, что в условиях эксперимента образующееся покрытие состоит из одной структурной зоны — интерметаллического соединения DyNi₂. При насыщении диспрозием кобальта формируются сплавы-покрытия, состоящие из двух однородных по структуре зон: Dy₄Co₃ на поверхности и DyCo₂ в глубине покрытия.

Литература

1. Кузнецов С.А. Электрохимия редкоземельных, редких металлов в солевых расплавах и синтез новых соединений и материалов функционального назначения на их основе // Матер. XIV Всерос. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (г. Екатеринбург, 10–14 сент. 2007 г.). Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН. 2007. Т. 1. С. 110.
2. Ажасжа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.В., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопр. атом. науки и техники. 2008. No. 1. С. 195–201.
3. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимические и термодинамические свойства лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Радиохимия. 2013. No. 3. С. 193–204; Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. No. 3. P. 243–256.
4. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимическое исследование восстановления ионов Tm(III) в расплаве эвтектики NaCl–2CsCl // Русс. журн.

- прикл. химии. 2012. No. 2. С. 229—235; *Novoselova A.V., Smolenskii V.V.* Electrochemical study of the reduction of Tm(III) ions in a molten NaCl—2CsCl eutectic // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. No. 2. P. 218—224.
5. *Fukasawa K., Ueharab A., Nagaic T., Fujii T., Yamana H.* Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures // *J. Alloys and Compounds*. 2011. No. 509. P. 5112—5118.
 6. *Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H.* Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chlorides // *J. Nuclear Mater.* 2011. No. 414. P. 336—339.
 7. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.
 8. *Крестов Г.А., Кобенин В.А., Семеновский С.В.* Новый метод получения безводных хлоридов РЗЭ // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1971. No. 3. С. 462—464.
 9. *Илющенко Н.Г., Клевцов Л.П., Ковалевский А.В., Сорока В.В.* Сплавообразование при диффузионном насыщении никеля иттрием в хлоридных расплавах // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1986. No. 3. С. 121—123.
 10. *Барaboшкин А.Н.* Об условиях получения гладких диффузионных покрытий бестоковым переносом и электроосаждением // *Высокотемпературная электрохимия. Кинетика*: Сб. ст. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 36—41.
 11. *Елькин О.В., Чебыкин В.В., Ковалевский А.В.* Кинетика сплавообразования при бестоковом переносе итербия, самария и гадолиния на никель в хлоридных расплавах // *Расплавы*. 2009. No. 4. С. 20—26.
 12. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 2001.
 13. *Konishi H., Nishikiori T., Nohira T.* Thermodynamic properties of Dy—Ni intermetallic compounds // *Electrochim. Acta*. 2003. No. 48. P. 1403—1408.
 14. *Ворошин Л.Г., Хусид Б.М., Хина Б.Х.* Теоретические аспекты образования и роста фаз в защитных покрытиях // *Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий*: Сб. ст. Минск: БелНИИТИ, 1984. Ч. 3. С. 44—51.
 15. *Konishi H., Nohira T., Ito Y.* Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation // *Electrochim. Acta*. 2003. No. 48. P. 563—568.
 16. *Ворошин Л.Г., Хусид Б.М., Левченко Г.М.* Особенности формирования зоны интерметаллидов при диффузионном алитировании железа и стали // *Защитные покрытия на металлах*: Сб. ст. Киев: Наук. думка, 1984. No. 18. С. 54—57.
 17. *Ковалевский А.В., Сорока В.В.* Диффузионное насыщение кобальта редкоземельными металлами в хлоридных расплавах // *Совершенствование технологии гальванических покрытий*: Матер. науч.-практ. конф. (г. Киров, 6—10 окт. 1984 г.). Киров: Изд-во КПИ, 1986. С. 39—40.

References

1. *Kuznetsov S.A.* Elektrokhimija redkozemel'nyh, redkih metallov v solevykh rasplavah i sintez novykh soedinenij i materialov funkcional'nogo naznacheniya na ih osnove. In: *Mater. XIV Vserossiiskoi konf. po fizicheskoi khimii i elektrokhimii ionnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov* [Electrochemistry of rare the earth metals, rare metals in salt melts and the synthesis of new compounds and materials function tional destination on their basis. In: *Mater. XIV National Conf. on physical chemistry and electrochemistry of ionic melts and solid electrolytes*]. Ekaterinburg: IHTe, 2007. Pt. 1. P. 110.
2. *Azhazha V.M., Bortz B.V., Vanzha A.V., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P.* Vozmozhnosti primeneniya redkozemel'nyh jelementov pri sozdanii konstrukcionnykh materialov dlja atomnoj promyshlennosti Ukrainy [Possible applications of rare earth elements in the creation of structural materials for nuclear industry of the Ukraine]. *Voprosy atomnoj nauki i tehniki*. 2008. No. 1. P. 195—201.
3. *Novoselova A.V., Smolenskii V.V.* Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts. *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55. No. 3. P. 243—256.
4. *Novoselova A.V., Smolenskii V.V.* Electrochemical study of the reduction of Tm(III) ions in a molten NaCl—2CsCl eutectic. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. No. 2. P. 218—224.
5. *Fukasawa K., Ueharab A., Nagaic T., Fujii T., Yamana H.* Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures. *J. Alloys and Compounds*. 2011. No. 509. P. 5112—5118.
6. *Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H.* Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chlorides. *J. Nuclear Mater.* 2011. No. 414. P. 336—339.
7. *Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I.* Vzaimodejstvie metallov v ionnykh rasplavah [Interaction of metals in ionic melts]. Moscow: Nauka, 1991.
8. *Krestov G.A., Kobenin V.A., Semyonovskiy S.V.* Novyj metod poluchenija bezvodnykh hloridov RZJE [A new method of

- obtaining anhydrous chlorides REE]. *Izv. vuzov. Khimija i khim. tehnol.* 1971. No. 3. P. 462—464.
9. Ilyushchenko N.G., Klevtsov L.P., Kovalevskiy A.V., Soroka V.V. Splavooobrazovanie pri diffuzionnom nasyshhenii nikelja ittriem v hloridnyh rasplavah [Alloying with nickel diffusion saturation in yttrium chloride melts]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgija.* 1986. No 3. P. 121—123.
10. Baraboshkin A.N. Ob usloviyah poluchenija gladkih diffuzionnyh pokrytij bestokovym perenosom i jelektoosazhdeniem [On conditions for a smooth diffusion coatings are dead and electrodeposition transfer]. In: *Vysokotemperaturnaja jelektrhimiya. Kinetika.* Sverdlovsk: UNTAN USSR. 1986. P. 36—41.
11. Elkin O.V., Chebykin V.V., Kovalevskiy A.V. Kinetika splavooobrazovaniya pri bestokovom perenose itterbija, samarija i gadolinija na nikel' v hloridnyh rasplavah [The kinetics of the alloying-tion when currentless transfer of ytterbium, samarium and gadolinium nickel in chloride melts]. *Rasplavy.* 2009. No. 4. P. 20—26.
12. Diagrammy sostojaniya dvoynyh metallicheskih sistem: Spravochnik [Diagrams of binary metallic systems: Directory]. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 2.
13. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. Thermodynamic properties of Dy—Ni intermetallic compounds. *Electrochim. Acta.* 2003. No. 48. P. 1403—1408.
14. Voroshnin L.G., Khusid B.M., Hina B.H. Teoreticheskie aspekty obrazovaniya i rosta faz v zashchitnykh pokrytiyakh. In: *Issledovanie i razrabotka teoreticheskikh problem v oblasti poroshkovoje metallurgii i zashhitnyh pokrytij* [The theoretical aspect of the image-formation and growth phases in protective coatings. In: *Research and development of theoretical problems in the field of powder metallurgy and coatings*]. Minsk: BelNIINTI. 1984. Pt. 3. P. 44—51.
15. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation. *Electrochim. Acta.* 2003. No. 48. P. 563—568.
16. Voroshnin L.G., Khusid B.M., Levchenko G.M. Osobennosti formirovaniya zony intermetallidov pri diffuzionnom alitirovanii zheleza i stali [Features of formation of intermetallic compounds at the diffusion zone aluminizing of iron and steel]. In: *Zashhitnye pokrytija na metallah.* Kiev: Naukova Dumka, 1984. No. 18. P. 54—57.
17. Kovalevskiy A.V., Soroka V.V. Diffuzionnoe nasyshhenie kobal'ta redkozemel'nymi metallami v hloridnyh rasplavah. In: *Sovershenstvovanie tehnologii gal'vanicheskikh pokrytij:* Mater. Nauch.-prakt. konf. [Diffusion saturation cobalt rare earth metal chloride melts. In: *Improving technology electroplating:* Mater. Scientific and practical conference]. Kirov: KPI, 1986. P. 39—40.

УДК 621.793.71

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-58-66

Отработка режимов напыления и свойства износостойких газопламенных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, полученных с использованием гибкого шнурового материала

© 2016 г. **А.С. Аникеев, И.В. Блинков, В.В. Иванов, А.И. Лаптев, В.С. Челноков, И.Ю. Кучина**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
ООО «Оерликон Метко Рус», г. Люберцы, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 01.03.16 г., доработана 25.04.16 г., подписана в печать 29.04.16 г.

Методом газопламенного напыления гибкого шнура получены образцы покрытий на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. Исследовано влияние параметров процесса и состава напыляемого материала на структуру, состав и механические свойства покрытий. Показано, что увеличение дистанции напыления и скорости подачи напыляемого материала приводит к снижению их плотности. Повышение концентрации легкоплавкого компонента TiO_2 обуславливает уменьшение пористости покрытий, а на их твердость заметного влияния не оказывает. Сформированные с минимальной пористостью ($\Pi \sim 3,2\%$) пламенные покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ при измерительном царапании характеризуются когезионным характером разрушения и отсутствием вскрытия подложки при нагрузке на индентор до 90 Н. Коэффициент трения исследуемых покрытий после 2800 об. контр-тела (44 м пути трения) меняется от 0,2 до 0,78. Это связано с накоплением в материале покрытия усталостных трещин и его последующим когезионным разрушением через образование крупных фрагментов, играющих роль абразива.

Ключевые слова: газопламенные покрытия, напыление гибкого шнура, пористость, твердость, расход напыляемого материала, дистанция напыления, износостойкость.

Аникеев А.С. – магистрант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: Andrey.anikee.93@mail.ru.

Блинков И.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: biv@mis.ru.

Челноков В.С. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры.

Иванов В.В. – ген. директор ООО «Оерликон Метко Рус» (140000, Московская обл., г. Люберцы, Октябрьский пр-т, 259а). E-mail: Valery.ivanov@oerlikon.com.

Лаптев А.И. – докт. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник НИЛ СТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: laptev@mis.ru.

Кучина И.Ю. – ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: Kuchinaira@yandex.ru.

Для цитирования: Аникеев А.С., Блинков И.В., Иванов В.В., Лаптев А.И., Челноков В.С., Кучина И.Ю. Отработка режимов напыления и свойства износостойких газопламенных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, полученных с использованием гибкого шнурового материала // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 58–66.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-58-66.

Anikeev A.S., Blinkov I.V., Ivanov V.V., Laptev A.I., Chelnokov V.S., Kuchina I.Yu.

Try-out of spraying modes and properties of wear resistant $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ flame coatings obtained using flexible cord material

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ -based coating specimens were obtained using the method of oxyfuel gas spraying of a flexible cord. The paper studies the influence of process parameters and composition of the sprayed material on the structure, composition and mechanical properties of coatings. It was shown that the increase in spraying distance and feed rate of the sprayed material leads to reduction in their density. An increased concentration of the low-melting TiO_2 component preconditions a decrease in coating porosity and has no significant effect on its hardness. During measuring scratching, the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ flame coatings formed with minimal porosity (porosity $\sim 3,2\%$) are characterized by cohesive fracture behavior and no substrate break up at the 90 N load applied to the indenter. The studied coatings show changes in their friction factor from 0,2 to 0,78 after 2800 counterbody revolutions (44 m of rubbing path). This is due to accumulated fatigue cracks in the coating material and its subsequent cohesive fracture through formation of large fragments that serve as an abrasive.

Keywords: flame coating, flexible cord spraying, porosity, hardness, flow rate of the sprayed material, spraying distance, wear resistance.

Anikeev A.S. – Master, Department of functional nanosystems and high temperature materials, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: Andrey.anikee.93@mail.ru.

Blinkov I.V. – Dr. Sci. (Tech.), Professor of the same Department. E-mail: biv@mis.ru.

Chelnokov V.S. – Cand. Sci., Associate Professor of the same Department.

Ivanov V.V. – General Director LTD «Oerlikon Metco Rus» (140000, Russia, Moscow region, Lyubertsy, Oktyabrsky prospect, 259a). E-mail: Valery.ivanov@oerlikon.com.

Laptev A.I. – Dr. Sci. (Tech.), Associate Professor, Leading Researcher, Research Laboratory of superhard materials, NUST «MISIS». E-mail: laptev@isis.ru.

Kuchina I.Yu. – Senior Researcher of the same Laboratory. E-mail: Kuchinaira@yandex.ru.

Citation: Anikeev A.S., Blinkov I.V., Ivanov V.V., Laptev A.I., Chelnokov V.S., Kuchina I.Yu. Otrabotka rezhimov napyleniya i svoystva iznosostoikikh gazoplamennykh pokrytii $Al_2O_3-TiO_2$, poluchennykh s ispol'zovaniem gibkogo shnurovogo materiala. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 58–66.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-58-66.

Введение

Повышение надежности и долговечности машин путем увеличения износостойкости трущихся деталей — одна из основных задач современного развития машиностроительной отрасли. Возможное ее решение связано с разработкой и совершенствованием износостойких покрытий и расширением их применения. Широко распространенным методом нанесения таких покрытий является газотермическое напыление [1, 2], каждая из разновидностей которого имеет свои достоинства и недостатки.

- Высокоскоростное пламенное напыление (High Velocity Oxy-Fuel — HVOF) наряду с детонационно-газовым обладает самыми высокими показателями по плотности и адгезионной прочности получаемых покрытий [3]. Однако оно характеризуется высокой стоимостью оборудования и сложностью производства порошков для напыления.

- Покрытия, полученные плазменным методом, имеют достаточно низкую пористость ($\Pi \sim 5\div 7\%$) и удовлетворительную адгезию (30–60 МПа) [4]. Вместе с тем этот метод связан с низким тепловым КПД, высокими остаточными напряжениями в покрытиях и максимальными затратами энергии для его реализации.

- Широкое распространение получил газопламенный метод (Flame Spraying) нанесения покрытий из-за его относительной простоты, надежности и мобильности оборудования. При правильной оптимизации распыления покрытия обладают высокими показателями плотности и физико-механических свойств, сопоставимыми с получаемыми методами HVOF и плазменного напыления [5]. Также он является наименее энергозатратным и дешевым по сравнению с другими газотермическими технологиями.

Газотермические композитные покрытия, нанесенные с использованием порошковых смесей оксидов алюминия и титана, обеспечивают защи-

ту от абразивного износа, эрозии и изнашивания при трении скольжения в условиях повышенных температур, обладают высокой жаростойкостью и диэлектрическими свойствами [6–12]. Благодаря этому они успешно используются в качестве электрических изоляторов для защиты изделий, подверженных электрохимической коррозии (насосы, валы, термопары) и различным видам изнашивания. В работе [13] приведены результаты исследования по нанесению покрытий $Al_2O_3-TiO_2$ в качестве диффузионных барьерных слоев.

Интерес к композиции $Al_2O_3-TiO_2$ для газопламенного напыления связан с тем, что при нагреве до температуры 1840 °С в данной системе возможно образование эвтектики [14], наличие которой компенсирует относительно низкое теплосодержание пламени горелки, необходимое для расплавления напыляемого материала.

В настоящей работе проведено исследование влияния параметров процесса напыления на свойства газопламенных покрытий $Al_2O_3-TiO_2$, полученных с помощью гибкого шнура. Использование данного типа напыляемого материала оказывает существенное влияние на нагрев его составляющих, их распределение в пламенном потоке. Это может сказаться на их свойствах по сравнению с покрытиями, полученными при напылении порошковых смесей.

Экспериментальная часть

Покрытия наносились на образцы цилиндрической формы из стали Ст. 45. В качестве исходного материала для напыления выбран гибкий шнур марки «Черный корунд» на основе оксидов алюминия (83 мас.% $\alpha-Al_2O_3$) и титана (13 мас.% TiO_2). Напыление осуществлялось с использованием установки Top Jet-2 на предприятии ООО «Оерликон Метко Рус». С целью улучшения адгезион-

ной прочности покрытия с подложкой исходные образцы перед нанесением подвергались струйно-абразивной обработке. Затем на основу при дистанции напыления 100 мм и скорости подачи шнура 36 см/мин наносился подслои из материала «ниалид» (95 % Ni + 5 % Al), который был выбран для согласования коэффициентов линейного термического расширения керамического покрытия и металлической основы и уменьшения остаточных термических напряжений. Кроме этого, данный подслои выполняет функции барьера на пути возможной самодиффузии кислорода из объема оксидного покрытия в подложку.

Меняющимися параметрами при нанесении покрытий являлись: дистанция напыления (l), расход материала (v) и состав горючего газа (см. таблицу). В качестве источника тепла использовалось ацетилен-кислородное и пропан-кислородное пламя. Давления газов при нанесении покрытия составляли: ацетилен — 1,2 атм, пропан — 1,8 атм и кислород — 3,2 атм. Толщина напыленного покрытия $Al_2O_3-TiO_2$ была порядка 550 мкм.

Для изучения морфологии, элементного состава и пористости покрытий были подготовлены поперечные шлифы образцов, которые исследовались на полевом растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6700 при ускоряющем напряжении 20 кВ, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (JEOL, Япония).

Пористость покрытий определялась по изображениям, полученным с помощью РЭМ, согласно [15]. Фазовый состав был исследован методом рентгеновской дифракции. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения $CoK\alpha$.

Параметры процесса напыления для различных серий образцов

№ обр.	Дистанция напыления l , мм	Скорость подачи шнура v , см/мин	Состав пламени
1	50	36	Ацетилен—кислород
2	100	36	Ацетилен—кислород
3	150	36	Ацетилен—кислород
4	100	28	Ацетилен—кислород
5	100	41	Ацетилен—кислород
6	100	36	Пропан—кислород
Примечание. В интервалах $l = 50 \div 150$ мм и $v = 28 \div 41$ см/мин в экспериментах реализовывались промежуточные значения этих параметров.			

Твердость покрытий измерялась по Роквеллу по шкале В (HRB) на стационарном твердомере ТН-300 («TIMEGroup», Китай) при максимальной нагрузке 980 Н. Исследование микротвердости структурных составляющих материала покрытия выполнено на приборе Micro-Hardness Tester (CSM, Швейцария), оснащенный алмазным индентором Берковича, под нагрузкой 2 Н в течение 15 с. Твердость и модуль Юнга локальных областей покрытий определялись по методу Оливера—Фара [16].

Измерительное царапание образцов с покрытиями осуществлялось в соответствии с «Методикой выполнения измерений адгезионной и когезионной прочности на скретч-тестере «REVE-TEST» фирмы CSM (Швейцария) МВИ АКП/09» (ФР.1.28.2010.07503) при следующих условиях:

- максимальная нагрузка 70/100 Н;
- индентор — алмазный конус Rockwell C;
- скорость нагружения: 99,1 Н/мин;
- длина царапины 5 мм.

В процессе царапания фиксировались уровень акустической эмиссии (АЭ), сила трения (СТ) и коэффициент трения (КТ). После испытания образцов были получены изображения царапины с использованием оптического микроскопа.

Трибометрические испытания были проведены на установке Nanovea Tribometers T50 («Nanovea», США) по методу Pin-On-Disk при следующих условиях:

- нормальная нагрузка 5 Н;
- линейная скорость 0,1 м/с;
- скорость вращения исследуемого образца 20 000 об.;
- диаметр дорожки трения 5 мм;
- корундовое контртело в виде шарика диаметром 6 мм.

Испытания проводились в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Исследования бороздок износа осуществлялись на оптическом профилеометре WYKONT 1100 («Veeco», США).

Результаты экспериментов и их анализ Структура покрытия

На первом этапе проведены исследования влияния дистанции напыления (l) на структуру и состав покрытий. Установлено, что все они имеют характерную для газопламенного напыления слоистую арочную структуру (рис. 1). В покрытиях присутствуют отдельные дефекты в виде микротрещин и пор, что может быть связано с фор-

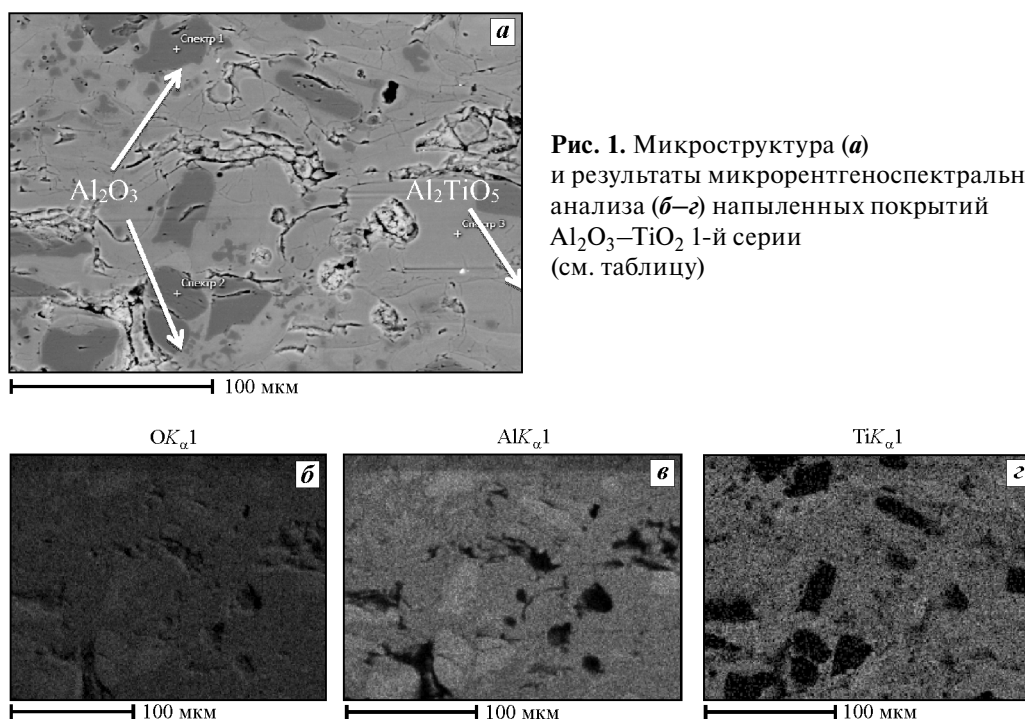


Рис. 1. Микроструктура (а) и результаты микрорентгеноспектрального анализа (б–д) напыленных покрытий Al_2O_3 – TiO_2 1-й серии (см. таблицу)

мированием слоев из маловязких частиц Al_2O_3 и расплавленных частиц TiO_2 . При кристаллизации капель происходит их усадка, приводящая к возникновению растягивающих напряжений на границах контакта и, как следствие, возможному развитию микротрещин на поверхности покрытия.

Все серии полученных покрытий имеют в своем составе примерно одинаковое соотношение компонентов, отвечающее их содержанию в напыляемом материале. В их структуре четко выражены две области (рис. 1, а): первая — темно-серые включения, обогащенные алюминием и кислородом, и вторая — светло-серая матрица, характеризующаяся наличием алюминия, титана и кислорода и занимающая большую часть образца (84–90 %). По соотношению компонентов в этих областях покрытий можно сделать вывод о том, что данные структурные составляющие — это оксид алюминия и сложный оксид на основе алюминия и титана (Al_2TiO_5), образовавшийся в процессе взаимодействия Al_2O_3 и TiO_2 .

Эти выводы согласуются с результатами РФА, который подтвердил наличие в покрытии α - и γ -модификации оксида алюминия для образцов 1–4, а также фазы Al_2TiO_5 . На рис. 2 представлена рентгенограмма покрытия 2.

Метастабильная фаза γ - Al_2O_3 могла образоваться из расплава исходного Al_2O_3 при резком

охлаждении в процессе формирования покрытия. Ее отсутствие в обр. 5 и 6 связано с меньшей вероятностью нагрева оксида алюминия до температуры плавления вследствие большой загрузки пламени напыляемым материалом (максимальная скорость подачи шнура ~41 см/мин) и меньшей температурой пропан-кислородного пламени по сравнению с ацетилен-кислородным соответственно для обр. 5 и 6. Это подтверждается уменьшением содержания в данных покрытиях Al_2TiO_5 — продукта взаимодействия Al_2O_3 с TiO_2 — до 84 и 87 % соответственно против 90 % для обр. 2, полученного при той же дистанции напыления, но при меньшем расходе напыляемого материала, с использованием ацетилен-кислородного пламени.

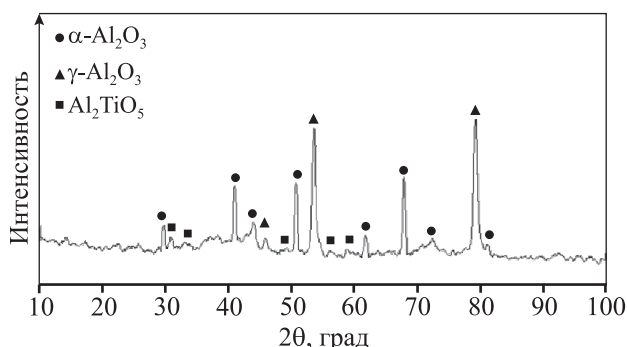


Рис. 2. Рентгенограмма пламенного покрытия Al_2O_3 – TiO_2 2-й серии

С увеличением дистанции напыления наблюдается уменьшение плотности покрытия (рис. 3) и возрастание при этом среднего размера пор с 10 до 40 мкм.

При изучении морфологии обр. 4 и 5, которые были получены при возрастающей скорости подачи шнура с 28 до 41 см/мин соответственно, наблюдалось увеличение пористости. При максимальной величине v в покрытии формируются крупные поры, достигающие размера 50 мкм. Это можно объяснить уменьшением степени нагрева распыляемых частиц, что является одним из факторов формирования качественных и плотных покрытий [1]. Для обр. 4 и 5, полученных при расходе напыляемого материала 28 см/мин, характерна наименьшая пористость (рис. 4).

Покрытие 6, напыленное в пропан-кислородном пламени при $l = 100$ мм и $v = 36$ см/мин, характеризуется расслоениями, крупными порами, достигающими 30–40 мкм (рис. 5). Это связано с

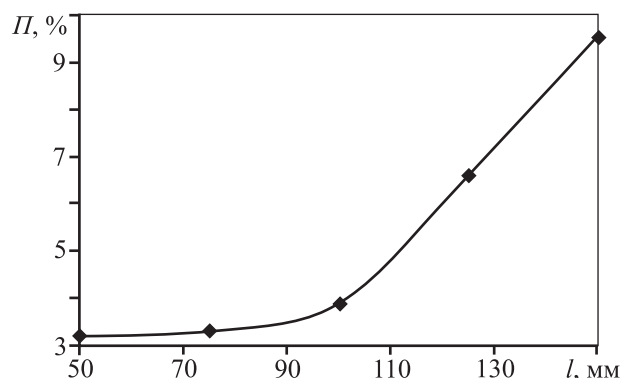


Рис. 3. Зависимость пористости ацетилен-кислородного пламенного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ от дистанции напыления

Расход материала постоянный – 36 см/мин

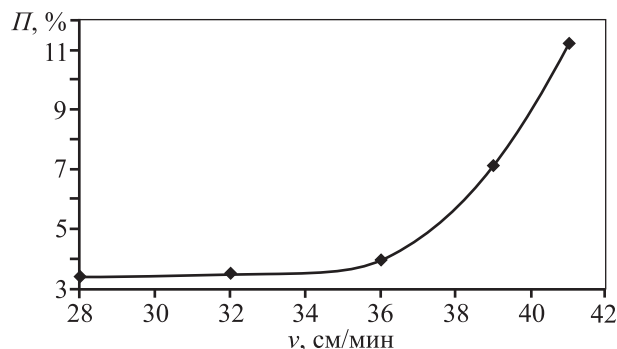


Рис. 4. Зависимость пористости ацетилен-кислородного пламенного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ от расхода напыляемого материала

Дистанция напыления постоянна – $l = 100$ мм

меньшей температурой горения пропана в кислородной среде (~ 2050 °С) по сравнению с температурой ацетилен-кислородного пламени (~ 3100 °С). Пористость данных покрытий составляла $\sim 12,8$ % против $\sim 3,9$ %, соответствующей покрытию 2, полученному при тех же режимах напыления с применением ацетилен-кислородного пламени.

Далее в работе изучалось влияние содержания оксида титана в напыляемом материале на структуру и состав формируемых покрытий. Для этого были приготовлены 3 шнура, содержащих 8, 15 и 17 мас.% TiO_2 . Дистанция напыления и скорость их подачи были 100 мм и 36 см/мин соответственно. В качестве пламяобразующего газа использовалась ацетилен-кислородная смесь.

Установлено, что с увеличением концентрации TiO_2 пористость напыленных покрытий снижается (рис. 6), что может быть связано с уменьшением температуры плавления данной смеси компонентов по мере приближения их состава к эвтектическому и формированию покрытий из расплавленного материала.

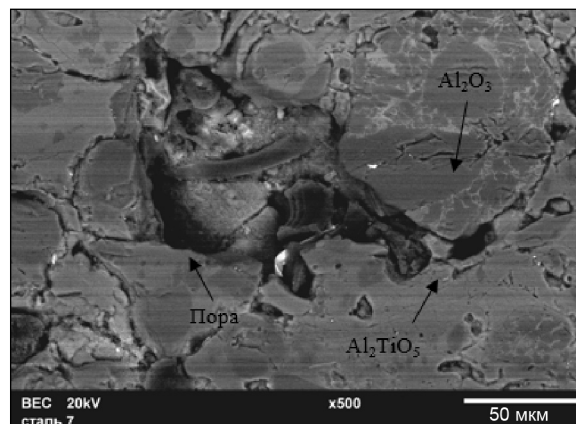


Рис. 5. Микроструктура пламенных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ серии 6

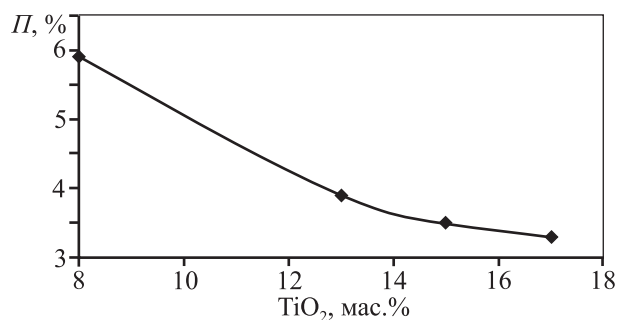


Рис. 6. Зависимость пористости ацетилен-кислородного пламенного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ от концентрации TiO_2 в напыляемом материале

$l = 100$ мм, $v = 36$ см/мин

Механические и трибологические свойства пламенных покрытий

Формирующаяся структура и состав покрытий при изменяющихся дистанции напыления, расходе напыляемого материала и его составе оказывают существенное влияние на их свойства. Ниже представлены результаты измерения твердости полученных покрытий разных серий:

№ обр.	1	2	3	4	5
HRB	108±4	105±4	89±3	108±4	95±4

Видно, что на показатель *HRB* оказывают влияние дистанция напыления и расход напыляемого материала, определяющие их пористость и содержание Al_2O_3 и Al_2TiO_5 .

Микроиндентирование дало возможность определить микротвердость структурных составляющих покрытий. Так, у включений Al_2O_3 она составляет ~10 ГПа, а Al_2TiO_5 — порядка 8 ГПа, что является характерным для данных фаз [7].

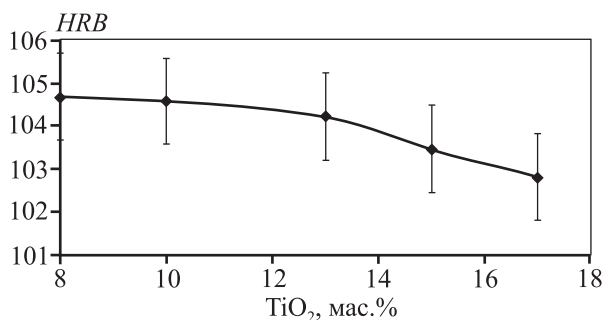


Рис. 7. Зависимость твердости ацетелен-кислородного пламенного покрытия $Al_2O_3-TiO_2$ от концентрации TiO_2 в напыляемом материале

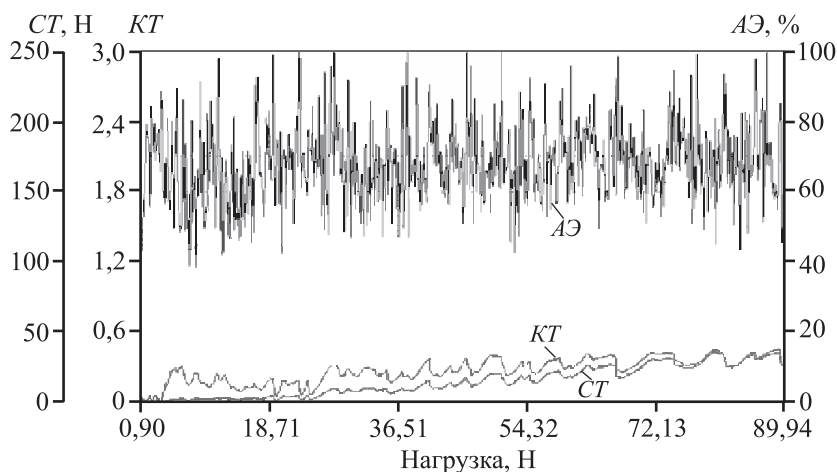


Рис. 8. Зависимости силы трения, коэффициента трения и акустической эмиссии от величины нормальной нагрузки, полученные при измерительном царапании обр. 1

На рис. 7 показана зависимость твердости покрытия от содержания TiO_2 в исходном напыляемом шнуре. Видно, что ее значения практически не зависят от состава напыляемого шнура в исследуемом диапазоне концентраций исходных компонентов. Данная закономерность проявляется на фоне влияния содержания TiO_2 на пористость напыляемых слоев (см. рис. 6), оказывающую заметное влияние на твердость покрытий. Это может быть связано с тем, что в составе сформированных покрытий при росте содержания TiO_2 в гибком шнуре увеличивается концентрация с 80 до 90 % фазы Al_2TiO_5 , твердость которой значительно меньше, чем у Al_2O_3 .

Методом измерительного царапания была изучена адгезионная/когезионная прочность напыленных покрытий. Характерная зависимость измеряемых величин *АЭ*, *СТ*, *КТ* и внешний вид царапины от алмазного индентора представлены на рис. 8 и 9 соответственно.

По сигналу *АЭ* видно (рис. 8), что процесс образования царапины на поверхности покрытия с самого начала происходит по механизму хрупкого разрушения. При этом интенсивность *АЭ* не меняется в ходе всего эксперимента.

При возрастании нагрузки вплоть до 90 Н вскрытия подложки не наблюдается (рис. 9), что свидетельствует об отсутствии адгезионного характера разрушения покрытия и высокой прочности его соединения с подложкой. Однако выявлено очаговое когезионное разрушение. Об этом также можно судить по монотонному характеру изменения величин *СТ* и *КТ* в зависимости от нагрузки на индентор (см. рис. 8). При вскрытии подложки на

этих графиках обычно наблюдается перелом, свидетельствующий о проникновении индентора в более мягкий материал [17]. При повышении нагрузки величина отделяющихся фрагментов материала покрытия растет.

Результаты трибологического испытания подложки и напыленного покрытия представлены на рис. 10 и 11. Из полученных данных видно, что до 2800 об. контртела коэффициент трения между ним и покрытием не превышает 0,2, а затем наблюдается его резкий скачок и возрастание амплитуды его колебаний.

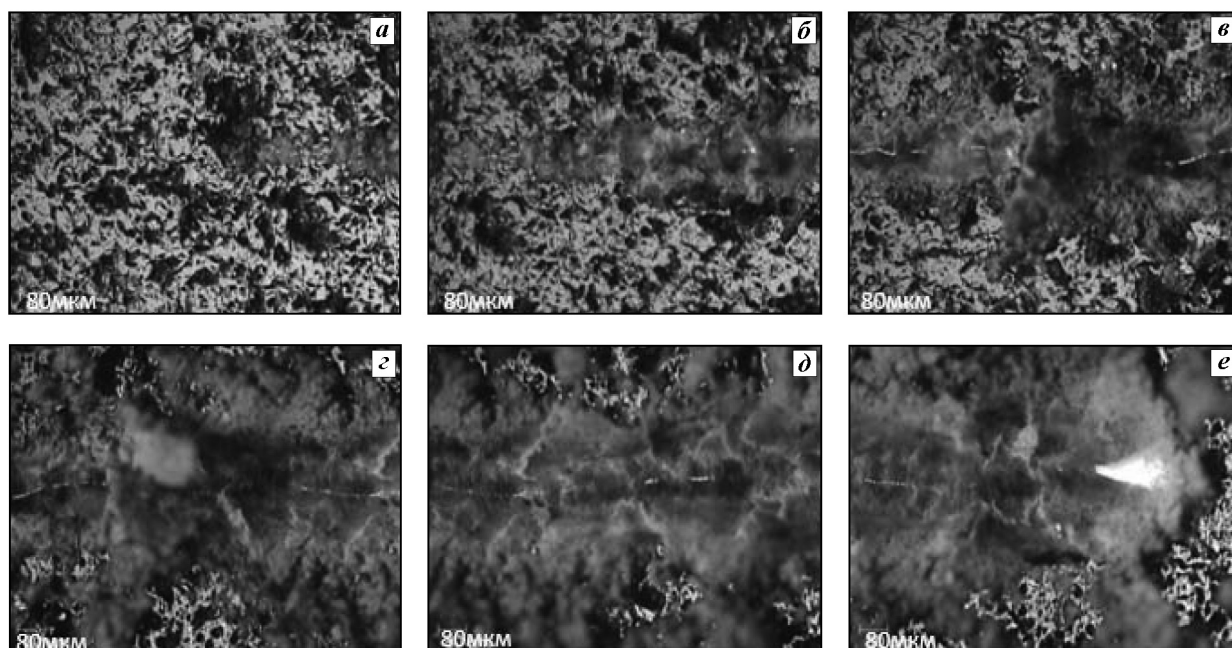


Рис. 9. Изображения царапины на поверхности газопламенного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ серии I при разных нагрузках на индентор

a – 1 Н, *б* – 12,2 Н, *в* – 31,4 Н, *г* – 43 Н, *д* – 60,7 Н, *е* – 88 Н

Это может быть связано с накоплением в процессе испытаний в материале покрытия усталостных трещин и началом процесса его разрушения с образованием относительно крупных фрагментов покрытия, которые в дальнейшем участвуют в из-

нашивании в роли абразива. Износ материала покрытия при этом составил $20,8 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

По профилограмме дорожки износа контроле—покрытие (рис. 11) можно сделать вывод, что вскрытия подложки за время испытания не произошло. Глубина износа составила 86 мкм, что гораздо меньше толщины покрытия (~550 мкм).

Результаты трибологических исследований подложки показали, что коэффициент трения начинает расти с начала испытания и достигает значения ~0,6. Износ материала подложки при этом составил $44,6 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Сравнение полученных результатов с данными

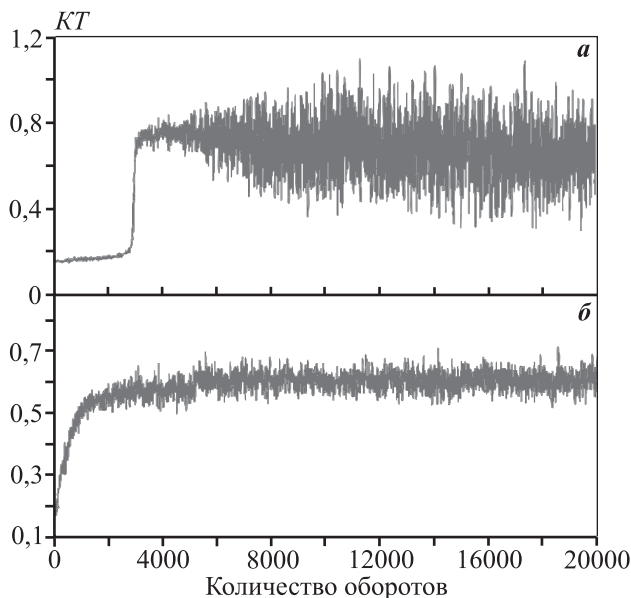


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения от количества оборотов контртела для газопламенных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ серии I и подложки

a – контртело—покрытие, *б* – контртело—подложка



Рис. 11. Профилограмма дорожки износа образца газопламенного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ серии I

авторов [6], изучавших механические и трибологические свойства газопламенных покрытий Al_2O_3 — TiO_2 , показывает, что покрытия, сформированные в наших условиях, характеризуются большей износостойкостью. Данный результат может быть связан с их меньшей пористостью (3,2 % против 9,9 % в работе [6]).

Заключение

Полученные методом газопламенного напыления гибкого шнура образцы покрытий на основе Al_2O_3 — TiO_2 характеризуются наличием α - и γ -фаз оксида алюминия и сложного оксида Al_2TiO_5 , образовавшегося в процессе взаимодействия Al_2O_3 и TiO_2 .

Показано, что увеличение дистанции напыления и скорости подачи напыляемого материала обуславливает снижение плотности материала покрытий и укрупнение пор.

Замена ацетилен-кислородного пламени на пропан-кислородное приводит к расслоению покрытия и появлению крупных пор, достигающих размера 30—40 мкм, что связано с меньшей температурой горения пропана в кислородной среде (~2050 °C) по сравнению с температурой ацетилен-кислородного пламени (~3100 °C).

Повышение содержания легкоплавкого компонента TiO_2 в составе напыляемого шнура характеризуется уменьшением пористости покрытия без заметного влияния на их твердость, что определяется увеличивающейся долей в покрытии фазы Al_2TiO_5 , твердость которой значительно меньше, чем у Al_2O_3 .

Полученные пламенные покрытия Al_2O_3 — TiO_2 имеют когезионный характер разрушения. При этом вскрытия подложки в процессе измерительного царапания не происходит при нагрузках на индентор до 90 Н.

Коэффициент трения данных покрытий меняется от 0,2 с ростом после 2800 об. (44 м пути трения) до 0,78, что связано, по-видимому, с накоплением в материале покрытия усталостных трещин и его последующим когезионным разрушением через образование крупных фрагментов, играющих роль абразива.

Литература

1. Балдаев Л.Х., Борисов В.Н., Вахалин В.А., Ганноченко Г.И., Затока А.Е., Захаров Б.М., Иванов А.В., Кудинов В.В.,

Ярославцев В.М. Газотермическое напыление: Учеб. пос. / Под ред. Л.Х. Балдаева. М.: Маркет ДС, 2007.

2. Утенков В.М., Зайцев А.Н. Исследование триботехнических характеристик перспективных износостойких плазменных покрытий при трении скольжения без смазки // Новые материалы и технологии. 2013. No. 11. С. 81—89.
3. Dorfman M. Thermal spray materials // Adv. Mater. Proces. 2002. Vol. 160. P. 49—51.
4. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
5. Kasparova M., Houdkova S., Cubrova J. Thermally sprayed coatings for high temperature application // Proc. 21-st Int. conf. on metallurgy and material (Brno, Czech Republic, 23—25. 05. 2012). P.144—146.
6. Vargas F., Ageorges H., Fournier P. Mechanical and tribological performance of Al_2O_3 — TiO_2 coatings elaborated by flame and plasma spraying // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 1132—1136.
7. Habib K.A., Saura J.J., Ferrer C. Comparison of flame sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coatings: Their microstructure mechanical properties and tribology behavior // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. P. 1436—1443.
8. Hazar H., Ozturk U. The effects of Al_2O_3 — TiO_2 coating in a diesel engine on performance and emission of corn oil methyl ester // Renewable Energy. 2010. Vol. 35. P. 2211—2216.
9. Yilmaz S. An evaluation of plasma-sprayed coatings based on Al_2O_3 and Al_2O_3 —13% TiO_2 with bond coat on pure titanium substrate // Ceram. Inter. 2009. Vol. 35. P. 2017—2022.
10. Mishra N.K., Mishra S.B., Kumar R. Oxidation resistance of low-velocity oxy fuel-sprayed Al_2O_3 — TiO_2 coating on nickel-based superalloys at 800 °C // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 260. P. 23—27.
11. Kenya Hamano, Chii-Shyang Hwang, Zenbe-e Nakagawa, Yutaka Ohya. Effect of TiO_2 on sintering of alumina ceramic // J. Ceram. Soc. Jap. 1986. Vol. 94. P. 505—511.
12. Kang J.J., Xu B.S., Wang H.D. Influence of spraying parameters on the microstructure and properties of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/40\%\text{TiO}_2$ coating // Phys. Proc. 2013. Vol. 50. P. 169—176.
13. Wank A., Reisel G., Wielage B. Diffusion barrier coatings for graphite, C/C and C/SiC racks in vacuum heat treatment or high temperature brazing processes // ITSC. 2005. Vol. 4. P. 135—138.
14. Barrios de Arenas I. Reactive sintering of aluminum titanate, sintering of ceramics — new emerging techniques / Ed. A. Lakshmanan. InTech, 2012. P. 501—526.
15. Standard ASTM E2109. Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings.

16. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. No. 6. P. 1564—1583.
 17. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Блинков В.И., Шаталов Р.Л., Андреев В.А. Свойства наноструктурных керамико-металлических покрытий TiN—Ni, полученных ионно-плазменным вакуумно-дуговым методом // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2014. No. 4. С. 51—58.
- ## References
1. Baldaev L.H., Borisov V.N., Vahalin V.A., Gannochenko G.I., Zatoka A.E., Ivanov A.V., Kudinov V.V., Yaroslavcev V.M. *Gazotermicheskoe napylenye: Uchebnoe posobie* [Thermal spraying: the manual]. Moscow: MarketDS, 2007.
 2. Utenkov V.M., Zaycev A.N. *Issledovanie tribotekhnicheskikh harakteristik perspektivnykh iznosostoikov plazmennyyh pokrytyi pri trenii skolzhenia bez smazki* [The study of tribotechnical characteristics of advanced wear-resistant plasma coatings on friction sliding without lubrication]. *Novye materialy i tekhnologii.* 2013. No. 11. P. 81—89.
 3. Dorfman M. Thermal spray materials. *Adv. Mater. Proces.* 2002. Vol. 160. P. 49—51.
 4. Kudinov V.V. *Plazmennyye pokrytya* [Plasma coating]. Moscow: Nauka, 1977.
 5. Kasparova M., Houdkova S., Cubrova J. Thermally sprayed coatings for high temperature application // *Proc. 21-st Int. Conf. on Metallurgy and Material (Brno, Czech Republic, 23—25. 05. 2012).* P. 144—146.
 6. Vargas F., Ageorges H., Fournier P. Mechanical and tribological performance of Al₂O₃—TiO₂ coatings elaborated by flame and plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1132—1136.
 7. Habib K.A., Saura J.J., Ferrer C. Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure mechanical properties and tribology behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1436—1443.
 8. Hazar H., Ozturk U. The effects of Al₂O₃—TiO₂ coating in a diesel engine on performance and emission of corn oil methyl ester. *Renewable Energy.* 2010. Vol. 35. P. 2211—2216.
 9. Yilmaz S. An evaluation of plasma-sprayed coatings based on Al₂O₃ and Al₂O₃—13%TiO₂ with bond coat on pure titanium substrate. *Ceram. Inter.* 2009. Vol. 35. P. 2017—2022.
 10. Mishra N.K., Mishra S.B., Kumar R. Oxidation resistance of low-velocity oxy fuel-sprayed Al₂O₃—TiO₂ coating on nickel-based superalloys at 800 °C. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 260. P. 23—27.
 11. Kenya Hamano, Chii-Shyang Hwang, Zenbe-e Nakagawa, Yutaka Ohya. Effect of TiO₂ on sintering of alumina ceramic. *J. Ceram. Soc. Jap.* 1986. Vol. 94. P. 505—511.
 12. Kang J.J., Xu B.S., Wang H.D. Influence of spraying parameters on the microstructure and properties of plasma-sprayed Al₂O₃/40%TiO₂ coating. *Phys. Proc.* 2013. Vol. 50. P. 169—176.
 13. Wank A., Reisel G., Wielage B. Diffusion barrier coatings for graphite, C/C and C/SiC racks in vacuum heat treatment or high temperature brazing processes. *ITSC.* 2005. Vol. 4. P. 135—138.
 14. Barrios de Arenas I. Reactive sintering of aluminum titanate, sintering of ceramics — new emerging techniques. Ed. A. Lakshmanan. *InTech.* 2012. P. 501—526.
 15. Standard ASTM E2109. Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings.
 16. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. No. 6. P. 1564—1583.
 17. Blinkov I.V., Volkhonskiy A.O., Belov D.S., Blinkov V.I., Schatalov R.L., Andreev V.A. Svoistva nanostrukturnykh keramiko-metallicheskiy pokrytyi TiN—Ni, poluchennykh ionno-plazmennyykh vakuumno-dugovym metodom [Properties of nanostructured ceramic and metallic coatings of a TiN—Ni obtained by ion-plasma vacuum-arc method]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgia.* 2014. No. 4. P. 51—58.

УДК 621.791.3:621.793.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-67-73

Структура и прочностные свойства паяного соединения меди и нержавеющей стали с функциональным медным покрытием

© 2016 г. **Б.Н. Гузанов, Г.В. Минеев**

Российский государственный профессионально-педагогический университет (РГППУ), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 16.12.15 г., доработана 11.02.16 г., подписана в печать 24.02.16 г.

Рассмотрено влияние термодиффузионного меднения хромоникелевой нержавеющей стали на структуру и прочностные свойства ее паяного соединения с медью. Особенности технологии позволяют получить функциональное покрытие с развитым микрорельефом, повышенная шероховатость которого за счет капиллярного эффекта способствует увеличению параметра растекания припоя по контактным поверхностям соединяемой пары. Все это способствует формированию в спае практически бездефектной структуры припоя с минимальным по площади непропаем в центре, что дает возможность получить более высокие показатели прочности и сопротивления отрыву по сравнению с аналогичными характеристиками паяных образцов в комбинации медь–медь.

Ключевые слова: термодиффузия, медное покрытие, растекание, припой, микрорельеф, поверхность, сталь, прочностные характеристики, микроструктура.

Гузанов Б.Н. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии, сварочного производства и методики профессионального обучения РГППУ (620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11). E-mail: guzanov_bn@mail.ru .

Минеев Г.В. – старший преподаватель кафедры общетехнических дисциплин УрИ ГПС МЧС России, аспирант РГППУ (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22). E-mail: mineev_gleb@mail.ru.

Для цитирования: Гузанов Б.Н., Минеев Г.В. Структура и прочностные свойства паяного соединения меди и нержавеющей стали с функциональным медным покрытием // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 67–73. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-67-73.

Guzanov B.N., Mineev G.V.

Structure and strength properties of copper and stainless steel soldered joint with functional copper coating

The paper reviews the influence of thermosintering copper plating of nickel-chromium stainless steel on the structure and strength properties of its soldered joint with copper. Technology features allow to obtain a functional coating with a developed microrelief which due to its higher roughness contributes to the increase in the solder flowing parameter over contact surfaces of the soldered couple due to the capillary effect. All this contributes to formation of a virtually defect-free solder structure in the soldered seam with a minimal dry joint area at its center, and makes it possible to obtain higher strength indices and tear resistance as compared to similar characteristics of a soldered specimen in the copper / copper combination.

Keywords: thermosintering, copper coating, spreading, solder, microrelief, surface, steel, strength properties, microstructure.

Guzanov B.N. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Department of metallurgy, welding production and methodology of professional training of RGPPU (620012, Russia, Yekaterinburg, Mashinostroitelei str., 11). E-mail: guzanov_bn@mail.ru .

Mineev G.V. – Senior Teacher of the Department of general technical disciplines of URI GPS of Emercom of Russia, Graduate Student of RGPPU (620026, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 22). E-mail: mineev_gleb@mail.ru.

Citation: Guzanov B.N., Mineev G.V. Struktura i prochnostnye svoistva payanogo soedineniya medi i nerzhavayushchei stali s funktsional'nym mednym pokrytiem. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 67–73. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-67-73.

Введение

Современные методы пайки значительно расширили технические возможности выполнения неразъемных соединений, что позволило соединять детали не только из однородных, но и из разнородных металлов. В случае применения рациональных сочетаний паяемых материалов, припоев и технологических режимов пайки надежность и

долговечность паяных соединений часто оказываются выше, чем у сварных. Следует отметить, что в этом случае и прочность паяного шва весьма часто превышает прочность самого припоя, так как связь в паяном шве основана на растворении металла деталей в расплавленном припое и взаимной диффузии элементов припоя и металла соединяемых

деталей [1, 2]. При этом прочность связи припоя с металлом основы во многом определяется характером физико-химических процессов, протекающих при паянии, и главным образом от механических свойств твердых растворов и химических соединений, образующихся на границе раздела между припоем и металлом основы в результате их взаимодействия [3, 4].

В паяных конструкциях, когда металлы однородны, характер растекания и взаимодействия припоя с поверхностями спаиваемых деталей практически одинаков, и прочность паяных соединений для них в большей степени зависит от метода и режима паяния. Принципиально другие показатели паяного слоя обнаруживаются при соединении разнородных металлов, в частности при сборке медно-стальных конструкций. В этом случае существенные различия в физико-химических и механических характеристиках сопрягаемых металлов обуславливают возникновение определенных технологических трудностей при формировании паяного шва требуемой прочности и высокой работоспособности. Как показано в работах [5, 6], весьма важным здесь является нанесение на одну из спаиваемых поверхностей специального функционального покрытия, по составу и свойствам аналогичного материалу противоположной поверхности.

В данной статье представлены результаты исследования влияния разработанного термодиффузионного медного покрытия на особенности растекания припоя по поверхности образцов, а также прочностные характеристики паяного соединения в паре «медь — хромоникелевая сталь с медным подслоем».

Материалы и методы исследования

В качестве материалов для проведения исследований были использованы хромоникелевая нержавеющая сталь 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72) и медь МЗ (ГОСТ 859-2001) в виде листа толщиной 4 мм. В соответствии с программой для каждого эксперимента были подготовлены специальные образцы требуемых геометрии и размеров, а в качестве припоя использовали оловянно-свинцовую паяльную пасту Indium NC-SMQ90.

Определение параметров растекания припоя проводили на квадратных образцах размером 50×50 мм в соответствии с ГОСТ 23904-79. Паяльную пасту наносили пятном диаметром 8 мм и

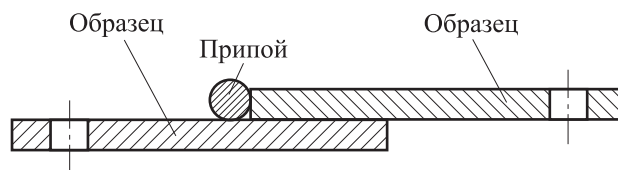


Рис. 1. Схема расположения припоя

толщиной 0,6 мм, после чего образцы с припоем помещали в муфельную печь (ПМШП-1-0,7) и нагревали до установленной изготовителем температуры 220 °С с выдержкой 10 мин. Охлаждение осуществляли в воздушной атмосфере при комнатной температуре.

Прочностные характеристики паяных соединений определяли в соответствии с ГОСТ 28830-90 при статических испытаниях на растяжение при нормальной температуре на 10-тонной разрывной машине ИР 5113-100. Образцы размерами 65×25 мм паяли внахлест на длину нахлеста 15 мм с зазором 0,07—0,1 мм. Паяльную пасту наносили в виде валика диаметром 5 мм по всей ширине спаиваемых образцов в соответствии со схемой, показанной на рис. 1. Процесс пайки соответствовал температурно-временному режиму вышеописанного эксперимента по растеканию.

Термодиффузионное меднение стальных образцов проводили в расплаве хлорида меди и ряда щелочно-земельных металлов по технологии, изложенной в работе [7]. Микроструктуру поверхностных слоев после меднения исследовали с помощью оптического микроскопа Neophot-21 на травленных в 6 %-ном растворе азотной кислоты металлографических шлифах.

Сравнительную оценку рельефа поверхности образцов осуществляли с использованием оптического профилографа Veeco WYKO NT 1100. Для исследования состава и структуры паяного шва использовали растровый электронный микроскоп JSM 6490 LV с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford Inca Energy 350.

Результаты исследования и их обсуждение

Для получения надежного и ровного паяного шва необходимо, чтобы припой хорошо растекался по поверхности соединяемых металлов. Как известно, растекаемость является весьма сложной характеристикой, зависящей от очень большого количества факторов, среди которых весьма значима физико-химическая природа используемых

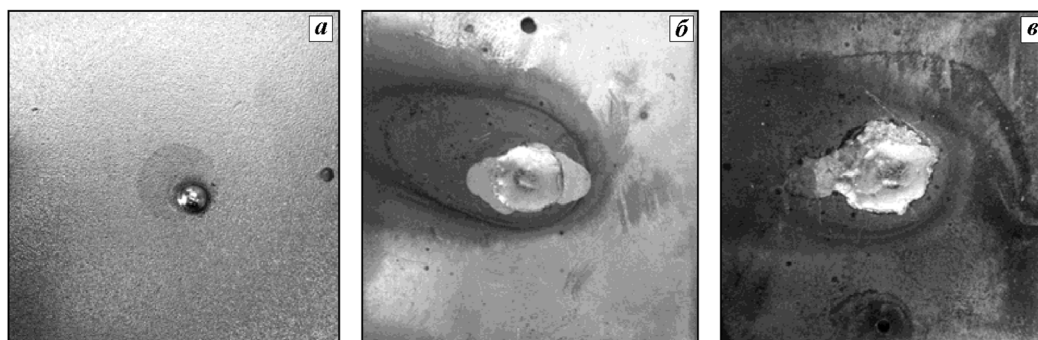


Рис. 2. Растекание припоя по поверхности образцов

a — чистая сталь, *б* — чистая медь, *в* — нержавеющая сталь с медным покрытием

материалов и припоя [8, 9]. В частности, для низкотемпературной пайки во многих отраслях современной техники наиболее широко применяют припой системы олово—свинец, обладающие достаточной прочностью, коррозионной стойкостью и высокими технологическими свойствами. Они достаточно пластичны, хорошо сопротивляются знакопеременным нагрузкам и обладают хорошей смачивающей способностью по отношению ко многим металлам и сплавам.

Однако, как показали исследования, растекания используемого припоя по поверхности стальных образцов без покрытия в процессе эксперимента добиться практически не удалось (рис. 2, *a*). В то же время при исследовании образцов из меди было установлено, что показатель растекания составил примерно 120 % (рис. 2, *б*).

Для улучшения смачиваемости и растекания припоя на основе паяльной пасты Indium NC-SMQ90 по стальной поверхности на ней было сформировано медное покрытие толщиной ~11÷12 мкм с достаточно развитой поверхностью без видимых внутренних дефектов и отслоений (рис. 3). В результате показатель растекаемости по функциональному покрытию даже превысил подобное значение для чистой меди и составил практичес-

ки 130—135 % (см. рис. 2, *в*). Решающее значение в этом случае приобретает микрогеометрия поверхности, так как шероховатость может улучшить смачиваемость и увеличить растекание припоя.

Так, в работах [10, 11] показано, что способность металла к пайке определяется не только составом нанесенного на него функционального покрытия, но и в значительной степени зависит от микрогеометрии его поверхности, когда начинают действовать капиллярные силы, способствующие растеканию припоя. Изучение микрорельефа поверхностей образцов меди после прокатки и термодиффузионного медного покрытия на стали показало, что развитость поверхности покрытия, полученного по разработанной технологии насыщения, более чем в 2 раза превосходит поверхность листовой меди (рис. 4 и 5). Причем, если на листо-

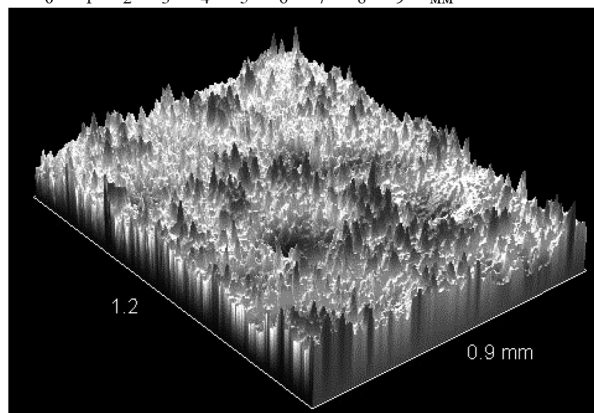
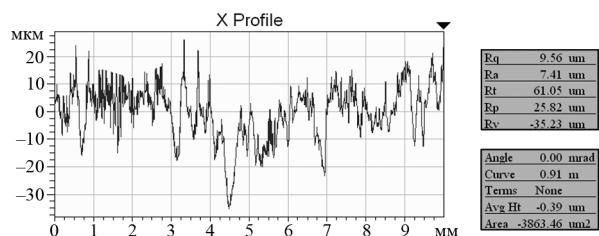


Рис. 4. Микрорельеф поверхности медного покрытия на стали 12X18H10T

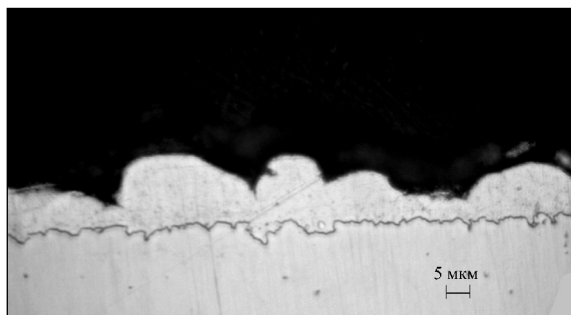


Рис. 3. Микроструктура медного покрытия на стали 12X18H10T

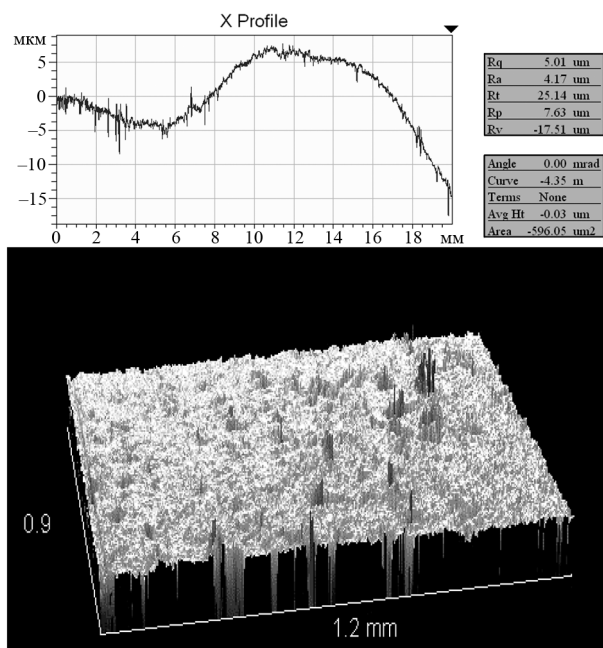
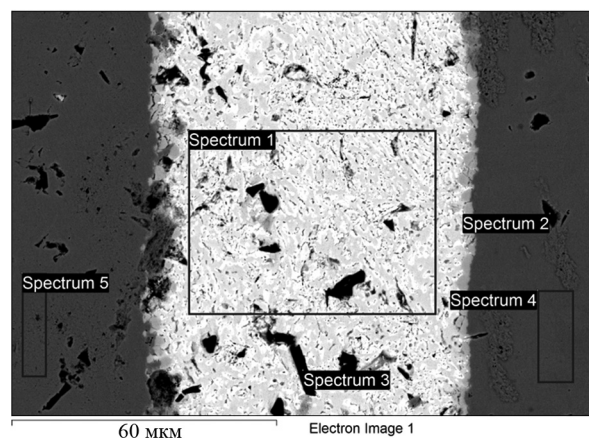


Рис. 5. Микрорельеф поверхности листовой меди

вой меди шероховатость несущественна и рельеф плавно меняет свою геометрию, то покрытие выравнило сам рельеф, но значительно увеличило общую шероховатость за счет возникновения множества микрокапилляров. Все это оказало большое влияние на структуру и прочностные свойства паяного соединения.

Проведенные исследования показали (рис. 6 и 7), что структура паяного шва на основе использованной паяльной пасты в точном соответствии с диаграммой состояния системы олово—свинец [12, 13] представляет собой двухкомпонентную эвтектическую механическую смесь с некоторым количеством избыточной фазы β -Pb в виде светлых участков неправильной формы по границам зерен эвтектики. Следует отметить, что подобная структура аналогична для обеих спаиваемых пар образцов из чистой меди и меди со сталью с медным покрытием.

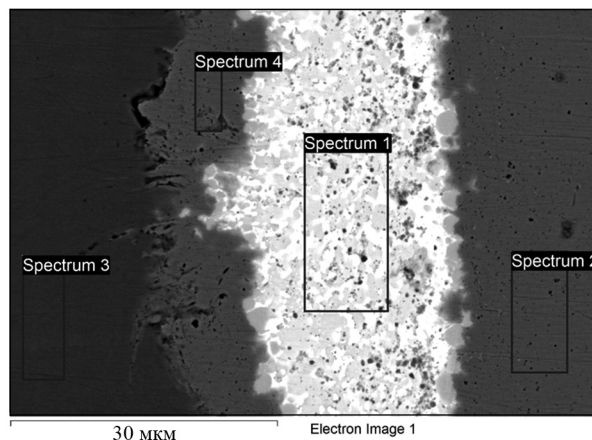
В то же время металлографически обнаружено, что при наличии однородных по составу поверхностей (в нашем случае меди и медного покрытия) условия растекания влияют главным образом на дефектность самого паяного шва. Так, при спаивании двух медных образцов (см. рис. 6) как в структуре самого паяного шва, так и на нескольких участках вблизи границы раздела были выявлены поры, раковины и микротрещины. В результате на некоторых участках паяного шва при соединении двух медных образцов там, где размеры дефектов



Processing option : All elements analysed (Normalised) All results in weight%

Spectrum	In stats.	O	Si	Cr	Fe	Cu	Sn	Pb	Total
Spectrum 1	Yes		1.87			0.90	74.90	22.34	100.00
Spectrum 2	Yes	3.70		0.74	1.15	94.41			100.00
Spectrum 3	Yes		75.72			0.93	15.99	7.36	100.00
Spectrum 4	Yes					100.00			100.00
Spectrum 5	Yes					100.00			100.00
Max.		3.70	75.72	0.74	1.15	100.00	74.90	22.34	
Min.		3.70	1.87	0.74	1.15	0.90	15.99	7.36	Min.

Рис. 6. Микроструктура и результаты спектрального анализа паяного соединения образцов из чистой меди



Processing option : All elements analysed (Normalised) All results in weight%

Spectrum	In stats.	Si	Cr	Fe	Ni	Cu	Sn	Pb	Total
Spectrum 1	Yes		2.01			1.01	72.79	24.19	100.00
Spectrum 2	Yes					100.00			100.00
Spectrum 3	Yes	0.44	17.64	72.93	8.99				100.00
Spectrum 4	Yes		0.54	1.51	2.36	95.59			100.00
Max.		0.44	17.64	72.93	8.99	100.00	72.79	24.19	
Min.		0.44	0.54	1.51	2.36	1.01	72.79	24.19	

Рис. 7. Микроструктура и результаты спектрального анализа паяного соединения медных и стальных образцов с медным покрытием

наиболее значительны (см. рис. 6, спектр 3), при спектральном анализе идентифицируется высокая концентрация кремния (до 75,72 %), что, по-видимому, обусловлено затиранием абразива в несплошности в процессе приготовления шлифа для металлографического анализа.

При спаивании медных и стальных образцов с медным покрытием подобных дефектов обнаружено не было, причем развитая поверхность покрытия позволила расплаву припоя проникнуть в глубь диффузионного слоя, в результате чего граница приобрела размытый характер (см. рис. 7). Как было показано в работе [14], подобное строение переходной зоны повышает адгезию припоя к поверхности и оказывает положительное влияние на эксплуатационные свойства паяного соединения.

Необходимо отметить, что наличие дефектов в паяном шве ослабляет соединение, и даже небольшое количество пустот и пор нарушает непрерывность слоя припоя, что может оказать неблагоприятное влияние на его прочностные свойства. Однако наибольшее негативное влияние на прочность соединения оказывают непропаи, наличие и размер которых зависят от растекания припоя.

На рис. 8 представлены результаты исследования характеристик прочности паяных соединений при статическом растяжении плоских образцов

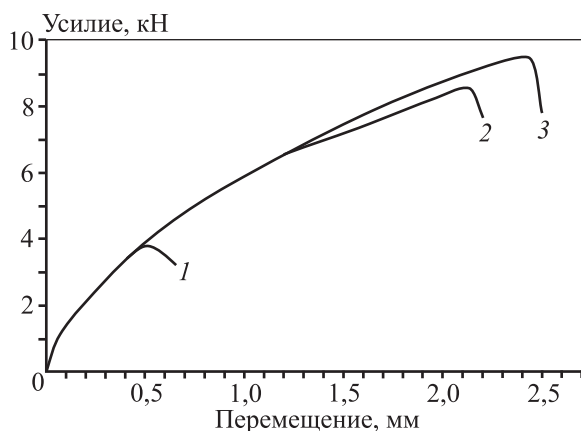


Рис. 8. Диаграммы растяжения паяных соединений

1 — медь — нержавеющая сталь; 2 — медь — медь;
3 — медь — нержавеющая сталь с медным покрытием



при нормальных условиях. Так, у образцов из меди и стали с медным покрытием разрушение происходило при усилии 9,4 кН и перемещении захватов 2,45 мм, у образцов из меди — при 8,6 кН и 2,1 мм, а у образцов из меди и стали без покрытия — при 3,7 кН и 0,6 мм соответственно. Видно, что наилучшие результаты получены для образцов медь — сталь с медным покрытием.

При сравнительном анализе характеристик прочности в нахлесточных соединениях необходимо учитывать, что в результате относительного сдвига соединяемых элементов и искривления под действием изгибающего момента (рис. 9) создаются касательные напряжения отрыва (наибольшие их значения приходятся на края галтели) и нормальные напряжения сдвига, неравномерно распределенные по длине и толщине нахлестки [3]. В результате при удовлетворительной пластичности и хорошей адгезии прочность паяного шва будет определяться сопротивлением отрыву под действием касательных напряжений. И здесь огромное значение приобретает наличие непропаев на границе раздела металл—припой, так как внутренние дефекты при статических нагрузках не оказывают значительного влияния на прочность [15].

Исследование поверхности нахлестов после разрушения показало, что в образцах медь — нержавеющая сталь растекания припоя практически не было, а соединение имело место только в области галтели. В результате разрушение произошло при минимальном перемещении захватов и незначительной нагрузке. Другими словами, заполнение припоем технологической щели между поверхностями спаиваемых образцов отсутствует, и паяный шов не образуется даже на локальных участках вблизи кромок образцов (рис. 10, а).

Сравнение поверхностей разрушения в образцах медь — медь и медь — нержавеющая сталь с медным покрытием (см. рис. 10, б, в) позволяет заключить, что в этих комбинациях припой полностью заполнил зазор, однако при соединении двух медных образцов в средней части нахлеста образовался непропад довольно крупного разме-



Рис. 9. Особенности разрушения паяного шва в нахлесточном соединении медь — сталь с медным покрытием

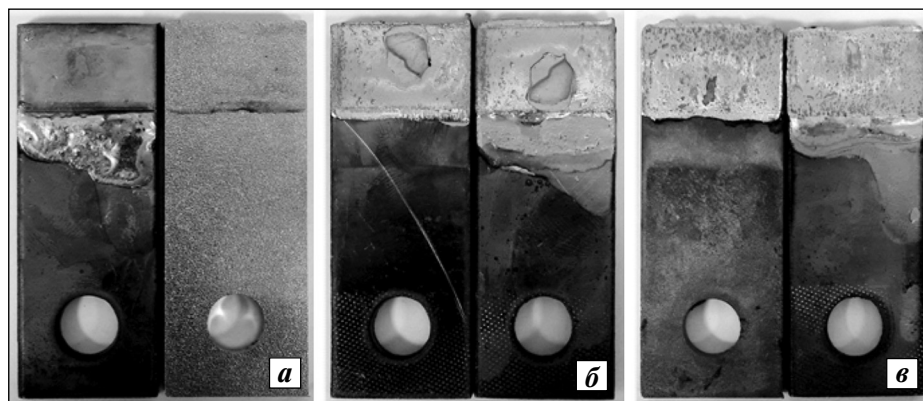


Рис. 10. Образцы после разрушения паяных соединений

а — медь — нержавеющая сталь; **б** — медь — медь;

в — медь — нержавеющая сталь с медным покрытием

ра, в то время как в другой паре медное покрытие повысило растекаемость припоя и непропай оказался незначительным по величине. В результате прочностные характеристики паяного шва разнородных металлов с промежуточным функциональным покрытием оказались даже выше, чем у однородных металлов.

Выводы

1. Исследование показателя растекания припоя в зависимости от состояния микрорельефа поверхности показало, что термодиффузионное меднение по разработанной технологии формирует в процессе нанесения развитую поверхность с высокой степенью шероховатости, улучшает смачиваемость и увеличивает величину растекания припоя по сравнению с листовой медью за счет образования множества микрокапилляров.

2. Микроструктура паяного шва при использовании паяльной пасты Indium NC-SMQ90 не зависит от спаиваемых пар металлов и представляет собой двухкомпонентную эвтектическую смесь с некоторым количеством избыточной фазы β -Pb, однако дефектность спая медь по меди в виде микропор выше, чем в паре медь — медное покрытие.

3. Оценка прочности паяных соединений в условиях статического растяжения показала, что внутренние дефекты не оказывают значительного влияния на прочность и сопротивление отрыву, которые определяются главным образом размером непропаев, образующихся при растекании припоя между спаиваемыми поверхностями. Наилучшие результаты получены для образцов в комбинации медь — сталь с функциональным покрытием.

Литература

1. He P., Feng J.C., Zhou H. Microstructure and strength of brazed joints of Ti_3Al —base alloy with TiZrNiCu filler metal // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 392. No. 1-2. P. 81—86.
2. Nishiura M., Nakayama A., Sakatani S., Kohara Y., Uenishi K., Kobayashi K. Mechanical strength and microstructure of BGA joints using lead—free solders // Mater. Trans. (Special issue on lead—free electronics packaging). 2002. Vol. 43. No. 8. P. 1802—1807.
3. Парфенов А.Н. Введение в теорию прочности паяных соединений // Технологии в электронной промышленности. 2008. No. 2. С. 46—52.
4. Ganjeh E., Sarkhosh H., Khorsand H., Sabet H., Dehkordi E.H., Ghfarri M. Evaluate of braze joint strength and microstructure characterize of titanium—CP with Ag—based filler alloy // Mater. Design. 2012. No. 39. P. 33—41.
5. Петрунин И.Е. Справочник по пайке. М.: Машиностроение, 2003.
6. Лашко С.В., Врублевский Е.И. Технология пайки изделий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1993.
7. Гузанов Б.Н., Минеев Г.В. Термодиффузионное меднение хромоникелевых сталей в расплавах солей // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 1. С. 67—72.
8. Зенин В.В., Сегал Ю.Е., Колбенков А.А. Оценка смачиваемости и растекания припоя по паяемой поверхности // Петербургский журн. электроники. 2000. No. 2. С. 32—36.
9. Saiz E., Tomsia A.P., Hwang C.-W., Suganuma K. Spreading of Sn—Ag solders on Fe—Ni alloys // Acta Mater. 2003. Vol. 51. No. 11. P. 3185—3197.
10. Рогожин В.В., Спасская М.М., Ананьева Е.Ю., Яровая Е.И., Абрамов А.М. Использование боросодержащих ве-

- ществ для получения функциональных покрытий никель—бор различного назначения // Вестн. Нижегородского ун-та. 2012. No. 4(1). С. 140—147.
11. Yeo H.K., Han K.H. Wetting and spreading of molten SnPb solder on a Cu—10% Nb micro—composite // *J. Alloys Compounds*. 2009. Vol. 477. No. 1-2. P. 278—282.
 12. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973.
 13. Большаков В.И., Сухомлин Д.В., Лаухин Д.В. Атлас структур металлов и сплавов. Днепропетровск: ПГАСА, 2010.
 14. Koster M., Lis A., Lee W.J., Kenel C., Leinenbach C. Influence of elastic—plastic base material properties on the fatigue and cyclic deformation behavior of brazed steel joints. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112315002479> (дата обращения 13.11.2015).
 15. Лашко С.В., Лашко Н.Ф. Пайка металлов. М.: Машиностроение, 1988.
 5. Petrunin I.E. Spravochnik po paike [Guide to soldering]. Moscow: Mashinostroenie, 2003.
 6. Lashko S.V., Vrublevskii E.I. Tekhnologiya paiki izdelii v mashinostroenii [The technology of soldering products in mechanical engineering]. Moscow: Mashinostroenie, 1993.
 7. Guzanov B.N., Mineev G.V. Termodiffuzionnoe mednenie khromonikelevykh staley v rasplavakh solei [Thermal diffusion copper plating of chrome-nickel steels in molten salts]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2013. No. 1. P. 67—72.
 8. Zenin V.V., Segal Yu.E., Kolbenkov A.A. Otsenka smachivaemosti i rastekaniya pripoya po payaemoi poverkhnosti [Evaluation of wettability and spreading of the solder on the soldered surfaces]. *Peterburgskii zhurnal elektroniki*. 2000. No. 2. P. 32—36.
 9. Saiz E., Tomsia A.P., Hwang C.-W., Suganuma K. Spreading of Sn—Ag solders on Fe—Ni alloys. *Acta Mater*. 2003. Vol. 51. No. 11. P. 3185—3197.
 10. Rogozhin V.V., Spasskaya M.M., Anan'eva E.Yu. Yarovaya E.I., Abramov A.M. Ispol'zovanie borosoderzhashchikh veshchestv dlya polucheniya funktsional'nykh pokrytii nikel'—bor razlichnogo naznacheniya [The use of boron-containing substances to produce functional coatings Nickel-boron for various purposes]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta*. 2012. No. 4(1). P. 140—147.
 11. Yeo H.K., Han K.H. Wetting and spreading of molten SnPb solder on a Cu—10% Nb micro—composite. *J. Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 477. No. 1-2. P. 278—282.
 12. Shank F.A. Struktury dvoynykh splavov [Constitution of binary alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1973.
 13. Bol'shakov V.I., Sukhomlin D.V., Laukhin D.V. Atlas struktur metallov i splavov [Atlas of structures of metals and alloys]. Dnepropetrovsk: PGASA, 2010.
 14. Koster M., Lis A., Lee W.J., Kenel C., Leinenbach C. Influence of elastic—plastic base material properties on the fatigue and cyclic deformation behavior of brazed steel joints. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112315002479> (accessed 13.11.2015).
 15. Lashko S.V., Lashko N.F. Paika metallov [Brazing of metals]. Moscow: Mashinostroenie, 1988.

References

1. He P., Feng J.C., Zhou H. Microstructure and strength of brazed joints of Ti₃Al—base alloy with TiZrNiCu filler metal. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vol. 392. No. 1-2. P. 81—86.
2. Nishiura M., Nakayama A., Sakatani S., Kohara Y., Uenishi K., Kobayashi K. Mechanical strength and microstructure of BGA joints using lead—free solders. *Mater. Trans. (Special issue on lead—free electronics packaging)*. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. No. 8. P. 1802—1807.
3. Parfenov A.N. Vvedenie v teoriyu prochnosti payanykh soedinenii [Introduction to the theory of strength of brazed joints]. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti*. 2008. No. 2. P. 46—52.
4. Ganjeh E., Sarkhosh H., Khorsand H., Sabet H., Dehkordi E.H., Ghfarri M. Evaluate of braze joint strength and microstructure characterize of titanium—CP with Ag—based filler alloy. *Mater. design*. 2012. No. 39. P. 33—41.

Рецензия на сборник трудов научного семинара «Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов»

Сборник выпущен Санкт-Петербургским отделением Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова совместно с компанией ООО «Вириал». Он приурочен к 80-летию юбилею докт. техн. наук Сукуса Семеновича Орданьяна — профессора кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) — СПбГТИ (ТУ) и отражает различные аспекты его плодотворной научной деятельности в области физикохимии и технологии материалов на основе тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов, силицидов и оксидов).

Сборник содержит 19 научных статей самого юбиляра, его учеников, последователей и других ученых. Эти публикации подразделены на несколько разделов, представляющих разные направления современного керамического материаловедения:

- общие проблемы в области технической керамики;
- бронекерамика;
- режущий инструмент и износостойкие детали на основе керамики, синтетического алмаза и кубического нитрида бора;
- функциональная керамика;
- керамика медицинского назначения.

В рамках настоящей рецензии обратим внимание лишь на некоторые наиболее интересные работы.

Обзор С.С. Орданьяна и Ю.П. Удалова обобщает результаты изучения псевдобинарных и псевдотройных эвтектических диаграмм состояния, исследованных на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов в СПбГТИ (ТУ). Результаты этой масштабной работы (исследовано более 170 диаграмм состояния с числом компонентов от 2 до 5!) являются фундаментом для создания жаропрочных и жаро-

стойких материалов для эксплуатации при температурах 800–1200 °С.

В обстоятельной статье Г.Г. Гнесина и В.И. Румянцева подробно охарактеризованы технология, свойства и применение материалов на основе карбидов кремния и бора. Описана деятельность ООО «Вириал» (г. Санкт-Петербург) по совершенствованию технологии реакционного спекания этих соединений для промышленного получения изделий, применяемых в узлах трения, а также в легко-весных бронезиловых.

Статья Е.С. Лукина с сотр. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва) описывает результаты многолетних исследований в области технологии и свойств оптически прозрачных оксидных материалов (Al_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , гранаты и шпинели), широко используемых в различных областях техники.

С.К. Гордеев и С.Б. Корчагина (АО «ЦНИИ Материалов», г. Санкт-Петербург) изложили особенности композитов типа алмаз–карбид кремния с высокой теплопроводностью применительно к изготовлению теплоотводов для электронной техники.

С.М. Баринев и В.С. Комлев (ИМЕТ РАН, г. Москва) подробно остановились на технологии и свойствах фосфата кальция как основы материалов, предназначенных для замещения и регенерации поврежденных костных тканей.

Даже из такого краткого обзора представленных в сборнике статей видно, что он всесторонне освещает особенности технологии, свойств и применения современных керамических материалов. В этой связи кажется полезной подготовка и более полного издания, охватывающего последние отечественные достижения и исследования, выполненные во многих организациях Москвы, Новосибирска, Екатеринбурга, Обнинска, Черноголовки и других городов России.

*Докт. техн. наук, проф. Р.А. Андриевский
Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московская обл.*

Выходные данные издания:

Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: Сборник трудов научного семинара / Акад. инж. наук им. А. М. Прохорова. СПб. отд-ние, ООО «Вириал». — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — 244 с.

ISBN 978-5-7422-4972-6