# Подписные индексы:

80752 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать" 44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"



ИВИ

Известия вузов. Поро

ия, 2016, № 4

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ Порошковая

# и функциональные покрытия

Δ 2016

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

# металлургия

**Universities' Proceedings Powder Metallurgy** and Functional Coatings **Scientific and Technical Journal** 

# 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 4 - 2016

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал индексируется в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

# Учредители

# ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

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

# 000 «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405) Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис» http://www.kalvis.ru

### Редакция журнала

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

Интернет: http://powder.misis.ru

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

## Подписка

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

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: http://powder.misis.ru http:// www.kalvis.ru

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 13.

Сдано в набор 15.11.2016 г. Подписано в печать 13.12.2016 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 Андриевский 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, акад. 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 Скороход 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

4 - 2016

# 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

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

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal). The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

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

### Founders

### National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia Internet address: http://www.misis.ru

### LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

## **Editorial Staff**

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

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya» (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: http://powder.misis.ru

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

# Subscription

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

Online version: http://powder.misis.ru http:// www.kalvis.ru

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

Format 60×88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Quires 13. Signed print 13.12.2016 г. Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

# © ПМ 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 RANS, 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., Corresp. 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., Corresp. Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Kudinov V.V. - Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan Levinsky Yu.V. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Ligachyov A.E. - Prof., Dr. Sci., Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia Lopatin V.Yu. - Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Lozovan A.A. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia Lysak V.I. - Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, 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., Corresp. Member of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia Oglezneva S.A. - Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical 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., Corresp. Member of the RANS, 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., Acad. of the NAS, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS Ukraine, Kiev, Ukraine

Vityaz' P.A. - Prof., Dr., Acad. of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belorus

# Содержание

— |

Оглезнева С.А., Ханов А.М. Школа академика Анциферова
Процессы получения и свойства порошков
Макарова Е.Н., Анциферова И.В.
Исследование растворимости нанопорошков системы $$\rm ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ в водной среде при различном pH11 г
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Амосов А.П. И Наноматериалы технологии СВС для триботехнического и применения: Обзор
Болгару К.А., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М. И   Исследование механизма и закономерностей азотирования 8   комплексного ферросплава – ферросиликоалюминия 6   в режиме CBC
Тугоплавкие, керамические
и композиционные материалы
<b>Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Удалов Ю.П.</b> О строении систем SiC-B <sub>4</sub> C-Me <sup>d</sup> B <sub>2</sub> и перспективах создания
композиционных керамических материалов на их основе
Попов В.В., Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Каченюк М.Н., Сомов О.В.
Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti-Si-C с при термообработке
Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д. Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь-карбосилицид титана»60 і
Пористые материалы и биоматериалы
Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В. I   Состав и строение поверхности высокопористых материалов 0   на основе диоксида циркония, стабилизированного р   оксидом иттрия 68
Шляпин С.Д., Серов М.М., Гусев Д.Е., Федорова Л.В.
Получение, структура и свойства пористых материалов I из титановых волокон и проволоки
Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
Волхонский А.О., Блинков И.В., Левинский Ю.В., Скрылева Е.А. Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев
Сухорукова И.В., Житняк И.Ю., Глушанкова Н.А.,
Штанский Д.В. В   Исследование влияния бора на структуру и свойства I   многокомпонентных нанокомпозиционных покрытий G   TiCaPCON 94
Хроника
Ростислав Александрович Андриевский — И невосполнимая утрата

# Contents

Oglezneva S.A., Khanov A.M. Academician Antsiferov's School
Production Processes and Properties of Powders
Makarova E.N., Antsiferova I.V. Studying of the dissolution process of $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ nanopowders system in aqueous media at different pH11
Self-Propagating High-Temperature Synthesis
Amosov A.P. Vanomaterials of SHS technology for tribological applications: A review
Bolgaru K.A., Chukhlomina Lu.N., Maksimov Yu.M. Study of regularities for the nitriding of complex rerrosilicoaluminum ferroalloy during SHS
Refractory, Ceramic and Composite Materials
<b>Drdan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P.</b> SiC $-B_4C-Me^dB_2$ systems and the prospects for creating composite ceramic materials based on them
Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasynkov A.Yu., Kachenyuk M.N., Somov O.V
Experimental studies and thermodynamic calculations of structural and phase composition for Ti–Si–C system at heat treatment
Dglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D. nvestigation of formation of structure and properties n Cu-Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> system60
Porous Materials and Biomaterials
Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V. Composition and structure of the surface of highly porous materials based on zirconia stabilized with yttria
Shlyapin S.D., Serov M.M., Gusev D.E., Fedorova L.V. Production, structure and properties of porous materials of titanium fibers and wire76
Nanostructured Materials and Functional Coatings
Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Levinsky Yu.V., Skryleva E.A. Evaluation of thermal stability of multilayer nanostructured coatings by analyzing diffusion mobility of layer components
Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A., Shtansky D.V. nvestigation of boron influence on the structure and properties of multicomponent nanostructured FiCaPCON coatings
Chronicle
Rostislav A. Andrievskiy – an irreparable loss

lzvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016

|\_\_\_

# Школа академика Анциферова

# © 2016 г. С.А. Оглезнева, А.М. Ханов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья посвящена памяти выдающегося российского ученого – академика В.Н. Анциферова, внесшего значительный вклад в науку о материалах. Рассказывается об этапах становления ученого, истории создания крупнейшего в России Научного центра порошкового материаловедения как «школы Анциферова», о деятельности В.Н. Анциферова как директора этого Центра, профессора, заведующего кафедрой технического университета, академика РАН. Освещены важнейшие научные разработки ученого и руководимого им коллектива в области порошковой металлургии и материаловедения для авиакосмического комплекса, машино- и приборостроения, нефтедобычи и других отраслей промышленности.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), научный рук-ль Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru; osa@pm.pstu.ac.ru.

Ханов А.М. – докт. техн. наук, проф., зав. этой кафедрой ПНИПУ. E-mail: detali@pstu.ru.

**Для цитирования:** *Оглезнева С.А., Ханов А.М.* Школа академика Анциферова // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 4–10.

# Oglezneva S.A., Khanov A.M. Academician Antsiferov's School

The article is dedicated to the memory of Academician V.N. Antsiferov, the outstanding Russian scientist who significantly contributed to the materials science. The article describes his steps of becoming a scientist; the history of establishing the Russian largest scientific center of powder material science as being the Antsiferov's School; Antsiferov's activity as the director of this Center, the Professor holding a Chair in the Technical University, the Academician of the Russian Academy of Sciences. The article highlights the most important research results of the scientist and the group he headed in the field of powder metallurgy and materials science for the aerospace complex, machine and instrument making industry, oil production and other industries.

**Oglezneva S.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technology and design of machines of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), scientific head of the Centre of powder material science PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

**Khanov A.M.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of materials, technology and design of machines, PNRPU. E-mail: detali@pstu.ru.

**Citation:** *Oglezneva S.A., Khanov A.M.* Shkola akademika Antsiferova. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 4–10.



Современный этап развития науки отличает ее коллективность, однако научной школы не может быть без лидера — организатора научного поиска, который не только генерирует идеи, но и создает условия для их реализации, воспитывает своих учеников, формирует целое научное направление.

Очень символично и, наверное, не случайно, что свою яркую страницу в историю порошковой металлургии Владимир Никитович Анциферов вписал, работая всю свою жизнь в г. Перми, всего в 100 км от Воткинского горного завода, где и зародилась эта современная перспективная технология благодаря трудам П.Г. Соболевского и В.В. Любарского. Он был основателем и успешным руководителем кафедры порошковой металлургии, выпустившей немало профессионалов высокого класса. Его труды внесли огромный вклад в науку России, Белоруссии, Украины, Венгрии, Польши, Италии, Югославии, Германии, Индии, Америки и других стран. По его учебникам учат студентов в Европе. Но главным и любимым детищем В.Н. Анциферова стал Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии (РИТЦ ПМ) — с научными лабораториями, опытным производством и коллективом до 400 чел. Весь огромный вклад Владимира Никитовича в науку, производство, преподавание, общественную деятельность сложился в его особенную школу. Практически все соратники, кому довелось работать с ним, независимо от того, кем они стали в дальнейшем — учеными, руководителями, предпринимателями, от молодых специалистов до его ровесников, уверены в своих силах и с благодарностью выражают общее мнение: «Он научил нас работать». Наиболее успешные проекты, которыми гордился В.Н. Анциферов, это научно-производственные предприятия, созданные его учениками, - АО «Новомет» (г. Пермь), АО «Силур» (г. Пермь).

# Начало научного пути

Путь в науку Владимира Анциферова начался в 1962 г., когда он, никому не известный аспирант Московского института стали и сплавов, пришел к ректору Пермского политехнического института (ППИ) М.Н. Дедюкину и рассказал о своем желании заниматься научными работами в области порошковой металлургии. За плечами аспиранта уже был солидный опыт трудовой деятельности на металлургических предприятиях: после Иркутского горно-металлургического института — работа по распределению рядовым ванщиком на магниевом заводе в г. Со-

ликамске Пермской обл. (впоследствии он вспоминал о тяжелых и вредных для здоровья условиях труда в те годы, когда после 5 минут работы у печи полагался получасовой отдых лежа, а затем снова к печи); следующий этап — работа бригадиром, старшим мастером, затем начальником участка порошковой металлургии в г. Перми (тогда г. Молотов) на закрытом предприятии п/я 211, известном больше как Молотовский завод им. И.В. Сталина (позже Пермский моторостроительный завод им. Я.М. Свердлова, а сейчас ОАО «Авиадвигатель»). Первый ректор ППИ, с интересом выслушав перспективного

молодого ученого и поверив в него, произнес: «Защитишься — приезжай...».

Владимир Никитович защитился досрочно, и в ноябре 1963 г. в ППИ на кафедре технологии металлов появился новый ассистент. Он привез из Москвы два пакета с порошками никеля. Никто из работавших тогда на этой кафедре преподавателей не знал, что такое порошковая металлургия. Вспоминает канд. техн. наук Л.А. Демидова: «Я спросила, что это?». Он ответил: «Порошки, будем заниматься порошковой металлургией». — «Я не знаю, что это такое». — «А я знаю и вас научу». На кафедре он был единственным остепененным сотрудником, поэтому была поставлена задача растить из преподавателей кандидатов и докторов наук, так как без специалистов высшей квалификации сложно было штурмовать новые высоты. Тогда, в 70-е годы, которые впоследствии назвали «застоем», космос, ракетостроение, атомная энергетика оказались на передовых рубежах страны, обеспечивая ее безопасность, и именно здесь концентрировались достижения высоких технологий, передовая научная мысль советских ученых.

В 1972 г. (в год защиты докторской) Владимир Никитович начал создавать проблемную научноисследовательскую лабораторию порошковой металлургии (ПНИЛ ПМ). Ее в прямом и переносном смысле строили сами ученые. Ректором было выделено недостроенное здание мастерских, и ученые сами копали котлованы и возводили стены. Сохранились фотографии стройки тех времен (фото 1, 2).



Фото 1. В.Н. Анциферов закладывает фундамент Пермской научноисследовательской лаборатории порошковой металлургии (ПНИЛ ПМ) – будущей «школы Анциферова»



Фото 2. В.Н. Анциферов на стройке Пермской научно-исследовательской лаборатории порошковой металлургии (ПНИЛ ПМ)

«Вообще, интересное было время... До сих пор вспоминаю, как в одном из корпусов, над которым еще не было крыши, но стояло оборудование, мы изготавливали изделия, а на нас падали хлопья снега. Работали 24 часа в сутки!» — рассказывал молодым своим сотрудникам акад. В.Н. Анциферов. Среди тех, кто начинал историю Центра с «первых камешков», были будущие доктора и кандидаты наук, проработавшие в нем более 40 лет.

В 1986 г. лаборатория была преобразована в Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии, а в 1991 г. по инициативе Владимира Никитовича в составе РИТЦ ПМ был организован НИИ проблем порошковой технологии и покрытий. Многие годы аббревиатура РИТЦ ПМ, известная в Советском Союзе, в России и за рубежом, означала новейшие разработки в области порошковой металлургии, выпуск наукоемкой продукции высокого качества и высокую культуру производства. РИТЦ ПМ при Пермском политехническом институте создавался решением правительства как учреждение, ориентированное на закрытую тематику. А по существу это был институт с опытным производством, внедрявшим свои научные разработки на территории от Ленинграда до Читы. В РИТЦ ПМ созданы самые разнообразные материалы — для изделий, работающих и в недрах Земли, и над Землей, для нефтедобывающих насосов и космических кораблей. Мощность опытного производства позволяла изготавливать до 200 т изделий в год из порошков, композиционных и высокопористых материалов, внедрение которых сопровождалось значимыми экономическими эффектами (фото 3). Под руководством В.Н. Анциферова на предприятиях России было организовано 10 участков порошковой металлургии.

В годы перестройки, когда многие предприятия не выдержали испытаний в новых экономических условиях, В.Н. Анциферову удалось сохранить то, что создавалось годами, — коллектив, научную школу и саму исследовательскую базу с ее опытным производством. Его жесткий характер продолжал дисциплинировать людей, объединять их в решении сложных научных и организационных задач. Более того, в 1993 г. за счет собственных средств Центр построил жилой дом для своих сотрудников на 160 квартир, зная, как важно для ученых решение квартирного вопроса. Однако к своим потребностям Владимир Никитович был строг. Он вспоминал: «Я мальчишкой рос на Дальнем Востоке, в небольшом поселке. Жил в бараке. Родители — школьные учителя, конечно, были просто бедны. Затем долгие скитания по общежитиям — студенческим, потом заводским. Не скажу, что это нравилось, но воспринималось как необходимость в определенные периоды жизни. И, например, вопрос ребром о квартире я поставил лишь тогда, когда был полностью уверен в праве на улучшение условий».

Удивительно, но заботы об улучшении жизни людей не покидали его в очень напряженном режиме работы над решением научных проблем. «Наш Центр хоть и занимается космической тематикой, но я считаю так: сегодня впору объявлять приоритетным направлением сельское хозяйство! Вот я, например, вырос в деревне, знаю, что такое крестьянский труд, знаю, что такое сажать и полоть картошку. Если бы мне вдруг дали власть, знаете, что я сделал бы первым делом? Я бы снес в российской деревне все лачуги — а иначе их не назовешь — и построил нормальные дома, чтобы людям жилось комфортно, чтобы было тепло и красиво», — мечтал акад. В.Н. Анциферов.



Фото 3. Коллектив РИТЦ ПМ во главе с В.Н. Анциферовым на демонстрации рапортует о своих достижениях (ноябрь 1987 г.)

# О выборе учеников и отношении к делу

Владимир Никитович обладал удивительной работоспособностью, исключительным трудолюбием, даром организатора. Благодаря этим его качествам и преданности науке ему всегда удавалось поддерживать высокий научный потенциал своего коллектива профессионалов и единомышленников. Сотрудники его Центра всегда отличались смелостью научного мышления, творческим подходом к делу, интеллигентностью и широким кругом интересов.

Перед коллективом не было невыполнимых задач, его работа всегда была четкой и слаженной, и это ответственное отношение сотрудников к делу — тоже немалая заслуга В.Н. Анциферова: он всегда сам контролировал выполнение заданий, состояние помещений и оборудования, тщательно, до последней запятой, проверял отчеты.

Благодаря стараниям Владимира Никитовича Центр всегда одним из первых в стране оснащался самым современным оборудованием, что позволяло выполнять исследования на мировом уровне. Управлять таким большим коллективом и огромным парком современного сложного оборудования было непростой и требующей постоянного внимания задачей. Иногда академик сетовал: «Лишь когда уезжаю из Перми в командировку, чувствую там себя доктором, профессором, академиком. А здесь задачи не научные — мне нужно следить, чтобы не текла крыша, чтобы мыли полы, чтобы люди работали в специальной одежде. Потому что у нас уникальное оборудование. За решением всех этих проблем не замечаешь, как день прошел. И когда же наукой заниматься?». Его рабочий день обычно длился 12 и более часов, а затем еще продолжался дома до поздней ночи за написанием статей и книг, чтением научной литературы. Но при этом как-то находил он время и на художественную литературу и исторические книги из своей большой домашней библиотеки.

Всю свою энергию Владимир Никитович отдавал выполнению научных задач, не щадя себя. От коллектива он также требовал самоотдачи при выпол-

нении проектов. В зале оперативных совещаний Центра на видном месте была цитата из указа Петра I: «Все прожекты зело исправны быть должны, дабы казну зряшно не разорять и Отечеству ущерб не чинить. Кто прожекты станет абы как ляпать, того чина лишу и кнутом драть велю...».

Серьезный подход к экспериментальной деятельности воспитывался в условиях стерильной чистоты и сурового порядка, о которых ходили легенды не только в Перми. Все знали, что в РИТЦ ПМ высоких гостей можно привозить без предварительного предупреждения, так как образцовый порядок в лабораториях и цехах поддерживался постоянно. Не все сотрудники выдерживали такие жесткие требования, но те, кто оставались работать, достигали высоких результатов в науке или успешно стартовали в бизнес.

«Мне было очень важно понять, что движет в первую очередь теми людьми, которые стали приходить ко мне: наши выпускники, из других вузов и просто специалисты, стремившиеся в новую отрасль знаний. Передо мной, как руководителем, конечно, вставала порой и проблема избавления от людей случайных. Главным моим требованием была преданность науке. А блага должны были быть лишь следствием реальных достижений. На мой взгляд, ученый работает постоянно. Он думает, читает, пишет статьи, осмысляет результаты, ставит новые задачи... И такой постоянный рабочий режим — не выдумка, а насущная потребность настоящего исследователя», — рассуждал академик, вспоминая те годы. И регулярно интересовался у сотрудников, как они провели выходные, — в смысле, сколько статей написали.

# Кафедра

В.Н. Анциферов более 50 лет преподавал в Пермском государственном техническом университете (до 1992 г. — Пермский политехнический институт, после 2011 г. — Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)), проводил большую работу по организации и совершенствованию учебного процесса, поиску новых форм обучения и развитию материальной базы кафедры.

Основанная в 1960 г. кафедра технологии металлов, а затем технологии конструкционных материалов, в 1972 г. прекратила свое существование, разделившись на две. Одна из них, курируемая В.Н. Анциферовым, стала выпускающей кафедрой порошковой металлургии.

Подготовка специалистов по порошковой металлургии велась с 1976 г. С 1981 г. специальность стала именоваться «Порошковая металлургия и напыленные покрытия». В 1970 г. открыта аспирантура, затем докторантура. В 2005 г. по инициативе Владимира Никитовича при кафедре было открыто направление подготовки бакалавров и специалистов «Наноматериалы», а с 2012 г. — направление «Материаловедение и технологии материалов».

В.Н. Анциферов являлся основателем школы порошкового материаловедения Урала общероссийского масштаба, научная деятельность которой получила широкое признание и неоднократно побеждала в конкурсе грантов Президента РФ государственной поддержки исследований ведущих научных школ РФ. Под его научным руководством защищено более 70 кандидатских и 25 докторских диссертаций. Он — автор 60 монографий, свыше 650 научных статей, 260 авторских свидетельств и патентов.

Среди учеников Владимира Никитовича десятки профессоров и доцентов ПНИПУ и других учебных заведений, руководители предприятий и учреждений в Пермском крае и других регионах России, депутаты Законодательного собрания, сотрудники аппарата Президента РФ.

Исключительно его заслугой является привлечение студентов к научно-исследовательской работе Центра, а сотрудников Центра — к преподавательской деятельности при подготовке специалистов широкого профиля в области материаловедения, технологий порошковой металлургии и напыленных покрытий, наноматериалов.

Преподавателям и студентам для выполнения исследовательских, лабораторных, выпускных квалификационных работ предоставлено самое современное исследовательское и учебно-лабораторное оборудование, имеющееся на кафедре и в научном Центре. Научные результаты, полученные студентами, наравне с результаты, полученные студентами, наравне с результатами штатных сотрудников Центра, используются при выполнении федеральных целевых программ и договорных НИР для ведущих предприятий Пермского края и РФ.

Ежегодно студенты и аспиранты возглавляемой В.Н. Анциферовым кафедры порошковой металлургии побеждали в международных и республиканских конкурсах научных работ. Более 10 лет при кафедре работало студенческое конструкторское бюро, занимавшееся разработками по заказам предприятий. В 1982 г. студенческому коллективу кафедры присуждена премия им. Ленинского комсомола за научно-исследовательские работы. По итогам открытого конкурса 1995—1996 гг. по естественным, техническим и гуманитарным наукам в вузах Российской Федерации одна из работ студентов отмечена золотой медалью Министерства общего и профессионального образования РФ.

Для студентов ПНИПУ Владимиром Никитовичем изданы конспекты лекций и учебные пособия объемом более 100 п.л. Вот наиболее известные его учебники и монографии:

Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учеб. для втузов / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин. Под ред. Б. С. Митина. М.: Металлургия, 1987. 792 с.

Порошковые легированные стали / В.Н. Анциферов, В.Б. Акименко, Л.М. Гревнов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 318 с.

Газотермические покрытия / В.Н. Анциферов, А.М. Шмаков, С.С. Агеев, В.Я. Буланов. Ред. В.Н. Анциферов. Екатеринбург: Наука, 1994. 318 с.

# О разработках Центра

Одним из главных достижений РИТЦ ПМ акад. В.Н. Анциферов считал вклад в развитие отечественной космонавтики. Из материалов, созданных здесь, в 1970-х годах изготавливались детали для многоразового космического корабля «Буран» (фото 4). 15 ноября 1988 г. состоялся единственный полет «Бурана», и он вошел в Книгу рекордов Гин-



Фото 4. Высокопористый материал для «Бурана» в руках одного из разработчиков канд. техн. наук В.Д. Храмцова

несса. В 1990 г. работа над «Бураном» была прекращена, а единственный его экземпляр погиб в 2002 г. при обрушении крыши испытательного корпуса на Байконуре. Однако решения, полученные при создании «Бурана», были отмечены правительственной благодарственной телеграммой и используются до сих пор в российской и зарубежной ракетно-космической технике.

В 1999 г. полноправным преемником РИТЦ ПМ стал Научный центр порошкового материаловедения (НЦПМ), занимающий и сегодня ведущее место в России в области порошковой металлургии, в создании новых функциональных материалов. НЦПМ представляет собой современный научно-исследовательский комплекс с опытным производством, позволяющий проводить полный цикл работ — от фундаментально-теоретических до разработки технологий получения материалов, деталей и конструкций, подготовки технологической и конструкторской документации и внедрения в производство. По заказам предприятий Центр выпускает изделия, полученные методами порошковой металлургии, и занимается внедрением своих разработок на предприятиях Уральского региона и России — АО «Новомет» (г. Пермь), ОАО «Авиадвигатель» (г. Пермь), ОАО «Протон» (г. Пермь), ОАО «Мотовилихинские заводы» (г. Пермь), ОАО «Искра» (г. Пермь), ОАО «Нытва» (г. Пермь), ОАО «ПНППК» (г. Пермь), Пермская государственная медицинская академия и многие другие. Центр имеет широкие связи с десятками научных организаций страны, сотрудничает и осуществляет обмен научно-технической информацией с зарубежными партнерами из Финляндии, Японии, Германии, Индии, Австрии и

других стран. Его сотрудники работают со своими партнерами из всех регионов России, с учеными Болгарии, Израиля, Кореи, Румынии, США, Югославии, принимают участие в международных проектах.

При личном участии и под руководством В.Н. Анциферова созданы новые высокопрочные конструкционные стали; получена пластичная керамика; изготовлена уникальная опытно-промышленная установка для производства быстроохлажденных волокон и порошков; созданы микрокристаллические волокна титана и разработана технология получения волоконных проницаемых материалов; получены высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе металлов, сплавов, керамики; созданы не имеющие аналогов по газодинамическим и эксплуатационным характеристикам жаростойкие каталитические дожигатели выхлопных газов двигателей, паров фенола и крезолов, СО, углеводородов, беспламенного окисления водорода, а также каталитические блоки для разложения оксидов азота, углеводородов; получены многослойные нанопокрытия с особыми свойствами; разработаны материалы и конструкции для стоматологии; созданы изделия для нефтедобывающих насосов и двигателей летательных аппаратов; разработаны и внедрены на предприятиях России технологические процессы восстановления и упрочнения деталей, узлов машин и механизмов.

Все научные работы Центра соответствуют перечню критических технологий и приоритетных направлений развития науки, техники и технологий в РФ. Область применения его перспективных разработок охватывает все ведущие отрасли промышленности: авиакосмическую, нефте- и газоперерабатывающую, нефтяную, деревообрабатывающую, атомную энергетику, приборостроение, медицину, сельское хозяйство и т.д.

# Общественное признание

В 1991 г. В.Н. Анциферов избран членом-корреспондентом РАН и академиком Российской инженерной академии, в 2000 г. — академиком РАН. Значимость его научных работ подтверждается международным авторитетом: в 1998 г. он стал действительным членом Международного института науки о спекании (Белград, Югославия), в 2002 г. действительным членом Международной академии по керамике (Фаенза, Италия).

# Памяти главного редактора

В.Н. Анциферов активно участвовал в общественной работе Пермского края. С 1987 по 1989 г. он являлся депутатом Ленинского районного совета г. Перми, руководителем депутатской группы комплекса Пермского политехнического института; по настоящее время возглавлял Пермский фонд возрождения историко-культурных традиций им. В.Н. Татищева. Основной целью Фонда является возрождение лучших традиций в экономике, промышленности и культуре, воспитание любви к родному краю. В 1999 г. за большой вклад в развитие науки Владимиру Никитовичу присвоено звание «Почетный гражданин города Перми».

В.Н. Анциферов принимал активное участие в работе научных советов и редколлегий. Он был членом научных советов: РАН (по наноматериалам), УрО РАН (по химическим наукам), президиума ПНЦ УрО РАН, совета по присуждению премий Правительства России в области науки и техники; членом научных советов Министерства общего и профессионального образования РФ и Министерства науки и технологий России по проблемам «Порошковая металлургия и композиционные материалы» и «Получение и обработка материалов воздействием высоких давлений», заместителем председателя головного совета по порошковой металлургии Минвуза РФ; председателем диссертационных советов при Пермском государственном техническом университете по защите кандидатских и докторских диссертаций; членом редколлегий журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Новые огнеупоры», «Перспективные материалы», «Проблемы современных материалов и технологий», международного редакционного совета журнала «Порошковая металлургия»; главным редактором журналов «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Научные исследования и инновации» ПНИПУ.

Владимир Никитович был отмечен государственными наградами: орденами «Знак почета» и «За заслуги перед Отечеством» IV степени, медалями «Ветеран труда» и «За доблестный труд», имел почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР». В 2006 г. он был награжден Золотой медалью РАН на конкурсе им. акад. С.Т. Кишкина в области физики, химии и технологии создания, обработки, применения высокопрочных сталей и жаропрочных конструкционных материалов (РАН, ВИАМ), являлся лауреатом Государственной премии СССР (1982 г.), премий Совета Министров СССР (1987 г.), Минвуза РСФСР (1984, 1987 гг.), Правительства Российской Федерации в области науки и техники (1995, 2001, 2007 гг.), Строгановской премии в номинации «За выдающиеся достижения в науке и технике» (2008 г.).

Высокий профессионализм, существенный вклад в развитие науки России, значительные успехи в подготовке инженерных и научных кадров страны, международный авторитет, пропаганда достижений российской науки, широкая организаторская и международная деятельность В.Н. Анциферова заслужили уважение коллег и признание в научных кругах России. **УДК** 621.762.01-022.532 : 544.77 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-11-16

# Исследование растворимости нанопорошков системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водной среде при различном pH

# © 2016 г. Е.Н. Макарова, И.В. Анциферова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 01.07.16 г., доработана 11.09.16 г., подписана в печать 13.09.16 г.

Исследованы нанопорошки систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  с целью изучения влияния pH дисперсионной среды на растворимость частиц нанопорошков сложного состава в водной среде после мембранной фильтрации и центрифугации для получения в дальнейшем стабильных дисперсий, необходимых для токсикологических исследований наночастиц. Методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой измерены концентрации элементов, оставшихся в супернатанте после пробоподготовки, включающей в себя мембранную фильтрацию и центрифугацию. Установлено, что наибольшей агрегативной устойчивости дисперсии нанопорошка без добавки  $Al_2O_3$  соответствует оптимальный диапазон pH = 5,5+9,5, а с добавкой  $Al_2O_3 -$  область pH = 7,0. Полученные результаты свидетельствуют, что при диспергировании данных порошков происходит образование гидрозоля оксогидроксида иттрия, который растворяется при pH < 6,0. При растворении в воде порошка с добавкой  $Al_2O_3$  в нейтральной среде образуется гидроксид алюминия, в кислой (pH < 6) – его заменяют основные растворимые соли алюминия, а в щелочной (pH > 7) – амфотерный гидроксид алюминитов.

Ключевые слова: наночастицы, размер, степень агломерации, система ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, биоинертная керамика, растворение, водные дисперсии, гидрозоль оксогидроксида иттрия, агрегативная устойчивость, метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, токсичность, нанотоксикология, высокоскоростная седиментация, практические рекомендации.

**Макарова Е.Н.** – аспирант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: Katimak59@gmail.com.

**Анциферова И.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», кафедры «Менеджмент и маркетинг» ПНИПУ. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

**Для цитирования:** *Макарова Е.Н., Анциферова И.В.* Исследование растворимости нанопорошков системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водной среде при различном рН // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 11–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-11-16.

# Makarova E.N., Antsiferova I.V. Studying of the dissolution process of $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3$ nanopowders system in aqueous media at different pH

The paper examines nanopowders of  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  and  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  systems in order to study the influence of a dispersion medium pH on the solubility of complex nanopowder particles in aqueous media after filtration and centrifugation for preparation of stable dispersions for further toxicological tests of nanoparticles. The concentration of elements remaining in the supernatant after sample preparation which includes membrane filtration and centrifugation is determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The paper defines main characteristics of dispersions of synthesized nanopowders such as the point zero of charge and zeta potential. It is found that the highest aggregate stability of nanopowder dispersion without  $Al_2O_3$  additive lies in the optimal pH range from 5,5 to 9,5, while the highest aggregate stability of nanopowder dispersion with  $Al_2O_3$  additive is at pH = 7,0. The obtained results indicate that dispersion of these powders leads to formation of yttrium oxyhydroxide hydrosol dissolved at pH < 6,0. Aluminum hydroxide is formed when the powder with  $Al_2O_3$  additive is dissolved in neutral aqueous media, while in acidic media (pH < 6) basic soluble salts are formed instead of aluminum hydroxide, and in alkaline media (pH > 7) amphoteric aluminum hydroxide is dissolved due to the formation of aluminates.

*Keywords:* nanoparticles, size, agglomeration degree,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  system, bioinert ceramics, solubility, aqueous dispersions, yttrium oxyhydroxide hydrosol, aggregate stability inductively coupled plasma optical emission, toxicity, nanotoxicology, differential centrifugal sedimentation, practical recommendations.

Makarova E.N. – postgraduate student, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU), Department «Materials, technologies and design of machines» (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: Katimak59@gmail.com. Antsiferova I.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., Department «Materials, technologies and design of machines», Department «Management and marketing», PNRPU. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

**Citation:** *Makarova E.N., Antsiferova I.V.* Issledovanie rastvorimosti nanoporoshkov sistemy ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v vodnoi srede pri razlichnom pH. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 11–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-11-16.

# Введение

Керамические материалы на основе диоксида циркония (ZrO<sub>2</sub>), стабилизированного оксидами иттрия, церия и др., обладают высокой прочностью и вязкостью разрушения благодаря эффекту трансформационного упрочнения, а также низким коэффициентом трения, высокой химической стойкостью и биоинертностью. Они находят применение в различных областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов [1-3]. Отсутствие реакций с живым организмом позволяет использовать биоинертную керамику на основе ZrO<sub>2</sub> в качестве замены пар трения тазобедренных суставов и цельнокерамических конструкций в ортопедической стоматологии, но, тем не менее, предполагает проведение токсикологических тестов [4, 5]. Одно из препятствий на пути анализа данных о безопасности наноматериалов технические проблемы, связанные с получением надежных и воспроизводимых результатов оценки токсичности. В токсикологических исследованиях последних лет [6-9] было наглядно продемонстрировано применение нестабильных и агломерированных дисперсий наночастиц, что привело в дальнейшем к неточной оценке токсичности и даже к выводам, вводящим в заблуждение.

Установление корреляций между агрегативной стабильностью дисперсий синтезированных нанопорошков и их коллоидно-химическими свойствами позволит лучше понять закономерности стабилизации дисперсий дисперсантами различной природы и выработать практические рекомендации для приготовления биосовместимых водных дисперсий нанопорошков системы ZrO<sub>2</sub>— Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CeO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подходящих для токсикологических испытаний.

Цель работы — исследование влияния pH дисперсионной среды на растворимость в водной среде частиц нанопорошков систем  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ и  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3$ .

# Исходные материалы

Для решения поставленной задачи в качестве исходных материалов применяли порошки систем  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$  и  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-3Al_2O_3$ . Для синтеза нанопорошков были использованы: нитрат иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , оксихлорид циркония  $ZrOCl \cdot 8H_2O$ , нитрат церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , нитрат алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , этиловый спирт, 25 %-ный водный раствор аммиака  $NH_4OH$ .

# Методики и объекты исследования

Синтез порошков осуществляли методом обратного осаждения: свежеприготовленные 0,5 М растворы солей гомогенизировали на магнитной мешалке при комнатной температуре и фильтровали. Синтез проводили при комнатной температуре, добавляя в водный раствор аммиака капельным путем растворы солей при быстром перемешивании. Полученные гелеобразные осадки отмывали от маточного раствора дистиллированной водой. Для отделения осадка использовали вакуумную фильтрацию. После каждого цикла промывки порошок подвергали обработке ультразвуком для разрыва цепей агломератов порошка в суспензии. В конце хорошо промытый порошок обрабатывали этиловым спиртом и сушили в потоке теплого воздуха.

После сушки и отжига порошки подвергали измельчению в мельнице планетарного типа «Санд» (Россия) в течение 1 ч при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Соотношение масс порошка, мелющих тел и этилового спирта составляло 1:2:1. Высушенные порошки отжигали на воздухе при температуре 500 °С с изотермической выдержкой 2 ч. Содержание оксида алюминия в шихте варьировали от 0 до 3 мас.%.

Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» («Burker», Германия). Спектры получали при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Растворимость частиц нанопорошков систем ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CeO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовали методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-OES «Optima 5300DV» («Perkin Elmer», США). Пробоподготовка включала мембранную фильтрацию (центрифужный концентратор «Vivaspin 20», PES-мембрана 50,000 Da, США) и центрифугацию супернатанта.

Потенциометрическое титрование дисперсий изучаемых порошков было проведено при помощи анализатора «Zetasizer Nano ZS» («Malvern Instruments Inc.», Великобритания) с использованием динамического рассеяния света и электрофоретического рассеяния света.

Статистическую обработку экспериментальных данных, полученных методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), проводили с применением компьютерной программы «Excel 2007» («Місгоsoft Inc.», 1999). Для каждого исследуемого образца рассчитывали среднее арифметическое и стандартное среднеквадратичное отклонение. Достоверность различий между средними величинами оценивали при помощи *t*-критерия Стьюдента для уровня значимости  $\alpha = 0,05$ . Результаты исследования, включая статистическую обработку данных, приведены ниже.

# Результаты и их обсуждение

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, фазовый состав синтезированных порошков систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-3$  мас.% $Al_2O_3$  состоит в основном из диоксида циркония тетрагональной модификации вне зависимости от температуры спекания. Положение пиков находится между положениями пиков, относящихся к  $ZrO_2$ , стабилизированному  $Y_2O_3$ , и  $ZrO_2$ , стабилизированному CeO<sub>2</sub> (см. табилизи).

В предыдущих работах [10-12] были рассмотрены и изучены такие важные характеристики, как агломерация синтезированных порошков в водной среде и их стабилизация. В результате данных исследований было обнаружено, что дисперсия наночастиц порошков систем ZrO2-Y2O3-CeO2 и ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не является полностью стабильной при различных способах стабилизации — как электростатической, так и пространственной. Максимально полученное значение стабильности приготовленных дисперсий составляло 25 % от общего теоретически ожидаемого количества частиц (при стабилизации как электролитом, так и Na-карбоксиметилцеллюлозой и белками). Для того чтобы изучить данную проблему, было решено провести еще одно исследование - по определению влияния уровня рН на агрегативную устойчивость дисперсий данных порошков. Мы предполагаем, что приготовить стабильную дисперсию не получается из-за того, что при нахождении в водной среде полученных комплексных соединений, состоящих из большого количества элементов, происходят различные химические реакции с синтезированными порошками (такие, как пептизация, коагуляция, растворение или осаждение) — это может приводить к сосуществованию в смешанной системе индивидуальных частиц исходных гидрозолей и самого комплексного гидрозоля частиц порошка [13, 14].

Агрегативная устойчивость — одна из важнейших коллоидно-химических характеристик дисперсионных систем. Она зависит от многих факторов, среди которых большое значение имеет pH дисперсионной среды. Возможность перемены знака заряда частиц при изменении pH является особенностью гидрозолей оксидов и гидроксидов. Обычно интервал pH, в котором они устойчивы к коагуляции и пептизации, совсем небольшой и составляет 1—3 единицы pH.

Для выявления диапазона pH, в котором дисперсии синтезированных порошков сохраняют агрегативную устойчивость, было проведено исследование влияния pH дисперсионной среды на растворимость частиц изучаемых порошков после мембранной фильтрации и центрифугации.

На рисунке приведены зависимости концентраций химических элементов, содержащихся в супернатанте после фильтрации и центрифугации, от pH. Видно (см. рис. *a*), что в эксперименте с порошком без Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрации ионов почти всех элементов (таких, как Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>) минимальны менее 0,02 мг/л, за исключением ионов иттрия. Содержание ионов иттрия максимально (0,08 мг/л) при pH = 2, далее оно постепенно снижается и в области pH = 5,5 составляет менее 0,02 мг/л, сохраняясь далее ниже этого значения при дальнейшем увеличении pH. Было установлено, что чувствительность метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) в данном случае не превышает 0,02 мг/л.

Аналогичным образом ведет себя иттрий и в дисперсии частиц порошка с 3 %-ной добавкой

Состав керамики		Источник					
t-3Y-TZP	146	260	325	473	613	641	[10]
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	147	260	319	462	603	638	Наст. работа
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> -3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	148	264	318	466	603	640	Наст. работа
t-Ce <sub>0,16</sub> Zr <sub>0,84</sub> O <sub>2</sub>	140	252	312	458	595	625	[10]

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016



Изменение концентраций химических элементов, содержащихся в коллоидном растворе после фильтрации и центрифугации, в зависимости от pH *a* – дисперсия наноразмерного порошка

a – дисперсия наноразмерного порошка системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ;  $\delta$  – системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ 

оксида алюминия (см. рис. *б*). Концентрации, полученные для иттрия в обоих экспериментах, совпадают.

Исходя из полученных данных (см. рисунок), мы можем предположить, что оксид иттрия, содержащийся в комплексных оксидах  $ZrO_2-Y_2O_3-$ CeO<sub>2</sub> и  $ZrO_2-Y_2O_3-$ CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергается гидролизу в водной среде, превращаясь в гидрозоль оксогидроксида иттрия с формулой YOOH, который не растворяется в щелочной среде (pH > 6). Однако в кислых средах (pH < 6) взаимодействие с водой приводит к растворению осадка оксогидроксида YOOH и переходу ионов Y<sup>3+</sup> в надосадочную жидкость (супернатант), чем и объясняется увеличение концентрации ионов иттрия в кислой среде (см. рисунок).

Анализ зависимостей для иттрия (см. рисунок) позволяет проанализировать поведение гидрозоля оксогидроксида иттрия. В области pH от 5,5—6,0 до 9,0 уровень концентраций ионов иттрия соответствует нулевому значению (уровню шума), свидетельствующему об агрегативной устойчивости данного гидрозоля, так как концентрация ионов иттрия в указаннном интервале pH практически

не изменяется. На основе результатов нескольких исследований [15-17] также можно предположить, что частицы этого гидрозоля при pH > 7 коагулируют. При коагуляции происходят агломерация частиц и увеличение размера гидрозоля — данный процесс приводит к тому, что частицы становятся больше, чем размер поры в фильтрационной мембране (6,6 нм), и не попадают в надосадочную жидкость при фильтрации и центрифугации, т.е. размер гидрозоля превышает 6,6 нм. При pH < 6 концентрация ионов иттрия в исследуемой дисперсии постепенно возрастает, что может быть вызвано растворением частиц дисперсионной фазы гидрозоля оксогидроксида иттрия, и при достижении рН ~ 2 образуется истинный раствор, что также было подтверждено в исследовании [16].

Анализируя растворимость синтезированного порошка с добавкой 3 %  $Al_2O_3$  в водной среде (см. рис.  $\delta$ ), можно отметить, что концентрации таких элементов, как  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ , минимальны — менее 0,02 мг/л. Содержание алюминия максимально (0,05 мг/л) при pH ~ 2, затем оно постепенно снижается и при pH ~ 7 составляет <0,02 мг/л. При дальнейшем увеличении pH концентрация алюминия вновь растет и при pH = 9 достигает 0,5 мг/л, т.е. возвращается на прежний уровень, как и при pH ~ 2.

При диспергировании в дистиллированной воде порошка с добавкой оксида алюминия сначала происходит ступенчатый гидролиз с получением гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub>. Последний обладает амфотерными свойствами. При изменении рН среды (путем добавления NaOH) имеет место растворение этого гидроксида с образованием алюминатов. В щелочной среде формируется анион метаалюминиевой кислоты AlO<sup>-</sup>. Метаалюминат натрия как соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, вновь подвергается гидролизу с получением Al(OH)3. На данном свойстве алюминия, например, основано его использование в качестве коагулянта при очистке воды. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в кислой среде (pH < 6) вместо гидроксида алюминия образуются его основные растворимые соли, а в щелочной (pH > 7) — амфотерный гидроксид алюминия растворяется из-за образования алюминатов.

Наименьшая концентрация ионов алюминия, согласно рис.  $\delta$ , лежит в области pH = 7. Это можно объяснить тем, что при значениях pH в пре-

делах 6,5-7,5 степень диссоциации гидроксида алюминия минимальна, он находится в изоэлектрическом состоянии и его коллоидные частицы или заряжены незначительно, или вовсе не имеют заряда, поэтому быстро коагулируют, слипаясь в хлопья. Одновременно с автокоагуляцией коллоидных частиц гидроксида алюминия происходит слипание их с частицами коллоидных примесей воды. Двойной электрический слой защищает частицы взвеси только от слипания между собой, но не препятствует их слипанию с частицами гидроксида алюминия, в результате чего разнородные частицы соединяются в хлопья. Поэтому при попытках стабилизации дисперсии порошка, содержащего оксид алюминия, в области, где значение рН дисперсионной среды близко к изоэлектрической точке гидроксида алюминия, процесс коагуляции идет достаточно быстро. Таким образом, в области pH = 7 происходит коагуляция частиц, которая препятствует прохождению частиц гидрозоля в надосадочную жидкость через наномембрационную мембрану при фильтрации и центрифугации (т.е. размер гидрозоля превышает размер поры, составляющей 6,6 нм).

# Выводы

1. При исследовании растворимости в водной среде порошков без добавки и с 3 %-ной добавкой  $Al_2O_3$  было установлено, что в обоих случаях в области pH от 5,5—6,0 до 9,0 величина концентрации ионов иттрия соответствует нулевому значению (уровню шума), свидетельствующему об агрегативной устойчивости гидрозоля оксогидроксида иттрия. Частицы данного гидрозоля при pH > 7 коагулируют. При pH < 6 происходит равномерное увеличение концентрации ионов иттрия в исследуемых дисперсиях, что может быть вызвано постепенным растворением частиц дисперсионной фазы гидрозоля оксогидроксида иттрия, и при pH ~ 2 образуется истинный раствор.

2. Показано, что для дисперсии порошка, содержащего 3 %  $Al_2O_3$ , минимальная концентрация ионов алюминия лежит в области pH = 7. В кислой среде (pH < 6) вместо гидроксида алюминия образуются его основные растворимые соли, а в щелочной (pH > 7) — амфотерный гидроксид алюминия растворяется с появлением алюминатов.

**3.** Измеренная изоэлектрическая точка при потенциометрическом титровании дисперсии порошка системы ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CeO<sub>2</sub> равна 4,2, а для

системы  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3$  она соответствует 7.

**4.** Полученные результаты важны при подготовке дисперсий наночастиц для токсикологических исследований *in vitro* или *in vivo* и для объяснения биологических реакций, а также для оптимизации процесса шликерного формования, используемого при изготовлении керамических изделий сложной формы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-01631 «Исследование влияния нанодисперсных легирующих добавок на свойства порошковых материалов, применяемых в охране окружающей среды, оценка влияния применяемых в технологическом процессе наноматериалов на объекты окружающей среды на протяжении всего жизненного цикла продукции и разработка стратегических подходов в обеспечении безопасности».

# Литература

- 1. *Chevalier J., Gremillard L.* What future for zirconia as a biomaterial? // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 535–543.
- Chevalier J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 1245–1255.
- Palmero P. Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods // Nanomaterials. 2015. Vol. 5. P. 656–696.
- Antsiferova I.V. The potential risks of exposure of nanodispersed metal and non-metallic powders on the environment and people // World Appl. Sci. J. 2013. Vol. 22 (special issue on techniques and technologies). P. 34—39.
- Antsiferova I.V. Nanomaterials and potential environmental risks // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2011. Vol. 52. No. 1. P. 127–131.
- Elsaesser A., Howard C.V. Toxicology of nanoparticles // Adv. Drug Delivery Rev. 2012. Vol. 64. P. 129–137.
- Uliana De Simone, Elisa Roda, Cinzia Signorini, Teresa Coccini. An integrated in vitro and in vivo testing approach to assess pulmonary toxicity of engineered cadmium-doped silica nanoparticles // Am. J. Nanomater. 2015. Vol. 3. No. 2. P. 40–56.
- Shvedova A.A., Kisin E.R., Mercer R., Murray A.R., Johnson V.J., Potapovich A.I. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-wall carbone nanotubes in mice // Am. J. Phisiol. Lung Cell Mol. Physiol. 2005. Vol. 298. No. 5. P. 698–708.
- Warheit D.B., Laurence B.R, Reed K.L, Roach D.H, Reynolds A.M., Webb T.R. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats // Toxicol. Sci. 2004. Vol. 77. No. 1. P. 117–125.
- Порозова С.Е., Макарова Е.Н., Кульметьева В.Б. Влияние малых добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства керамики системы ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CeO<sub>2</sub> // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2015. Т. 17. No. 2 (4). С. 874—880.

- Makarova E., Antsiferova I., Antsiferov V., Suzdaleva G., Nagibina N., Esaulova I. Study of agglomeration process of nanocrystalline powder ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4CeO<sub>2</sub> in aqueous media by means of dynamic light scattering technique // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. 2016. Vol. 7. No. 2. P. 1553-1562.
- Makarova E.N., Antsiferova I.V. Factors influencing the stability of aqueous dispersions of nanocrystalline systems ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4CeO<sub>2</sub> optionally modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Preparing for the future in-vivo studies // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. 2016. Vol. 7. No. 1. P. 1086– 1098.
- Белова И.А., Саркисян И.С., Попова И.В. Киенская К.И. Влияние нитрата натрия на агрегацию частиц в гидрозолях оксогидроксида иттрия // Успехи в химии и хим. технологии. 2008. Т. 22. No. 3 (83). С. 68–72.
- Школьников Е.В. Растворимость и амфотерность оксидов и гидроксидов IIIВ группы в водных средах // Изв. Санкт-Петербург. гос. лесотехн. академии. 2015. Вып. 210. С. 156—164.
- Эконян Е.З., Белова И.А., Жилина О.В. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей, полученных из нитрата иттрия // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 23. No. 2. С. 131–133.
- Белова И.А., Киенская К.И., Назаров В.В. Получение гидрозоля оксогидроксида иттрия и исследование его коллоидных свойств // Успехи в химии и хим. технологии. 2007. Т. 21. No. 3 (71). С. 36—40.
- Ростокина Е.Е. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната зольгель методом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук // Н. Новгород: НГУ, 2015.

# References

- 1. *Chevalier J., Gremillard L.* What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials.* 2006. Vol. 27. P. 535–543.
- Chevalier J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 1245–1255.
- Palmero P. Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 656–696.
- Antsiferova I.V. The potential risks of exposure of nanodispersed metal and non-metallic powders on the environment and people. World Appl. Sci. J. 2013. Vol. 22 (special issue on techniques and technologies). P. 34–39.
- Antsiferova I.V. Nanomaterials and potential environmental risks. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2011. Vol. 52. No. 1. P. 127–131.
- Elsaesser A., Howard C.V. Toxicology of nanoparticles. Adv. Drug Delivery Rev. 2012. Vol. 64. P. 129–137.
- 7. Uliana De Simone, Elisa Roda, Cinzia Signorini, Teresa Coccini. An integrated in vitro and in vivo testing approach to assess pulmonary toxicity of engineered cadmium-doped

silica nanoparticles. *Am. J. Nanomater.* 2015. Vol. 3. No. 2. P. 40–56.

- Shvedova A.A., Kisin E.R., Mercer R., Murray A.R., Johnson V.J., Potapovich A.I. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-wall carbone nanotubes in mice. Am. J. Phisiol. Lung Cell Mol. Physiol. 2005. Vol. 298. No. 5. P. 698–708.
- Warheit D.B., Laurence B.R, Reed K.L, Roach D.H, Reynolds A.M., Webb T.R. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. Toxicol. Sci. 2004. Vol. 77. No. 1. P. 117–125.
- Porozova S.E., Makarova E.N., Kul'met'eva V.B. Vliyanie malykh dobavok Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na svoistva keramiki sistemy ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*. 2015. Vol. 17. No. 2 (4). P. 874-880.
- Makarova E., Antsiferova I., Antsiferov V., Suzdaleva G., Nagibina N., Esaulova I. Study of agglomeration process of nanocrystalline powder ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4CeO<sub>2</sub> in aqueous media by means of dynamic light scattering technique. *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2016. Vol. 7. No. 2. P. 1553-1562.
- Makarova E.N., Antsiferova I.V. Factors influencing the stability of aqueous dispersions of nanocrystalline systems ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4CeO<sub>2</sub> optionally modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Preparing for the future in-vivo studies. *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2016. Vol. 7. No. 1. P. 1086–1098.
- Belova I.A., Sarkisyan I.S., Popova I.V. Kienskaya K.I. Vliyanie nitrata natriya na agregatsiyu chastits v gidrozolyakh oksogidroksida ittriya [Effect of sodium nitrite on the aggregation of particles in hydrosols oxyhydroxide yttrium]. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2008. Vol. 22. No. 3 (83). P. 68–72.
- 14. Shkol'nikov E.V. Rastvorimost' i amfoternost' oksidov i gidroksidov IIIB gruppy v vodnykh sredakh [Solubility and amphoteric oxides and hydroxides of Group IIIB in aqueous media]. Izvestiya Sankt-Peterburgskoi gosudarstvennoi lesotekhnicheskoi akademii. 2015. Vol. 210. P. 156–164.
- Ekonyan E.Z., Belova I.A., Zhilina O.V. Sintez i nekotorye kolloidno-khimicheskie svoistva gidrozolei, poluchennykh iz nitrata ittriya [Synthesis and chemical properties of colloidal hydrosols obtained from yttrium nitrate]. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2014. Vol. 23. No. 2. P. 131–133.
- Belova I.A., Kienskaya K.I., Nazarov V.V. Poluchenie gidrozolya oksogidroksida ittriya i issledovanie ego kolloidnykh svoistv [Obtaining the hydrosol oxyhydroxide yttrium and investigation of its colloidal properties]. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2007. Vol. 21. No. 3(71). P. 36–40.
- Rostokina E.E. Poluchenie osobo chistykh ul'tradispersnykh poroshkov alyumoittrievogo granata zol'-gel' metodom [Obtaining of highly pure ultrafine powders of yttrium aluminum garnet by sol-gel method]: Abstract of the dissertation of PhD (Chem.). Nizhnii Novgorod: NGU, 2015.

**УДК** 539.375.6 + (621.762 + 621.793) : 546.07 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-17-33

# Наноматериалы технологии СВС для триботехнического применения Обзор

© 2016 г. А.П. Амосов

Самарский государственный технический университет

Статья поступила в редакцию 06.04.16 г., доработана 07.05.16 г., подписана в печать 11.05.16 г.

Дан обзор результатов применения порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) для получения разнообразных наноматериалов, которые могут быть использованы по триботехническому назначению. Во-первых, это недорогие нанопорошки сульфидов, оксидов, нитридов, карбидов, боридов и металлов, которые пригодны в качестве твердых смазок и модификаторов трения для жидких и пластичных смазочных материалов. Во-вторых, это твердые компактные наноструктурные керамические и композиционные материалы для изготовления триботехнических конструкций. Данный вид наноматериалов может быть получен как *ex situ* из CBC-нанопорошков спеканием или введением в расплав, так и *in situ* в одну стадию из исходных порошковых реагентов методами газостатной CBC-технологии, силового CBC-компактирования, CBC-литья, CBC в расплаве, что значительно упрощает и удешевляет производство таких материалов. В-третьих, это материалы CBC для нанесения наноструктурных покрытий различной толщины с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения: наноструктурные материалы для наплавки и напыления, электроды для электроискрового легирования, многокомпонентные мишени для магнетронного распыления и катоды для вакуумно-дугового испарения, нанодисперсные наполнители электрохимических и химических покрытий.

*Ключевые слова:* самораспространяющийся высокотемпературный синтез, твердые смазки, нанопорошковые модификаторы трения, наноструктурная керамика, нанокомпозиты, нанопокрытия.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов Самарского государственного технического университета (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.

**Для цитирования:** *Амосов А.П.* Наноматериалы технологии СВС для триботехнического применения: Обзор // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 17–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-17-33.

### Amosov A.P.

# Nanomaterials of SHS technology for tribological applications: A review

The paper reviews the results of using the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) powder technology to obtain various nanomaterials, which can be utilized for tribological purposes. Firstly, these are low-cost nanopowders of sulfides, oxides, nitrides, carbides, borides and metals, which can be used as solid lubricants and friction modifiers for liquid and semisolid lubricants. Secondly, these are solid compact nanostructured ceramic and composite materials for the production of tribological structures. This type of nanomaterials can be obtained either *ex situ* from SHS nanopowders by sintering or introducing into the melt or *in situ* in a single stage from initial powdered reagents by the methods of gasostatic SHS technology, force SHS compaction, SHS casting, and SHS in the melt, which significantly simplifies and cheapens production of such materials. Thirdly, these are SHS materials for application of nanostructured coatings of different thickness with high wear resistance and low friction factor, such as nanostructured materials for surfacing and spraying, electro-spark alloying electrodes, multicomponent targets for magnetron sputtering and cathodes for vacuum arc evaporation, nanosized fillers for electrochemical and electroless chemical coatings.

*Keywords:* self-propagating high-temperature synthesis, solid lubricants, nanopowder friction modifiers, nanostructured ceramics, nanocomposites, nanocoatings.

**Amosov A.P.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials of Samara State Technical University (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

**Citation:** Amosov A.P. Nanomaterialy tekhnologii SVS dlya tribotekhnicheskogo primeneniya: Obzor. *Izv. vuzov. Poroshk.* metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 4. C. 17–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-17-33.

# Введение

Трибологические процессы трения, смазки и износа играют очень важную роль в технике. Они во многом определяют потери энергии в техниче-

ских устройствах, потребление топлива, выбросы выхлопных газов, износ материалов, срок службы и межремонтный период работы механизмов. Разработка материалов и покрытий, обеспечивающих малые коэффициенты трения и/или износа как при обычных, так и повышенных температурах, в коррозионных средах и вакууме, приобретает особое значение для современной техники, характеризующейся большими механическими нагрузками, скоростями, температурами и действием других факторов. Зачастую таким требованиям могут удовлетворять только новые материалы, в первую очередь керамические и композиционные [1]. Керамика обладает малым весом, высокими значениями твердости и жесткости, жаростойкости и жаропрочности, что делает ее перспективным износостойким материалом для авиакосмической и автомобильной техники, машиностроения в целом и металлургии. Если керамику использовать в составе композиционных материалов, то можно существенно снизить влияние ее хрупкости и получить надежные триботехнические материалы, обеспечивающие одновременно низкое трение и малый износ в самых разных условиях. Самыми новыми материалами являются наноматериалы, обладающие, как известно, уникальными свойствами. Поэтому особое внимание в последнее время уделяется разработке наноматериалов триботехнического назначения: наноструктурных композиционных керамических и металлокерамических материалов для изготовления триботехнических конструкций, наноструктурных триботехнических покрытий, нанопорошковых твердых смазок и модификаторов трения для жидких и пластичных смазочных материалов [1-3].

Однако получение новых триботехнических материалов часто сопряжено с большими трудностями и возможно при наличии сложного дорогостоящего оборудования. Для практического использования этих материалов несомненный интерес представляют экономически выгодные технологии их производства. К таким технологиям следует отнести технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которая основана на проведении экзотермических химических реакций взаимодействия исходных порошковых реагентов в форме горения с образованием тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, боридов, оксидов, халькогенидов и др.), керамических и композиционных материалов на их основе, в том числе и наноматериалов [4, 5]. Технология СВС отличается простотой и малыми габаритами оборудования, отсутствием затрат электроэнергии, разнообразием продуктов

и является экономически выгодной, что особенно важно в случае наноматериалов, для которых характерна высокая стоимость. Обзор материалов и покрытий триботехнического назначения, получаемых по технологии CBC, был представлен в статье [6], но тема наноматериалов там практически не обсуждалась. В настоящей работе, являющейся продолжением [6], рассматриваются трибологические наноматериалы марки CBC для применения в технике, главным образом машиностроении (без обсуждения трибологических наноматериалов медицинского назначения).

# 1. Нанопорошковые модификаторы смазочных материалов и твердые смазки

Как известно, модификаторы трения представляют собой добавки и присадки в смазочные материалы, используемые для снижения коэффициента трения между соприкасающимися поверхностями и уменьшения затрат топлива в двигателях на преодоление трения. Как отмечено в недавнем обзоре современного развития модификаторов трения для жидких смазок [3], существуют три вида таких модификаторов: органические модификаторы трения, металлоорганические соединения (главным образом органические соединения молибдена) и нанопорошки. Применение микро- и наночастиц различной природы (полимеры, металлы, керамика и др.) в качестве модификаторов трения широко изучается в настоящее время в трибологических центрах [7, 8]. Такие порошковые добавки существенно повышают противоизносные свойства смазочных материалов и снижают коэффициент трения при высоких температурах и нагрузках. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению способности их удерживания в масле без выпадения в осадок и снижению интенсивности изнашивания, поэтому наноразмерные модификаторы являются наиболее эффективными среди порошковых модификаторов трения [7, 8]. В качестве порошковых наномодификаторов используются присадки нанопорошков металлов, полимеров, графита, алмазов, фуллеренов, а также, что особенно важно, - тугоплавких неорганических соединений: оксидов, нитридов, сульфидов и др., которые можно получать по СВС-технологии [5].

Среди неорганических соединений наиболее распространенными твердыми смазками и моди-

фикаторами являются дисульфиды молибдена и вольфрама. Проведение реакции СВС между порошком серы и нанопорошками молибдена и вольфрама в атмосфере аргона позволяет получать нанопорошки гексагональных MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> в виде агломерированных частиц нанопластинчатого строения толщиной 40-150 нм и шириной 100-3000 нм [9]. Эти сульфиды способны расслаиваться на наноразмерные слои при сдвиге и обеспечивать заметное уменьшение коэффициента трения по сравнению с микронным порошком дисульфида молибдена [10]. Показана возможность применения порошка дисульфида молибдена с наноразмерными слоями в качестве противоизносной присадки в масла, а порошка дисульфида вольфрама — в качестве твердой смазки, обеспечивающей низкое трение на воздухе при временном повышении температуры до 400 °С.

Достаточно распространено также использование нанооксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO, ZrO<sub>2</sub>, ZnO в качестве модификаторов трения [7, 11]. Технология СВС позволяет получать нанопорошки многих оксидов [5, 12]. Нанопорошки оксидов металлов с размером частиц порядка 40 нм образуются при горении газовзвеси металлических частиц величиной менее 10 мкм, при котором успевает происходить их газификация в процессе горения. Нанопорошки оксидов металлов образуются также при горении различных прекурсоров металлов, например нитратов или перхлоратов металлов, или их соединений с гидразином N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [12]. Подобные реакции можно проводить и в жидких растворах указанных реагентов (так называемый растворный СВС, который отличается простотой реализации, не требует специального оборудования, экологически безопасен и весьма перспективен для создания недорогих производств нанопорошков разных оксидов) [12, 13]. Углеродный СВС позволяет получать нанопорошки сложных оксидов [14].

Большие возможности для получения нанопорошков нитридов BN,  $Si_3N_4$ , AlN, TiN и их композиций предлагает азидная технология CBC [5, 15]. Она основана на использовании азида натрия  $NaN_3$  в качестве азотирующего реагента вместо газообразного азота и характеризуется низкими температурами горения, формированием конденсированных и газообразных продуктов горения, разделяющих первичные частицы синтезированных нитридов и способствующих образованию их в наноразмерном виде. Например, частицы гексагонального нитрида бора h-BN, который может

применяться как высокотемпературная твердая смазка, получаются в форме диска толщиной порядка 20 нм и диаметром, в 10—15 раз превышающим их толщину.

Нанопорошки металлов Ti, Ta, Nb, W, Мо могут быть получены в реакциях CBC с восстановительной стадией из оксидов переходных металлов в расплавах солей щелочных или щелочно-земельных металлов, например NaCl [16]. Во время горения расплавленная соль NaCl образует защитный слой вокруг первичных частиц восстановленного металла, сохраняя этим их наноразмерность.

Таким образом, метод CBC позволяет получать самые разные нанопорошки, которые могут быть использованы в качестве модификаторов смазочных материалов и твердых смазок.

# 2. Наноструктурные триботехнические керамические и композиционные материалы

Как отмечалось во введении, керамические триботехнические материалы привлекательны малым весом, высокими значениями твердости и жесткости, жаропрочности и коррозионной стойкости, что, например, очень важно в газотурбинных двигателях для высокоскоростных шариковых подшипников, изготавливаемых из нитрида кремния или сиалона, или для уплотнительных материалов, которые выполняются из карбида кремния и предназначены для работы при высоких температурах и в агрессивных средах [1]. Традиционно такие материалы получают реакционным спеканием или горячим прессованием из соответствующих керамических порошков. Неоднократно показано, что уменьшение размера порошков, переход к нанопорошкам и изготовление наноструктурной керамики могут значительно улучшить трибологические свойства [1], однако традиционные методы спекания при этом уже не должны применяться, так как приводят к укрупнению нанопорошков. Современной альтернативой данным методам является, например, метод искрового плазменного спекания (ИПС), который наиболее широко используется для спекания нанопорошков.

Среди неоксидной керамики хорошим сочетанием свойств выделяется керамика из нитрида кремния  $Si_3N_4$ , которая наряду с перечисленными выше свойствами обладает высокой вязкостью разрушения, поэтому в технологии СВС большое внимание уделяется получению порошков нит-

рида кремния как α-, так и β-фазы. Еще в 2000 г. сжиганием порошка кремния в азоте с участием газифицирующих добавок NH<sub>4</sub>Cl и NH<sub>4</sub>F в промышленном реакторе СВС-30 с рабочим объемом 30 л были синтезированы субмикронные порошки нитрида кремния с удельной поверхностью 5 м<sup>2</sup>/г и содержанием α-фазы более 90 мас.%, которые не уступали по своим характеристикам порошкам Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> печного синтеза [17]. Затем эта технология была усовершенствована за счет применения более мелкого порошка кремния и введения α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в исходную смесь порошков, что позволило значительно увеличить удельную поверхность порошка и содержание α-фазы [18]. Использование в качестве исходного сырья дешевого порошка ферросилиция при сжигании в азоте привело к получению порошка  $Si_3N_4$  субмикронного размера (в среднем 0,5 мкм), состоящего из смеси фаз [19]. По азидной технологии СВС были синтезированы порошки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с содержанием α-фазы волокнистой структуры от 40 до 95 %, из которых методом горячего прессования без активаторов спекания была получена керамика с хорошей вязкостью разрушения до 8 МПа·м<sup>0,5</sup> [15]. В работе [20] для промышленного применения предлагается метод СВС высокочистого порошка β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при низком давлении азота 140-200 кПа с предварительным подогревом реагентов до 500-750 °С. Процесс СВС с использованием гранулированной шихты и разбавления позволяет получать равноосные частицы β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а с применением высокопористой пены из геля шихты — удлиненные частицы β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [21, 22]. Удлиненность керамических частиц, их волокнистая структура способствуют увеличению вязкости разрушения спеченной из них керамики. Последние достижения в использовании процесса СВС для получения нитридной керамики, в том числе наноструктурной, представлены в недавней монографии [23].

Керамика из карбида кремния SiC также обладает хорошими трибологическими свойствами. Для получения изделий с высокими характеристиками при повышенных температурах необходимо создание беспористых нанокристаллических материалов из SiC, спеченных без активаторов спекания. Недавно сочетанием кратковременной механической активации реакционной смеси порошков кремния и углерода с последующим синтезом в режиме горения удалось получить субмикронные порошки (50—300 нм) β-фазы карбида кремния с удельной поверхностью более 20 м<sup>2</sup>/г, из которых методом ИПС при 2000 °С в течение 10 мин была получена беспористая SiC-керамика со свойствами, сопоставимыми с лучшей коммерческой керамикой, но при меньших затратах [24, 25].

Наряду с уменьшением размеров керамических порошков и структуры спеченной из них керамики, другим важнейшим направлением развития триботехнических керамических материалов является разработка композиционных керамических материалов, в том числе керамических нанокомпозитов [1, 26]. Однофазная керамика может плохо спекаться, неудовлетворительно обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т.д., поэтому существует большое разнообразие композиционных керамических материалов для триботехнического применения, и технология СВС весьма перспективна для их развития. Например, хорошо известно, что наиболее плотная и прочная керамика из порошков нитрида кремния спекается при горячем прессовании с использованием активирующих добавок MgO и  $Y_2O_3$ , но достаточно сложно и дорого получить исходные высококачественные порошковые смеси с такими добавками [27]. Методом СВС удается создавать такие порошковые смеси в одну стадию, что оказывается проще и дешевле, и методом горячего прессования спекать из них композиционную керамику с высокими характеристиками [27]. Другой пример — сиалоновая керамика SiAlON, которая спекается из смесей нитридов (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN) и оксидов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и обладает лучшими свойствами, чем Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-керамика, но ее применение ограничено экономическими факторами, так как для ее производства требуются дорогие исходные порошки и длительный нагрев при высоких температурах спекания [1]. Сжигание значительно более дешевых исходных порошков в СВС-газостате высокого давления азота (до 150 МПа) позволяет получить в одну стадию, практически без затрат электроэнергии, плотную сиалоновую керамику и композиты на ее основе с хорошими трибологическими свойствами, например композит сиалон — гексагональный нитрид бора [28, 29]:

$$\begin{split} 3,&45\text{Si} + 1,7\text{Al} + 0,85\text{SiO}_2 + \text{B} + 1,5\text{N}_2 = \\ &= \beta \text{-}\text{Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-}\text{BN}. \end{split}$$

Эти же достоинства технологии CBC отмечаются в работе [30], посвященной прямому синтезу чистой керамики, состоящей из гексагонального нитрида бора h-BN, и композиционной керамики h-BN—SiO<sub>2</sub> в CBC-газостате при давлении азота 80 МПа.

Необходимо отметить, что применение гексагонального нитрида бора h-BN весьма распространено в композиционных керамических материалах триботехнического назначения [1, 31]. Сравнительно мягкий h-BN обладает слоистой графитоподобной кристаллической структурой, используется в качестве высокотемпературной твердой смазки, имеет малый коэффициент термического расширения, высокую теплопроводность, термостойкость, химическую инертность. Керамические неоксидные композиты, содержащие h-BN, особенно Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN и Sialon-BN, демонстрируют отличную коррозионную и термическую стойкость, малый коэффициент трения и износ при сухом трении, хорошую трещиностойкость, прочность на изгиб, механическую обрабатываемость [31, 32]. Однако при этом большую роль играют вид и размер частиц гексагонального BN, вводимого в состав композита. Если h-BN вводится в виде больших хлопьев или агломератов таких хлопьев, то уплотнение композита и его прочность после спекания ухудшаются. Для получения высокой прочности композита необходимо, чтобы частицы BN были очень мелкими и равномерно распределенными по объему композита. Как отмечается в работе [31], очень мелкие частицы гексагонального BN могут быть получены и равномерно распределены в объеме композита не путем механического смешивания керамических порошков с BN, а посредством проведения химического синтеза этих частиц в объеме композита при реализации процессов in situ. Технология CBC, в частности азидная технология СВС, дает возможность получать in situ высокодисперсные композитные порошки нитридов различных элементов с h-BN [15, 33].

Керамика из чистого  $Si_3N_4$  очень твердая и плохо поддается механической обработке даже алмазным инструментом, что значительно повышает стоимость готовых деталей из нее [34]. Отсутствие у нее электропроводности затрудняет искровое плазменное спекание и делает неприменимой более дешевую электроэрозионную обработку [35]. Нитрид титана TiN обладает электропроводностью и высокой твердостью, поэтому у композиционной керамики  $Si_3N_4$ —TiN хорошая износостойкость, она лучше спекается методом ИПС и может обрабатываться на электроэрозионных станках. Метод СВС позволяет сравнительно просто получать композиционный порошок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN, причем наличие частиц TiN ограничивает рост частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при синтезе [34]. Керамика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—30об.%TiN, спеченная методом ИПС из наночастиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN (полученных не методом CBC), имеет износостойкость в 3 раза выше, чем композиционная керамика этого состава, спеченная методом горячего прессования из промышленно выпускаемых порошков [36]. Такая композиционная керамика с твердыми наночастицами TiN значительно меньше повреждает контртело при трении, чем керамика с частицами ТіN микронного размера, что важно, например, для гибридных подшипников, в которых шарики изготавливаются из керамики, а кольца — из металла [37]. Стоит задача научиться получать композитные нанопорошки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—TiN методом CBC.

Плотный нанокристаллический керамический композит AlN—SiC может быть синтезирован в режиме теплового взрыва в магнитном поле при индукционном нагреве спрессованной в образец смеси исходных микропорошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al и C [38]. Сначала происходит плавление алюминия, затем растворение Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в расплаве и азотирование алюминия с большим тепловыделением и подъемом температуры до 1400 °C. В результате CBC получается твердый раствор AlN—SiC в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—Al—C, термообработка которого приводит к формированию нанокристаллической структуры композита AlN—SiC.

Керамика из диборида титана  $TiB_2$  относится к одной из самых твердых, жестких и тугоплавких керамик, поэтому представляет большой интерес для триботехнических применений [1]. Однако широкое применение монолитной керамики  $TiB_2$  сдерживается ее плохой спекаемостью, хрупкостью, окислением при высоких температурах и плохой обрабатываемостью. Для устранения этих недостатков на основе  $TiB_2$  разрабатываются композиционные материалы, и для изготовления некоторых из них с тонкой субмикронной структурой может быть использована технология CBC [39, 40].

В последние годы значительный интерес проявляется к такому виду керамики, как МАХ-фазы (тройные карбиды и нитриды), которые по своим свойствам занимают промежуточное положение между керамикой и металлами [41]. Для триботехники особое значение представляет слоистая керамика из наноструктурного карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ , которая обладает ультрамалым коэффициентом трения [42]. С применением процесса CBC эта MAX-фаза может быть получена в виде как порошка, так и компактного (прессованного) материала [43, 44]. Следует отметить возможность использования порошка  $Ti_3SiC_2$  в качестве высокотемпературной твердой смазки в самосмазывающихся композитах на основе матрицы NiAl, которые изготавливаются методом ИПС [45].

Перейдем от керамических к металлокерамическим композитам, которые отличаются значительно большими прочностью и вязкостью разрушения, но имеют меньшие допустимые температуры эксплуатации. В обзоре современных триботехнических металломатричных композитов (ММК) показано, как применение в составе композитов в качестве упрочняющей фазы керамических наночастиц может существенно снижать коэффициент трения и износ материалов, причем снижать более эффективно по сравнению с использованием микроразмерных керамических частиц [46]. Исследование влияния наноразмерных добавок WC, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на механические и трибологические свойства спеченных дисперсно-упрочненных ММК на основе Со и Fe выявило увеличение твердости — до 10 %, прочности на изгиб — до 50 %, износостойкости — в 2—10 раз и уменьшение коэффициента трения — до 4 раз [47]. Превосходные трибологические свойства наблюдались у спеченных композитов бронза-графит, железо-графит и железо-никель-графит с наночастицами твердой смазки WS<sub>2</sub> [48]. Очевидно, указанные керамические наночастицы, предназначенные для использования в составе спеченных порошковых ММК, могут предварительно изготавливаться методом СВС и быть сравнительно дешевыми.

Наряду с этим большой интерес представляет применение процесса CBC для прямого получения в одну стадию MMK, *ex situ* или *in situ* армированных керамическими наночастицами. Известна широкая гамма металлокерамических синтетических твердых инструментальных материалов (СТИМ), характеризующихся высокой износостойкостью, изготавливаемых методом силового CBC-компактирования, главным образом CBC-прессования [4]. Выполнен большой цикл исследований по влиянию наноразмерных керамических добавок на параметры горения, состав и свойства соответствующих порошковых

СВС-композитов различного состава: TiC-Ni, TiC-NiAl, TiC-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni, TiB<sub>2</sub>-TiAl, TiC-TiNi [49]. Перспективными для триботехнического использования являются легкие каркасные алюмокерамические композиты с большим содержанием (50-80 мас.%) керамической фазы ТіС или МАХ-фазы Ті2AlC, получаемые из исходных порошков Ti, C, Al, TiH<sub>2</sub> также методом СВС-прессования [50, 51]. Хорошими триботехническими свойствами обладают литые наноструктурные ММК на основе Fe<sub>3</sub>Al или Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> и  $Mo_2FeB_2$ , структура которых формируется *in situ* в процессе разделения и остывания жидкофазных продуктов СВС в поле тяжести или в поле центробежных сил в центрифуге (метод СВС-литья) [52-54]. В этих работах подчеркиваются технические и экономические преимущества метода СВС-литья таких сплавов перед традиционной вакуумной электрометаллургией. Недавно предложена другая разновидность метода СВС-литья с направленной кристаллизацией жидкофазных продуктов без фазоразделения, позволившая получить сравнительно недорогой композит Cr-CrS с малой пористостью и высокими механическими свойствами, в котором синтезированный сульфид хрома играет роль твердой смазки [55, 56].

Среди триботехнических металлокерамических композитов следует отметить легкие литые наноструктурные алюмоматричные композиты, дискретно упрочненные наночастицами тугоплавких соединений: оксидов, карбидов, нитридов, с относительно небольшим содержанием керамической фазы (не более 30 мас.%) [57]. Жидкофазные технологии изготовления литых композиты являются более простыми и дешевыми по сравнению с твердофазными порошковыми технологиями. В случае литых композитов процесс СВС может быть применен по трем направлениям [58]: 1) синтез менее дорогих керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав (ex situ); 2) ввод готовых керамических наночастиц в матричный расплав (ex situ) с использованием процесса СВС, создающего большой градиент температуры и химического потенциала и этим способствующего смачиванию и равномерному распределению наночастиц; 3) синтез недорогих армирующих керамических наночастиц непосредственно в расплаве алюминия (in situ) с обеспечением их хорошей адгезии к матрице. Анализ первого направления представлен в работе [59] на примере применения нанопорошковой продукции азидной технологии CBC для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов *ex situ*. Второе направление еще ждет своего подробного исследования. Третье — анализируется в обзоре [60], посвященном использованию процессов CBC для получения *in situ* алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами карбида титана.

# 3. Наноструктурные триботехнические покрытия

В последнее время значительное внимание уделяется наноструктурным покрытиям триботехнического назначения [2, 61]. Эти покрытия могут включать в себя наночастицы твердых смазок, обеспечивая сверхнизкий коэффициент трения, или представлять собой сверхтвердые наноструктурные покрытия с очень высокой износостойкостью. Используется несколько подходов в создании наноструктурных триботехнических покрытий с применением CBC-технологий и материалов.

Как известно, покрытия самой большой толщины (до 20 мм и более) могут быть получены разными методами наплавки. Например, недавно осуществлена прямая центробежная СВС-наплавка литого ММК на основе комплексных боридов Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> и Мо<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> на стальную и титановую основы [62]. При толщине 2-6 мм твердость покрытия составила 800-1200 HV, а его структура представляла собой матрицу на основе интерметаллидного соединения Ni<sub>4</sub>Mo с включениями частиц боридов с размером 10-20 мкм и наноразмерных выделений Ni<sub>3</sub>Al. CBC-технология также способна поставлять высококачественные наплавочные материалы, в том числе и наноструктурные, для других методов наплавки. Литые композиционные материалы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiAl с различным соотношением карбидных и интерметаллидных фазбыли получены методом СВС-литья при избыточном давлении газа, измельчены в порошок и использованы для лазерной наплавки покрытий, которые показали твердость на уровне лучших российских и зарубежных аналогов [63]. В работе [64] представлены результаты разработки процесса СВС-экструзии для получения длинномерных изделий с наноразмерной структурой из композиционных керамических материалов, содержащих износостойкую составляющую (TiC, TiB<sub>2</sub>) и оксидную эвтектику Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Такие изделия перспективны в качестве электродов для электродуговой наплавки износостойких наноструктурных покрытий [65]. Повышение износостойкости было достигнуто при электронно-лучевой наплавке покрытий толщиной 2—3 мм на никелевой и хромоникелевой основах при введении в них 10 % наночастиц диборида титана (80—100 нм) за счет применения композиционного порошкового наплавочного материала, изготовленного предварительно в несколько этапов при использовании процессов механической активации смеси исходных порошков, последующего СВС, дробления спека и повторной механической активации [66].

Методами напыления покрытий получают триботехнические покрытия толщиной от 0,15 мм до нескольких мм при переносе на поверхность детали частиц напыляемого материала размером 1-100 мкм [67]. Для газотермического напыления покрытий из порошков, содержащих наночастицы, используют в основном два способа: плазменное напыление на воздухе (APS) и высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF), каждый из которых имеет свои достоинства и ограничения [2, 68]. Плазменный способ позволяет расплавлять частицы с высокой температурой плавления в нейтральных газах. Способ HVOF обеспечивает очень высокие скорости частицам (до 1000 м/с), за счет чего формируются плотные покрытия (до 99 % плотности) с хорошей адгезией. Однако общим недостатком этих способов является высокая температура напыляемого материала и покрытия из него, из-за чего наноструктура напыляемого материала может не сохраниться в покрытии. В этом отношении более перспективно применение холодного газодинамического напыления (CS) и детонационного напыления (DS) [2]. Для напыления наноструктурных покрытий используются материалы в виде: 1) суспензии с наночастицами или растворов; 2) агломерированного композиционного порошка, полученного распылительной сушкой суспензии с наночастицами; 3) спеченных композитов с наночастицами с последующим их дроблением; 4) механически легированных порошков с наночастицами [68, 69]. Пока для напыления покрытий с наноструктурой применяются СВС-материалы только третьего вида, которые создаются при механической активации исходных порошков, проведении СВС (чаще с прессованием) композита с керамическими наночастицами, дроблении полученного композита до нужных размеров частиц порошка [68, 70]. В последней работе использовались приготовленные таким образом композиционные CBC-порошки  $TiB_2$ —43об.%Cu с частицами  $TiB_2$  размером 50—100 нм, которые позволили получить наноструктурные покрытия при напылении методами CS и DS. Но в целом исследования по применению CBC-наноматериалов для получения наноструктурных покрытий методами напыления ведутся пока не очень активно.

Значительно более интенсивно изучаются возможности использования СВС-наноматериалов для электроискрового легирования (ЭИЛ) поверхностей металлов и сплавов с образованием износостойких покрытий толщиной до 100 мкм. Разработана технология силового СВС-компактирования и получены новые электродные материалы из безвольфрамовых твердых сплавов марки СТИМ на основе карбида титана, дисперсноупрочненных наночастицами ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC, W, WC, WC-Co, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [71, 72]. Введение наночастиц в СВС-шихту приводит к существенному модифицированию синтезированных твердых сплавов с уменьшением зерна карбидной фазы в 2-7 раз. Применение таких материалов в качестве электродов для ЭИЛ обуславливает получение покрытий высокого качества по сплошности, микротвердости, жаростойкости, трибологическим свойствам и увеличение срока службы деталей машин и инструментов с этими покрытиями в 1,5-10 раз [73, 74]. Последние работы в этом направлении посвящены разработке наноструктурных дисперсионно-твердеющих СВС-компактированных материалов на основе двойных карбидов (Ti, Zr)С и (Ti, Nb)С без использования дорогостоящих нанопорошковых добавок в СВС-шихту и их применению для получения ЭИЛ-покрытий с улучшенными триботехническими свойствами на сталях и титановых сплавах [75]. Электроды для ЭИЛ из твердых сплавов марки СТИМ могут быть изготовлены также методом СВС-экструзии [76].

Самые тонкие покрытия триботехнического назначения толщиной до 10 мкм получают методами вакуумного осаждения из паровой фазы, образованной за счет химических реакций из газообразных прекурсоров, подаваемых в вакуумную камеру, или физических процессов распыления (испарения) конденсированной фазы с последующим химическим взаимодействием с реакционным газом в вакуумной камере (соответственно методы CVD или PVD) [67]. Материалы технологии CBC используются в методах PVD при нанесении многокомпонентных наноструктурных пленок с уникальными свойствами для защиты поверхностей изделий и инструментов от различных видов износа, воздействия агрессивных сред и повышенных температур [77]. В машиностроении до сих пор распространено двухкомпонентное защитное покрытие из нитрида титана TiN. Введение в состав такого покрытия третьего и четвертого компонентов (С, В, Аl, Si, Cr) позволяет создать наноразмерную структуру покрытия, за счет чего значительно улучшить твердость, термическую стабильность, износостойкость, снизить коэффициент трения [77, 78]. Для нанесения таких многокомпонентных покрытий необходимо иметь соответствующие многокомпонентные мишени для установок магнетронного распыления или многокомпонентные катоды для установок вакуумно-дугового испарения. Изготовление многокомпонентных мишеней (катодов) на основе тугоплавких соединений титана традиционными методами литья, спекания или горячего прессования является сложным и затратным процессом, а иногда и невозможным. Значительно проще и дешевле применить для этого метод СВС-прессования [78, 79]. При магнетронном распылении СВС-прессованных многокомпонентных мишеней получены наноструктурные покрытия Ti-Cr-B-N и Ti-Cr-Si-C-N на твердосплавном режущем инструменте с повышением его стойкости в 11-17 раз [78]. Использование СВС-катодов системы Ti-C-Al-Si уменьшило объем микрокапельной фазы в покрытии в 2,5-3,0 раза по сравнению с катодом из титана, сделало покрытие наноструктурным и сверхтвердым, увеличило стойкость твердосплавных фрез в 2,4 раза по сравнению с покрытием TiN [79]. Указанные износостойкие покрытия представляют интерес для улучшения эксплуатационных свойств режущего инструмента и различных конструкционных материалов, но они обладают высоким коэффициентом трения, что не позволяет использовать их в качестве антифрикционных материалов [61]. Одним из эффективных путей снижения коэффициента трения при сохранении высоких твердости и износостойкости является разработка нанокомпозиционных покрытий, в которых наряду с твердой фазой из карбидов и нитридов переходных металлов содержится «мягкая» фаза, выполняющая роль твердой смазки или способствующая образованию самосмазывающихся фаз в процессе нагрева: серебро, золото, диселенид молибдена, фосфид кальция, углерод и др. [61]. Многокомпонентные нанокомпозиционные покрытия: двухслойное TiAlCON-MoSeC и однослойные TiAlSiCN-MoSeC, MoCN-Ag(Au), TiCN-CaF<sub>2</sub> были получены методом магнетронного и ионного распыления различных мишеней: композиционных, изготовленных методами СВС или порошковой металлургии, а также литых металлических [61]. Двухслойное покрытие с внешним самосмазывающимся слоем MoSeC характеризуется стабильно низким коэффициентом трения, но со временем изнашивается или перемешивается с продуктами износа, теряя свои свойства. Более перспективными являются нанокомпозиционные покрытия, которые обеспечивают постоянное поступление твердой смазки в зону трибоконтакта. Показано, что в интервале температур до 700 °С существенного снижения коэффициента трения и увеличения износостойкости покрытий можно достичь как путем непосредственного введения дополнительной мягкой фазы в состав покрытия, так и в процессе его температурной самоадаптации в результате фазовых превращений или окисления.

Большие возможности для получения нанокомпозиционных покрытий предоставляют методы электрохимического и бестокового химического осаждения с включением нанодисперсных наполнителей в металлическую матрицу покрытий с толщиной 1-50 мкм [80-83]. Такие покрытия получают при создании в ванной с электролитом или раствором реагентов взвеси нанопорошков, которые осаждаются вместе с металлом на поверхность детали и формируют композиционное покрытие. Включение дисперсных материалов — как высокотвердых керамических (оксидов, карбидов, нитридов, боридов), так и сравнительно мягких твердых смазок (сульфидов, графита, полимеров, металлов) — в металлическую матрицу в десятки раз повышает износостойкость, антифрикционные характеристики, коррозионную и термическую стойкость гальванических покрытий [84]. Современной тенденцией развития электрохимических и химических покрытий является переход к нанокомпозиционным покрытиям, содержащим в металлической матрице наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiC, WC, TiC, TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, MoS<sub>2</sub>, Ag, углеродные нанотрубки и др. [80-83]. Пока нет сведений об использовании в электрохимических и химических нанокомпозиционных покрытиях керамических наночастиц, полученных по технологии CBC, хотя нет сомнения в перспективности такого использования.

# Заключение

Проведенный обзор показывает, что простая, экономичная порошковая технология СВС открывает большие возможности для получения самых разнообразных наноматериалов триботехнического назначения. По технологии СВС синтезирована широкая гамма недорогих нанопорошков сульфидов, оксидов, нитридов, карбидов, боридов и металлов, которые могут быть использованы в качестве твердых смазок и модификаторов трения для жидких и пластичных смазочных материалов. Эти нанопорошки могут также применяться для изготовления разнообразных компактных конструкционных материалов триботехнического назначения (керамических и композиционных) по технологиям ex situ: твердофазным технологиям порошковой металлургии спеканием из порошков и жидкофазным технологиям введением нанопорошков в расплав матричного материала. Кроме того, процесс СВС позволяет получать компактные керамические и композиционные материалы in situ в одну стадию из исходных порошковых реагентов (методы газостатной СВС-технологии, силового СВС-компактирования, СВС-литья, СВС в расплаве), что значительно упрощает и удешевляет производство таких материалов. Материалы СВС могут быть использованы также для нанесения наноструктурных покрытий различной толщины с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, в качестве наноструктурных материалов для наплавки и напыления, электродов для электроискрового легирования, многокомпонентных мишеней для магнетронного распыления и катодов для вакуумно-дугового испарения, нанодисперсных наполнителей электрохимических и химических покрытий. Перечисленные возможности технологии и материалов СВС перспективны для разработки и применения новых, сравнительно недорогих наноструктурных материалов и покрытий триботехнического назначения с улучшенными свойствами. При этом полезно использовать диаграммы Эшби [85], которые наглядно показывают место по свойствам и стоимости новых разработанных материалов среди других уже известных материалов, как это было продемонстрировано в работе [55] на примере керамико-металлического композита Cr—CrS, полученного методом CBC, с отражением достоинств материала и технологии CBC.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» на проведение НИР на 2014—2016 годы (код проекта 1583).

# Литература

- 1. *Basu B., Kalin M.* Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- Achanta S., Dress D., Celis J.-P. Nanocoatings for tribological applications // Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications / Eds. A.S.H. Makhlouf, I. Tiginyanu. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 355–396.
- Tang Z., Li S. A review of recent developments of friction modifier for liquid lubricants (2007-present) // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2014. Vol. 18. No. 3. P. 119–139.
- 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.
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Принципы и методы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристаллов до наночастиц // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2005. No. 5. C. 9—22.
- Амосов А.П. Материалы и покрытия триботехнического назначения, получаемые по технологии СВС // Ремонт, восстановление, модернизация. 2010. No. 1. C. 15—20.
- Пучков В.Н., Заскалько П.П. Исследование влияния добавок наноструктурированных материалов на трибологические свойства смазочных масел // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2010. No. 11. C. 25—30.
- Akbulut M. Nanoparticle-based lubrication systems // Powder Metall. Mining. 2012. Vol. 1. No. 1. 1000e101 (open access). URL: http://dx.doi.org/10.4172/2168-9806/1000e101 (дата обращения: 16.03.2016).
- An V., Bozheyev F., Richencoeur F., Irtegov Yu. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten und molybdenum disulfides // Mater. Lett. 2011. Vol. 65. No. 15– 16. P. 2381–2383.
- 10. Ан В.В., Иртегов Ю.А., Яворовский Н.А., Галанов А.И.,

Погребенков В.М. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. No. 11. С. 326—331.

- Alves S.M., Barros B.S., Trajano M.F., Ribeiro K.S.B., Moura E. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions // Tribol. Int. 2013. Vol. 65. P. 28–36.
- 12. *Patil K.C., Hedge M.S., Tanu R.* Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications. Singapore: World Scientific, 2008.
- Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials // Int. J. SHS. 2007. Vol. 16. No. 1. P. 23–35.
- Martirosyan K.S. Carbon combustion synthesis of ceramic oxides nanopowders // Adv. Sci. Technol. 2010.Vol. 63. P. 236–245.
- Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining // Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications / Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 229–263.
- Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. SHS for a large scale synthesis method of transition metal nanopowders // Int. J. SHS. 2003. Vol. 12. No. 1. P. 149–158.
- 17. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesis in a commercial SHS reactor // Int. J. SHS. 2000. Vol. 9. No. 2. P. 171–191.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. SHS of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from fine Si powders in the presence of blowing agents // Int. J. SHS. 2011. Vol. 20. No. 3. P. 156–160.
- Chukhlomina L.N., Ivanov Yu.F., Maksimov Yu.M., Akhunova Z.S., Krivosheeva E.N. Preparation of submicron silicon nitride powders via self-propagating high-temperature synthesis // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2007. Vol. 46. Iss. 1. P. 8–11.
- Wang Q., Liu G., Yang J., Chen Y., Li J. Preheating-assisted combustion synthesis of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders at low N<sub>2</sub> pressure // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. Iss. 3. P. 1321–1323.
- Yang J., Han L., Chen Y., Liu G., Lin Z., Li J. Effects of pelletization of reactants and diluents on the combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 511. Iss. 1. P. 81–84.
- Cui W., Zhu Y., Ge Y., Kang F., Yuan X., Chen K. Effects of nitrogen pressure and diluent content on the morphology of gel-cast-foam-assisted combustion synthesis of elongated β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. Iss. 8. Pt. A. P. 12553–12560.
- 23. Nitride ceramics: combustion synthesis, properties, and

applications / Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

- Mukasyan A.S., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 96. No. 1. P. 111–117.
- Moskovskikh D.O., Lin Ya-C., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 477–486.
- Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods // Nanomaterials. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 656–696.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P., Chevykalova L.A., Kelina I.Ya. Combustion synthesis of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—(MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2007. Vol. 46. No. 1–2. P. 8–12.
- Zhao Y.S., Yang Y., Li J.T., Borovinskaya I.P., Smirnov K.L. Combustion synthesis and tribological properties of SiAION-based ceramic composites // Int. J. SHS. 2010. Vol. 19. No. 3. P 172–177.
- Smirnov K.L. Combustion synthesis of hetero-modulus SiAION-BN composites // Int. J. SHS. 2015. Vol. 24. No. 4. P. 220–226.
- Zhang Y., He X., Han J., Du Sh. Combustion synthesis of hexagonal boron nitride-based ceramics // J. Mater. Process. Technol. 2001. Vol. 116. P. 161–164.
- Zhang G.-J., Yang J.-F., Ando M., Ohji T. Nonoxide—boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. No. 14—15. P. 2551—2554.
- Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN ceramic materials for dry sliding applications // Wear. 2002. Vol. 253. P. 1070-1076.
- 33. Amosov A.P., Shiganova L.A., Bichurov G.V., Kerson I.A. Combustion synthesis of TiN-BN nanostructured composite powder with the use of sodium azide and precursors of titanium and boron // Modern Appl. Sci. 2015. Vol. 9. No. 3. P. 133-144.
- He W., Zhang B., Zhuang H., Li W. Combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—TiN composite powders // Ceram. Int. 2004. Vol. 30. Iss. 8. P. 2211–2214.
- Evdokimov A.A., Sivkov A.A., Gerasimov D. Yu. Obtaining ceramic based on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiN by spark plasma sintering // Glass Ceram. 2016. Vol. 72. Iss. 9. P. 381–386.
- 36. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano-sized  $Si_3N_4$  // Scr. Mater. 2001. Vol. 44. P. 1517–1521.

- Tatami J., Kodama E., Watanabe H., Nakano H., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Azushima A. Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ceramics// J. Ceram. Soc. Jap. 2008. Vol. 116. No. 6. P. 749–754.
- Kata D., Ohyanagi M., Munir Z.A. Induction-field-activated self-propagating high-temperature synthesis of AIN—SiC solid solutions in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—Al—C system // J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. No. 11. P. 2514—2525.
- Vallauri D., Atías Adrián I.C., Chrysanthou A. TiC—TiB<sub>2</sub> composites: A review of phase relationships, processing and properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. Iss. 8. P. 1697—1713.
- Vallauri D., DeBenedetti B.L., Jaworska, Klimczyk P., Rodriguez M.A. Wear-resistant ceramic and metal—ceramic ultrafine composites fabricated from combustion synthesized metastable powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. Iss. 6. P. 996–1003.
- Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- Myhra S., Summers J.W.B., Kisi E.H. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> a layered ceramics exhibiting ultra-low friction // Mater. Lett. 1999. Vol. 39. No. 1. P. 6–11.
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 152–161.
- Davydov D.M., Amosov A.P., Latukhin E.I. Synthesis of MAX-phase of titanium silicon carbide (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) as a promising electric contact material by SHS pressing method // Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 792. P. 596–601.
- Shi X., Wang M., Zhai W., Xu Z., Zhang Q., Chen Y. Influence of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites // Mater. Design. 2013. Vol. 45. P. 179–189.
- Rohatgi P.K., Tabandeh-Khorsid M., Omrani E. Chapter 8. Tribology of metal-matrix composites // Tribology for scientists and engineers: From basics to advanced concepts / Eds. P.L. Menezes et al. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013.
- Levashov E., Kurbatkina V., Zaytsev A. Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles // Materials. 2010. No. 3. P. 97–109.
- Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky I., Volovik Yu., Feldman Y., Popovitz-Biro R., Tenne R. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles // Wear. 2003. Vol. 255. No. 7–12. P. 794–800.

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016

- Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S. SHS of TiC—TiNi composites: Effect of initial temperature and nanosized refractory additives // Int. J. SHS. 2012. Vol. 21. Iss. 4. P. 202—211.
- Amosov A.P., Fedotov A.F., Latukhin E.I., Novikov V.A. TiC—Al interpenetrating composites by SHS pressing // Int. J. SHS. 2015. Vol. 24. No. 4. P. 187—191.
- 51. Федотов А.Ф, Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC методом CBC-прессования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 53-62.
- Xue Q.J., La P.Q. Combustion synthesized bulk nanocrystalline materials and intermetallic matrix composites and their tribological properties // Chin. J. Nonferr. Met. 2004. Vol. 14. No. 1. P. 128–137.
- 53. La P.Q., Wang H.D., Bai Y.P., Yang Y., Wei Y.P., Lu X.F., Zhao Y., Cheng C.J. Microstructures and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe<sub>3</sub>Al materials with 5, 10, and 15 wt.% Cr prepared by aluminothermic reaction // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. No. 21. P. 6489–6496.
- Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting SHS process // Open J. Metal. 2013. No. 3. P. 12–24.
- Nabavi A., Goroshin S., Frost G.L., Barthelat F. Mechanical properties of chromium-chromium sulfide cermets fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Sci. 2015. Vol. 50. P. 3434–3446.
- Tomoshige R., Niitsu K., Sekiguchi T., Oikawa K., Ishida K. Some tribological properties of SHS-produced chromium sulfide // Int. J. SHS. 2009. Vol. 18. No. 4. P. 287–292.
- 57. Калашников И.Е., Болотова Л.К., Чернышова Т.А. Трибологические характеристики литых алюмоматричных композитов, модифицированных наноразмерными тугоплавкими порошками // Росс. нанотехнологии. 2011. Т. 6. No. 1—2. С. 144—153.
- 58. Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2013. No. 8. С. 3—9.
- 59. Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 1. С. 68—74.

- 60. Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами карбида титана: Обзор // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 1. С. 39—49.
- Штанский Д.В., Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А. Нанокомпозиционные антифрикционные покрытия для инновационных триботехнических систем // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2015. No. 7. C. 77—84.
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Derin B., Yücel O. Protective Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>—Ni coatings by centrifugal metallothermic SHS // Int. J. SHS. 2015. Vol. 24. Iss. 3. P. 161–170.
- 63. Горшков В.А., Качин А.Р., Юхвид В.И. СВС-металлургия литого композиционного материала Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—NiAl и защитные покрытия на его основе // Перспективные материалы. 2014. No. 10. С. 60—67.
- 64. Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И., Чижиков А.П. Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии. // Перспект. материалы. 2014. No. 11. С. 73—81.
- Stolin A.M., Bazhin P.M., Mikheev M.V., Averichev O.A., Saguidollayev A.S., Kylyshbaev K.T. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes // Weld. Int. 2015. Vol. 29. No. 8. P. 657–660.
- 66. Степанова И.В., Панин С.В., Дураков В.Г., Корчагин М.А. Модификация структуры порошковых покрытий на никелевой и хромоникелевой основах введением наночастиц диборида титана при электронно-лучевой наплавке // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. No. 1. С. 68—74.
- Makhlouf A.S.H. Current and advanced coating technologies for industrial applications // Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications / Eds. A.S.H. Makhlouf, I. Tiginyanu. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 3–23.
- Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Лидер М, 2008.
- Pawlowski L. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: a review // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 4318–4328.
- Lomovsky O.I., Dudina D.V., Ulianitsky V.Yu., Zlobin S.B., Kosarev V.F., Klinkov S.V., Korchagin M.A., Know D.-H., Kim J.-S., Know Y.-S. Cold and detonation spraying of TiB<sub>2</sub>—Cu nanocomposites // Mater. Sci. Forum. 2007. Vol. 534—536. P. 1371—1376.

# Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Senatulin B.R., Moore J.J. Studying the effect of various nature zirconia nanocrystalline powder additions on composition and physical-chemical properties of SHIM-3B hard alloy // Phys. Metals Metallogr. 2003. Vol. 96. No. 2. P. 1–7.
- 72. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Рупасов С.И., Левина В.В. Дисперсно-упрочненные наночастицами композиционные материалы на основе TiC—Ni для электроискрового легирования // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. No. 2. C. 17—24.
- 73. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Ветров Н.В., Шалькевич А.Б., Иванов Е.В., Солнцева И.С. Новый класс электроискровых покрытий для изделий из титановых сплавов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. No. 3. C. 34—45.
- 74. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Доронин А.Н., Крафт В.Б. О применении СВС-электродных материалов для электроискрового упрочнения валков стана горячей прокатки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 1. С. 64—72.
- 75. Манакова О.С., Кудряшов А.Е., Левашов Е.А. О применении дисперсионно-твердеющих СВС-электродных материалов на основе карбида (Ti, Zr)С в технологии электроискрового легирования // Электрон. обраб. материалов. 2015. Т. 51. No. 5. С. 1—10.
- 76. Пантелеенко Ф.И., Саранцев В.В., Столин А.М., Бажин П.М., Азаренко Е.Л. Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием // Электрон. обраб. материалов. 2011. Т. 47. No. 4. С. 106—115.
- 77. *Левашов Е.А., Штанский Д.В.* Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии. 2007. Т. 76. No. 5. C. 501—509.
- 78. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Комаров В.А., Блантер М.С., Скрылева Е.А., Ширманов Н.А., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Наноструктурные покрытия Ті-Сг-В-N и Ті-Сг-Sі-С-N для твердосплавного режущего инструмента // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2010. No. 2. С. 39-47.
- 79. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Лавро В.Н., Алтухов С.И., Латухин Е.И., Давыдов Д.М. Состав, структура и свойства СВС-прессованных катодов системы Ti—C—Al—Si и полученных из них вакуумно-дуговых покрытий // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 2. C. 29—36.

- Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // Trans. Inst. Mater. Finish. 2014. Vol. 92. No. 2. P. 83–98.
- Ahmad Y.H., Mohamed A.M.A. Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: a review // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. Vol. 9. P. 1492–1963.
- Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nanocoatings a critical review // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 571. P. 183—204.
- Narayanan T.S.N.S., Seshadri S.K., II Park S., Lee M.H. Electroless nanocomposite coatings: synthesis, characteristics, and applications // Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical synthesis methods, properties and characterization techniques / Eds. M. Aliofkhazraei, A.S.H. Makhlouf. Springer Intern. Publ., 2015. P. 1–23.
- 84. *Бородин И.М.* Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение, 1990.
- Ashby M.F. Chapter 4. Material property charts // Materials selection in mechanical design / Ed. M.F. Ashby. 4-th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. P. 57–96.

# References

- 1. *Basu B., Kalin M.* Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- Achanta S., Dress D., Celis J.-P. Nanocoatings for tribological applications. In: Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications. Eds. A.S.H. Makhlouf, I. Tiginyanu. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 355–396.
- Tang Z., Li S. A review of recent developments of friction modifier for liquid lubricants (2007-present). *Curr. Opin.* Solid State Mater. Sci. 2014. Vol. 18. No. 3. P. 119–139.
- Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprosranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technology of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: Izd. dom MISIS, 2011.
- Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sychev A.E. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: from monocrystallites to nanoparticles. *Int. J. SHS*. 2005. Vol. 14. No. 3. P. 165–186.
- 6. *Amosov A.P.* Materialy i pokrytiya tribotekhnicheskogo naznacheniya, poluchaemye po tekhnologii SVS [Materials and coatings of tribotechnical purpose, obtained by

## Памяти главного редактора

SHS technology]. *Remont, vosstanovlenie, modernizatsiya.* 2010. No. 1. P. 15–20.

- Puchkov V.N., Zaskalko P.P. Issledovanie vliyaniya dobavok nanostrukturirovannykh materialov na tribologicheskie svoistva smazochnykh masel [Study of influence of additives of nanostructured materials on the tribological properties of lubricating oils]. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizmakh*. 2010. No. 11. P. 25–30.
- Akbulut M. Nanoparticle-based lubrication systems. Powder Metall. Mining. 2012. Vol. 1. No. 1. 1000e101 (open access). URL: http://dx.doi.org/10.4172/2168-9806/1000e101 (accessed: 16.03.2016).
- An V., Bozheyev F., Richencoeur F., Irtegov Yu. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten und molybdenum disulfides. *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65. No. 15– 16. P. 2381–2383.
- An V.V., Irtegov Yu.A., Yavorovsky N.A., Galanov A.I., Pogrebenkov V.M. Tribologicheskie svoistva nanosloistykh disul'fidov vol'frama i molibdena [Tribological properties of nanolamellar disulfides of tungsten and molybdenum]. *Izv. vuzov. Fisika*. 2011. Vol. 54. No. 11. P. 326–331.
- Alves S.M., Barros B.S., Trajano M.F., Ribeiro K.S.B., Moura E. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. *Tribol. Int.* 2013. Vol. 65. P. 28–36.
- 12. *Patil K.C., Hedge M.S., Tanu R.* Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications. Singapore: World Scientific, 2008.
- Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. Int. J. SHS. 2007. Vol. 16. No. 1. P. 23–35.
- Martirosyan K.S. Carbon combustion synthesis of ceramic oxides nanopowders. Adv. Sci. Technol. 2010. Vol. 63. P. 236–245.
- Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications. Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 229–263.
- Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. SHS for a large scale synthesis method of transition metal nanopowders. Int. J. SHS. 2003. Vol. 12. No. 1. P. 149–158.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesis in a commercial SHS reactor. Int. J. SHS. 2000. Vol. 9. No. 2. P. 171–191.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. SHS of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from fine Si powders in the presence of blowing agents. *Int. J.* SHS. 2011. Vol. 20. No. 3. P. 156–160.
- 19. Chukhlomina L.N., Ivanov Yu.F., Maksimov Yu.M., Akhu-

*nova Z.S., Krivosheeva E.N.* Preparation of submicron silicon nitride powders via self-propagating high-temperature synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2007. Vol. 46. Iss. 1. P 8–11.

- Wang Q., Liu G., Yang J., Chen Y., Li J. Preheating-assisted combustion synthesis of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders at low N<sub>2</sub> pressure. Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. Iss. 3. P. 1321–1323.
- Yang J., Han L., Chen Y., Liu G., Lin Z., Li J. Effects of pelletization of reactants and diluents on the combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder. J. Alloys Compd. 2012. Vol. 511. Iss. 1. P. 81–84.
- Cui W., Zhu Y., Ge Y., Kang F., Yuan X., Chen K. Effects of nitrogen pressure and diluent content on the morphology of gel-cast-foam-assisted combustion synthesis of elongated β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 8. Pt. A. P. 12553–12560.
- Nitride ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications. Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- Mukasyan A.S., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements. J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 96. No. 1. P. 111–117.
- Moskovskikh D.O., Lin Ya-C., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes. J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 477–486.
- Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 656–696.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P., Chevykalova L.A., Kelina I.Ya. Combustion synthesis of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—(MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2007. Vol. 46. No. 1–2. P. 8–12.
- Zhao Y.S., Yang Y., Li J.T., Borovinskaya I.P., Smirnov K.L. Combustion synthesis and tribological properties of SiAION-based ceramic composites. *Int. J. SHS*. 2010. Vol. 19. No. 3. P 172–177.
- Smirnov K.L. Combustion synthesis of hetero-modulus SiAION—BN composites. Int. J. SHS. 2015. Vol. 24. No. 4. P. 220—226.
- Zhang Y., He X., Han J., Du Sh. Combustion synthesis of hexagonal boron nitride-based ceramics. J. Mater. Process. Technol. 2001. Vol. 116. P. 161–164.
- Zhang G.-J., Yang J.-F., Ando M., Ohji T. Nonoxide—boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties. J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. No. 14–15. P. 2551–2554.

- Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN ceramic materials for dry sliding applications. *Wear*. 2002. Vol. 253. P. 1070–1076.
- 33. Amosov A.P., Shiganova L.A., Bichurov G.V., Kerson I.A. Combustion synthesis of TiN-BN nanostructured composite powder with the use of sodium azide and precursors of titanium and boron. *Modern Appl. Sci.* 2015. Vol. 9. No. 3. P. 133-144.
- He W., Zhang B., Zhuang H., Li W. Combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—TiN composite powders. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. Iss. 8. P. 2211–2214.
- Evdokimov A.A., Sivkov A.A., Gerasimov D. Yu. Obtaining ceramic based on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiN by spark plasma sintering. *Glass Ceram.* 2016. Vol. 72. Iss. 9. P 381–386.
- Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Scr. Mater. 2001. Vol. 44. P. 1517–1521.
- Tatami J., Kodama E., Watanabe H., Nakano H., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Azushima A. Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. J. Ceram. Soc. Jap. 2008. Vol. 116. No. 6. P. 749–754.
- Kata D., Ohyanagi M., Munir Z.A. Induction-field-activated self-propagating high-temperature synthesis of AIN—SiC solid solutions in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—AI—C system. J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. No. 11. P. 2514—2525.
- Vallauri D., Atías Adrián I.C., Chrysanthou A. TiC—TiB<sub>2</sub> composites: A review of phase relationships, processing and properties. J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. Iss. 8. P. 1697—1713.
- Vallauri D., DeBenedetti B.L., Jaworska, Klimczyk P., Rodriguez M.A. Wear-resistant ceramic and metal—ceramic ultrafine composites fabricated from combustion synthesized metastable powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. Iss. 6. P. 996–1003.
- Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- Myhra S., Summers J.W.B., Kisi E.H. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> a layered ceramics exhibiting ultra-low friction. *Mater. Lett.* 1999. Vol. 39. No. 1. P. 6–11.
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by self-propagating high-temperature synthesis. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 152–161.
- Davydov D.M., Amosov A.P., Latukhin E.I. Synthesis of MAX-phase of titanium silicon carbide (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) as a promising electric contact material by SHS pressing method. Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 792. P. 596–601.

- Shi X., Wang M., Zhai W., Xu Z., Zhang Q., Chen Y. Influence of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites. *Mater. Design.* 2013. Vol. 45. P. 179–189.
- Rohatgi P.K., Tabandeh-Khorsid M., Omrani E. Chapter 8. Tribology of metal-matrix composites. In: Tribology for scientists and engineers: From basics to advanced concepts. Eds. P.L. Menezes et al. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013.
- Levashov E., Kurbatkina V., Zaytsev A. Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles. *Materials*. 2010. No. 3. P. 97–109.
- Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky I., Volovik Yu., Feldman Y., Popovitz-Biro R., Tenne R. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles. Wear. 2003. Vol. 255. No. 7–12. P. 794–800.
- Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov, E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S. SHS of TiC—TiNi composites: Effect of initial temperature and nanosized refractory additives. Int. J. SHS. 2012. Vol. 21. No. 4. P. 202–211.
- Amosov A.P., Fedotov A.F., Latukhin E.I., Novikov V.A. TiC—A1 interpenetrating composites by SHS pressing. *Int. J. SHS.* 2015. Vol. 24. No. 4. P. 187–191.
- Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. Poluchenie alyumokeramicheskikh karkasnykh kompozitov na osnove MAX-fasy Ti<sub>2</sub>AlC metodom SVS-pressovaniya [Production of aluminum-ceramic skeleton composites on the basis of the MAX-phase Ti<sub>2</sub>AlC by the method of SHS-compaction]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 53–62.
- Xue Q.J., La P.Q. Combustion synthesized bulk nanocrystalline materials and intermetallic matrix composites and their tribological properties. *Chin. J. Nonferr. Met.* 2004. Vol. 14. No. 1. P. 128–137.
- La P.Q., Wang H.D., Bai Y.P., Yang Y., Wei Y.P., Lu X.F., Zhao Y., Cheng C.J. Microstructures and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe<sub>3</sub>Al materials with 5, 10, and 15 wt. % Cr prepared by aluminothermic reaction. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. No. 21. P. 6489–6496.
- Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting SHS process. Open J. Metal. 2013. No. 3. P. 12–24.
- Nabavi A., Goroshin S., Frost G.L., Barthelat F. Mechanical properties of chromium-chromium sulfide cermets fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. J. Mater. Sci. 2015. Vol. 50.P. 3434–3446.
- 56. Tomoshige R., Niitsu K., Sekiguchi T., Oikawa K., Ishida K.

### Памяти главного редактора

Some tribological properties of SHS-produced chromium sulfide. *Int. J. SHS*. 2009. Vol. 18. No. 4. P. 287–292.

- 57. Kalashnikov I.E., Bolotova L.K., Chernyshova T.A. Tribologicheskie kharakteristiki litykh alyumomatrichnykh kompozitov, modifitsirovannykh nanorazmernymi tugoplavkimi poroshkami [Tribological characteristics of cast aluminum-matrix composites, modified by nanosized refractory powders]. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2011. Vol. 6. No. 1–2. P. 144–153.
- 58. Amosov A.P., Nikitin V.I., Nikitin K.V., Ryazanov S.A., Ermoshkin A.A. Nauchno-tekhnicheskie osnovy primeneniya protsessov SVS dlya sozdaniya litykh alyumomatrichnykh kompozitsionnykh splavov, diskretno armirovannykh nanorazmernymi keramicheskimi chastitsami [Scientific and technical basis for the use of SHS processes for creating cast aluminum matrix composite alloys, reinforced with discrete ceramic nanoparticles]. Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii. 2013. No. 8. P. 3–10.
- Amosov A.P., Titova Yu.V., Maydan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Yu. Application of the nanopowder production of azide SHS technology for the reinforcement and modification of aluminum alloys. *Rus. J. Non-Ferrous Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 222–228.
- Amosov A.P., Luts R.A., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS processes for in situ preparation of alumomatrix composite materials discretely reinforced by nanodimensional titanium carbide particles (review). Rus. J. Non-Ferr. Met. 2016. Vol. 57. No. 2. P. 106–112.
- Shtansky D.V., Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A. Nanokompozitsionnye antifriktsionnye pokrytiya dlya innovatsionnykh tribotekhnicheskikh system [Antifriction nanocomposite coatings for innovative tribological systems]. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2015. No. 7. P. 77–84.
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Derin B., Yücel O. Protective Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>—Ni coatings by centrifugal metallothermic SHS. Int. J. SHS. 2015. Vol. 24. Iss. 3. P 161—170.
- Gorshkov V.A., Kachin A.R., Yukhvid V.I. SVS-metallurgiya litogo kompozitsionnogo materiala Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—NiAl i zashchitnye pokrytiya na ego osnove [SHS-metallurgy of cast composite material Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—NiAl and protective coatings based on it]. *Perspektivnye materialy.* 2014. No. 10. P. 60—67.
- 64. Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I., Chizhikov A.P. Osobennosti polucheniya dlinnomernykh izdelii iz keramicheskogo materiala s nanorazmernoi strukturoi metodom SVS-ekstruzii [Peculiarities of obtaining long products of

ceramic material with a nanosize structure by the method of SHS-extrusion]. *Perspektivnye materialy*. 2014. No. 11. P. 73–81.

- Stolin A.M., Bazhin P.M., Mikheev M.V., Averichev O.A., Saguidollayev A.S., Kylyshbaev K.T. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes. Weld. Int. 2015. Vol. 29. No. 8. P. 657–660.
- 66. Stepanova I.V., Panin S.V., Durakov V.G., Korchagin M.A. Modifikatsiya struktury poroshkovykh pokrytii na nikelevoi i khromonikelevoi osnovakh vvedeniem nanochastits diborida titana pri elektronno-luchevoi naplavke [Modification of the structure of powder coatings on nickel and chromium-nickel bases by introducing nanoparticles of titanium diboride during electron-beam surfacing]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2011. No. 1. P. 68–74.
- Makhlouf A.S.H. Current and advanced coating technologies for industrial applications. In: Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications. Eds. A.S.H. Makhlouf, I. Tiginyanu. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 3–23.
- Kalita V.I., Komlev D.I. Plazmennye pokrytiya s nanokristallicheskoi i amorfnoi strukturoi [Plasma coatings with nanocrystalline and amorphous structure]. Moscow: Lider M, 2008.
- Pawlowski L. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: a review. Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 4318–4328.
- Lomovsky O.I., Dudina D.V., Ulianitsky V.Yu., Zlobin S.B., Kosarev V.F., Klinkov S.V., Korchagin M.A., Know D.-H., Kim J.-S., Know Y.-S. Cold and detonation spraying of TiB<sub>2</sub>—Cu nanocomposites. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 534–536. P. 1371–1376.
- Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Senatulin B.R., Moore J.J. Studying the effect of various nature zirconia nanocrystalline powder additions on composition and physical-chemical properties of SHIM-3B hard alloy. *Phys. Metals Metallogr.* 2003. Vol. 96. No. 2. P. 1–7.
- Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Rupasov S.I., Levina V.V. Dispersno-uprochnennye nanochastitsami kompozitsionnye materialy na osnove TiC—Ni dlya elektroiskrovogo legirovaniya [Nanoparticles dispersion-strengthened composite materials based on TiC–Ni for the spark alloying]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i* funkts. pokrytiya. 2008. No. 2. P. 17–24.
- 73. Kudryashov A.E., Levashov E.A., Vetrov N.V., Shalkevich A.B., Ivanov E.V., Solntseva I.S. Novyi klass elektroiskrovykh pokrytii dlya izdelii iz titanovykh splavov, rabotayushchikh v ekstremal'nykh usloviyakh ekspluatatsii

# Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

[New class of electric-spark coatings for products made of titanium alloys, working in extreme conditions]. *Izv. vu-zov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2008. No. 3. P. 34–45.

- Levashov E.A., Kudryashov A.E., Doronin O.N., Krakht V.B. On the application of SHS-electrode materials for the electrospark hardening of rolls for hot rolling mill. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 4. P. 394–402.
- Manakova O.S., Kudryashov A.E., Levashov E.A. On the application of dispersion hardened SHS electrode materials based on (Ti, Zr)C carbide using electrospark deposition. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2015. Vol. 51. No. 5. P. 413-421.
- Panteleenko F.I., Sarantsev V.V., Stolin A.M., Bazhin P.M., Azarenko E.L. Sozdanie kompozitsionnykh pokrytii na osnove karbida titana elektroiskrovym legirovaniem [The creation of composite coatings based on titanium carbide by electric spark alloying]. *Elektronnaya obrabotka materialov.* 2011. Vol. 47. No. 4. P. 106–115.
- Levashov E.A., Shtansky D.V. Mnogofunktsional'nye nanostrukturirovannye plenki [Multifunctional nanostructured films]. Uspekhi khimii. 2007. Vol. 76. No. 5. P. 501–509.
- Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. Nanostructured Ti-Cr-B-N and Ti-Cr-Si-C-N coatings for hard-alloys cutting tools. Rus. J. Non-Ferr. Met. 2011. Vol. 52. No. 3. P. 311-318.

- Fedotov A.F., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Lavro V.N., Altukhov S.I., Latukhin E.I., Davydov D.M. Composition, structure and properties of SHS-compacted cathodes of the Ti-C-Al-Si system and vacuum-arc coatings obtained from them. Rus. J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55. No. 5. P. 477-484.
- Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Trans. Inst. Mater. Finish.* 2014. Vol. 92. No. 2. P. 83–98.
- Ahmad Y.H., Mohamed A.M.A. Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. Vol. 9. P. 1492–1963.
- Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nanocoatings: A critical review. J. Alloys Compd. 2013. Vol. 571. P. 183–204.
- Narayanan T.S.N.S., Seshadri S.K., II Park S., Lee M.H. Electroless nanocomposite coatings: synthesis, characteristics, and applications. In: Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical synthesis methods, properties and characterization techniques. Eds. M. Aliofkhazraei, A.S.H. Makhlouf. Springer Intern. Publ., 2015. P. 1–23.
- 84. *Borodin I.M.* Poroshkovaya gal'vanotekhnika [Powder electroplating]. Moscow: Mashinostroenie, 1990.
- Ashby M.F. Chapter 4. Material property charts. In: *Materials selection in mechanical design*. Ed. M.F. Ashby. 4-th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. P. 57–96.

**УДК** 541.126; 661.571.1 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-34-40

# Исследование механизма и закономерностей азотирования комплексного ферросплава — ферросиликоалюминия в режиме СВС

# © 2016 г. К.А. Болгару, Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов

Томский научный центр (ТНЦ) СО РАН

Статья поступила в редакцию 19.05.16 г., доработана 22.06.16 г., подписана в печать 24.06.16 г.

Представлены результаты исследования механизма азотирования комплексного сплава – ферросиликоалюминия – в изотермических и неизотермических условиях. Показано, что процесс азотирования ферросиликоалюминия является сложным и многостадийным. Установлено, что при азотировании ферросплава первичным продуктом является AIN, затем синтезируется Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и образуются твердые растворы на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Изучено влияние основных параметров самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на скорость и степень азотирования ферросиликоалюминия. Выявлены критические параметры процесса горения.

Ключевые слова: азотирование, ферросиликоалюминий, нитриды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Болгару К.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики (ОСМ) ТНЦ СО РАН (634021, г. Томск, пр-т Академический, 10/3). Тел.: (3822) 492-294. E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru. Чухломина Л.Н. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. ОСМ ТНЦ СО РАН. Тел.: (3822) 492-294. E-mail: liudnik@yandex.ru. Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, рук-ль ОСМ ТНЦ СО РАН. Тел.: (3822) 492-702. E-mail: combustion2005@yandex.ru.

**Для цитирования:** *Болгару К.А., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М.* Исследование механизма и закономерностей азотирования комплексного ферросплава – ферросиликоалюминия в режиме CBC // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 34–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-34-40.

# Bolgaru K.A., Chukhlomina Lu.N., Maksimov Yu.M. Study of regularities for the nitriding of complex ferrosilicoaluminum ferroalloy during SHS

The article presents the results of studying the complex alloy (ferrosilicoaluminum) nitriding under isothermal and non-isothermal conditions. The paper demonstrates that the ferrosilicoaluminum nitriding is a complex and multistage process. It is found that the ferroalloy nitriding produces AIN as a primary product with the subsequent  $Si_3N_4$  synthesis resulting in the formation of  $Si_3N_4$ -based solid solutions. The rate and degree of the ferrosilicoaluminum nitriding are studied versus the main parameters of SHS. The paper also identifies critical parameters of the combustion process.

Keywords: nitriding, ferrosilicoaluminum, nitrides, SHS.

**Bolgaru K.A.** – Cand. Sci. (Tech.), junior research scientist, Department for structural macrokinetics, Tomsk Scientific Centre (TSC) SB RAS (634021, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 10/3). E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru.

**Chukhlomina Lu.N.** – Dr. Sci. (Tech.), leading research scientist, Department for structural macrokinetics TSC SB RAS. E-mail: liudnik@yandex.ru.

**Maksimov Yu.M.** – Dr. Sci. (Tech.), head of the Department for structural macrokinetics TSC SB RAS. E-mail: combustion2005@yandex.ru.

**Citation:** *Bolgaru K.A., Chukhlomina Lu.N., Maksimov Yu.M.* Issledovanie mekhanizma i zakonomernostei azotirovaniya kompleksnogo ferrosplava – ferrosilikoalyuminiya v rezhime SVS. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 34–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-34-40.

# Введение

В настоящее время нитриды являются одними из самых востребованных материалов и применяются практически во всех отраслях современной промышленности [1—3]. Как правило, при получении нитридов и материалов на их основе используются дорогостоящие высокодисперсные порошки [4, 5]. В связи с этим возникает задача по поиску более экономичного сырья для получения нитридов и нитридсодержащих композиционных материалов. Применение промышленных ферросплавов как более дешевых реагентов позволяет значительно снизить себестоимость нитридов и материалов на их основе. В работах [6, 7] показана возможность изготовления сиалоновой керамики из промышленного сплава ферросилилиция и оксида алюминия методом реакционного спекания. Однако такой способ получения технологически не выгоден, поскольку исходные реагенты нуждаются в предварительной пробоподготовке: измельчении в планетарной мельнице, брикетировании, холодном изостатическом прессовании.

Одним из наиболее эффективных методов получения нитридов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), поскольку процесс связан с использованием химического тепловыделения, высокими значениями скоростей и температур горения. К настоящему времени опубликовано достаточное количество работ, посвященных изготовлению различной сиалоновой керамики методом CBC с применением в качестве исходных реагентов химически чистых порошков [8—12].

В работе [3] показана возможность использования простых промышленных ферросплавов, содержащих один нитридообразующий элемент, для получения нитридов методом CBC. Механизм взаимодействия порошков простых сплавов с азотом, а также основные факторы, влияющие на образование конечных продуктов реакции, достаточно хорошо изучены в работе [4]. Особенно привлекательно в научном и прикладном аспекте применение сложных ферросплавов, содержащих несколько нитридообразующих элементов [4].

Целью настоящей работы является изучение закономерностей и механизма азотирования ферросиликоалюминия. Интерес к данному сплаву обусловлен тем, что он содержит в своем составе два нитридообразующих элемента — Si и Al, которые образуют интерметаллические соединения или твердые растворы.

# Объект исследования и методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран промышленный ферросплав — ферросиликоалюминий (ФСА) марки ФС65А15, содержащий, согласно химическому анализу, 60,1 % кремния, 13,3 % алюминия, остальное железо. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) исходный ферросплав представляет собой двухфазный материал, состоящий из кремния и высокотемпературного лебоита. Алюминий в свободном виде не обнаруживается. С помощью микрорентгеноспектрального анализа исходного ФСА установлено, что алюминий находится в составе твердого раствора на основе FeSi<sub>2</sub>, образуя две фазы с различным соотношением кремния и алюминия: FeSi<sub>2,2</sub>Al<sub>0,4</sub> и FeSi<sub>1,6</sub>Al<sub>2,2</sub>. Кроме того, алюминий входит в состав примесных фаз — Al<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Перед проведением процесса СВС исходные порошки подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150-200 °С для удаления влаги и летучих примесей. СВ-синтез осуществляли в установках постоянного давления. Приготовленную шихту засыпали в газопроницаемые цилиндрические трубки диаметром от 20 до 60 мм и сжигали в установке постоянного давления от 1 до 6 МПа. Воспламенение образцов осуществлялось от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. После прохождения волны горения образец выдерживался в установке до полного остывания в течение 30 мин, затем извлекался для дальнейших исследований.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью РФА на дифрактометре XRD-6000 (Япония) (Си-излучение). Были использованы базы данных PCPDFWIN и JCPDS, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL.

Термический анализ проводили на приборе «STA 449 F3 Jupiter» (Германия), представляющем собой совмещенный ДСК—ДТА—ТГ—ДТГ-анализатор.

Исследование процесса азотирования ФСА в изотермических условиях осуществляли в трубчатой печи сопротивления в токе азота в диапазоне  $t = 800 \div 1250$  °C. Порошок ФСА насыпали в корундовые лодочки, помещали в предварительно нагретую до заданной температуры печь и выдерживали в течение 1 ч. Определение общего содержания азота и кислорода проводили на приборе LECO-ONH836 Том ЦКП (США). Принцип действия анализаторов основан на восстановительном плавлении образца в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа и последующем определении содержания газообразных азота, кислорода и водорода методом инфракрасной спектроскопии и методом сравнения теплопроводностей газов.
#### Результаты и их обсуждение Закономерности горения ферросиликоалюминия в азоте

В условиях фильтрационного горения важными факторами, влияющими на протекание процесса азотирования, являются плотность шихты ( $\rho$ ), давление азота (P), диаметр образца (d), а также дисперсность (r) исходного порошка.

Влияние плотности исходной шихты. Как показали исследования, с увеличением плотности шихты количество поглощаемого азота в образцах, а также скорость горения ( $U_r$ ) постепенно уменьшаются (рис. 1, *a*). Это связано с тем, что с повышением величины  $\rho$  нарастают фильтрационные затруднения азота к зоне реакции. При  $\rho > 0,2$  кг/м<sup>3</sup> образцы не удается азотировать в режиме СВС. Для получения продуктов с высоким содержанием азота в экспериментах использовались образцы насыпной плотности (0,146 кг/м<sup>3</sup>).

Влияние давления азота. При горении ферросиликоалюминия повышение давления азота приводит к незначительному увеличению содержания азота в продуктах горения (рис. 1,  $\delta$ ). Это, вероятно, обусловлено поверхностным режимом горения, при котором происходит азотирование ферросплава. Инициировать процесс горения при P < 2 МПа не удается.

Влияние размера частиц. Зависимость скорости горения и количества поглощенного в результате реакции азота от дисперсности исходного порошка представлена на рис. 1, *в*. Видно, что с уменьшением размера частиц сплава исследуемые показатели возрастают, поскольку скорость химической реакции в общем случае является функцией концентрации реагирующих веществ. Чем меньше величина *r*, тем больше площадь реагирующей поверхности.

Установлено, что ФСА с размером частиц более 40 мкм, т.е. в отсутствие мелкой фракции, не азотируется в режиме СВС. Необходимо отметить, что при изучаемых режимах горения инициировать реакцию горения механической смеси элементных порошков (Fe + Si + Al) в стехиометрии сплава не удалось.

Влияние диаметра образца. Горение простых ферросплавов в азоте существенно различается для различных диаметров образцов. Так, для наиболее близкого по составу ферросплава — ферросилиция — с увеличением *d* поглощение азота снижается, что связано с уменьшением теплопотерь,



**Рис. 1.** Влияние плотности шихты (*a*), давления азота (б), дисперсности порошка ФСА (*в*) и диаметра образца ФСА (*г*) на количество поглощенного продуктами горения азота (*1*) и скорость горения (*2*) ферросиликоалюминия

оплавлением образца и нарастанием фильтрационных затруднений [15].

При азотировании ферросиликоалюминия с увеличением диаметра образца содержание азота в продуктах горения практически не изменяется (рис. 1, *г*). Скорость горения с возрастанием диаметра уменьшается, что не типично для процессов фильтрационного горения ферросилиция.

Установленное замедление процесса с ростом диаметра образца для ФСА, вероятно, связано с поверхностным режимом горения, при котором горение начинается с поверхности образца. При этом выделяющееся тепло расходуется не только на излучение в объем реактора, но и на прогрев внутреннего объема образца, масса которого растет с увеличением диаметра. Минимальный диаметр образца, при котором реализуется процесс горения, составляет 30 мм.

#### Механизм азотирования ферросиликоалюминия в азоте

Механизм азотирования наиболее близкого по составу простого ферросплава — ферросилиция в режиме горения достаточно хорошо изучен [15]. В отличие от него в состав ферросиликоалюминия помимо кремния входит алюминий — второй нитридообразующий элемент, который, как отмечено выше, в свободном виде не обнаруживается.

Для детального изучения физико-химических превращений, протекающих при взаимодействии ФСА с азотом, процесс азотирования сплава в трубчатой печи был исследован при заданных температурах, а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Исследование процесса азотирования ФСА в трубчатой печи в изотермических условиях (800—1250 °С). Анализ зависимости количества азота, поглощенного образцом, от температуры показал, что с ростом *t* содержание азота в образцах увеличивается. При азотировании сплава в изотермических условиях установлено, что при t > 800 °С в продуктах синтеза, согласно результатам РФА, обнаруживается фаза нитрида алюминия AlN (рис. 2, *a*).

В области t = 800+900 °С отмечены уширение и раздвоение пиков FeSi<sub>2</sub>. Данный факт, вероятно, связан с перестройкой кристаллической решетки лебоита за счет взаимодействия алюминия с азотом с образованием нитрида алюминия. При этом местоположение рефлексов той части лебоита, которая не проазотировалась с образованием нитрида алюминия, совпадает с местоположением рефлексов исходного ферросиликоалюминия. Параметры кристаллической решетки лебоита, вступившего в реакцию азотирования, сдвинуты в сторону бо́льших углов и совпадают с табличными значениями лебоита. Кроме того, в продуктах



**Рис. 2.** Фрагмент рентгенограммы продукта азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях при температурах 800 (*a*), 1000 (*б*) и 1250 (*в*) °С

горения выявлены отсутствие фазы  $Al_{0,5}Fe_{0,5}$  и наличие фаз AlN и  $\alpha$ -Fe, что свидетельствует о протекании следующей реакции:

$$2Al_{0.5}Fe_{0.5} + 0.5N_2 \rightarrow AlN + Fe.$$

Согласно результатам рентгенофазового и химического анализов, в диапазоне  $t = 800 \div 950$  °C в продуктах реакции нитрид кремния не обнаружен.

По данным РФА, образование  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> начинается при t = 1000 °С (рис. 2,  $\delta$ ). Кремний в сплаве находится в двух состояниях: в свободном виде как самостоятельная фаза, и в связанном — в виде лебоита.

В соответствии с диаграммой состояния при  $t = 900 \div 1000$  °C  $\alpha$ -лебоит претерпевает фазовый

переход из высокотемпературной модификации в низкотемпературную с выделением кремния. Выделившийся в результате распада кремний взаимодействует с азотом с образованием нитрида кремния по твердофазному механизму. Одновременно происходит взаимодействие свободного кремния с азотом, о чем свидетельствует некоторое уменьшение рефлексов кремния в продуктах реакции. Из рентгенограммы видно, что одновременно с образованием нитрида кремния продолжается образование нитрида алюминия.

При дальнейшем повышении температуры в промежутке t = 1200+1300 °C наблюдается значительный рост интенсивности пиков нитрида кремния при одновременном уменьшении количества фазы FeSi<sub>2</sub> (рис. 2, *в*). Это связано с тем, что в области температур 1200—1300 °C существует ряд следующих фазовых переходов: при t = 1206 °C плавится эвтектика FeSi<sub>2</sub>—Si, испаряющийся кремний реагирует с азотом в газовой фазе, образуя нитрид кремния. При t = 1212 °C происходит плавление эвтектики FeSi<sub>2</sub>—FeSi, которое также сопровождается выделением кремния с последующим его азотированием и образованием  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Таким образом, согласно результатам исследований процесса нитридообразования в изотермических условиях, показано, что азотирование ФСА начинается с образования AIN в интервале температур 800—900 °C, а нитрид кремния появляется при t = 1100 °C, что коррелирует с теплотами образования нитридов алюминия и кремния.

Изучение процесса азотирования ФСА методом комплексного термического анализа. Результаты данного исследования, представленные на рис. 3,





свидетельствуют о том, что процесс азотирования ФСА имеет 3 характерные стадии, отличающиеся скоростью.

В области *I* (до 850 °С) наблюдается медленное увеличение массы образца, не превышающее 1 %, обусловленное процессами сорбции и хемосорбции азота поверхностью образца. В диапазоне  $t = 850 \div 1330$  °С (*II* на рис. 3) процесс азотирования значительно ускоряется, а увеличение массы образца составляет ~15 %. На кривой ДСК регистрируются 3 эндотермических эффекта с максимумами при t = 871, 980 и 1200 °С. В целом скорость азотирования нарастает с повышением температуры.

Первый эндотермический эффект, наблюдаемый при t = 871 °C, соответствует частичной диссоциации  $\alpha$ -лебоита с выделением алюминия. При этом выделившийся алюминий взаимодействует с азотом с образованием нитрида алюминия и выделением тепла, что приводит к ускорению процесса азотирования. Резкое изменение скорости процесса при t = 850 °C может служить указанием о смене механизма реакции.

Следующий эндоэффект, регистрируемый при t = 980 °C, обусловлен эвтектическим разложением высокотемпературного  $\alpha$ -лебоита до низкотемпературного  $\beta$ -лебоита с выделением кремния. На этой стадии выделившийся кремний реагирует с азотом с образованием нитрида кремния, что приводит к дальнейшему росту кривой ДСК.

Широкий эндотермический максимум при *t* ~ ~ 1200 °C вызван плавлением эвтектики FeSi<sub>2</sub>—Si и плавлением лебоита, что согласуется с диаграммой состояния. Образование железокремниевого рас-

плава ускоряет процесс азотирования, поскольку скорость нитридообразования при взаимодействии «жидкость газ» выше, чем скорость азотирования по механизму «твердое—газ».

В области  $t = 1320 \div 1450$  °С (*III* на рис. 3) на кривой ДСК регистрируются два эндотермических эффекта с максимумами при t = 1320 и 1450 °С. Первый соответствует диссоциации силицидов железа по схеме

$$\begin{split} \text{FeSi}_2 &\rightarrow \text{FeSi} + \text{Si} \rightarrow \text{Fe}_5\text{Si}_3 + \text{Si} \rightarrow \\ &\rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Si} \rightarrow \text{Fe} + \text{Si} \uparrow. \end{split}$$

Второй максимум отвечает плавлению и испарению кремния. Оба процесса способствуют ускоренному развитию реакции нитридообразования, в том числе в газовой фазе, что приводит к ускорению процесса. Изменение массы образца в этой области *III* составляет 20 %.

Таким образом, механизм нитридообразования ферросплава, содержащего два нитридообразующих элемента, можно представить следующим образом:

 $t = 800 \div 900$  °C — происходит взаимодействие азота с алюминием, входящим в состав лебоита, и алюминием, входящим в состав фазы Al<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>, с образованием нитрида алюминия;

 $t = 900 \div 1200$  °C — фазовый переход высокотемпературного  $\alpha$ -лебоита с выделением кремния, твердофазное азотирование кремния;

 $t = 1200 \div 1350$  °C — образование силицидных расплавов и синтез нитрида кремния преимущественно по механизму «жидкость—газ»;

 $t = 1350 \div 1500$  °С — диссоциация силицидов железа с выделением кремния, взаимодействие выделяющегося кремния с азотом с формированием нитрида кремния. В этом температурном интервале кремний испаряется из эвтектического расплава и образует нитрид кремния в газовой фазе по реакции

$$3Si_{gas} + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

В высокотемпературной области возможна диссоциация нитрида кремния. Однако растворение AlN в  $Si_3N_4$  с получением твердого раствора на основе  $Si_3N_4$ , а также образование  $\beta$ -сиалона состава  $Si_3Al_3O_3N_5$  повышают термическую устойчивость  $Si_3N_4$ .

#### Заключение

Установлено влияние давления азота, диаметра и плотности образца, а также дисперсности исходного порошка на процесс горения ферросиликоалюминия в азоте. Выявлены условия инициации реакции горения. Показано, что при давлении ≤2 МПа и диаметре образца <30 мм горение сплава организовать не удается. Порошок ФСА с размером частиц >40 мкм, т.е. в отсутствие мелкой фракции, не азотируется в режиме СВС.

Процесс азотирования ферросиликоалюминия начинается со взаимодействия с азотом алюминийсодержащих фаз ( $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>Al и Al<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>) и образования нитрида алюминия. Одновременно с увеличением температуры в зоне реакции до 901200 °С происходит синтез Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при взаимодействии Si с N<sub>2</sub>. В дальнейшем наблюдаются растворение AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с образованием твердого раствора на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и возникновение β-сиалона состава Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> путем замещения Si на Al и N на O.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-00635 A).

#### Литература

- Jack K.H. SiAION: ceramics alloys for the engineering applications // Ceramic: toward the 21st century / Eds. N. Soga, A. Kato. Tokyo: The Ceramic Society of Japan, 1991. P. 465–482.
- *Exstrom T.* SiAION ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1992.
   Vol. 75. Iss 2. P. 259–276.
- Борщ В.Н., Жук С.Я., Вакин Н.А. Сиалон как новый класс носителей катализаторов окисления // Докл. акад. наук. 2008. Т. 420. No. 4. С. 496–499.
- Krestan J. Corrosion of β-SiAlON based ceramic by molten steel // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. Iss. 5. P. 2137–2143.
- Noaman M., Lences Z., Gabrisova Z. Comparison of two SiAlON ceramics prepared from synthesis and natural raw materials // Acta Chim. Slovaca. 2009. Vol. 2. No. 2. P. 3–13.
- Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: Учеб. пос. для вузов. 2-е изд.: М.: Металлургия, 1996.
- Yang Jing-Zhou, Huang Zhou-Hui, Fang Ming-Hao. Reaction sintered Fe—SiAION ceramic composite: processing, characterization and high temperature erosion wear behavior. URL: http://dx.doi.org/10.1016/j. jascer.2013.05.001 (дата обращения: 26.09.13).
- Боровинская И.П., Смирнов К.Л. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалоновой керамики // Наука пр-ву. 1998. No. 8 (10). С. 39—44.
- Смирнов К.Л., Боровинская И.П. Синтез горением керамических композитов на основе сиалонов // Порошк. металлургия. 2003. No. 11/12. С. 64—72.
- 10. Shahien M., Radwan M., Kihara S. Combustion synthesis of single-phase  $\beta$ -SiAlON ( $z = 2 \div 4$ ) // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. Iss. 9. P. 1925–1930.
- 11. *Yeh C.L.* Effect of  $\alpha$  and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as precursors on combustion synthesis of ( $\alpha$ + $\beta$ )-SiAlON composites // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. Iss. 9. P. 3985–3990.
- Yeh C.L. Effect of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN additional on formation of α-SiAlON by combustion synthesis // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. Iss. 2. P. 529–534.

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016

- Чухломина Л.Н. Закономерности синтеза нитрида кремния горением сплава железо—кремний в азоте // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. No. 11. С. 1768— 1772.
- Максимов Ю.М., Чухломина Л.Н., Браверман Б.Ш., Смирнов Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащих сплавов для металлургии. Новосибирск: Наука, 2014.
- 15. Чухломина Л.Н. Синтез нитридов элементов III— VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения: Дис. ... докт. техн. наук. Томск: ТПУ, 2009.

#### References

- Jack K.H. SiAION: ceramics alloys for the engineering applications. In: *Ceramic: toward the 21st century*. Eds. N. Soga, A. Kato. Tokyo: The Ceramic Society of Japan, 1991. P. 465–482.
- Exstrom T. SiAION ceramics. J. Amer. Ceram. Soc. 1992. Vol. 75. Iss. 2. P. 259–276.
- Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Vakin N.A. Sialon kak novyi klass nositelei katalizatorov okisleniya [Sialon as a new class of supports for oxidation catalysts]. Doklady akademii nauk. 2008. Vol. 420. No. 2. P. 121–124.
- Krestan J. Corrosion of β-SiAION based ceramic by molten steel. J. Europ. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. Iss. 5. P. 2137–2143.
- Noaman M., Lences Z., Gabrisova Z. Comparison of two SiAION ceramics prepared from synthesis and natural raw materials. Acta Chim. Slovaca. 2009. Vol. 2. No. 2. P. 3–13.
- Strelov K.K. Teoreticheskie osnovy tekhnologii ogneupornykh materialov [Theoretical bases of technology of fireresistant materials]. Moscow: Metallurgiya, 1996.
- 7. Yang Jing-Zhou, Huang Zhou-Hui, Fang Ming-Hao. Reaction sintered Fe—SiAlON ceramic composite: processing, characterization and high temperature

erosion wear behavior. URL: http://dx.doi.org/10.1016/j. jascer.2013.05.001 (accessed: 26.09.13).

- Borovinskaya I.P., Smirnov K.L. Samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez sialonovoi keramiki [Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic composites based on sialons]. Nauka – proizvodstvu. 1998. No. 8 (10). P. 39–44.
- Smirnov K.L., Borovinskaya I.P. Sintez goreniem keramicheskikh kompozitov na osnove sialonov [Combustion synthesis of sialon-based ceramic composites]. Poroshkovaya metallurgiya. 2003. No. 11/12. P. 64–72.
- 10. Shahien M., Radwan M., Kihara S. Combustion synthesis of single-phase  $\beta$ -SiAlON ( $z = 2 \div 4$ ). J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. Iss. 9. P. 1925–1930.
- Yeh C.L. Effect of α- and β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as precursors on combustion synthesis of (α+β)-SiAION composites. J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. Iss. 9. P. 3985–3990.
- Yeh C.L. Effect of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AIN additional on formation of α-SiAION by combustion synthesis. J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. Iss. 2. P. 529–534.
- Chukhlomina Lu.N. Zakonomernosti sinteza nitrida kremniya goreniem splava zhelezo—kremnii v azote [Fundamental aspects of silicon nitride synthesis by combustion of an iron—silicon alloy in nitrogen]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2007. Vol. 80. No. 11. P. 1768—1772.
- Maksimov Yu.M., Chukhlomina Lu.N., Braverman B.Sh., Smirnov L.A. Samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez azotsoderzhashchikh splavov dlya metallurgii [The self-propagating high-temperature synthesis of nitrogen-containing alloys for metallurgy]. Novosibirsk: Nauka, 2014.
- 15. *Chukhlomina Lu.N.* Sintez nitridov elementov III—VI grupp i kompozitsionnykh materialov na ikh osnove azotirovaniem ferrosplavov v rezhime goreniya [The synthesis of nitrides of elements III—VI of groups and composite materials on their basis nitriding of ferroalloys in the burning mode]: Dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Tomsk: TPU, 2009.

**УДК** 544.01 : 666.3 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50

## О строении систем SiC-B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе

© 2016 г. С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, Ю.П. Удалов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ (ТУ))

Статья поступила в редакцию 09.03.16 г., доработана 14.03.16 г., подписана в печать 16.03.16 г.

В приближении модели регулярных растворов проведено моделирование поверхности ликвидус в квазитройных эвтектических системах SiC-B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> (где Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> – CrB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) на основании экспериментальных данных о граничных системах и индивидуальных соединениях. Выполнено сравнение расчетных данных с экспериментальными. Проанализированы закономерности строения диаграмм состояния систем SiC-B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>. Отмечено закономерное снижение концентрации диборида в тройной эвтектике с ростом его температуры плавления. Построены корреляционные зависимости между температурой эвтектики и температурой плавления:  $t_{3вт} = f(t_{nn}^{Me^dB_2})$ , энтальпией образования диборида:  $t_{3вт} = f(\Delta H_f^{Me^dB_2})$ . Характер зависимостей близок к наблюдавшимся ранее аналогичным зависимостям в граничных квазибинарных системах SiC-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> и B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>. На основании анализа строения и параметров анализируемых систем сделан вывод о перспективности разработки на основе рассмотренных систем широкого спектра конструкционных и функциональных керамических материалов и покрытий, получаемых «свободным» спеканием, а также импульсными методами нагрева и консолидации.

*Ключевые слова:* карбид бора, карбид кремния, диборид титана, диборид хрома, эвтектика, фазовые равновесия, ликвидус, тугоплавкие соединения, сверхтвердые материалы.

**Орданьян С.С.** – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26). E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

**Несмелов Д.Д.** – канд. техн. наук, ст. препод. той же кафедры. E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Данилович Д.П. – ст. препод. той же кафедры. E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

Удалов Ю.П. – докт. хим. наук,, профессор кафедры общей химической технологии и катализа СПбГТИ (ТУ). E-mail: udalov@lti-gti.ru.

**Для цитирования:** *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Удалов Ю.П.* О строении систем SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 41–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50.

#### Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P. SiC- $B_4$ C- $Me^dB_2$ systems and the prospects for creating composite ceramic materials based on them

Based on the model of regular solutions and experimental data on quasi-binary sections and individual substances, the liquidus surfaces of SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> quasi-ternary eutectic systems (where boride Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> – CrB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) are built. The paper provides the comparison of theoretical calculations with experimental data and reviews regularities of SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> phase diagrams. It is found that there is a regular decrease in diboride concentration in the ternary eutectics with the increase in its melting point. Correlations are established between the eutectic temperature and Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> melting point  $t_{eut} = f(\Delta M_f^{Me^dB_2})$ . The type of correlations is close to similar correlations observed earlier in SiC–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> boundary quasi-binary systems. The structure and parameter analysis of the reviewed systems allows for the conclusion on the prospects of developing a wide range of engineering and functional ceramic materials and coatings based on these systems and obtained by pressureless sintering, as well as heating and consolidation pulse methods.

*Keywords:* boron carbide, silicon carbide, titanium diboride, chromium diboride, eutectics, phase equilibrium, liquidus, refractory compounds, superhard materials.

**Ordan'yan S.S.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of chemical technology of high-melting non-metallic and silicate materials (CTHN&SM), St. Petersburg State Technological Institute (technical university) (SPSTI) (190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskii pr., 26). E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Nesmelov D.D. - Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of CTHN&SM, SPSTI. E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Danilovich D.P. - senior lecturer, Department of CTHN&SM, SPSTI. E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

**Udalov Yu.P.** – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of general chemical technology and catalysis, SPSTI. E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

**Citation:** *Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P.* O stroenii sistem SiC $-B_4C-Me^dB_2$  i perspektivakh sozdaniya kompozitsionnykh keramicheskikh materialov na ikh osnove. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 41–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50.

#### Введение

Со второй половины XX в. тугоплавкие бескислородные соединения все шире применяются для создания материалов, используемых в экстремальных условиях эксплуатации в связи с запросами в авиакосмической, атомной технике, оборонной промышленности. Специфика химической связи этой группы веществ обеспечивает тугоплавкость, высокую твердость, износостойкость, особые электрофизические характеристики.

Наиболее приемлемой технологией получения таких материалов является порошковая (керамическая) технология, обеспечивающая широкие возможности создания большой группы керамик с планируемыми свойствами. Последнее закладывается с учетом условий эксплуатации деталей из нового материала. Так как свойства отражают структуру материала, созданного по этой технологии, следует строго контролировать такие параметры, как пористость, фазовый состав, размер зерен, дефектность и состояние границ последних.

Ковалентные карбиды SiC и В<sub>4</sub>С широко используются при создании износостойких материалов, способных сохранять высокую твердость до значительных температур в различных газовых средах, включая воздушную [1-3]. Ковалентные связи предопределяют малую диффузионную подвижность компонентов решетки, что осложняет процесс получения беспористых высокопрочных керамик. С целью ускорения процессов массопереноса применяются такие способы активирования, как использование высокодисперсных ( $d_{50}$  << << 1 мкм) порошков, введение компонентов, обеспечивающих осуществление спекания в присутствии жидкой фазы [4-6], в том числе спекание карбида кремния с оксидными добавками [7-9]. Известны примеры получения карбида бора с оксидными добавками [10, 11], однако В<sub>4</sub>С вступает в активное химическое взаимодействие с оксидами при более низких температурах, чем SiC, что вызывает потерю массы, формирование пористой структуры спеченного материала и накладывает ограничения на применение данного варианта активации спекания. Также ограниченно к получению материалов на основе В<sub>4</sub>С применимы способы, связанные с введением легкоплавких добавок кремния, металлов (Al, Mg и др.) [12-18], оказывающих негативное влияние не только на высокотемпературные физико-механические характеристики, но и на трещиностойкость материала, что

вызывается формированием хрупких фаз в конечной структуре последнего.

В качестве примера добавок — активаторов спекания, не ухудшающих высокотемпературные свойства материалов на основе  $B_4C$ , отметим элементарные углерод и бор, образующие с карбидом бора вырожденные эвтектики при температурах 2240—2350 и 2073—2075 °C [2] соответственно и применяемые при получении плотных изделий из карбида бора, в основном с приложением внешнего давления [19—23].

Особо следует выделить прием получения керамики на основе В<sub>4</sub>С и второго тугоплавкого бескислородного соединения. Так, в патенте [24], а также более поздних работах [25-27] композиционный материал получен при введении в шихту CrB<sub>2</sub>. В работе [28] реализован аналогичный принцип активации спекания B<sub>4</sub>C, однако CrB<sub>2</sub> формируется в процессе спекания in situ за счет взаимодействия В<sub>4</sub>С с вводимым в шихту Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Авторами [29, 30] получен материал в системе B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub> способом электроимпульсного плазменного спекания. Основополагающим принципом активации спекания в перечисленных примерах является снижение температуры появления жидкой фазы, обусловленное эвтектическим взаимодействием двух тугоплавких компонентов.

В настоящей работе рассматриваются квазитройные системы SiC— $B_4C$ — $Me^dB_2$  (где  $Me^d$  — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W), выделенные в объеме системы B—C—Si— $Me^d$  (рис. 1).

Как было установлено ранее, все квазибинарные граничные системы квазитройных систем



**Рис. 1.** Разрез SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> в объеме системы B–C–Si–Me<sup>d</sup>

Таблица 1. Состав и температура эвтектики
в граничных квазибинарных сечениях
систем SiC-B <sub>4</sub> C-Me <sup>d</sup> B <sub>2</sub>

Система	t <sub>эвт</sub> , °С	Доля $Me^{d}B_{2}$ в эвтетике $X_{3BT}$ , мол.%
SiC-B <sub>4</sub> C	2150	57 B <sub>4</sub> C
SiC-TiB <sub>2</sub>	2250	34
SiC-ZrB <sub>2</sub>	2280	28
SiC-HfB <sub>2</sub>	2360	24
SiC-VB <sub>2</sub>	2130	50
SiC-NbB <sub>2</sub>	2247	39
SiC-TaB <sub>2</sub>	2300	35
SiC-CrB <sub>2</sub>	2050	75
SiC-W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2060	70
B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub>	2200	24
B <sub>4</sub> C–ZrB <sub>2</sub>	2280	25
B <sub>4</sub> C-HfB <sub>2</sub>	2377	22
B <sub>4</sub> C–VB <sub>2</sub>	2170	47
B <sub>4</sub> C-NbB <sub>2</sub>	2250	36
B <sub>4</sub> C-TaB <sub>2</sub>	2370	32
B <sub>4</sub> C-CrB <sub>2</sub>	2147	70
B <sub>4</sub> C-W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2130	60

SiC $-B_4C$  $-Me^dB_2$  – эвтектические (табл. 1), с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии, не превышающей 5 мол.% [31 - 33].

Это обстоятельство позволило считать, что и строение отмеченных тройных систем будет характеризоваться образованием тройной эвтектики с температурой *t*<sub>эвт</sub>, существенно более низкой, чем *t*<sub>эвт</sub> в граничных системах. При исследовании системы SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> было установлено ее эвтектическое строение [34], что позднее было подтверждено авторами [35] при изучении структуры направленно закристаллизованных композитов. Материалы на основе этой системы были получены рядом исследователей [36, 37].

Экспериментальное изучение системы SiC-В<sub>4</sub>С-СгВ<sub>2</sub> подтвердило наличие тройной эвтектики с  $t_{\rm ЭВТ} = 1945$  °C [38], заметно более низкой в сравнении с таковыми в граничных системах.

По данным [39, 40], полученные методом дуговой плавки композиты в системе B<sub>4</sub>C-HfB<sub>2</sub>-SiC характеризуются эвтектической температурой 2182 К и составом 45B<sub>4</sub>C-15HfB<sub>2</sub>-40SiC (мол.%).

Фазовые равновесия в других системах SiC-В<sub>4</sub>С-Ме<sup>*d*</sup>В<sub>2</sub> в настоящее время экспериментально не исследованы, однако благодаря имеющимся в литературе данным о температуре спекания и фазовом составе полученных материалов анализ взаимодействия компонентов представляется возможным. Так, на основе системы ZrB<sub>2</sub>-SiC-B<sub>4</sub>C с применением горячего прессования при температуре 2000 °С авторами [41] были получены трехфазные композиты с высоким уровнем твердости по Виккерсу (28,9  $\pm$  1,6 ГПа) и предела прочности при изгибе (603 ± 155 МПа).

В связи с вышеизложенным существенный интерес представляют анализ имеющихся экспериментальных данных о строении квазитройных систем SiC $-B_4C$  $-Me^dB_2$ , сравнение состава и температур плавления тройных эвтектик с результатами аналитической оценки, проведенной на основании представлений модели регулярных растворов, построение корреляционных зависимостей состава эвтектик и  $t_{\text{эвт}}$  от температуры плавления и энтальпии образования соответствующих диборидов.

#### Методика исследований

На основании полученных ранее экспериментальных данных о составе и температуре плавления эвтектик в квазибинарных системах SiC-Ме<sup>*d*</sup>В<sub>2</sub> и В<sub>4</sub>С-Ме<sup>*d*</sup>В<sub>2</sub> проводили моделирование поверхности ликвидус в квазитройных системах SiC—B<sub>4</sub>C—Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> в приближении регулярных растворов по методике, изложенной в [42], с помощью программы «Diatris 1.2».

Для количественной оценки величины снижения температуры появления жидкой фазы в эвтектической системе по отношению к температуре плавления индивидуального диборида была введена характеристика, представляющая собой относительное изменение  $t_{\pi\pi}$ :

$$\Delta t = \frac{t_{\Pi\Pi}^{\text{Me}^{d}\text{B}_{2}} - t_{\text{\tiny 3BT}}}{t_{\Pi\Pi}^{\text{Me}^{d}\text{B}_{2}}} \cdot 100 \%$$

где  $t_{nn}^{Me^d B_2}$  — температура плавления соответствующего диборида, t<sub>эвт</sub> — температура плавления тройной эвтектики.

Изолинии теоретической плотности композиционных материалов в системе SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> строили с использованием правила аддитивности и справочных значений рентгеновских плотностей индивидуальных компонентов.

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016

#### Результаты и их обсуждение

Аналитическая оценка состава и температуры плавления тройных эвтектик практически совпала с экспериментально полученными данными в соответствующих системах, что аргументировало возможность получения адекватных расчетных сведений об этих важных параметрах в неизученных системах  $SiC-B_4C-Me^dB_2$ . Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 2. Общие тенденции расположения нонвариантных точек на диаграмме состояния, характерные для двойных систем, наблюдаются и в тройных системах — состав эвтектики обогащен более легкоплавким и менее термодинамически стабильным компонентом.

В табл. 2 демонстрируется существенное понижение  $t_{_{3BT}}$  в тройных системах в сравнении с  $t_{_{\Pi,\Pi}}$  вводимого борида и  $t_{_{3BT}}$  в граничных системах (рис. 3), причем наиболее заметное снижение температуры появления жидкой фазы наблюдается в системах с участием наиболее тугоплавких диборидов. Так, в системах SiC—B<sub>4</sub>C—HfB<sub>2</sub>, SiC—B<sub>4</sub>C—ZrB<sub>2</sub> и SiC— B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub> величина относительного снижения температуры составляет  $\Delta t = 37$ , 38 и 39 % соответственно, тогда как в системе SiC—B<sub>4</sub>C—CrB<sub>2</sub> она ниже:  $\Delta t = 12$  %.

Отметим удовлетворительную степень корреляции расчетных данных с известными экспериментальными, за исключением сведений [41] о величине  $t_{пл}$  в системе SiC—B<sub>4</sub>C—ZrB<sub>2</sub>, что, вероятно, связано с особенностями принятой авторами [41] методики определения температуры плавления.

На рис. 4, 5 представлены зависимости  $t_{_{3BT}}$  и  $X_{_{3BT}}^{\mathrm{Me}^{d}\mathrm{B}_{2}}$  от температуры плавления диборида и от



**Рис. 2.** Расчетные составы (мол.%) и температуры плавления (°С) тройных эвтектик на обобщенной диаграмме состояния систем SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>

теплоты образования ( $\Delta H_f$ ) диборидов как в граничных системах, так и в тройных. Имеет место закономерное снижение концентрации  $Me^dB_2$  в тройной эвтектике SiC— $B_4C$ — $Me^dB_2$  по мере повышения температуры плавления и теплоты образования соответствующего диборида аналогично закономерностям, прослеживаемым в граничных системах SiC— $Me^dB_2$  и  $B_4C$ — $Me^dB_2$ . Также наблюдается закономерное повышение температуры тройной эвтектики в системах с диборидом, характеризующимся более высокими значениями  $t_{n,n}$  и  $\Delta H_f$ .

Участие самых твердых бескислородных соединений при разработке целевых керамик стимулирует акцентирование их применения в качестве износостойких объектов — керамических деталей,

Диборид	$t_{\Pi\Pi}^{\mathrm{Me}^{d}\mathrm{B}_{2}}, ^{\circ}\mathrm{C}$	t <sub>эвт</sub> , °С	$X_{_{\rm ЭВТ}}$ , мол. $\%$	$t_{\rm пл} - t_{\rm ЭВТ}$ °С	$\Delta t, \%$	
CrB <sub>2</sub>	2200	1959 (1945)	61,6 (61,7)	255	12	
VB <sub>2</sub>	2750	1874	42,8	880	32	
NbB <sub>2</sub>	3000	2024	29,0	976	33	
TaB <sub>2</sub>	3100	2116	25,5	984	32	
TiB <sub>2</sub>	3225	1945	17,7 (8,1)	1280	40	
ZrB <sub>2</sub>	3250	2010	15,5	1240	38	
HfB <sub>2</sub>	3350	2110 (1889)	14 (15)	1240	37	
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2350	1926	56,3	424	18	
Примечание. В скобках – экспериментальные данные [38–41].						

Таблица 2. Температуры плавления тройных эвтектик ( $t_{_{3BT}}$ ) и концентрации диборидов в эвтектике ( $X_{_{3BT}}$ ) в системах SiC-B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>

покрытий. Следует отметить также, что материалы на основе анализируемых систем будут характеризоваться наличием электропроводности, повышенными (≈1500 °C) жаростойкостью и жаропрочностью, определяемых структурой керамики.



**Рис. 3.** Сравнение температур плавления индивидуальных  $Me^dB_2$  с температурой эвтектики в системах SiC– $Me^dB_2$ ,  $B_4C$ – $Me^dB_2$  и SiC– $B_4C$ – $Me^dB_2$ 



Рис. 4. Зависимость температуры эвтектики (*a*) и концентрации  $Me^dB_2$  в эвтектике ( $\delta$ ) в системах SiC- $Me^dB_2(I)$ ,  $B_4C-Me^dB_2(2)$ и SiC- $B_4C-Me^dB_2(3)$  от температуры плавления  $Me^dB_2$ 

Благодаря низкому уровню плотности  $B_4C$  и SiC (2,52 и 3,21 г/см<sup>3</sup> соответственно) целесообразно создание на их основе высокотвердых и прочных конструкционных материалов авиакосмического и оборонного назначений в сочетании с TiB<sub>2</sub>, обладающим наименьшим значением плотности среди рассматриваемых диборидов (4,52 г/см<sup>3</sup>). Несмотря на более высокие значения плотности остальных диборидов существует возможность получения композиционных керамик с требуемым уровнем плотности в определенном диапазоне концентраций (рис. 6).

Эвтектическое строение рассматриваемых систем с  $t_{_{3BT}} = 1870 \div 2110$  °C позволяет осуществлять как жидкофазное, так и твердофазное спекание для создания целевой структуры. Твердофазное спекание при  $t < t_{_{3BT}}$  требует использования «активных» порошков с  $d_{50} << 1$  мкм, т.е. практически граничащих по дисперсности с нанодиапазоном. Применительно к рассматриваемым системам ввиду высокой твердости компонентов это условие является трудновыполнимым при использова-



Рис. 5. Зависимость температуры эвтектики (*a*) и концентрации  $Me^dB_2$  в эвтектике ( $\delta$ ) в системах SiC-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> (*I*), B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> (*2*) и SiC-B<sub>4</sub>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> (*3*) от энтальпии образования Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016



**Рис. 6.** Изолинии аддитивной плотности в системах  $SiC-B_4C-TiB_2$  (*a*) и  $SiC-B_4C-CrB_2$  (*b*)

нии механического измельчения. Также известны трудности гомогенизации шихт в связи с неизбежной агломерацией компонентов. Как показано в [43, 44], приемом, обеспечивающим в результате спекания получение высокодисперсной поликристаллической структуры, компоненты которой взаимодействуют с образованием эвтектики, является высокоскоростное охлаждение расплава (скорость снижения температуры >3000 °C/с). При такой процедуре в «замороженном» объекте возникают только наноразмерные центры кристаллизации фазовых составляющих, равномерно распределенные в объеме. Последующим измельчением охлажденных прекурсоров до  $d_{50} = 1$ ÷ 3 мкм обеспечивается возможность получения образцов керамики после первичной консолидации с относительной плотностью  $\rho_{oth} > 0,6\rho_{teop}$  (при использовании нанопорошков —  $\rho_{oth} < 0,45\rho_{teop}$ ). Полученный таким образом консолидированный ансамбль частиц плавленой эвтектики активно спекается при  $t < t_{3BT}$  с медленным ростом размера частиц до d < 1 мкм, что открывает пути регулирования структуры с учетом существенного влияния числа компонентов  $n \ge 2$  на структуру гетерофазных керамик [5].

Альтернативным способом получения высокодисперсных поликристаллических гетерофазных керамик различного назначения является одновременный синтез выбранных фаз в эвтектических системах «из одного источника» [45, 46]. Такой прием нивелирует негативную роль агломерации, так как агломерат будет содержать сосуществующие фазы и преимущественный рост одной из фаз будет минимизирован.

Оба метода получения гетерофазных материалов, относящихся к эвтектическим системам, обеспечивают возможность создания керамических материалов различного назначения как в виде объемных изделий — детали различных машин, двигателей, так и покрытий, в том числе с дифференцированными по свойствам слоями. Эвтектики в системах тугоплавких соединений, полученные высокоскоростным охлаждением расплава, могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для керамики, получаемой методом аддитивной технологии.

#### Заключение

Анализируя закономерности строения диаграмм состояния эвтектических систем SiC—B<sub>4</sub>C— Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>, можно отметить закономерное снижение концентрации диборида в тройной эвтектике с ростом его  $t_{\Pi,\Pi}$ , а также корреляцию зависимостей  $t_{3BT} = f(t_{\Pi,\Pi}^{Me^dB_2})$  и  $t_{3BT} = f(\Delta H_f^{Me^dB_2})$  с аналогичными зависимостями, наблюдавшимися ранее для граничных квазибинарных систем SiC—Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> и B<sub>4</sub>C— Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>.

Выбранная методика оценки температуры и состава тройной эвтектики в приближении модели регулярных растворов демонстрирует хорошую сходимость с экспериментальными данными о строении квазитройных систем SiC—B<sub>4</sub>C—CrB<sub>2</sub> и SiC—B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub>.

Параметры анализируемых систем позволяют при создании планируемых керамик использо-

вать стандартное печное оборудование для «свободного» спекания, а также импульсные методы нагрева и консолидации в зависимости от планируемых свойств, структуры и областей применения. Информация о строении систем SiC—B<sub>4</sub>C—  $Me^{d}B_{2}$  является физико-химическим базисом для разработки широкого спектра конструкционных и функциональных керамических материалов и покрытий, применение которых возможно до  $t \approx \approx 1500$  °C.

#### Литература

- Thevenot F. Boron carbide a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. Vol. 6. No. 4. P. 205–225.
- Seifert H.J., Aldinger F. Phase equilibria in the Si-B-C-N system // High performance non-oxide ceramics I. Berlin Heidelberg: Springer, 2002. P. 1–58.
- Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. 2012. Т. 81. No. 6. С. 549—559; Andrievski R.A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties // Rus. Chem. Rev. 2012. Vol. 81. No. 6. P. 549—559.
- Орданьян С.С., Унрод В.И. Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели спеченные композиции // Новые огнеупоры. 2005. No. 7. С. 42—48; Ordanyan S.S., Unrod V.I. Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials // Refract. Ind. Ceram. 2005. Vol. 46. No. 4. P. 276-281.
- Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Panteleev I.B. Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions // Adv. Sci. Technol. 2014. Vol. 89. P. 47–56.
- Sciti D., Silvestroni L., Medri V., Monteverde F. Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics // Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. 2014. P. 112–143.
- Van Dijen F.K., Mayer E. Liquid phase sintering of silicon carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. Vol. 16. No. 4. P. 413-420.
- Can A., Herrmann M., McLachlan D.S., Sigalas I., Adler J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. No. 9. P. 1707–1713.
- Gomez E., Echeberria J., Iturriza I., Castro F. Liquid phase sintering of SiC with additions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. No. 9. P. 2895–2903.
- Roy T.K., Subramanian C., Suri A.K. Pressureless sintering of boron carbide // Ceram. Int. 2006. Vol. 32. No. 3. P. 227–233.

- Kim H.W., Koh Y.H., Kim H.E. Densification and mechanical properties of B<sub>4</sub>C with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. No. 11. P. 2863–2865.
- Dariel M.P., Frage N. Reaction bonded boron carbide: recent developments // Adv. Appl. Ceram. 2012. Vol. 111. No. 5–6. P. 301–310.
- Голубева Н.А., Плясункова Л.А., Келина И.Ю., Антонова Е.С., Журавлев А.А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора // Новые огнеупоры. 2014. No. 10. С. 42—47; Golubeva N.A., Plyasunkova L.A., Kelina I.Y., Antonova E.S., Zhuravlev A.A. Study of reaction-bonded boron carbide properties // Refr. Ind. Ceram. 2015. Vol. 55. No. 5. P. 414—418.
- Rehman S.S., Ji W., Khan S.A., Fu Z., Zhang F. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. No. 1. P. 1903–1906.
- Kumazawa T., Honda T., Zhou Y., Miyazaki H., Hyuga H., Yoshizawa Y.I. Pressureless sintering of boron carbide ceramics // J. Ceram. Soc. Jap. 2008. Vol. 116. No. 1360. C. 1319–1321.
- Rao S.R., Padmanabhan G., Rao P.V.C.S. Fabrication and tribological properties of Al—Si/B<sub>4</sub>C metal matrix composites // Int. J. Surface Eng. Interdiscipl. Mater. Sci. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 74—84.
- 17. *Landingham R.L.* Cermets from molten metal infiltration processing: Pat. 8530363 (USA). 2013.
- Luo Z., Song Y., Zhang S., Miller D.J. Interfacial microstructure in a B<sub>4</sub>C/Al composite fabricated by pressureless infiltration // Metal. Mater. Trans. A. 2012. Vol. 43. No. 1. P. 281–293.
- Schwetz K.A., Grellner W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide // J. Less-Common Met. 1981. Vol. 82. P. 37–47.
- Suzuki H., Hase T., Maruyama T. Effect of carbon on sintering of boron carbide // J. Ceram. Soc. Jap. 1979. Vol. 87 (1008). P. 430-433.
- Champagne B., Angers R. Mechanical properties of hotpressed B-B<sub>4</sub>C materials // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. Vol. 62. No. 3-4. P. 149–153.
- Munhollon T., Kuwelkar K., Haber R. Processing of boron rich boron carbide by boron doping // Advances in ceramic armor X: A collection of papers presented at the 38th Intern. conf. on advanced ceramics and composites (27– 31 Jan. 2014). John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 119–127.
- Lee H., Speyer R.F. Pressureless sintering of boron carbide // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. No. 9. P. 1468–1473.
- 24. *Weaver G.Q.* Sintered high density boron carbide: Pat. 4320204 (USA). 1982.

- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Sintering behavior of B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 2002. Vol. 21. No. 18. P. 1445-1447.
- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Densification behaviour and mechanical properties of pressure-less-sintered B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> ceramics // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. No. 23. P. 5007-5012.
- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> composites with improved mechanical properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. No. 3. P. 561–565.
- Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. Pressureless sintering of boron carbide with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as sintering additive // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34. No. 5. P. 1073–1081.
- Demirskyi D., Sakka Y. In situ fabrication of B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark-plasma sintering // J. Amer. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. No. 8. P. 2376-2378.
- Demirskyi D., Sakka Y. Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B<sub>4</sub>C--NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark plasma sintering // J. Ceram. Soc. Jap. 2015. Vol. 123. No. 1433. P. 33-37.
- Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах B<sub>4</sub>C-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> // Неорган. материалы. 1993. No. 5. C. 15-17.
- Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах SiC—Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. No. 11. С. 2439—2444.
- Орданьян С.С., Вихман С.В., Кузнецов М.Н. Строение политермического разреза SiC—W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> системы B—C— Si—W // Огнеупоры и техн. керамика. 2004. No. 12. C. 2—4.
- 34. Удалов Ю.П., Валова Е.Е., Орданьян С.С. Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе B<sub>4</sub>C—SiC—TiB<sub>2</sub> // Огнеупоры. 1995. No. 8. C. 2—3; Udalov Yu.P., Valova E.E., Ordan'yan S.S. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system B<sub>4</sub>C—SiC—TiB<sub>2</sub> // Refractories. 1995. Vol. 36. No. 8. P. 233—234.
- Li W.J., Tu R., Goto T. Preparation of directionally solidified B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties // Mater. Trans. 2005. Vol. 46. No. 9. P. 2067–2072.
- 36. Grigor'ev O.N., Gogotsi G.A., Gogotsi Y.G., Subbotin V.I., Brodnikovskii N.P. Synthesis and properties of ceramics in the SiC-B<sub>4</sub>C-MeB<sub>2</sub> system // Powder Metall. Metal Ceram. 2000. Vol. 39. No. 5–6. P. 239–250.
- Богомол Ю.І., Лобода П.І., Головенько Я.Б. Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub>—SiC // Металознавство та обробка металів. 2015. No. 2. C. 37—42.
- 38. Chalgin A.V., Vikhman S.V., Ordan'yan S.S., Danilovich D.P.,

*Nechaeva M.V.* Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on the ternary system SiC $-B_4C-CrB_2$  // MRS Proceedings. Cambridge University Press. 2015. Vol. 1765. imrc2014 s4a-o015.

- Tu R., Li N., Li Q., Zhang S., Zhang L., Goto T. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-HfB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. No. 4. P. 959– 966.
- Tu R., Li N., Li Q.Z., Zhang S., Goto T., Zhang L.M. Preparation of B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties // Mater. Res. Innov. 2015. Vol. 19. Supl. 10. P. S10-26-S10-29.
- Fahrenholtz W.G., Neuman E.W., Brown-Shaklee H.J., Hilmas G.E. Superhard boride—carbide particulate composites // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. No. 11. P. 3580—3583.
- Udalov Y., Morozov Y. The program of calculation of fusibility curves of triple systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, interface, and technical application) // 6th Intern. School-Conf. «Phase diagrams in materials science». 2001. P. 58–59.
- Орданьян С.С., Гудовских П.С. Эволюция структуры волокон из эвтектики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. No. 12. С. 1955—1959.
- Ordan'yan S.S., Gudovskikh P.S., Pigunova D.N. Ceramics based on cubic ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with addition of a fused Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic // Refract. Ind. Ceram. 2004. Vol. 45. No. 1. P. 1–2.
- Zhidkova T.V., Danilovich D.P., Ordanyan S.S. Joint synthesis of heterogeneous powders in the B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> system // Book of abstracts of the 14th Intern. conf. of European Ceramic Society (21–25 June 2015). Toledo (Spain). 2015. ID: 01800.
- 46. Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С. Особенности совместного карботермического синтеза порошков в системе SiC—B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub> // Вторая Всерос. молодежная науч.-техн. конф. с междунар. участием «Инновации в материаловедении»: Сб. матер. (г. Москва, 1—4 июня 2015 г.). 2015. С. 293—294.

#### References

- Thevenot F. Boron carbide a comprehensive review. J. Eur. Ceram. Soc. 1990. Vol. 6. No. 4. P. 205–225.
- Seifert H.J., Aldinger F. Phase equilibria in the Si-B-C-N system. In: High performance non-oxide ceramics I. Berlin Heidelberg: Springer, 2002. P. 1–58.
- Andrievski R.A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties. *Rus. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81. No. 6. P. 549–559.

- Ordanyan S.S., Unrod V.I. Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials. *Refract. Ind. Ceram.* 2005. Vol. 46. No. 4. P. 276–281.
- Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Panteleev I.B. Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions. Adv. Sci. Technol. 2014. Vol. 89. P. 47–56.
- Sciti D., Silvestroni L., Medri V., Monteverde F. Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics. In: Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. 2014. P. 112–143.
- Van Dijen F.K., Mayer E. Liquid phase sintering of silicon carbide. J. Eur. Ceram. Soc. 1996. Vol. 16. No. 4. P. 413– 420.
- Can A., Herrmann M., McLachlan D.S., Sigalas I., Adler J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. No. 9. P. 1707–1713.
- Gomez E., Echeberria J., Iturriza I., Castro F. Liquid phase sintering of SiC with additions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. No. 9. P. 2895–2903.
- Roy T.K., Subramanian C., Suri A.K. Pressureless sintering of boron carbide. Ceram. Int. 2006. Vol. 32. No. 3. P. 227– 233.
- Kim H.W., Koh Y.H., Kim H.E. Densification and mechanical properties of B<sub>4</sub>C with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid. J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. No. 11. P. 2863–2865.
- Dariel M.P., Frage N. Reaction bonded boron carbide: recent developments. Adv. Appl. Ceram. 2012. Vol. 111. No. 5–6. P. 301–310.
- Golubeva N.A., Plyasunkova L.A., Kelina I.Y., Antonova E.S., Zhuravlev A.A. Study of reaction-bonded boron carbide properties. *Refr. Ind. Ceram.* 2015. Vol. 55. No. 5. P. 414–418.
- Rehman S.S., Ji W., Khan S.A., Fu Z., Zhang F. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 1. P. 1903–1906.
- Kumazawa T., Honda T., Zhou Y., Miyazaki H., Hyuga H., Yoshizawa Y.I. Pressureless sintering of boron carbide ceramics. J. Ceram. Soc. Jap. 2008. Vol. 116. No. 1360. C. 1319–1321.
- Rao S.R., Padmanabhan G., Rao P.V.C.S. Fabrication and tribological properties of Al–Si/B<sub>4</sub>C metal matrix composites. Int. J. Surface Eng. Interdiscipl. Mater. Sci. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 74–84.
- 17. *Landingham R.L.* Cermets from molten metal infiltration processing: Pat. 8530363 (USA). 2013.
- Luo Z., Song Y., Zhang S., Miller D.J. Interfacial microstructure in a B<sub>4</sub>C/Al composite fabricated by pressureless infiltration. *Metal. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. No. 1. P. 281–293.

- Schwetz K.A., Grellner W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. J. Less-Common Met. 1981. Vol. 82. P. 37–47.
- Suzuki H., Hase T., Maruyama T. Effect of carbon on sintering of boron carbide. J. Ceram. Soc. Jap. 1979. Vol. 87 (1008). P. 430-433.
- Champagne B., Angers R. Mechanical properties of hotpressed B-B4C materials. J. Amer. Ceram. Soc. 1979. Vol. 62. No. 3-4. P. 149–153.
- Munhollon T., Kuwelkar K., Haber R. Processing of boron rich boron carbide by boron doping. In: Advances in Ceramic Armor X: A collection of papers presented at the 38th Intern. Conf. on advanced ceramics and composites (27–31 Jan. 2014). John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 119–127.
- 23. Lee H., Speyer R.F. Pressureless sintering of boron carbide. J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. No. 9. P. 1468–1473.
- 24. *Weaver G.Q.* Sintered high density boron carbide: Pat. 4320204 (USA). 1982.
- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Sintering behavior of B<sub>4</sub>C—CrB<sub>2</sub> ceramics. J. Mater. Sci. Lett. 2002. Vol. 21. No. 18. P. 1445—1447.
- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Densification behaviour and mechanical properties of pressurelesssintered B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> ceramics. J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. No. 23. P. 5007-5012.
- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> composites with improved mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 561–565.
- Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. Pressureless sintering of boron carbide with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as sintering additive. J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34. No. 5. P. 1073–1081.
- Demirskyi D., Sakka Y. In situ fabrication of B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark-plasma sintering. J. Amer. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. No. 8. P. 2376-2378.
- Demirskyi D., Sakka Y. Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B<sub>4</sub>C-NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark plasma sintering. J. Ceram. Soc. Jap. 2015. Vol. 123. No. 1433. P. 33-37.
- Ordan'yan S.S. O zakonomernostyakh vzaimodeistviya v sistemakh B<sub>4</sub>C—Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> [Specific interactions in B<sub>4</sub>C— Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> systems]. *Neorganicheskie materialy.* 1993. Vol. 5. P. 15–17.
- Ordan'yan S.S. Zakonomernosti vzaimodeistviya v sistemakh SiC-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> [Specific interactions in SiC-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> systems]. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 1993. Vol. 66. No. 11. P. 2439–2444.
- Ordan'yan S.S., Vikhman S.V., Kuznetsov M.N. Stroenie politermicheskogo razreza SiC-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> sistemy B-C-Si-W [Structure of the polythermal SiC-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> section

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016

of the B–C–Si–W system]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2004. Vol. 12. P. 2–4.

- Udalov Yu.P., Valova E.E., Ordan'yan S.S. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub>. *Refractories*. 1995. Vol. 36. No. 8. P. 233-234.
- Li W.J., Tu R., Goto T. Preparation of directionally solidified B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub>—SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. No. 9. P. 2067–2072.
- Grigor'ev O.N., Gogotsi G.A., Gogotsi Y.G., Subbotin V.I., Brodnikovskii N.P. Synthesis and properties of ceramics in the SiC-B<sub>4</sub>C-MeB<sub>2</sub> system. Powder Metall. Metal Ceramics. 2000. Vol. 39. No. 5–6. P. 239–250.
- Bogomol Yu.I., Loboda P.I., Holovenko Ya.B. Struktura ta vlastivosti kvazipotriinih spryamovano armovanikh kompozitiv sistemi B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub>—SiC [Structure and properties of quasi-ternary directionally reinforced composites of B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub>—SiC system]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv*. 2015. Vol. 2. P. 37—42.
- Chalgin A.V., Vikhman S.V., Ordan'yan S.S., Danilovich D.P., Nechaeva M.V. Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on the ternary system SiC—B<sub>4</sub>C—CrB<sub>2</sub>. In: MRS Proceedings. Cambridge University Press. 2015. Vol. 1765. imrc2014 s4a-o015.
- Tu R., Li N., Li Q., Zhang S., Zhang L., Goto T. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-HfB<sub>2</sub>-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting. J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. No. 4. P. 959–966.
- 40. *Tu R., Li N., Li Q.Z., Zhang S., Goto T., Zhang L.M.* Preparation of B<sub>4</sub>C–ZrB<sub>2</sub>–SiC ternary eutectic composites

by arc melting and their properties. *Mater. Res. Innov.* 2015. Vol. 19. Supl. 10. P. S10-26–S10-29.

- Fahrenholtz W.G., Neuman E.W., Brown-Shaklee H.J., Hilmas G.E. Superhard boride—carbide particulate composites. J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. No. 11. P. 3580—3583.
- Udalov Y, Morozov Y. The program of calculation of fusibility curves of triple systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, interface, and technical application). In: 6th Intern. School-Conf. «Phase diagrams in materials science». 2001. P. 58–59.
- Ordan'yan S.S., Gudovskikh P.S. Evolyutsiya struktury volokon iz evtektiki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Evolution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic fibers structure]. *Zhurnal* prikladnoi khimii. 1995. Vol. 68. No.12. P. 1955—1959.
- Ordan'yan S.S., Gudovskikh P.S., Pigunova D.N. Ceramics based on cubic ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with addition of a fused Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic. *Refract. Ind. Ceram.* 2004. Vol. 45. No. 1. P. 1--2.
- Zhidkova T.V., Danilovich D.P., Ordanyan S.S. Joint synthesis of heterogeneous powders in the B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> system. In: Book of abstracts of the 14th Intern. conf. of European Ceramic Society (21-25 June 2015). Toledo. ID: 01800.
- Zhidkova T.V., Danilovich D.P., Ordan'yan S.S. Osobennosti sovmestnogo karbotermicheskogo sinteza poroshkov v sisteme SiC—B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub> [Features joint synthesis of powders in the system SiC—B<sub>4</sub>C—TiB<sub>2</sub>] In: Vtoraya Vserossiiskaya konferentsiya «Innovatsii v materialovedenii» [*The second conf. «Innovations in materials science»*] (1–4 June 2015). Moscow, 2015. P. 293–294.

УДК 621.762.04 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-51-59

#### Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti—Si—C при термообработке

© 2016 г. В.В. Попов, И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, М.Н. Каченюк, О.В. Сомов

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

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 17.06.16 г., подписана в печать 04.08.16 г.

Проведены термодинамические расчеты структурно-фазового равновесия в системе Ti–Si–C при температурах 1100– 1400 °C CALPHAD-методом. Представлены расчетные фазовые диаграммы данной системы. Установлено, что 100 % фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> образуется при стехиометрическом соотношении компонентов. При отклонении содержания углерода или кремния в системе появляются карбид титана, дисилицид титана или карбид кремния. В исследованном температурном диапазоне температура практически не влияет на фазовый состав. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальным определением фазового состава образцов указанной системы после плазменно-искрового спекания механоактивированной порошковой композиции. На практике температура процесса и продолжительность высокотемпературной выдержки значительно влияют на фазовый состав конечного продукта, что связано с ограниченной скоростью твердофазных реакций при синтезе соединений. Полученные образцы имеют размер зерна 1–5 мкм и твердость 4–15 ГПа в зависимости от фазового состава.

*Ключевые слова:* термодинамические расчеты, фазовые диаграммы, карбосилицид титана, плазменно-искровое спекание, фазообразование.

Попов В.В. – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией диффузии ИФМ УрО РАН

(620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: vpopov@imp.uran.ru.

горбачев И.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН. E-mail: gorbachev@imp.uran.ru.

Пасынков А.Ю. – канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр. ИФМ УрО РАН. E-mail: pasynkov@imp.uran.ru.

Каченюк М.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: max@pm.pstu.ru.

**Сомов О.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: ovsomov@mail.ru.

**Для цитирования:** *Попов В.В., Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Каченюк М.Н., Сомов О.В.* Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti–Si–C при термообработке // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 51–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-51-59.

#### Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasynkov A.Yu., Kachenyuk M.N., Somov O.V. Experimental studies and thermodynamic calculations of structural and phase composition for Ti–Si–C system at heat treatment

Thermodynamic calculations of structural and phase balance in the Ti–Si–C system at 1100–1400 °C was made using the CALPHAD method. The paper demonstrates the calculated phase diagrams of this system. It is found that 100 % of the  $Ti_3SiC_2$  phase is formed at the stoichiometric relationship of components. Deviations in the carbon or silicon content lead to the formation of titanium carbide, titanium disilicide, or silicon carbide in the system. The phase composition is virtually not affected by the temperature in the examined temperature range. The paper provides comparison of the calculated data with the experimentally determined phase composition of the said system samples after the spark plasma sintering of the mechanoactivated powder. In practice, the process temperature and the duration of high-temperature soak significantly affect the phase composition of the final product due to the limited speed of solid phase reactions during the synthesis of compounds. The resulting samples have a grain size of 1–5  $\mu$ m and hardness of 4–15 GPa depending on the phase composition.

Keywords: thermodynamic calculations, phase diagrams, titanium silicon carbide, spark plasma sintering, phase formation.

**Popov V.V.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the laboratory of diffusion, Institute of Metal Physics (IMP) n.a. M.N. Mikheyev UB RAS (620990, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskoi str., 18). E-mail: vpopov@imp.uran.ru. **Gorbachev I.I.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research associate, IMP UB RAS. E-mail: gorbachev@imp.uran.ru. Pasynkov A.Yu. – junior researcher, IMP UB RAS. E-mail: pasynkov@imp.uran.ru.

Kachenyuk M.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials, technology and gesign of machines,
Perm National Research Politechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: max@pm.pstu.ru.
Somov O.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Centre of powder material science of PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: ovsomov@mail.ru.

**Citation:** *Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasynkov A.Yu., Kachenyuk M.N., Somov O.V.* Eksperimental'nye issledovaniya i termodinamicheskie raschety strukturno-fazovogo sostava v sisteme Ti–Si–C pri termoobrabotke. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 51–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-51-59.

#### Введение

Карбосилицид титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> — это новый перспективный функциональный материал для изготовления деталей и изделий, подвергающихся интенсивному износу, воздействию высоких температур и агрессивных сред. Он имеет слоистое строение на атомарном уровне и, вследствие этого, обладает необычными полезными эксплуатационными свойствами. Карбосилициду титана присущи свойства как керамики, так и металла. Подобно металлам он обладает отличной электро- и теплопроводностью, обрабатываемостью, высоким модулем Юнга и умеренной прочностью на изгиб, стойкостью к термоудару и высоким температурам. Также тернарный карбид дублирует некоторые свойства керамики: хорошее сопротивление окислению до 1200 °C, относительно низкая плотность (~4,52 г/см<sup>3</sup>) и достаточно высокая твердость. Наиболее подробно описание физико-механических и химических свойств Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> представлено в работах [1-5].

#### Исходные материалы и методики

Термодинамическое моделирование системы Ti—Si—C осуществлялось на основе данных и алгоритма, приведенных в работе [6]. Последний был реализован в Институте физики металлов УрО РАН в виде программы IMP Equilibrium для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Для описания концентрационной и температурной зависимости свободной энергии фаз использовался CALPHAD-метод [5] в сочетании с подрешеточной моделью [8] для конденсированных фаз и моделью регулярного раствора для жидкой фазы.

Состояние равновесия термодинамической системы при постоянных температуре и давлении определяется минимумом ее энергии Гиббса (G). Для многофазной многокомпонентной системы эта величина выражается суммой энергий Гиббса сосуществующих фаз. Расчеты сложных фазовых равновесий и диаграмм состояния требуют знания концентрационных зависимостей энергий Гиббса всех стабильных и метастабильных фаз, которые могут образовываться в соответствующей системе. При термодинамическом моделировании системы Ti— Si—C учитывалась теоретическая возможность формирования следующих фаз:

- твердые растворы на основе объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеток титана и алмаза кремния;
- стехиометрические фазы: SiC, Ti<sub>3</sub>Si, TiSi, TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>;
- фазы переменной стехиометрии:  $TiC_x$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  (T2);
- графит;
- жидкая фаза.

При описании термодинамических свойств фаз внедрения и твердых растворов внедрения применялся формализм фаз с несколькими подрешетками, развитый авторами работ [8—10]. Для фаз с несколькими подрешетками в качестве системы отсчета энергии Гиббса используется смесь соединений постоянного состава, в каждой подрешетке которых содержатся атомы только одного элемента или только вакансии.

Согласно правилам CALPHAD-метода, для построения описания трехкомпонентной системы Ti—Si—C необходимо «сложить» термодинамические описания трех бинарных подсистем Ti—C, Ti—Si и Si—C, добавить параметры, учитывающие взаимодействие трех компонентов, в трехкомпонентных расширениях бинарных фаз и добавить описание трехкомпонентных фаз, если таковые имеются.

Термодинамические описания бинарных систем были получены на основе SGTE для чистых элементов (SGTE — Scientific Group Thermodata Europe — Европейская научная группа по термохимическим данным). Описание системы Ti—C взято из [11], поскольку оно к настоящему моменту прошло проверку при моделировании систем более высокого порядка и считается достаточно надежным.

Термодинамическое описание системы Si—C взято из [12]. Набор параметров для данной системы, предложенный в этой работе, вполне подходит для построения описания системы Ti—Si—C, так как он базируется на данных SGTE для чистых элементов [13] и уже был применен для описания нескольких систем более высокого порядка, т.е. достаточно надежен.

Описание системы Ti—Si взято из [14], поскольку является наиболее свежей термодинамической оценкой данной системы, основанной на SGTE, учитывает последние экспериментальные данные и используется в ряде других работ, включающих подсистему Ti—Si.

Значительное число фаз, формирующихся в трехкомпонентной системе Ti—Si—C, — унарные или бинарные. Это графит и стехиометрические фазы бинарных подсистем: TiC<sub>x</sub>, SiC, Ti<sub>3</sub>Si, TiSi, TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>. Но есть и такие фазы, которые являются трехкомпонентным расширением бинарных фаз: твердые растворы на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана и кремния с решеткой алмаза, T2 и жидкая фаза. Кроме того, в системе Ti—Si—C образуется новая по отношению к бинарным подсистемам трехкомпонентная фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Для описания трехкомпонентной системы Ti—Si—C была использована термодинамическая оценка системы, выполненная в работах [15, 16]. Набор параметров, предложенный в этих работах, наиболее полно учитывает все имеющиеся данные по системе Ti—Si—C и не только базируется на данных SGTE для чистых элементов [13], но и применяет описания для систем Ti—C, Si—C и Ti—Si, предложенные в работах [11, 12, 14].

Для жидкой фазы использовалась модель perулярного раствора.

В твердых растворах на основе титана кремний растворяется в металлической подрешетке, а углерод — в междоузлиях. Таким образом, подрешеточная формула для этих фаз выглядит следующим образом: (Ti, Si)<sub>*a*1</sub>(Va, C)<sub>*a*2</sub>.

В кремнии со структурой алмаза могут растворяться как атомы титана, так и углерода, причем оба — в подрешетке кремния, т.е. подрешеточная формула имеет вид (Ti, Si, C)<sub>1</sub>(Va)<sub>1</sub>.

У карбида титана  ${\rm TiC}_{\rm x}$  подрешеточная формула  $({\rm Ti})_{\rm l}({\rm Va},\,{\rm C})_{\rm l}.$ 

Т2 отличает самый сложный характер распределения элементов по подрешеткам — ее подрешеточная формула (Ti, Si)<sub>2</sub>(Ti, Si)<sub>3</sub>(Ti)<sub>3</sub>(Va, C)<sub>1</sub>.

В настоящей работе принималось, что в графите не растворяются атомы титана и кремния, поэтому для расчета свободной энергии графита использовались выражения, приведенные в публикации SGTE по значениям термодинамических функций для чистых элементов [14]. Для стехиометрических фаз применялись подрешеточные модели, при этом предполагалось, что каждый элемент располагается только в своей подрешетке.

Для экспериментального исследования образующихся при высокотемпературной обработке соединений были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм методом плазменно-искрового спекания (ПИС) механоактивированной порошковой композиции 3Ti + 1,25SiC + 0,75C. В качестве исходных материалов использовали порошок титана фракции <300 мкм, зеленый карбид кремния фракции <125 мкм, порошок графита С-1. Механоактивацию шихты проводили в планетарной мельнице САНД при частоте вращения барабана мельницы 240 мин<sup>-1</sup> в атмосфере вакуума (P < 10 Па) в течение 3 ч. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5: 1,0. Для исключения загрязнения материала при размоле применялась оснастка, изготовленная из титана.

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций осуществлялось на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (Япония) в графитовой пресс-форме. Обрабатываемый материал был отделен от графитовой оснастки молибденовой фольгой. Температура варьировалась в пределах 1100-1400 °С, изотермическая выдержка составляла 5 мин, механическое давление — 30 МПа. Температура измерялась пирометром на внешней стороне графитовой матрицы, обернутой, для уменьшения тепловых потерь и выравнивания температуры, графитовым войлоком. Средняя скорость нагрева составляла 80 °С/мин. Величина тока для образцов диаметром 20 мм находилась в диапазоне 1000-1300 А в зависимости от конечной температуры спекания.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных порошков и материалов на их основе проводили на дифрактометре «Shimadzu-XRD 6000» (Япония) в λ—Со-излучении. Результаты РФА обрабатывали при помощи ПО «Powder Cell».

#### Результаты и их обсуждение

На основе приведенного выше термодинамического описания системы Ti—Si—C были построены сечения фазовой диаграммы Ti—Si—C для  $t = 1100 \div 1400$  °C. Расчетные сечения фазовых диаграмм представлены на рис. 1, где штриховыми линиями выделена область, для которой были проведены детальные расчеты фазового равновесия. Поскольку большинство фаз, образующихся в системе Ti—Si—C, стехиометрические, то для диапазона  $t = 1100 \div 1400$  °C диаграммы состояния системы Ti—Si—C отличаются незначительно (по крайней мере в центре). Заметных отличий всего два: при 1100 °C может образовываться фаза Ti<sub>3</sub>Si, а при 1200 °C — уже нет, и при 1300 и 1400 °C появляется жидкая фаза. Кроме того, для разных температур несколько различается форма сечения фазы T2. Следует также отметить, что из-за наличия в системе Ti—Si—C множества стехиометрических фаз, трехфазные области на фазовой диаграмме часто граничат не только с двухфазными, но также с трехфазными, а двухфазная область вырождена в линию между ними. Например, область TiSi<sub>2</sub> + SiC + + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> граничит с областью TiC<sub>x</sub> + SiC + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, а между ними в виде линии расположена двухфазная область SiC + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Судя по приведенным на рис. 1 сечениям фазовых диаграмм, в зависимости от соотношения компонентов равновесному составу системы могут соответствовать двух- или трехфазные области со следующими фазами: твердый раствор на осно-



**Рис. 1.** Расчетные фазовые диаграммы системы Ti–Si–C для температур 1100 (*a*), 1200 (*б*), 1300 (*в*) и 1400 (*г*) °C Штрихом выделена область, для которой были выполнены подробные расчеты

ве  $\beta$ -титана, TiC<sub>x</sub>, SiC, TiSi<sub>2</sub>, T2 и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Если на сечения фазовых диаграмм, представленных на рис. 1, нанести каноды, то состав и соотношение фаз можно было бы определять непосредственно по фазовой диаграмме, но такой способ несколько неудобен и ненагляден для анализа закономерностей изменения фазового состава системы. Поэтому была проведена серия расчетов, целью которой являлось исследование характера изменения количества и состава фаз в зависимости от количества компонентов. Результаты расчетов приведены в виде трехмерных графиков на рис. 2—8.

Результаты расчетов наглядно демонстрируют, что максимальная (100 %) доля карбосилицида титана в системе Ti—Si—C достигается при пропорции компонентов в системе, соответствующей стехиометрическому составу этой фазы:  $1/_2$  Ti,  $1/_6$  Si и  $1/_3$  C. В исследованной области фазовой диаграммы для всех температур доля Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> монотонно возрастает при увеличении количеств C и Si до 33,3(3) и 16,6(6) ат.% соответственно, а при превышении указанного соотношения C и Si убывает.

По сечениям фазовых диаграмм (рис. 1) и зависимости доли  $Ti_3SiC_2$  от состава системы (рис. 2) также видно, что в изученной области составов системы карбосилицид титана не образуется вообще при соотношении компонентов в системе ближе к Ti-углу фазовой диаграммы от линии, проходящей от ~28 ат.% C, 15 ат.% Si до ~19 ат.% C, 25 ат. % Si.







**Рис. 3.** Зависимость доли твердого раствора на основе β-титана от состава системы

Интересно проследить, как меняется состав кубического карбида титана  $\text{TiC}_x$  (см. рис. 4,  $\delta$ ), поскольку эта фаза может встречаться в ходе эксперимента по получению композиционных материалов (КМ) на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , и из-за своей различной стехиометрии (и, соответственно, различных параметров решетки) давать различные пики на рентгенограмме. Наиболее далеким от стехиометрического состава (наименьшее значение *x*) этот карбид является в равновесии с твердым раствором на основе β-титана и T2 — здесь его состав примерно соответствует  $\text{TiC}_{0,54}$  для 1100 °С и  $\text{TiC}_{0,5}$  для 1400 °С. В двухфазной области  $\text{TiC}_x$  + T2 величина х возрастает в направлении к трехфазной области  $\text{TiC}_x$  + T2 +  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , в которой остается

постоянной, равной ~0,75 для 1100 °С и ~0,77 для 1400 °С. В двухфазной области  $\text{TiC}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$  состав  $\text{TiC}_x$  опять стремится к полностью стехиометрическому TiC в направлении к трехфазной области  $\text{TiC}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$ , где х достигает наибольшего значения: ~0,97 для 1100 °С и ~0,96 для 1400 °С.

Кроме  $TiC_x$  в исследованном диапазоне составов также может изменяться соотношение элементов в фазе T2 (см. рис. 6). Больше всего титана (~65 ат.%) и меньше всего углерода (от ~3,7 при 1100 °C до 4,6 ат.% при 1400 °C) в трехфазной области ОЦК + T2 + TiC<sub>x</sub>. Затем по направлению от Ti-угла фазовой диаграммы в двухфазной области





**Рис. 4.** Зависимость доли (*a*) и состава ( $\boldsymbol{\delta}$ ) фазы TiC<sub>x</sub> от состава системы



**Рис. 5.** Зависимость доли фаз TiSi<sub>2</sub> (*a*), SiC (*б*) и T2 (*в*) от состава системы



**Рис. 6.** Зависимость количества Ті (*a*) и С (*б*) в фазе Т2 от состава системы

T2 + TiC<sub>x</sub> доля титана уменьшается до ~56 ат.% при 1100 °C и ~55,8 ат.% при 1400 °C, а углерода — возрастает до ~10,6 ат.% при 1100 °C и ~10,8 ат.% при 1400 °C. Это соотношение остается постоянным в трехфазной области T2 + TiC<sub>x</sub> + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и еще раз изменяется в том же направлении при переходе через двухфазную область T2 + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> к трехфазной T2 + TiSi<sub>2</sub> + Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, в которой составляет ~55,6 ат.% Тi и ~11,1 ат.% С для всех температур.

Остальные фазы (кроме ОЦК) не меняют свой состав, а закономерности изменения их количества тривиальным образом определяются из фазовой диаграммы, поэтому не нуждаются в специальных комментариях.

Как следует из результатов термодинамиче-

ского моделирования системы Ti—Si—C, основной фазой при мольном соотношении исходных компонентов 3Ti + 1,25SiC + 0,75C является карбосилицид титана. Однако проведенный РФА полученных ПИС-методом образцов показал, что во всех исследованных образцах помимо карбосилицида титана присутствует карбид титана (см. таблицу) в количестве от 14 до 75 %, что может быть следствием либо изменения состава образцов в результате испарения кремния, либо присутствия примесей, которые приводят к распаду некоторого количества карбосилицида титана.

Из результатов термодинамических расчетов следует, что в системе Ti—Si—C при соотношении Ti : Si : C = 3 : 1,25 : 2 могут образовываться фазы TiSi<sub>2</sub> (~5%) и SiC (~2%), однако их количество в полученных образцах оказалось невелико (на границе чувствительности РФА).

Результаты термодинамического моделирования говорят об отсутствии влияния температуры на равновесную долю карбосилицида титана в системе вблизи соотношения Ti : Si : C = 3 : 1 : 2. Однако при синтезе образцов методом ПИС было обнаружено, что на количество Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в образцах влияет как время изотермической выдержки, так и температура (рис. 7). Это может быть связано с ограниченной скоростью синтеза соединений из исходных компонентов, происходящего преимущественно в твердой фазе без плавления основных составляющих системы. Это следует и из анализа влияния времени выдержки на фазовый состав. При возрастании  $\tau$  доля карбосилицида титана повышается при температурах 1200 и 1300 °C. При

Фазовый состав образцов 3Ti + 1,25SiC + 0,75C при различных параметрах ПИС

Режи	м ПИС	Содержание фаз, %		
t, °C	τ, мин	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	TiC	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
1200	1	25	75	0
1200	5	44	56	0
1200	25	57	21	22
1300	1	78	22	0
1300	5	83	17	0
1300	25	86	14	0
1400	1	84	16	0
1400	5	81	19	0
1400	25	78	22	0



**Рис. 7.** Влияние температуры и времени изотермической выдержки на количество фазы карбосилицида в образцах

τ = 1 мин (*1*), 5 мин (*2*) и 25 мин (*3*)



**Рис. 8.** СЭМ-изображение структуры КМ на основе карбосилицида титана

t = 1400 °C его содержание незначительно снижается.

С ростом температуры спекания увеличивается и продолжительность нахождения системы при температуре выше начальной температуры синтеза соединений, поэтому происходит постепенное возрастание доли карбосилицида титана. Некоторое уменьшение содержания фазы  $Ti_3SiC_2$  при t == 1400 °C связано, вероятно, с испарением кремния как наиболее летучей составляющей системы и с изменением элементного состава. При этом, как и следует из рис. 5, *а* и *в*, наблюдаются снижение содержание карбосилицида титана и увеличение доли карбида титана.

Микроструктура одного из образцов КМ на основе карбосилицида титана представлена на рис. 8. В структуре присутствуют фаза карбосилицида титана, зерна карбида титана и небольшое количество зерен карбида кремния. Твердость полученных материалов зависит от фазового состава и изменяется от 4 до 15 ГПа с увеличением доли карбида титана.

#### Заключение

Термодинамическое моделирование системы Ti—Si—C позволило в первом приближении определить оптимальное соотношение компонентов исходной порошковой смеси для проведения процесса ПИС на экспериментальных образцах с целью получения максимального содержания фазы карбосилицида титана. Термодинамические расчеты содержания фаз согласуются с данными экспериментальных исследований.

Полученные результаты термодинамического моделирования системы Ti—Si—C могут быть использованы при анализе количества и состава сопутствующих фаз при синтезе карбосилицида титана, для расчета температуры образования карбосилицида титана и других фаз, что позволит оптимизировать режимы получения материалов с заданной структурой с целью достижения высоких эксплуатационных качеств изделий машиностроения на основе карбосилицида титана.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ проект № 14.574.21.0065 (RFMEFI57414X0065) «Исследования и разработка технологии получения и обработки функционального наноструктурированного износостойкого материала на основе карбосилицида титана для изделий машиностроения».

Отраженные в публикации результаты представлены в части 2 отчета о прикладных научных исследованиях.

#### Литература/References

- Barsoum M.W. The M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub>: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Sarkar D., Kumar B.V. Manoj, BasuSarkar B. Understanding the fretting wear of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. No. 13. P. 2441–2452.
- Barsoum M.W., Barsoum T. El-Raghy, synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79. No. 7. P. 1953–1956.
- Barsoum M.W., El-Raghy T., Rawn C.J. Thermal properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Phys. Chem. Solids. 1999. Vol. 60. No. 4. P. 429–439.
- 5. Barsoum M.W., Brodkin D., El-Raghy T. Formation and

thermal stability of amorphous Ti—Si—C alloys. *Scr. Mater.* 1997. Vol. 3. No. 5. P. 535—541.

- Popov V.V., Gorbachev I.I. Analiz rastvorimosti karbidov, nitridov i karbonitridov v stalyakh metodami komp'yuternoi termodinamiki. I. Opisanie termodinamicheskikh svoistv. Metod rascheta [The analysis of solubility of carbides, nitrides and carbonitrides in steel by methods of computer thermodynamics. I. Description of thermodynamic properties. Computational method]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2004. Vol. 98. No. 4. P. 11–21.
- Saunders N., Miodownik A.D. Calphad: Calculation of phase diagrams, a comprehensive guide (Pergamon Materials Series). Vol. 1. Ed. R.W. Cahn. Oxford: Pergamon, 1998.
- Sandman B., Agren J. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications. J. Phys. Chem. Solids. 1981. Vol. 42. No. 4. P. 297–301.
- Hillert M., Staffonsson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. No. 10. P. 3618–3626.

- Harvig H. An extended version of the regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chem. Scand.* 1971. Vol. 25. No. 9. P. 3199–3204.
- Dumitrescu L.F.S., Hillert M., Sundman B. A Reassessment of Ti-C-N based on a critical-review of available assessments of Ti-N and Ti-C. Z. Metallkd. 1999. Bd. 90. S. 534-541.
- Gröbner J., Lukas H. L., Aldinger F. Thermodynamic calculation of the ternary system Al–Si–C. CALPHAD. 1996. Vol. 20. No. 2. P. 247–254.
- Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. CALPHAD. 1991. Vol. 15. No. 4. P. 317–425.
- Seifert H.J., Lukas H.L., Petzow G. Thermodynamic optimization of the Ti–Si system. Z. Metallkd. 1996. Bd. 87. No. 1. S. 2–13.
- Du Y, Schuster J.C. Experimental and thermodynamic investigations in the Ti-Si-C system. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1998. Bd. 102. No. 9. S. 1185-1188.
- Du Y., Schuster J.C., Seifert H.J., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium—silicon—carbon system. J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. No. 1. P. 197–203.

Памяти главного редактора

**УДК** 621.762 + 621.923.74-408 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-60-67

#### Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь-карбосилицид титана»

#### © 2016 г. С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, Н.Д. Оглезнев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 24.02.16 г., доработана 16.09.16 г., подписана в печать 20.09.16 г.

Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализов исследовано формирование структуры и свойств при инфильтрации, свободном и плазменно-искровом спеканиях в порошковых материалах «Cu – (12,5÷37,5 oб.%) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>». Установлена независимость фазового состава композиционных материалов (KM) от метода спекания и температуры в интервале 900–1200 °C. Особенностями формирования структуры KM при спекании являются деинтеркалирование кремния из карбосилицида титана, образование твердого раствора углерода на базе силицида титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C), небольших количеств карбида титана, карбида кремния и силицида TiSi<sub>2</sub>. Увеличение концентрации Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в KM приводит к некоторому снижению электропроводящих свойств, но значительному повышению твердости, прочности и электроэрозионной износостойкости электродов из KM для электроэрозионной прошивки.

Ключевые слова: структура, композиционный материал, медь, карбосилицид титана, спекание, SPS, инфильтрация, физико-механические свойства.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), научный рук-ль Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru; osa@pm.pstu.ac.ru.

Каченюк М.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (342) 239-11-27. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru. Оглезнев Н.Д. – канд. техн. наук, ст. препод. той же кафедры. Тел.: (342) 219-83-24. E-mail: fastrex@mail.ru.

**Для цитирования:** *Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д.* Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь–карбосилицид титана» // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-60-67.

#### Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D. Investigation of formation of structure and properties in Cu–Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> system

The study covers the formation of structure and properties during infiltration, pressureless and spark plasma sintering in Cu - (12,5+37,5 vol.%)  $Ti_3SiC_2$  powder materials using electron microscopy, X-ray phase and energy dispersive analysis methods. The paper determines the independence of composite material (CM) phase composition from the sintering method and the temperature within 900–1200 °C. Special aspects of CM structure formation during sintering include deintercalation of silicon from titanium carbosilicide, formation of a solid carbon solution based on titanium silicide  $Ti_5Si_3(C)$ , small amounts of titanium carbide, silicon carbide and silicide  $TiSi_2$ . The increased concentration of  $Ti_3SiC_2$  in CM leads to a certain decrease in electrical conductivity, but also to a significant increase in hardness, strength and wear resistance of the electroerosion electrode composites for EDM.

Keywords: structure, composite material, copper, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, sintering, SPS, infiltration, physical and mechanical properties.

**Oglezneva S.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technology and design of machines, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), scientific head of the Centre of powder material science of PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru; osa@pm.pstu.ac.ru. **Kachenyuk M.N.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials, technology and design of machines, PNRPU. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru.

**Ogleznev N.D.** – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of materials, technology and design of machines, PNRPU. E-mail: fastrex@mail.ru.

**Citation:** *Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D.* Issledovanie formirovaniya struktury i svoistv materialov v sisteme «med'–karbosilitsid titana». *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-60-67.

#### Введение

Проблема улучшения электроэрозионной стойкости материалов электротехнического назначения чаще всего решается за счет создания композиционных систем «металл—тугоплавкая фаза» [1, 2]. Частицы тугоплавкого компонента при низкой концентрации играют роль центров кристаллизации металла при расплавлении, а при высокой образуют капиллярную систему для удержания расплавленного металла. Однако увеличение доли тугоплавкой составляющей ухудшает электро- и теплопроводность композиционного материала (KM) [3], кроме того, условия эксплуатации материала предполагают его расплавление и окисление, поэтому оптимизация состава KM может быть связана с повышением электропроводности и жаростойкости тугоплавкой фазы.

Перспективной тугоплавкой добавкой может быть карбосилицид титана (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) благодаря слоистой структуре, высокой теплопроводности и большому удельному электросопротивлению, не зависящему от температуры, как у большинства карбидов [4]. Карбосилицид титана относится к семейству тернарных соединений со слоистой структурой с общей формулой М<sub>N+1</sub>АХ<sub>N</sub>, где N = 1, 2 или 3, М — легкий переходный металл, А — элемент главной подгруппы (в большинстве случаев IIIА и IVA), Х — углерод или азот. Плотноупакованные слои атомов титана чередуются со слоями атомов кремния, а атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия между атомами титана. Соединения М<sub>N+1</sub>АХ<sub>N</sub> относятся к новому классу твердых слоистых материалов [5, 6]. Связи «титан-углерод» обладают исключительной прочностью, так как являются преимущественно металлическими, с ковалентными и ионными составляющими. Связи «титан-кремний» слабы, что обусловливает высокую подвижность плотноупакованных слоев титана, включающих атомы углерода, и позволяет производить сдвиг слоев в базальной плоскости без макроскопического разрушения материала [5]. Карбосилицид титана уже востребован как триботехнический материал [7], но перспективы его использования в электротехнических материалах изучены мало, хотя для этого имеются все предпосылки: его теплопроводность с повышением температуры почти не изменяется, в отличие, например, от карбида титана, а удельное сопротивление меньше по сравнению с титаном и значительно ниже, чем у большинства керамических материалов [8]. Карбосилицид Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, как и все тернарные соединения состава M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub>, разлагается по перитектической реакции с образованием  $Ti_3SiC_2 + Si$  [5]. Температура разложения карбосилицида титана превышает 2300 °С, но при наличии примесей может понижаться.

Цель работы — изучение формирования структуры в композиционном порошковом материале «медь—карбосилицид титана» при инфильтрации, свободном и плазменно-искровом спеканиях, а также исследование его физико-механических и эксплуатационных свойств.

#### Методика эксперимента

Для изготовления электродов из КМ использованы порошки электролитической меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75) со средним размером частиц 45 мкм и карбосилицида титана, полученного методом реакционного спекания и измельченного до 50-150 мкм. Порошки смешивали в течение 4 ч. Из смесей прессовали образцы под давлением 600 МПа, которые затем отжигали в вакуумной печи при t = 700 °C и подвергали повторному прессованию при  $P = 600 \text{ M}\Pi a$  для сокращения пористости. Прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при  $t = 1070 \pm 10$  °C,  $\tau = 2$  ч. Плазменно-искровое спекание (SPS) композиционных материалов «медь-карбосилицид титана» проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (Япония) в атмосфере аргона при t = 900 °C, P = 30 МПа, скорости нагрева 50-80 °С/мин с выдержкой 5 мин. Композиционные материалы получали также методом инфильтрации медью в вакууме при t = 1200 °C спеченной прессовки из карбосилицида титана.

Плотность KM определяли расчетным методом по стандартной методике (ГОСТ 18898-89). Твердость спеченных образцов измеряли с помощью пресса Бринелля в соответствии с ГОСТ 9012-59. Испытания на прочность при трехточечном изгибе образцов  $6 \times 6 \times 50$  мм без трещины производили на машине FP 10/1 (Германия) по ГОСТ 18227- 85.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре «Shimadzu-XRD 6000» (Япония) в Си $K_{\alpha}$ -излучении. Электронно-микроскопические исследования выполняли на растровом электронном микроскопе «Tescan Vega3 Sem» (Чехия). Микротвердость (*HV*) измеряли на шлифах с помощью ПМТ-3 (Россия) при нагрузке 0,2—0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76. Электропроводность рассчитывали из значений электросопротивления КМ, измеренных на цифровом программируемом миллиомметре GOM-802 (Россия).

Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили при электроэрозионной прошивке листа стали X12Ф толщиной 5,5 мм с твердостью 58 HRC на станке «Electronica Smart CNC» (Индия) на черновых режимах обработки с мощностью 75 и 150 мДж, в качестве рабочей жидкости использовалось масло. Относительный износ электрода определяли по отношению глубины прошитого в стали отверстия к линейному износу электрода [1].

#### Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме порошка карбосилицида титана обнаружены рефлексы отражений практически от всех идентифицированных плоскостей [9] (табл. 1). Кроме меди на дифрактограмме спеченного КМ присутствуют рефлексы фаз, идентифицированных по [9, 10] как Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiC, SiC, TiSi<sub>2</sub> (см. табл. 1), что свидетельствует о частичном разложении карбосилицида и согласуется с данными [11].

Межплоскостные расстояния в карбосилициде титана после спекания с медью уменьшились из-за деинтеркалирования кремния из слоев решетки карбосилицида [11, 12], так как плоскости кремния имеют слабые связи с плоскостями TiC. Межплоскостные расстояния меди несколько увеличены (см. табл. 1) — вероятно, ввиду образования твердых растворов с кремнием до 11,25 ат.% уже при температуре перитектоидного превращения 842 °С [13]; твердые растворы сохраняются при охлаждении до комнатной температуры. Параметр решетки α-фазы меди, рассчитанный по межплоскостным расстояниям, возрос с 0,3607 нм (без кремния) до 0,3612 нм, что соответствует параметру твердого раствора, содержащего немного меньше 10 ат.% (~5 мас.%) кремния [13]. Микротвердость композиционных порошковых материалов Cu-37,5об.% Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> после спекания составляла 1070±40 МПа (медь) и 5850±100 МПа (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>). Микротвердость медной матрицы выше, чем чистой меди, что также может быть следствием образования твердых растворов кремния в меди.

В структуре материала различимы частицы карбосилицида титана, состоящие из светло-серых зерен в форме ламели длиной ~10 мкм, шириной ~1 мкм, распределенных в темно-серых областях структуры, медь (светлая фаза), карбид титана (темный цвет) и дисперсные поры (рис. 1). Ламелеобразная форма характерна для крупных зерен  $Ti_3SiC_2$  и связана с различной ориентацией зародышей карбосилицида титана из-за анизотропии свойств его кристаллической решетки. Наличие мелких и крупных зерен в структуре  $Ti_3SiC_2$  объясняется неоднородностью концентрации реагентов и многостадийностью процесса образования и роста зерен  $Ti_3SiC_2$ .

Таблица 1. Межплоскостные расстояния
порошка Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> и спеченных порошковых
материалов Cu-37,5об.%Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>

<b>A</b>		Межплоскостные расстояния Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , нм				
Фаза	( <i>n</i> ki)	исходного	спеченного с медью	после SPS с медью		
	(006)	0,2975 <sub>13</sub>	0,29174	_		
	(101)	0,2779 <sub>16</sub>	0,2644 <sub>0,2</sub>	0,26436 <sub>0,9</sub>		
	(102)	0,25192	_	_		
	(103)	0,2424	_	_		
	(104)	0,22845 <sub>100</sub>	$0,22845_{100}$ $0,22688_{5,2}$			
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	(008)	0,22093 <sub>75</sub> 0,21964 <sub>26</sub>		Совпадает с Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (211)		
	(105)	0,21337 <sub>37</sub>	Совпадает с Cu(111)	Совпадает с Cu(111)		
	(0010)	0,175813	_	_		
	(109)	0,15851 <sub>19</sub>	_	_		
	(110)	0,15367 <sub>13</sub>	0,15270	_		
	(111)	_	$0,20878_{100}$	0,20866 <sub>100</sub>		
Cu	(200)	- 0,18105 <sub>30</sub>		0,18091 <sub>41</sub>		
	(220)	_	0,12790 <sub>13</sub>	0,12786 <sub>32</sub>		
	(002)		0,25674 <sub>0,25</sub>	0.25642		
	(002)	—	0,25672 <sub>20</sub>	0,23042 <sub>1,9</sub>		
	(210)		0,24482 <sub>31</sub>	0 24420		
		_	0,24425 <sub>0,4</sub>	0,24430 <sub>2,4</sub>		
			$0,24425_{0,4}$			
	(102)	_	0,24285 <sub>11</sub>	_		
Ti Si			0,23828 <sub>0,31</sub>			
115513	(211)	_	0,21973 <sub>1</sub>	0,22009 <sub>1,2</sub>		
	(400)		$0,16086_{0,24}$	0 16108		
	(400)		0,16096 <sub>11,34</sub>	0,10100 <sub>0,8</sub>		
	(222)	_	0,15016 <sub>11</sub>	_		
	(222)		0,15013 <sub>0,19</sub>			
	(213)	_	0,140301 <sub>0,44</sub>	_		
	(215)	_	0,13181 <sub>0,186</sub>	_		
Примечание. В нижних индексах указана интенсив- ность. %.						

Так как элементный состав определен с учетом содержания меди в фазах, то было вычислено соотношение атомных масс кремния и титана без учета меди. Его стехиометрическое значение в соединении  $Ti_3SiC_2$  составляет 0,19. В спектрах 1-3 (рис. 1, табл. 2) это соотношение больше — 0,34, в спектрах 4-6 (карбосилицид титана) оно ниже исходного стехиометрического — 0,13. Элементный состав,

выявленный рентгенофлюоресцентным методом, показал, что в темно-серых зернах содержание титана и кремния соответствует силициду титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, медь в силициде обнаружена в небольшом количестве (спектры 1-3, см. табл. 2). Повышенное содержание меди (до 70 %) и пониженная доля кремния обнаружены в ламелеобразных зернах светло-серого цвета карбосилицида титана (спектры 4-6). Состав зерен темного цвета (спектры 7—9) — карбид титана. Самое высокое содержание меди обнаружено только на границе Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Таким образом, энергодисперсионный анализ показал, что после спекания системы Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> взаимодействие с медью приводит к превращению примерно половины зерен карбосилицида титана в твердый раствор углерода на базе силицида титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C) и небольшие количества карбида титана, карбида кремния, силицида титана TiSi<sub>2</sub> (см. рис. 1, табл. 2). В зернах карбосилицида титана содержание кремния ниже стехиометрического примерно на 14 % ввиду деинтеркаляции кремния, но в них появляется до 22 % меди (см. табл. 2). Со-



Рис. 1. Микроструктура материала Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Таблица 2. Элементный состав, мас.%, спеченного КМ «медь-карбосилицид титана»

Спектры (см. рис. 1)	Si	Ti	Cu	Фаза
1-3	25,5±0,4	$70,5{\pm}0,5$	$3,0{\pm}0,5$	$Ti_5Si_3(C)$
4–6	8,7±0,2	68,9±0,1	$22,4{\pm}0,2$	$Ti_3SiC_2 + Cu$
7–10	1,5±1,2	89,5±3,3	8,2±2,4	TiC
11, 12	5,3±1,2	25,9±2,5	67,8±2,5	Cu

держание кремния в медной матрице составляет 4-6 мас.%, что согласуется с данными о параметре решетки. Зерна твердого раствора углерода на базе силицида  $Ti_5Si_3(C)$  имеют неравномерную окраску по зерну, зависящую от концентрации углерода [14].

К особенностям формирования структуры материала «медь—карбосилицид титана» при спекании относится, во-первых, образование силицида  $Ti_5Si_3$  наряду с  $TiSi_2$ . Ранее  $Ti_5Si_3$  не фиксировали [11, 12]. Во-вторых, рефлексы отражений от большинства плоскостей  $Ti_5Si_3$  раздвоены, и межплоскостные расстояния немного отличаются от табличных, что, скорее всего, связано с образованием твердых растворов внедрения углерода  $Ti_5Si_3(C)$ , что уже было установлено в [14] при спекании чистого карбосилицида титана. Медь в зернах силицида не превышает 2 %, так как силицид не взаимодействует с медью (растворимость не более 3 %) [13].

После плазменно-искрового спекания композиционного материала Cu-37,5об.%Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> результаты РФА показали те же фазы, что и после свободного спекания в вакууме этой композиции (см. табл. 1). Параметры решеток фаз совпадают с аналогичными параметрами спеченного КМ с высокой точностью. Отличие заключается в том, что ввиду малого времени (5 мин) и невысокой температуры SPS твердофазные диффузионные процессы в материале были затруднены и образование твердых растворов углерода в силициде Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> не наблюдалось (раздвоение рефлексов не обнаружено). Однако несколько увеличенные межплоскостные расстояния решетки меди свидетельствуют о том, что диффузия кремния в медь произошла. Микротвердость меди после плазменно-искрового спекания оказалась значительно выше, чем после свободного спекания: 2370±50 МПа, а микротвердость карбосилицида титана — ниже: 3980± ±100 МПа. Причиной может быть образование меньшей доли силицидов титана, обладающих существенно более высокой микротвердостью, чем карбосилицид титана. Микроструктура КМ после SPS аналогична структуре после спекания (рис. 2, *a*, табл. 3). В зернах карбосилицида титана также наблюдается высокое содержание меди (рис. 2, б). Отличительной особенностью формирования структуры при SPS является образование семейств трещин в зернах карбида титана, направленных под прямым углом (рис. 2, в) и заполненных твердым раствором меди и кремния (рис. 2, г).

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016



**Рис. 2.** Микроструктура материала Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> после SPS *a* – общий вид; *б* – карта распределения меди по участку на рис. *a*; *в* – частица Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> с образовавшимся внутри карбидом титана; *е* – карта распределения меди по участку на рис. *в* 

Причины возникновения трещин в зернах карбида титана пока не установлены. Предположительно, исходя из элементного состава трещин (медь и кремний), происходит образование твердых растворов кремния в меди по плоскостям карбосилицида титана, содержащим кремний, и раздвижение (расклинивание) частей зерен; поэтому трещины имеют параллельность и определенную ориентировку. Расклиниванию зерен карбосилицида по плоскостям способствуют также внутренние напряжения, вызванные приложением давления при плазменно-искровом спекании, а также различием в коэффициентах температурного расширения карбосилицида титана: (8,6÷9,7)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [5] и карбида титана: (8,0÷8,6)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [15]. Таким образом, формирование фаз в КМ «медь-карбосилицид титана» зависит не от способа спекания и температуры, если она выше 900 °С, а, скорее всего,

от фазового состава карбосилицида титана после его синтеза.

Для исследования физико-химического взаимодействия были изготовлены КМ путем инфильтрации медью спеченного методом SPS порошка карбосилицида титана.

Пористость спеченного карбосилицида титана составила 11 %, размеры пор были в пределах 10—

Таблица 3. Элементный состав, мас.%, КМ «медь — карбосилицид титана» после SPS (см. рис. 2, *а*)

Спектр	Si	Ti	Cu	Фаза
1	97,4±2,3	0,4±0,6	$2,0{\pm}0,1$	SiC
2	22,4±0,4	72,7±0,5	$1,5\pm 0,5$	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (C)
3	2,0±1,2	$0,4{\pm}0,5$	97,6±1,5	Cu
4	4,4±1,2	93,4±3,3	1,9±1,5	TiC



**Рис. 3.** Микроструктура карбосилицида титана, спеченного с медью (*a*) и карта распределения меди на участке микроструктуры (*б*)



**Рис. 4.** Структура диффузионной зоны и траектория движения зонда (*a*), распределение элементов в диффузионной паре «медь—карбосилицид титана» по траектории зонда (*б*) и микротвердость в сечении диффузионной пары (*в*)

15 мкм, после инфильтрации медью расчеты по массе показали заполнение пор медью на 100 %. Угол смачивания карбосилицида титана медью при температуре 1200 °С в вакууме равен 28,5°. Исследования микроструктуры выявили заполненные медью поры (рис. 3). Как и в случае спекания, в карбосилициде формируются 3 типа зерен: карбида титана; карбосилицида титана с близким к стехиометрии соотношением масс кремния и титана, равным 0,13; области с высоким значением (0,34) этого соотношения. Вблизи границы диффузионной зоны со стороны меди содержится кремний в количестве до 13 мас.%, в зернах карбосилицида титана меньше кремния, но больше меди — вероятно, кремний удаляется при деинтеркаляции, а медь заполняет дисперсные поры при образовании жидкой фазы (рис. 4).

Элементный анализ диффузионной пары «карбосилицид титана—медь» показал плавное уменьшение концентрации меди от межфазной границы (см. рис. 4,  $a, \delta$ ). Содержания кремния и титана при приближении к границе понижаются.

Изменение микротвердости в диффузионной зоне симбатно содержанию титана и кремния, максимальные значения соответствуют микротвердости силицида титана  $Ti_5Si_3$  (рис. 4,  $\theta$ ). Среднее значение микротвердости инфильтрированного медью карбосилицида титана составило 4700±2000 МПа.

При увеличении в системе  $Cu-Ti_3SiC_2$  концентрации карбосилицида титана от 12,5 до 37,5 об.% пористость спеченных КМ повышалась незначительно, так как между медью и карбосилицидом титана имеется фи-

Ti SiC of %		- MII.	a 0.4.44	<i>I</i> , %, при <i>W</i> , мДж		
$11_3SIC_2, 00.\%$	11, %	HB, MIIIa	O <sub>M3P</sub> WITTA	$\rho$ ,	75	150
0	0	400	500	0,021	5,6	6,9
12,5	2	650	280	0,06	3,2	5,2
25,0	6	770	300	0,10	_	_
37,5	7	800	340	0,14	1,0	4,0
После SPS						
37,5	7	_	_	0,13	0,9	3,9
Примечание. $\Pi$ – пористость, $HB$ – твердость, $\sigma_{\rm изг}$ – предел прочности при изгибе, $\rho$ – удельное электросопро- тивление. $I$ – относительный эрозионный износ. $W$ – мошность импульса.						

Таблица 4. Свойства порошкового спеченного КМ «медь – карбосилицид титана»

зико-химическое взаимодействие, благоприятное для спекания; при этом прочность при изгибе и твердость возросли (табл. 4).

Электросопротивление КМ увеличивалось при повышении содержания Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (см. табл. 4), так как при спекании примерно половина карбосилицида титана превратилась в неэлектропроводный силицид титана.

Свойства композиционных материалов после SPS были точно такими же, как после свободного спекания, пористость и структурно-фазовые составы были идентичны. Относительный износ электродов из этих КМ при электроэрозионной прошивке на обоих испытанных режимах был меньше, чем у чистой меди (см. табл. 4).

Хорошие эксплуатационные свойства данных материалов обусловлены низкой пористостью, структурой, образующей наноразмерные капилляры для удержания расплава меди, высокой теплопроводностью и постоянством электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при электроэрозионной обработке, несмотря на частичное разложение карбосилицида титана при спекании с медью.

#### Заключение

При инфильтрации, свободном и плазменноискровом спеканиях композиционного материала «медь—карбосилицид титана» наблюдаются деинтеркалирование кремния из карбосилицида титана в медь, частичное превращение карбосилицида в твердый раствор  $Ti_5Si_3(C)$  и небольшие количества карбида титана, карбида кремния, силицида титана  $TiSi_2$ , при этом содержание меди в зернах карбосилицида достигает 22 %. Возможно изготовление КМ с высоким содержанием карбосилицида титана методом инфильтрации медью.

Карбосилицид титана, впервые примененный для изготовления электрода — инструмента для электроэрозионной прошивки, показал перспективные свойства. При повышении в КМ концентрации Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> с 12,5 до 37,5 об.% увеличивается удельное электросопротивление материала ввиду разложения карбосилицида с образованием малоэлектропроводных силицидов и карбидов, а также твердого раствора кремния в меди; пористость КМ повышается незначительно, а твердость и прочность возрастают. Относительная эрозионная стойкость электродов из композиционных порошковых материалов Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> при прошивке инструментальной стали на черновом режиме в 5-6 раз выше, чем у электрода из чистой меди, за счет капиллярной структуры.

В изготовлении образцов для исследований принимал участие студент ПНИПУ Морозов О.П.

Результаты, отраженные в публикации, получены при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта ФЦП: номер государственной регистрации No. RFMEF157414X0065, соглашение № 14.574.21.0065 (отчет о ПНИ, разделы 1—5). Проект выполняется в ПНИПУ.

#### Литература

- Елисеев Ю.С., Саушкин Б.П. Электроэрозионная обработка изделий авиационно-космической техники. М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 2010.
- Серебреницкий П.П. Современные электроэрозионные технологии и оборудование: Учеб. пос. СПб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2007.
- 3. *Czelusniak T., Amorim F.L., Higa C.F., Lohrengel A.* Development and application of new composite materials as EDM electrodes manufactured via selective laser

sintering // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. Vol. 72. P. 1503-1512.

- Лепакова О.К., Голобоков Н.Н., Китлер В.Д., Шульпеков А.М., Максимов Ю.М. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция: Пат. 2341839 (РФ). 2008.
- Barsoum W. The M<sub>n</sub> + iAX<sub>n</sub>: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Kisi E.H., Crossley A.A. Structure and crystal chemistry of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. Solids. 1998. Vol. 59. No. 9. P. 1437–1443.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite // Prog. Natur. Sci.: Mater. Int. 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P. Gasphasenabscheidung im systeme Ti-C-Si // J. Les. Common. Metals. 1972. Vol. 26. P. 382–389.
- International Center for Diffraction Data. PDF-2. The Powder diffraction files. 2001. Lic. No. 81200030.
- Ida Kero. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Synthesis by powder metallurgical methods // Licentiate Thesis. Luleå, Sweden: Luleå Univ. of Technology. 2007. No. 34. P. 74.
- Yanchun Zhou, Wanli Gu. Chemical reaction and stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites // Z. Metallkd. 2004. Vol. 95. No. 1. P. 50–56.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite // Prog. Natur. Sci.: Mater. Int. 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- 13. *Шухардин С.В.* Двойные и многокомпонентные системы меди. М.: Наука, 1979.
- 14. Надуткин А.В. Изучение процессов синтеза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и формирования конструкционной керамики на его основе: Дис. ... канд. техн. наук. Сыктывкар: Ин-т химии Коми НЦ УрО РАН, 2007.
- 15. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.

#### References

- Eliseev Yu.S., Saushkin B.P. Elektroerozionnaya obrabotka izdelii aviatsionno-kosmicheskoi tekhniki [Electrical discharge machining manufacturing aerospace equipment]. Moscow: MGTU n.a. N.E. Bauman, 2010.
- 2. *Serebrenitskii P.P.* Sovremennye elektroerozionnye tekhnologii i oborudovanie [Modern electro-technology and

equipment]. Saint-Petersburg: Balt. State Tekhn. Univ., 2007.

- Czelusniak T., Amorim F.L., Higa C.F., Lohrengel A. Development and application of new composite materials as EDM electrodes manufactured via selective laser sintering. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. Vol. 72. P. 1503–1512.
- Lepakova O.K., Golobokov N.N., Kitler V.D., Shul'pekov A.M., Maksimov Yu.M. Elektroprovodyashchii kompozitsionnyi material, shikhta dlya ego polucheniya i elektroprovodyashchaya kompozitsiya [The electrically conductive composite material, charge for its production and the electrically conductive composition]: Pat. 2341839 (RF). 2008.
- 5. *Barsoum W.* The  $M_n + iAX_n$ : A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Kisi E.H., Crossley A.A. Structure and crystal chemistry of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Phys. Chem. Solids. 1998. Vol. 59. No. 9. P. 1437–1443.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite. *Prog. Natur. Sci.: Mater. Int.* 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P. Gasphasenabscheidung im systeme Ti-C-Si. J. Les. Common. Metals. 1972. Vol. 26. P. 382–389.
- 9. International Center for Diffraction Data. PDF-2. The Powder diffraction files. 2001. Lic. No. 81200030.
- Ida Kero. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Synthesis by powder metallurgical methods. In: *Licentiate Thesis*. Luleå, Sweden: Luleå Univ. of Technology. 2007. No. 34. P. 74.
- Yanchun Zhou, Wanli Gu. Chemical reaction and stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites. Z. Metallkd. 2004. Vol. 95. No. 1. P. 50–56.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite. *Prog. Natur. Sci.: Mater. Int.* 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- Shukhardin S.V. Dvoinye i mnogokomponentnye sistemy medi [Binary and multicomponent systems copper]. Moscow: Nauka, 1979.
- 14. Nadutkin A.V. Izuchenie protsessov sinteza Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> i formirovaniya konstruktsionnoi keramiki na ego osnove [The study of the processes of synthesis and the formation Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> structural ceramics based on it]: Dissertation of PhD. Syktyvkar: Institute of chem., Komi Sci. Center, Ural branch of RAS, 2007.
- 15. *Kosolapova T.Ya*. Karbidy [Carbides]. Moscow: Metallurgiya, 1968.

Памяти главного редактора

**УДК** 666.3-127.2 : 546.831.4 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-68-75

# Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

#### © 2016 г. С.Е. Порозова, А.А. Сметкин, И.В. Солнышков

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 19.06.16 г., доработана 01.07.16 г., подписана в печать 04.07.16 г.

Методом дублирования полимерной матрицы получены высокопористые проницаемые материалы из нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного 2, 3 и 7 мол.% оксида иттрия. Показано, что поверхность образцов имеет сложный рельеф, образованный спеченными агломератами порошков, полученными в результате агломерационной обработки. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что фазовый состав поверхности материалов идентичен фазовому составу исходных нанопорошков и во всех исследованных случаях представлен только тетрагональной модификацией. Показано, что при нанесении никеля (активного каталитического компонента) из растворов нитрата никеля или осаждением металлического никеля на поверхностях ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, появляется моноклинная модификация. На поверхности высокопористых образцов из ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 2 и 7 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, идентифицируется только тетрагональная модификация. С помощью операции разложения пиков зафиксирован сдвиг интегральной интенсивности пиков в сторону линий, характерных для моноклинной модификации.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид иттрия, поверхность, фазовый состав, тетрагональная модификация, моноклинная модификация, КР-спектры, никель.

**Порозова С.Е.** – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), ст. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения (НЦПМ) ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). Тел.: (342) 239-11-27. E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Сметкин А.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры ПНИПУ, ст. науч. сотр. НЦПМ. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru. Солнышков И.В. – аспирант той же кафедры ПНИПУ, мл. науч. сотр. НЦПМ. E-mail: arshava59@mail.ru.

**Для цитирования:** *Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В.* Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 68–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-68-75.

#### Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V.

### Composition and structure of the surface of highly porous materials based on zirconia stabilized with yttria

Highly porous permeable materials were obtained from zirconia nanopowders stabilized with 2, 3 and 7 mol.% of yttria by duplicating the polymer matrix. It was found that samples feature a complex surface relief formed by sintered powder agglomerates obtained as a result of sintering treatment. Raman spectroscopy showed that the phase composition of material surfaces is identical to the phase composition of initial nanopowders and was only presented by the tetragonal modification in all the reviewed cases. The study demonstrated that the application of nickel (active catalytic component) from nickel nitrate solutions or by metallic nickel deposition on the surface of  $ZrO_2$  stabilized with 3 mol.% of  $Y_2O_3$  led to a monoclinic modification. Only tetragonal modification was identified on the surface of highly porous  $ZrO_2$  samples stabilized with 2 and 7 mol.% of  $Y_2O_3$ . The peak decomposition procedure recorded a shift in the integrated intensity of peaks towards the lines typical for monoclinic modification.

Keywords: zirconia, yttria, surface, phase composition, tetragonal modification, monoclinic modification, Raman spectra, nickel.

**Porozova S.E.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technology and design of machines, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), senior researcher of the Centre of powder material science of PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Smetkin A.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials, technology and design of machines, PNRPU, senior researcher of the Centre of powder material science of PNRPU. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

**Solnyshkov I.V.** – postgraduate student, Department of materials, technology and design of machines, PNRPU, senior researcher of the Centre of powder material science of PNRPU. E-mail: arshava59@mail.ru.

**Citation:** *Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V.* Sostav i stroenie poverkhnosti vysokoporistykh materialov na osnove dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo oksidom ittriya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 68–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-68-75.

#### Введение

Пористые проницаемые керамические материалы широко используются в различных отраслях человеческой деятельности от аэрокосмической индустрии до медицины и пищевой промышленности [1—5]. Способов получения их достаточно много: копирование синтетических и природных шаблонов, темплатный метод, метод вспенивания и др. [1, 4, 5].

Материалы с открытой пористостью свыше 80 % и уникальными теплофизическими и аэродинамическими характеристиками часто получают методом дублирования полимерной матрицы (копирования синтетического шаблона). Несмотря на то, что первые упоминания о нем в США и Великобритании относятся к началу 60-х годов ХХ в. [6], он актуален и в настоящее время [7, 8]. Как известно, для реализации этого метода суспензия должна быть тиксотропной, что обеспечивается при размере частиц 1-10 мкм [9, 10]. Температуру спекания керамических материалов в большинстве случаев снижают введением легкоплавких добавок, приводящим к появлению жидкой фазы при спекании и формированию гладкой поверхности перемычек. Обычно поверхность спеченного материала представляет собой копию поверхности выгоревшей органической матрицы (рис. 1).

Дисперсные керамические порошки, применяемые для получения тиксотропных шликеров, характеризуются удельной поверхностью ( $S_{yg}$ ) до 20 м<sup>2</sup>/г. У высокопористых материалов с сетчатоячеистым каркасом на начальных стадиях спекания  $S_{yg} \sim 5 \div 10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако в результате процессов, происходящих при спекании, формируется конфигурация поверхности, определяемая условием минимума свободной энергии, что проявляется в резком снижении  $S_{yg}$  до 0,1—0,5 м<sup>2</sup>/г [10]. В дальнейшем, например при использовании материала в качестве носителя каталитических композиций, часто требуется дополнительное развитие поверхности [11, 12].

Перспективным носителем катализаторов различных процессов, обладающим нередко и собственной каталитической активностью, является диоксид циркония с различными стабилизирующими добавками [13, 14]. Однако температура спекания порошков микронных размеров обычно составляет (0,7÷0,8) $T_{плавл}$ . Добавки же легкоплавких компонентов существенно меняют свойства поверхности высокопористого диоксида циркония.



Рис. 1. СЭМ-изображения высокопористого материала с сетчато-ячеистым каркасом *а* – общий вид (×100); *б* – поверхность перемычки (×1000)

Цель работы — исследование фазового состава и строения поверхности высокопористых проницаемых материалов из нанопорошков  $ZrO_2$ , стабилизированных  $Y_2O_3$ .

#### Методики исследований

Для создания высокопористых материалов синтезировали порошки системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (содержание  $Y_2O_3 - 2$ , 3 и 7 мол.%), которые получали в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета. Их синтез осуществляли из водно-этанольных растворов солей циркония и иттрия с добавкой поливинилового спирта обратным осаждением аммиаком [15] с последующей термической обработкой коагулятов. Готовые порошки (согласно КР-спектроскопии — все тетрагональной модификации [16]) имели  $S_{yд} = 60$ ÷  $\div77 \text{ м}^2/\text{г}$ , рассчитанный размер частиц составлял 13—16 нм. Пористые проницаемые материалы получали методом дублирования полимерной матрицы. Спекание проводили при  $t = 1400 \div 1450$  °C на воздухе с изотермической выдержкой 2 ч.

Удельную поверхность порошков и пористых материалов определяли методом тепловой десорбции азота на приборе СОРБИ 4.1 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск).

Реологические характеристики шликеров изучали на ротационном вискозиметре «Rheotest RN4.1» (Германия).

Фазовый состав поверхности полученных материалов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) — КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре «Senterra» («Bruker», США) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Микроструктуру изломов и микрошлифов изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов — автоэмиссионного «Ultra 55» («Carl Zeiss», Германия) и настольного «Phenom» («Phenom-World B.V.», Нидерланды).

#### Результаты и их обсуждение

Полученные нанопорошки ZrO<sub>2</sub> не могут быть использованы для непосредственного изготовления высокопористых проницаемых материалов методом дублирования полимерной матрицы, поскольку шликер на их основе отличается очень высоким содержанием дисперсионной среды и не обладает тиксотропными свойствами. Вместе с тем известно, что нанопорошки керамических материалов всегда в той или иной степени агломерированы. Зачастую агломераты образуются уже в процессе синтеза порошков, например при распылительной сушке [17].

Механохимическая активация (МА) порошков при осуществлении ряда условий также может привести к формированию агломератов [18]. Активацию проводили в водной среде с добавкой 0,5 мас.% поливинилового спирта при массовом соотношении шаров, порошка и раствора как 2 : 1 : 1. Порошки обрабатывали в течение 0,5—2,0 ч в планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин. Варьированием времени МА ( $\tau_{MA}$ ) изменяли размеры и прочность агломератов частиц, сохранявших в большинстве случаев осколочную форму. После МА-обработки  $S_{vn} = 42 \div 46 \text{ м}^2/\text{г}$ , а размеры агломератов, по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), составили в среднем 3 мкм ( $\tau_{MA} = 0,5$  ч) и 10— 20 мкм ( $\tau_{MA} = 1$  ч). При большей длительности активации размеры агломератов вновь уменьшаются, однако при этом возрастает опасность загрязнения порошка материалом мелющих шаров и футеровки.

Приготовленный из МА-обработанных в течение 0,5—1,0 ч порошков шликер представлял собой тиксотропную суспензию с пластической вязкостью 1,2—2,5 Па·с, что позволило получить высокопористые заготовки из порошков с различным содержанием стабилизирующей добавки. Спекание образцов проводили на воздухе при t = 1400÷1450 °C с изотермической выдержкой 2 ч. Готовые материалы имели  $S_{yg} = 1$ ÷2 м<sup>2</sup>/г, что в 5—10 раз больше удельной поверхности полученных ранее высокопористых материалов на основе кварцевого стекла, ультрафарфора, кордиерита и т.д. [10].

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности перемычек высокопористого материала из диоксида циркония с 3 мол.% оксида иттрия,



**Рис. 2.** СЭМ-изображения перемычки материала Увеличение – 554<sup>×</sup> (*a*) и 1500<sup>×</sup> (*б*)

прошедшего агломерационную обработку в течение 1 ч. Поверхность полученного материала существенно отличается от обычной поверхности материалов этого типа. При «мягком» воздействии в процессе получения шликера агломераты не разрушаются. Поверхность имеет сложный рельеф, характерный для спеченных в отсутствие жидкой фазы материалов.

Фазовый состав поверхности изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Моноклинная, тетрагональная и кубическая фазы в поликристаллическом

диоксиде циркония хорошо идентифицируются в интервале  $v = 100 \div 1000 \text{ см}^{-1}$  различением моноклинного диполя (пики 181 и 192 см<sup>-1</sup>), тетрагональных пиков (148 и 264 см<sup>-1</sup>) и кубического пика (620 см<sup>-1</sup>) [19]. Часто наблюдаемый сдвиг положения пиков объясняют наличием структурной неоднородности материала.

Спектры всех полученных материалов могут быть отнесены к тетрагональной модификации. Обработку фрагментов спектров проводили с использованием пакета программ OPUS-65 для сбора и обработки данных на Фурье-спектрометрах. Разложение контура осуществляли по методу Левенберга—Марквардта аппроксимацией функцией Лорентца (рис. 3).

Результаты обработки спектров приведены в табл. 1. Различие в содержании стабилизирующей добавки особенно хорошо может быть зафиксировано в интервале волновых чисел 550—650 см<sup>-1</sup>. Так, появление кубической модификации определяется по наличию выраженного пика 627 см<sup>-1</sup> и



**Рис. 3.** КР-спектр поверхности перемычки высокопористого  $ZrO_2,$  стабилизированного 2 мол.%  $Y_2O_3$ 

Штриховыми линиями обозначены результаты обработки фрагментов спектра

существенному снижению интенсивности тетрагонального пика 637—641 см<sup>-1</sup>. При этом появление моноклинной модификации на поверхности пористого материала не отмечено.

Проведенные в дальнейшем исследования поверхности материалов из порошков с содержанием оксида иттрия в интервале 3—5 мол.% показали, что при таком количестве стабилизирующей добавки на поверхности материала фиксируется образование моноклинной модификации. В случае 5 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> моноклинная фаза становится преобладающей. По-видимому, это связано с наличием нескольких разновидностей тетрагональной модификации в материалах на основе частично стабилизированного диоксида циркония. На поверхности же материалов, содержащих 2, 3 и 7 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отмечена только тетрагональная модификация.

Исследовано изменение фазового состава поверхности при нанесении никеля пропиткой солевыми растворами и осаждением металлического никеля.

Предварительно обработанные в растворе фос-

Таблица 1. Результаты обработки КР-спектров поверхности ZrO2

Содержание Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Волновое числ мол.% см <sup>-1</sup>	Волновое число,	Интегральная интенсивность		Волновое число,	Интегральная интенсивность	
	см <sup>-1</sup>	отн. ед.	%	$cm^{-1}$	отн. ед.	%
2	257	49507	79	602	19975	53
2	318	13029	21	639	17522	47
3	259	19975	80	602	53889	42
	320	17522	21	641	74678	58
	256	43181	84	610	17549	46
7	314	8244	16	627	13185	34
				637	7536	20

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016
Содержание У <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , Волновое		Интегральная і	интенсивность	Волновое	Интегральная интенсивность		
мол.%	число, см <sup>-1</sup>	отн. ед.	%	число, см <sup>-1</sup>	отн. ед.	%	
	234	11894	40	611	49881	39	
2	259	136114	48	641	78206	61	
	322	34910	12				
	253	204930	84	574	74168	31	
7	316	39124	16	612	88378	37	
				632	73646	32	

Таблица 2. Результаты обработки КР-спектров поверхности ZrO<sub>2</sub> с активным покрытием, нанесенным из раствора нитрата никеля

форной кислоты с pH = 1, тщательно промытые дистиллированной водой и высушенные образцы пропитывали 0,5 М раствором нитрата никеля. Удаляли избыток раствора и проводили термообработку при t = 800 °C. Привес массы образцов составил 1,2—1,6 %. На рис. 4 представлены КР-спектры поверхности перемычек пористых материалов из порошков с содержанием 2 и 3 мол.% оксида иттрия с нанесенным активным покрытием. Наличие спектров с высокой интенсивностью указывает на отсутствие сплошного покрытия или на наличие очень тонкого слоя покрытия. Состав поверхности одного из образцов (см. рис. 4, *a*) практически не отличается от материала без нанесения (см. рис. 3).

Изменения формы и интенсивности пиков (табл. 2), по-видимому, связаны с наличием реакций поверхности с активными оксидными формами никеля, образующимися в процессе термообработки. Существенные изменения — появление интенсивных линий моноклинной фазы — отмечены у образца из порошка, стабилизированного 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание моноклинной фазы рассчитано по следующей формуле [20]:

$$\begin{split} f_m &= [I_m^{181} + I_m^{192}] \, / \\ / \, [k(I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}], \end{split}$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а

> нижние — показывают принадлежность пика соответственно к моноклинной или тетрагональной фазе. Коэффициент k = 0,97. Содержание моноклинной модификации составило 88 %.

> Никелирование поверхности образцов проводили при комнатной температуре из раствора сернокислого никеля введением раствора гипофосфита натрия [21]. Нанесение осуществляли при одинаковых условиях на образцы одинакового размера. Равномерность осаждения никеля легко зафиксировать по изменению окраски. Белые образцы приобретают темно-серый оттенок. На рис. 5 приведен снимок части перемычки материала с нанесенным слоем никеля, полученный при съемке микрошлифа с помощью оптического микроскопа МЕТАМ-ЛВ (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при 50-кратном увеличении. Слой



**Рис. 4.** КР-спектры поверхности перемычек высокопористого  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$  с нанесенным активным покрытием  $Y_2O_3$ , мол.%: *а* – 2, *б* – 3



**Рис. 5.** Фрагмент поверхности перемычки ZrO<sub>2</sub> с нанесенным слоем металлического никеля (×50)

равномерно расположен на поверхности и не имеет ярко выраженных разрывов. Увеличение массы образцов составило 7—9 %.

Фазовый состав поверхности исследовали методом КР-спектроскопии. Интенсивность спектров образцов из порошка с 2 и 7 мол.%  $Y_2O_3$  очень мала (примерно на порядок меньше, чем у образцов с 3 мол.%  $Y_2O_3$ ), что свидетельствует о достаточно равномерном нанесении никеля в этих случаях. Образование каких-либо новых кристаллических соединений не зафиксировано. Идентифицируется только тетрагональная модификация. На поверхности ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3 мол.%  $Y_2O_3$ , отмечено появление моноклинной модификации, содержание которой составило 39 %.

Таким образом, при нанесении никеля пропиткой солевыми растворами или осаждением металлического никеля на поверхности ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3 мол.% У2О3, формируется моноклинная модификация в количестве 88 и 39 % соответственно. На поверхности высокопористых образцов из ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 2 и 7 мол.% У2О3, идентифицируется только тетрагональная модификация вне зависимости от количества и метода нанесения активного каталитического слоя никеля. При этом форма пиков в интервале волновых чисел 250—350 см<sup>-1</sup> (колебательные моды связей Zr-Zr и Zr-O) и особенно в диапазоне 600-650 см<sup>-1</sup> (колебательные моды связей О-О) [22] изменяется. С помощью операции разложения пиков зафиксирован сдвиг интегральной интенсивности пиков в сторону линий, характерных для моноклинной модификации.

#### Заключение

С использованием агломерационной обработки нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного 2, 3 и 7 мол.% оксида иттрия, получены высокопористые проницаемые материалы методом дублирования полимерной матрицы. Показано, что поверхность образцов имеет сложный рельеф, образованный спеченными агломератами.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследован фазовый состав поверхности. Установлено, что он идентичен фазовому составу исходных нанопорошков и во всех исследованных случаях представлен только тетрагональной модификацией.

Показано, что при нанесении никеля (активного каталитического компонента) из растворов нитрата никеля или осаждением металлического никеля на поверхностях  $ZrO_2$ , стабилизированного 3 мол.%  $Y_2O_3$ , появляется моноклинная модификация. На поверхности высокопористых образцов из  $ZrO_2$ , стабилизированного 2 и 7 мол.%  $Y_2O_3$ , идентифицируется только тетрагональная модификация.

#### Литература

- Studart André R., Gonzenbach Urs T., Tervoort Elena, Gauckler Ludwig J. Processing routes to macroporous ceramics: A review // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. No. 6. P. 1771–1789. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- Пояснительная записка к дорожной карте «Нанотехнологии и наноматериалы для развития атомного энергопромышленного комплекса». URL: http:// www.rusnano.com/investment/roadmap/atom (дата обращения: 30.07.2015).
- Sufizar Ahmad, Marziana Abdoll Latif, Hariati Taib, Ahmad Fauzi Ismail. Short review: Ceramic foam fabrication techniques for wastewater treatment application // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 795. P. 5–8. DOI: 10.4028/www. scientific.net/AMR.795.5.
- Colombo P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics // Philos. Trans. Royal Soc. A. 2006. Vol. 364. P. 109–124. DOI:10.1098/rsta.2005.1683.
- Valdevit Lorenzo, Jacobsen Alan J., Greer Julia R., Carter William B. Protocols for the optimal design of multifunctional cellular structures: From hypersonics to micro-architected materials // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 15–34. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04599.x.
- 6. *Schwartzwalder Karl, Somers Arthur V.* Method of making porous ceramic articles: Pat. 3090094 (USA). 1963.

- Vakifahmetoglu C., Menapace I., Hirsch A., Biasetto L., Hauser R., Riedel R., Colombo P. Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor // Ceram. Int. 2009. Vol. 35. P. 3281–3290. DOI: 10.1016/j. ceramint.2009.05.022.
- Sister V.G., Ivannikova E.M., Semin M.A., Egorov A.A. Preparation of highly porous cellular glass materials in the field of pyroxene crystallization // Chem. Pet. Eng. 2011. Vol. 46. No. 9—10. P. 631-633. DOI: 10.1007/s10556-011-9386-1.
- 9. Добровольский А.Г. Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977.
- Высокопористые проницаемые материалы / Науч. ред. В.Н. Анциферов. Екатеринбург, УрО РАН, 2002.
- Sifontes A.B., Urbina M., Fajardo F., Melo L., Garcia L., Mediavilla M., Carrión N., Brito J.L., Hernández P., Solano R., Melas G., Quintero A. Preparation of γ-alumina foams of high surface area employing the polyuretane spronge replica method // Latin Am. Appl. Res. 2010. Vol. 40. No. 2. P. 185–191.
- Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
- Labaki M., Lamonier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E.A., Aboukaïs A. Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia // Kinet. Catal. 2004. Vol. 45. No. 2. P. 227–233. DOI: 10.1023/B:KICA. 0000023796.52228.44.
- Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A. Selective CO oxidation in H<sub>2</sub> streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. Iss. 2. P. 1993–2006. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.178
- Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions // Glass Phys. Chem. 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322—326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
- Porozova S.E., Solnyshkov I.V., Kul'met'eva V.B., Shokov V.O. Features of ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system nanopowders with a different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content // Refract. Ind. Ceram. 2015. Vol. 56. No. 4. P. 333—336. DOI: 10.1007/s11148-015-9843-z.
- Galakhov A.V. Agglomerates in nanopowders and ceramic technology // Refract. Ind. Ceram. 2009. Vol. 50. No. 5. P. 348—353. DOI: 10.1007/s11148-010-9212-x.
- 18. Zigan'shin I.R., Porozova S.E., Karmanov V.I., Torsunov M.F., Hafizova R.M. Change in the characteristics of

the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2010. Vol. 51. No. 4. P. 337–341. DOI: 10.3103/S1067821210040140.

- Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Mohan T.R.R., Rao B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system — a Raman study // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 1170—1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.
- Liang Bo, Ding Chuanxian, Liao Hanlin, Coddet Christian. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. Iss. 11. P. 2267–2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.
- Ямпольский А.М. Меднение и никелирование / Под ред. М.П. Вячеславова. 4-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1977.
- Kumari Latha, Du G.H., Li W.Z., Vennila R. Selva, Saxena S.K., Wang D.Z. Syntesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures // Ceram. Int. 2009. Vol. 35 P. 2401–2408. DOI: 10.1016/j. ceramint.2009.02.007.

#### References

- Studart André R., Gonzenbach Urs T., Tervoort Elena, Gauckler Ludwig J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. No. 6. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- Poyasnitel'naya zapiska k dorozhnoi karte «Nanotekhnologii i nanomaterialy dlya razvitiya atomnogo energopromyshlennogo kompleksa» [Explanatory note to the road map «Annan's Nanotechnology and-rials for nuclear energy development»]. URL: http://www.rusnano.com/ investment/roadmap/atom (accessed: 30.07.2015).
- Sufizar Ahmad, Marziana Abdoll Latif, Hariati Taib, Ahmad Fauzi Ismail. Short review: Ceramic foam fabrication techniques for wastewater treatment application. Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 795. P. 5–8. DOI: 10.4028/www. scientific.net/AMR.795.5.
- Colombo P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 2006. Vol. 364. P. 109–124. DOI: 10.1098/rsta.2005.1683.
- Valdevit Lorenzo, Jacobsen Alan J., Greer Julia R., Carter William B. Protocols for the optimal design of multi-functional cellular structures: From hypersonics to microarchitected materials. J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 15–34. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04599.x.
- 6. *Schwartzwalder Karl, Somers Arthur V.* Method of making porous ceramic articles: Pat. 3090094 (USA). 1963.
- 7. Vakifahmetoglu C., Menapace I., Hirsch A., Biasetto L., Hauser R., Riedel R., Colombo P. Highly porous macro- and

micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. P. 3281–3290. DOI: 10.1016/j. ceramint.2009.05.022.

- Sister V.G., Ivannikova E.M., Semin M.A., Egorov A.A. Preparation of highly porous cellular glass materials in the field of pyroxene crystallization. *Chem. Petr. Eng.* 2011. Vol. 46. No. 9–10. P. 631–633. DOI: 10.1007/ s10556-011-9386-1.
- 9. *Dobrovol'skii A.G.* Shlikernoe lit'e [Slip casting]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
- Vysokoporistye pronitsaemye materialy [Highly porous permeable materials]. Ed. V.N. Antsiferov. Ekaterinburg: UrO RAN, 2002.
- Sifontes A.B., Urbina M., Fajardo F., Melo L., Garcia L., Mediavilla M., Carrión N., Brito J.L., Hernández P., Solano R., Melas G., Quintero A. Preparation of γ-alumina foams of high surface area employing the polyuretane spronge replica method. Latin Am. Appl. Res. 2010. Vol. 40. No. 2. P. 185–191.
- Antsiferov V.N., Makarov A.M., Ostroushko A.A. Vysokoporistye pronitsaemye yacheistye materialy — perspektivnye nositeli katalizatorov [Highly porous permeable cellular materials — promising catalysts]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006.
- Labaki M., Lamonier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E.A., Aboukaïs A. Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia. *Kinet. Catal.* 2004. Vol. 45. No. 2. P. 227–233. DOI: 10.1023/B:KI-CA.0000023796.52228.44.
- Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A. Selective CO oxidation in H<sub>2</sub> streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. *Int. J. Hydrogen Ener*gy. 2012. Vol. 37. Iss. 2. P. 1993–2006. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2011.04.178

- Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions. *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322—326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
- Porozova S.E., Solnyshkov I.V., Kul'met'eva V.B., Shokov V.O. Features of ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system nanopowders with a different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. *Refract. Ind. Ceram.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 333–336. DOI: 10.1007/s11148-015-9843-z.
- Galakhov A.V. Agglomerates in nanopowders and ceramic technology. *Refract. Ind. Ceram.* 2009. Vol. 50. No. 5. P. 348—353. DOI: 10.1007/s11148-010-9212-x.
- Zigan'shin I.R., Porozova S.E., Karmanov V.I., Torsunov M.F., Hafizova R.M. Change in the characteristics of the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2010. Vol. 51. No. 4. P. 337–341. DOI: 10.3103/ S1067821210040140.
- Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Mohan T.R.R., Rao B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system — a Raman study. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 1170–1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.
- Liang Bo, Ding Chuanxian, Liao Hanlin, Coddet Christian. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. Iss. 11. P. 2267– 2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.
- Yampolskii A.M. Mednenie i nikelirovanie [The copper plating and nickel plating]. Ed. M.P. Vyacheslavov. Leningrad: Mashinostroenie. Leningradskoe otdelenie, 1977.
- Kumari Latha, Du G.H., Li W.Z., Vennila R. Selva, Saxena S.K., Wang D.Z. Syntesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35 P. 2401–2408. DOI: 10.1016/j. ceramint.2009.02.007.

**УДК** 669.295 : 621.40 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-76-85

# Получение, структура и свойства пористых материалов из титановых волокон и проволоки

#### © 2016 г. С.Д. Шляпин, М.М. Серов, Д.Е. Гусев, Л.В. Федорова

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

Статья поступила в редакцию 21.04.16 г., доработана 07.09.16 г., подписана в печать 13.09.16 г.

Изучены особенности процесса получения, структуры и свойств пористых проницаемых материалов, изготовленных из волокна и проволоки марки BT1-0. Показана их перспективность для медицины, в частности для замещения костных дефектов. Эти материалы позволяют в широких пределах варьировать пористость и связанные с ней физико-механические свойства, максимально приближаясь к характеристикам костной ткани, обеспечивают условия для ее прорастания в поровое пространство, пластичны и не склонны к выкрашиванию.

**Ключевые слова:** титан, волокно, проволока, прессуемость, диффузионная сварка, пористый материал, структура, свойства.

Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАИ (125993, г. Москва, ГСП-3, А-80, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: sshliapin@yandex.ru.

Серов М.М. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры МАИ. E-mail: serovrmf@yandex.ru.

Гусев Д.Е. – канд. техн. наук, профессор той же кафедры МАИ. E-mail: gusev-home@mail.ru.

Федорова Л.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры МАИ. E-mail: mati\_dekanat4@mail.ru.

**Для цитирования:** Шляпин С.Д., Серов М.М., Гусев Д.Е., Федорова Л.В. Получение, структура и свойства пористых материалов из титановых волокон и проволоки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 76–85. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-76-85.

#### Shlyapin S.D., Serov M.M., Gusev D.E., Fedorova L.V.

Production, structure and properties of porous materials of titanium fibers and wire

The paper studies specific aspects of the production process, structure and properties of porous permeable materials made of fiber and VT1-0 grade wire. It is shown that these are perspective materials for medicine, in particular for replacement of bone defects. These materials allow for varying porosity and related physical and mechanical properties in a wide range to bring them to bone tissue characteristics as close as possible, provide conditions for penetration and germination of bone in pore spaces, and make it plastic without tendency to chipping.

Keywords: titanium, fiber, wire, compressibility, diffusion welding, porous material, structure, properties.

Shlyapin S.D. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials science, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: sshliapin@yandex.ru.

Serov M.M. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials science, MAI. E-mail: serovrmf@yandex.ru.

Gusev D.E. - Cand. Sci. (Tech.), prof., Department of materials science, MAI. E-mail: gusev-home@mail.ru.

Fedorova L.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials science, MAI. E-mail: mati\_dekanat4@mail.ru.

**Citation:** *Shlyapin S.D., Serov M.M., Gusev D.E., Fedorova L.V.* Poluchenie, struktura i svoistva poristykh materialov iz titanovykh volokon i provoloki. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 76–85. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-76-85.

#### Введение

В настоящее время изделия на основе титана широко применяются в различных отраслях производства. Одним из перспективных направлений использования титана и его сплавов является медицина. Развитие хирургии в области эндопротезирования вызывает потребность в создании материалов с особыми свойствами, в том числе биологической и механической совместимостью с живой костной тканью человеческого организма. Кроме того, эти материалы должны иметь достаточную прочность и хорошую коррозионную стойкость в различных агрессивных средах, к которым относятся и среды организма. Из применяемых материалов на сегодняшний день лучше всего удовлетворяют этим требованиям титан и его сплавы благодаря хорошему сочетанию таких свойств, как легкость, прочность, биологическая инертность. Большие перспективы для био- и механически совместимых остеоинтегрирующих медицинских имплантатов представляет использование различных видов пористых проницаемых материалов (ПМ). Подобные изделия позволяют добиться наилучшей фиксации имплантатов в организме за счет прорастания живой ткани в поры материала. Однако наличие пористости снижает прочностные характеристики имплантатов. Поэтому наряду с обеспечением необходимой пористости и биосовместимости материалов актуальной задачей при работе с ними является разработка технологий, позволяющих получать такую структуру материала на основе титана, которая компенсировала бы потерю прочности из-за пористости.

В настоящее время существуют различные способы получения пористых имплантатов, в том числе с использованием методов порошковой металлургии [1—8]. Для проникновения в поры костной ткани и их вживления в организм человека необходимо, чтобы пористость составляла не менее 30 %, диаметр пор — не менее 100 мкм. Кроме того, поры должны быть открытыми и сообщающимися друг с другом [9—11, 20].

У разных авторов имеются различные мнения по вопросу, какой же размер пор является оптимальным. В работе [3] приводятся результаты исследований на лабораторных животных по определению прочности сцепления цилиндрических имплантатов с пористым покрытием из порошков титана различной дисперсности с прилежащими костными тканями. Установлено, что уже через 2—3 мес. прочность на срез достигает максимума в 17—18 МПа, причем в диапазоне размеров пор 100—300 мкм.

В работе [12] прослежена динамика минерализации (изменения химического состава) ткани, образованной в порах имплантата. В качестве имплантатов использовали цилиндрические образцы из порошка титана марки ПТЭМ-2 с открытой пористостью 44—47, 59—66 и 78—80 %. Установлено, что процесс минерализации костной ткани практически полностью заканчивается через 6 мес. после имплантации пористого проницаемого титана в организм. При этом титановая матрица по мере заполнения пор и соединяющих их каналов костной тканью преобразуется в композит, прочностные свойства которого выше, чем у пористого имплантата [13] или костной ткани [14]. Наибольшие прочность при сжатии (460 МПа) и относительная деформация (32 %) наблюдаются у образцов с пористостью 44—47 %, а минимальные — при пористости 78—80 %. При формировании максимальных прочностных свойств композитов «титан—костная ткань» определяющую роль играет металлическая составляющая [12].

Исследования показали, что наилучшими прочностными свойствами обладают ПМ, получаемые из тканых и вязаных сеток, а также материалы из волокон. У волоконных материалов прочность выше, чем у порошковых.

Целью настоящей работы являлось изучение процесса получения, особенностей структуры и свойств ПМ, полученных из волокна и проволоки марки BT1-0.

#### Материалы и методики исследований

В качестве исходного материала для изготовления ПМ использовали волокна со средним поперечным размером 10—50 мкм, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава по схеме экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [15, 16], и промышленную проволоку из сплава ВТ1-0 диаметром 0,4, 0,95 и 1,2 мм (по ГОСТ 19807), соответствующего титану марки «Grade 2» (по ИСО 5832-2).

Наибольший интерес для исследования представляет волокно титана. Именно оно, благодаря малой толщине, способно при требуемых пористостях 50—80 % обеспечить средний размер пор от 100 до 500 мкм. Для проволоки средний размер пор может быть значительно больше указанного диапазона.

Проволока титана в России производится в промышленных масштабах, производство волокна осуществляется в экспериментальном порядке на базе МАИ.

Внешний вид волокна представлен на рис. 1.

Цилиндрические и плоские образцы из волокон изготавливали прессованием в пресс-формах требуемого сечения (рис. 2, *a*). Цилиндрические образцы из проволоки получали из предварительно навитых спиралей, витки которых «заваливали» с помощью прокатки валиком и свертывали в спираль большего диаметра (рис. 2,  $\delta$ ) [17]. Далее заготовки спекали под нагрузкой, обеспечивающей давление 0,1—5 МПа, в интервале температур



Рис. 1. Внешний вид волокна титана, полученного методом ЭВКР

850—950 °C. На полученных таким образом образцах изучали структуру и некоторые механические характеристики.

Исследование механических свойств спеченных образцов из волокон сплава BT1-0 на растяжение (база составляла 20 мм) проводили на испытательной установке «TIRAtest 2300» (Германия).

Особенностью проведения диффузионной сварки изделий с пористостью от 50 до 80 % из волоконных материалов, полученных методом ЭВКР, является необходимость длительных выдержек ( $\geq$ 1 ч) в отличие от традиционной диффузионной сварки (5—30 мин), когда применяют



**Рис. 2.** Внешний вид образцов для испытаний, полученных из волокна (*a*) и проволоки разного диаметра – 0,4, 0,95 и 1,2 мм (*б*)

значительное давление (до 10 МПа). Это обусловлено тем, что в высокопористом материале, подвергающемся диффузионной сварке, отсутствуют заранее сформированные за счет пластической деформации площадки спекания. Малые нагрузки, которые должны использоваться для получения высокопористых изделий, недостаточны для пластической деформации волокон в зоне их контакта. Взаимодействие осуществляется в области упругих деформаций. В этом случае обеспечить необходимую прочность контактов и изделия в целом можно только за счет увеличения времени диффузионной сварки.

Малые нагрузки и высокая пористость получаемых изделий не позволяют получить точные размеры сваренных заготовок. Поэтому в настоящей работе процесс сварки осуществляли за счет приложения нагрузки с использованием ограничителей перемещения, обеспечивающих необходимые габариты заготовок и расчетную пористость.

Образцы из волокон титана для механических испытаний в виде пластин  $(10 \times 3 \times 55 \text{ мм})$  и прутков (диаметр 11 мм, длина 25 мм) получали сваркой заготовок, предварительно отформованных в стальных пресс-формах. Диффузионную сварку проводили в вакуумной печи модели СНВЭ-1.3.1/16ИЗ (Россия).

В связи с тем, что волокна, полученные при высоких скоростях кристаллизации расплава, обладают повышенной упругой деформацией, высокопористые прессовки из исходного волокна имели дефекты в виде расслоя и «ворсистой» поверхности. Для устранения указанных дефектов было исследовано влияние вакуумного отжига волокна на его прессуемость.

Отжиг осуществляли в вакуумной печи ука-

занной выше модели в вакууме не более  $6 \cdot 10^{-2}$  Па  $(5 \cdot 10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}).$ 

Прессуемость волокна изучали на приборе «TIRAtest 2300» при непрерывном нагружении от 500 до 48000 Н и регистрации перемещения верхнего (подвижного) пуансона пресс-формы. После извлечения образца из пресс-формы определяли его конечную высоту с помощью микрометра. По показаниям перемещения верхнего пуансона с помощью программы «Microsoft Exel» рассчитывали плотность прессовки при различных давлениях и параметры уравнения прессования М.Ю. Бальшина [18]:

$$\lg P = -m\lg\beta + \lg P_{\max}$$

где P — давление прессования;  $P_{\text{max}}$  — давление, обеспечивающее максимально достижимую плотность прессовки; m — постоянная, учитывающая природу прессуемого материала (показатель прессования);  $\beta = 1/\theta$  — относительный объем заготовки;  $\theta$  — относительная плотность прессовки.

Для учета зазоров и упругих искажений в прессе и оснастке снималась «нулевая» линия, когда фиксировалось перемещение пуансона в отсутствие волокна.

Металлографическое исследование сварных образцов выполняли по стандартным методикам. Микроструктуру сварных образцов из сплава BT1-0 в зоне соединения изучали на шлифах с помощью оптического микроскопа «Neophot-32» (Германия) при увеличениях до 600 крат, макросъемку проводили на микроскопе MБС-10 (Россия) при увеличениях до 30 крат.

Для получения проволочных образцов, которые являлись образцами сравнения с волокнистыми образцами, была разработана специальная технологическая схема их изготовления — посредством диффузионной сварки предварительно навитых и спрессованных пористых проволочных заготовок [17].

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

# Изучение влияния вакуумного отжига волокна на его прессуемость

На рис. 3 и 4 представлены результаты изучения прессуемости исходного волокна титана и волокна после вакуумного отжига (700 °C, 1 ч), наиболее часто используемого на практике. На основании этих результатов получены уравнения прессования М.Ю. Бальшина. При выводе своего уравнения М.Ю. Бальшин сделал ряд допущений, в частности о том, что контактное напряжение в зоне контакта при прессовании постоянно, а структурная деформация в порошковой заготовке отсутствует. Эти допущения приводят к тому, что уравнение малопригодно при больших давлениях прессования, когда, как правило, начинается упрочнение материала, а также при малых давлениях, когда при прессовании имеет место структурная деформация порошковой системы. И хотя это относится в большей степени к порошкам, как видно, и к волокну это также применимо.

Полученные графические зависимости подтверждают данное положение. Действительно, на всех указанных графиках отмечается отклонение от прямолинейной зависимости в области малых давлений (до 30 МПа) и повышенных (от 400 МПа). Поэтому полученные параметры  $R^2$  для уравнения М.Ю. Бальшина, характеризующие корреляцию, относительно невелики (порядка 0,98).

Отмечая наличие отклонений при малых и больших давлениях, для оценки прочностных характеристик прессуемого материала было решено использовать участок зависимости в среднем диапазоне давлений. Для этого из расчета были удале-



**Рис. 3.** Зависимость – исходная (*a*) и после коррекции (*б*) – давления прессования исходного волокна от относительного объема в логарифмических координатах



**Рис. 4.** Зависимость – исходная (*a*) и после коррекции (*б*) – давления прессования волокна, отожженного при 700 °С, от относительного объема в логарифмических координатах

ны точки, соответствующие давлениям более 400 и менее 30 МПа. В результате получены скорректированные графики (рис. 3,  $\delta$  и 4,  $\delta$ ). При этом параметр  $R^2$  превысил уровень 0,99.

Как следует из сравнения значений  $\lg P_{\max}$  для скорректированных графиков (1,22 для исходного и 1,12 для отожженного волокна), которым соответствуют  $P_{\max} = 1626,8$  и 1293,6 МПа, отжиг привел к заметному смягчению волокна, в результате оно перестало быть упругим. После отжига проблемы прессования были устранены.

Следует отметить, что показатель прессования для более прочного исходного волокна (4,3) меньше, чем у менее прочного отожженного (4,6). При прессовании порошков ситуация обратная. На это еще обращал внимание М.Ю. Бальшин в своей монографии [18]. В данном случае это подтверждено на примере двух образцов с подобными геометрическими характеристиками и составом, отличающихся практически лишь прочностью ( $P_{max}$ ).

# Изучение структуры и свойств полученных пористых материалов

Поверхность используемых проволоки и волокон, полученных экстракцией из расплава, является слабо развитой и поэтому малоактивна при спекании. В связи с этим изделия из волокон спекают при высоких температурах, вплоть до 1200 °С [6].

Дисперсные материалы из титана склонны к активному поглощению газов, в частности кислорода. Поэтому титан часто применяют в качестве геттера. Однако при получении изделий из титана поглощение им кислорода оказывает отрицательное воздействие на его свойства. Чем выше температура проведения процесса, тем легче насыщается титан остаточным кислородом, присутствующим в вакуумной печи. Высокая температура процесса спекания способствует также существенному росту зерна в материале, что снижает его прочностные свойства.

Одним из путей решения проблемы сохранения мелкозернистой структуры при достижении высокой (для данной пористости) прочности материала является применение к спеченным материалам дополнительной термоводородной обработки (ТВО) [19]. Поэтому одной из задач в данной работе являлось определение оптимальной температуры диффузионной сварки высокопористых материалов, позволяющей по возможности сохранить мелкозернистую структуру и обеспечить прочность, достаточную для последующего эффективного упрочнения за счет ТВО. На основании ранее проведенных работ [19] спекание образцов изучали при температуре спекания ниже температуры полиморфного превращения в титане (870-850 °C) и выше ее (900 и 950 °C). Пористость образцов составляла 60±2 %.

На рис. 5 представлена макроструктура фронтальной и торцевой поверхностей пластин, спеченных из волокна.

Анализ макроструктуры волоконных изделий позволяет сделать вывод о формировании в них при прессовании значительного различия в укладке по различным поверхностям. Отличительной чертой волоконного образца от порошкового является ярко выраженная анизотропия порового пространства. В отличие от порошка волокну трудно перераспределяться по объему под воздействием давления. На рис. 5 видно, что на торцевой поверхности волокна располагаются достаточно разнонаправлено и хаотично. При изменении давления прессования такое распределение практически не изменяется. Напротив, на боковой поверхности волокна укладываются преимущественно перпендикулярно давлению прессования параллельно друг другу. С увеличением давления пористость торцевой поверхности существенно уменьшается. Такая анизотропность порового пространства может быть использована при создании медицинских имплантатов, сочетающих прочную несущую внешнюю оболочку и высокопористую структуру в объеме. На проволочных образцах, благодаря разработанной специальной технологической схеме их изготовления, возможность получения анизотропных материалов более выражена (рис. 6, a,  $\delta$ ).

Поровая структура проволочного образца представлена вертикальными, сообщающимися между



**Рис. 5.** Поверхность образцов, изготовленных методом диффузионной сварки титанового волокна (увеличение 20<sup>×</sup>) *а* – торцевая поверхность, *б* – боковая



**Рис. 6.** Поверхность образца, изготовленного методом диффузионной сварки титановой проволоки *а*, *в* – торцевая поверхность; *б*, *г* – боковая *а*, *б* – состояние после сварки; *в*, *г* – после прорастания костной тканью

собой канальными порами переменного сечения (от 3 мм и менее), располагающимися вдоль оси. Внешняя стенка образца, напротив, характеризуется практически одинаковыми порами меньшего размера (сопоставимого с диаметром проволоки), соединяющимися с вертикальными каналами. Аналогичную структуру имеет и внутренняя стенка кольцеобразного образца (см. рис. 6, *a*). Именно эти стенки и несут основную нагрузку. Данный материал прошел клинические испытания и показал высокую способность к прорастанию в поровом пространстве костной ткани (см. рис. 6, *в*, *г*).

Типичные микроструктуры волоконных образцов при различных температурах диффузионной сварки показаны на рис. 7. Начиная с 850 °С на микроструктуре фиксируются бездефектные сварные контакты между волокнами. С ростом температуры их протяженность растет вместе с ростом зерна, и при 950 °С в зоне контакта волокон наблюдается активное образование новых совместных крупных рекристаллизованных зерен.

На рис. 8 приведены кривые растяжения 4 листовых образцов из волокна титана, полученных по одному режиму (температура сварки 850 °С, время сварки 1 ч). Характер разрушения при других температурах аналогичен.

Результаты испытаний сведены в табл 1.

«Пилообразный» вид зависимостей на рис. 8 свидетельствует о дискретном характере разру-



**Рис. 7.** Типичные микроструктуры волоконных образцов Режим диффузионной сварки: *a*, *б* – 850 °C, 1 ч; *в*, *г* – 900 °C, 1 ч; *д*, *e* – 950 °C, 1 ч Увеличение – 50<sup>×</sup> (*a*, *e*, *d*) и 280<sup>×</sup> (*б*, *г*, *e*)

#### Таблица 1. Результаты статических испытаний на одноосное растяжение листового материала из волокна титана

Температура диффу- зионной сварки, °С	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %
850	34; 14; 44; 25	13,3; 6,7;12,5; 16
900	49; 41	6; 9
950	51; 40	10; 20



**Рис. 8.** Кривые растяжения листовых образцов, полученных при температуре 850 °C

шения образцов, обусловленном их волокнистой структурой. Из табл. 1 и рис. 8 следует, что имеет место значительная нестабильность механических свойств, особенно при низкой температуре сварки. По всей видимости, это связано с трудностью получения равномерного распределения волокна по объему образцов. Для уменьшения разброса характеристик необходимо использовать в дальнейшем специальные методы нетканого формирования пористой структуры материала для последующего его прессования.

В работе на основании результатов механических испытаний на сжатие также выполнено сопоставление характеристик жесткости и модуля упругости волоконных и проволочных пористых цилиндрических образцов, рассчитанных по методике, подробно описанной в работе [17].

Результаты представлены в табл. 2.

Сравнение механических свойств живой кости и некоторых материалов, используемых для изготовления имплантатов [17], с полученными результатами на волоконных и проволочных об-

Таблица 2. Модул	о упругости и жесткость	образцов
------------------	-------------------------	----------

Материал образцов	П, %	<i>h</i> , мм	<i>E</i> <sub>cp</sub> , ГПа	<i>K</i> <sub>cp</sub> , Н/мм	
	50	10	1 451	19280,7	
Проволока (d = 0.95  мм)	50	20	1,431	10632,0	
( <i>u</i> 0,55 mm)	60	10	0,605	7061,3	
Проволока ( <i>d</i> = 0,4 мм)	60	20	3,113	21137,2	
Проволока ( <i>d</i> = 1,2 мм)	50	20	1,980	11753,9	
	50	14	1,373	16308,2	
Волокно	70	17	0,041	385,8	
	80	15	0,021	237,5	
Примечание. $\Pi$ – пористость, $h$ – высота образца, $E_{\rm cp}$ – средний модуль упругости, $K_{\rm cp}$ – средняя					

разцах свидетельствует о том, что они являются наиболее приближенными по свойствам к костным тканям человека.

#### Заключение

Пористые проницаемые материалы из волокна и проволоки титана являются перспективными материалами для медицины, в частности для замещения костных дефектов. Они позволяют в широких пределах варьировать пористость и связанные с ней физико-механические характеристики, максимально приближаясь к характеристикам костной ткани, обеспечивают условия для ее прорастания в поровое пространство, пластичны и не склонны к выкрашиванию.

Результаты работы получены в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0013 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0013).

#### Литература

- Косторнов А.Г., Шевчук М.С., Федорченко И.М. Свойства некоторых металлических волокон и материалов на их основе // Порошк. металлургия. 1975. No. 11. C. 41-48.
- Ryan G., Pandit A., Panagiotis Apatsidis D. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications // Biomaterials. 2006. Vol. 27. Iss. 13. P. 2651–2670.

- Савич В.В., Киселев М.Г., Воронович А.И. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов. 2-е изд., перераб. и доп. Минск: ООО «ДокторДизайн», 2004.
- Kitaoka K., Yamamoto H., Tani T., Hoshuima K., Nakaushi M. Mechanical strength and bone bonding of titanium fiber mesh block for intervertebral fusion // J. Orthop. Sci. 1997. Vol. 2. Iss. 2. P. 106–113.
- Jiang G., He G. Enhancement of porous titanium with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications // Mater. Design. 2014. Vol. 56. P. 241–244.
- He G., Liu P., Tan Q., Jiang G. Flexural and compressive mechanical behaviors of the porous titanium materials with entangles wire structure at different sintering conditions for load-bearing biomedical applications // J. Mechan. Behav. Biomed. Mater. 2013. Vol. 28. P. 309– 319.
- Andani M.T., Moghaddam N.S., Haberland C., Dean D. Metals for implants. Pt. 1. Powder metallurgy and implant rendering // Acta Biomater. 2014. Vol. 10. P. 4058–4070.
- Galante J.O., Rostoker W., Lueck R. Sintered fiber metal composites as a basis for attachment of implants to bone // J. of Bone and Joint Surgery. 1971. Vol. 53A. No. 1. P. 101–114.
- Stangl R., Rinne B., Kastl S., Hendrich C. The influence of pore geometry in Ti-implants — a cell culture investigation // Eur. Cells Mater. 2001. Vol. 2. P. 1–9.
- Gradzka-Dahlke Malgorzata, Dabrowski Jan R., Dabrowski B. An overview on the usage of the powder metallurgy method for surgical implants production // J. Vibroeng. 2006. Vol. 8. No. 2. P. 11–16.
- Витязь П.А., Капцевич В.М., Косторнов А.Г., Георгиев В.П., Шелег В.К. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов. М.: Металлургия, 1993.
- Меликян М.Л., Итин В.И. Динамика минерализации костной ткани в пористом титане и прочностные свойства композита «титан—костная ткань» // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 16. С. 20–24.
- Итин В.И., Гюнтер В.Э., Ходоренко В.И., Чобаян М.Л. Прочностные свойства пористых проницаемых материалов на основе титана для стоматологии // Порошк. металлургия. 1997. No. 9—10. С. 29—33.
- Березовский В.А., Колотилов Н.Н. Биофизические характеристики тканей человека: Справочник. Киев: Наук. думка, 1990.
- 15. Анциферов В.Н., Серов М.М., Лежнин В.П., Сметкин А.А. О получении, свойствах и применении быстроохлажденных волокон // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 1. C. 55—58.
- 16. Antsyferov V., Serov M. Manufacturing of a rapid solidi-

fication materials and fibers. Lap Lambert Acad. Publ., 2014.

- Шляпин С.Д., Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Сенкевич К.С., Степанова Е.А. Получение пористых медицинских имплантатов с использованием диффузионной сварки // Технол. легких сплавов. 2007. No. 3. С. 138—143.
- Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
- Коллеров М.Ю., Шляпин С.Д., Сенкевич К.С., Казанцев А.А., Рунова Ю.Э. Использование термоводородной обработки при изготовлении пористых материалов и изделий из титановых волокон и проволоки // Металлург. 2015. No. 3. C. 61—66.
- Трифонов Б.В., Надеждин С.В., Колобов Ю.Р., Храмов Г.В., Серов М.М., Лигачев А.Е., Олейник Е.А., Овчинников И.В. Регенерация костной ткани при заполнении дефекта композитом «титановое волокно—костно-пластический материал» // Композиты и наноструктуры. 2013. No. 2. C. 59—64.

#### References

- Kostornov A.G., Shevchuk M.S., Fedorchenko I.M. Svoistva nekotorykh metallicheskikh volokon i materialov na ikh osnove [The properties of some metallic fibers and materials on their basis]. Poroshkovaya metallurgiya. 1975. No. 11. C. 41–48.
- Ryan G., Pandit A., Panagiotis Apatsidis D. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. Iss. 13. P. 2651–2670.
- Savich V.V. Kiselev M.G., Voronovich A.I. Sovremennye materialy khirurgicheskikh implantatov i instrumentov [Modern materials for surgical implants and instruments]. Minsk: DoktorDizain, 2004.
- Kitaoka K., Yamamoto H., Tani T., Hoshuima K., Nakaushi M. Mechanical strength and bone bonding of titanium fiber mesh block for intervertebral fusion. J. Orthop. Sci. 1997. Vol. 2. Iss. 2. P. 106–113.
- 5. *Jiang G., He G.* Enhancement of porous titanium with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications. *Mater. Design.* 2014. Vol. 56. P. 241–244.
- He G., Liu P., Tan Q., Jiang G. Flexural and compressive mechanical behaviors of the porous titanium materials with entangles wire structure at different sintering conditions for load-bearing biomedical applications. J. Mechan. Behav. Biomed. Mater. 2013. Vol. 28. P. 309–319.
- Andani M.T., Moghaddam N.S., Haberland C., Dean D. Metals for implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. Acta Biomater. 2014. Vol. 10. P. 4058–4070.

- Galante J.O., Rostoker W., Lueck R. Sintered fiber metal composites as a basis for attachment of implants to bone. J. of Bone and Joint Surgery. 1971. Vol. 53A. No. 1. P. 101–114.
- Stangl R., Rinne B., Kastl S., Hendrich C. The influence of pore geometry in Ti-implants — a cell culture investigation. Eur. Cells Mater. 2001. Vol. 2. P. 1–9.
- Gradzka-Dahlke Malgorzata, Dabrowski Jan R., Dabrowski B. An overview on the usage of the powder metallurgy method for surgical implants production. J. Vibroeng. 2006. Vol. 8. No. 2. P. 11–16.
- Vityaz P.A., Kaptsevich V.M., Kostornov A.G., Georgiev V.P., Sheleg V.K. Formirovanie struktury i svoistv poristykh materialov [The porous structure formation and properties of powder materials]. Moscow: Metallurgiya, 1993.
- Melikyan M.L., Itin V.I. Dinamika mineralizatsii kostnoi tkani v poristom titane i prochnostnye svoistva kompozita «titan—kostnaya tkan'» [Dynamics of bone mineralization in a porous titanium and strength properties «titanium—bone» composite]. Pis'ma v GTF. 2002. Vol. 28. Iss. 16. C. 20–24.
- Itin V.I., Gyunter V.E., Khodorenko V.I., Chobayan M.L. Prochnostnye svoistva poristykh pronitsaemykh materialov na osnove titana dlya stomatologii [Mechanical properties of porous penetrative titanium materials for stomatology]. Poroshkovaya metallurgiya. 1997. No. 9–10. P. 29–33.
- Berezovskii V.A., Kolotilov N.N. Biofizicheskie kharakteristiki tkanei cheloveka [Biophysical characteristics of human tissue]. Kiev: Naukova dumka, 1990.

- Antsyferov V.N., Serov M.M., Lezhnin V.P., Smetkin A.A. O poluchenii, svoistvakh i primenenii bistrookhlazhdennykh volokon [Production, properties and application of rapidly solidified fibers]. *Izv.vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2013. No. 1. P. 55–58.
- 16. *Antsyferov V., Serov M.* Manufacturing of a rapid solidification materials and fibers. Lap Lambert Academic Publising, 2014.
- Shlyapin S.D., Kollerov M.Yu., Gusev D.E., Senkevich K.S., Stepanova E.A. Poluchenie poristykh meditsinskikh implantatov s ispol'zovaniem diffuzionnoi svarki [Production of porous medical implant using diffusion welding]. Tekhnologiya legkikh splavov. 2007. No. 3. P. 138–143.
- Balshin M.Yu. Nauchnye osnovy poroshkovoi metallurgii i metallurgii volokna [Scientific basis of powder metallurgy and metallurgy of fiber]. Moscow: Metallurgiya, 1972.
- Kollerov M.Yu., Shlyapin S.D., Senkevich K.S., Kazantsev A.A., Runova Yu.E. Ispol'zovanie termovodorodnoi obrabotki pri izgotovlenii poristykh materialov i izdelii iz titanovykh volokon i provoloki [Application of thermohydrogen treatment in the porous materials manufacture and products from titanium fibers and wires]. Metallurg. 2015. No. 3. P. 61–66.
- Trifonov B.V., Nadezhdin S.V., Kolobov Yu.R., Khramov G.V., Serov M.M., Ligachev A.E., Oleinik E.A., Ovchinnikov I.V. Regeneratsia kostnoi tkani pri zapolnenii defekta kompozitom «titanovoe volokno — kostno-plasticheskii material» [Regeneration of the bone tissue in the filling of the defect with composite of titanium fiber — osteo-plastic material]. Kompozity i nanostruktury. 2013. No. 2. P. 59—64.

**УДК** 669.716.9 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-86-93

## Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев

#### © 2016 г. А.О. Волхонский, И.В. Блинков, Ю.В. Левинский, Е.А. Скрылева

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Московский технологический университет

Статья поступила в редакцию 19.05.16 г., доработана 20.06.16 г., подписана в печать 22.06.16 г.

Проведена оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий путем анализа диффузионной подвижности компонентов слоев. Подробно изучена возможность повышения термической стабильности многослойных покрытий на основе взаиморастворимых слоев Ti–Al–N и Cr–N за счет введения в многослойную наноструктуру дополнительного барьерного слоя на основе Zr–N. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов покрытия в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале температур 800–1000 °C свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ слоев при наличии барьерного слоя на основе Zr–N. Так, при его введении их значения снижаются (при t = 1000 °C получено, см<sup>2</sup>/с:  $D_{Cr/TiN} = 5 \cdot 10^{-17}$ ,  $D_{Cr/ZrN} = 2 \cdot 10^{-18}$ ,  $D_{Ti/Cr_2N} = 9 \cdot 10^{-18}$ ,  $D_{Ti/ZrN} = 3 \cdot 10^{-18}$ ). Физико-механические свойства покрытий не изменяются при их отжиге в вакууме при t < 900 °C, при дальнейшем повышении температуры отжига свойства покрытий заметно снижаются, что обусловлено деградацией многослойной структуры покрытий в процессе их отжига.

**Ключевые слова:** термическая стабильность, наноструктурное покрытие, коэффициент диффузии, многослойная структура, нитрид.

**Волхонский А.О.** – канд. техн. наук, ст. препод. кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-70-85. E-mail: abwest@yandex.ru. **Блинков И.В.** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: biv@misis.ru.

**Левинский Ю.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий (МИТХТ) Московского технологического университета (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: levinsky@hotbox.ru. **Скрылева Е.А.** – науч. сотр. кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС». E-mail: 17sea@rambler.ru.

**Для цитирования:** *Волхонский А.О., Блинков И.В., Левинский Ю.В., Скрылева Е.А.* Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 86–93. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-86-93.

#### Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Levinsky Yu.V., Skryleva E.A. Evaluation of thermal stability of multilayer nanostructured coatings by analyzing diffusion mobility of layer components

The thermal stability of multilayer nanostructured coatings is investigated by analyzing the diffusion mobility of layer components. The paper studies in detail the possibility of increasing the thermal stability of multilayer coatings based on mutually-soluble Ti–Al–N and Cr–N layers by introducing an additional Zr–N-based barrier layer into the multilayer nanostructure. The calculated coefficients of basic coating metal element diffusion into the corresponding nitride layers when heating to 800–1000 °C show no significant diffusion blur of layer boundaries in the presence of a Zr–N-based barrier layer. Thus, its introduction reduces their values (obtained at t = 1000 °C, cm<sup>2</sup>/s:  $D_{Cr/TIN} = 5 \cdot 10^{-17}$ ,  $D_{Cr/ZrN} = 2 \cdot 10^{-18}$ ,  $D_{Ti/Cr_2N} = 9 \cdot 10^{-18}$ ,  $D_{Ti/ZrN} = 3 \cdot 10^{-18}$ ). Physical and mechanical properties of the coatings are not changed during vacuum annealing at t < 900 °C but significantly degrade as the annealing temperature rises further due to the degradation of the multilayer structure of coatings during their annealing.

Keywords: thermal stability, nanostructured coating, diffusion coefficient, multilayer structure, nitride.

Volkhonskii A.O. – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM) of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: abwest@yandex.ru.

Blinkov I.V. - Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: biv@misis.ru.

Levinsky Yu.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of chemistry and technology of rare and scattered elements, and nanoscale composite materials, MITHT, Moscow Technological University (119571, Russia, Moscow, Vernadskogo pr., 86). E-mail: levinsky@hotbox.ru.

Skryleva E.A. – scientific researcher, Department of materials science of semiconductors and dielectrics, NUST «MISIS». E-mail: 17sea@rambler.ru.

**Citation:** *Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Levinsky Yu.V., Skryleva E.A.* Otsenka termicheskoi stabil'nosti mnogosloinykh nanostrukturnykh pokrytii na osnove analiza diffuzionnoi podvizhnosti komponentov sloev. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 86–93. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-86-93.

#### Введение

Разработка износостойких покрытий по-прежнему остается сегодня основным фактором повышения надежности режущего инструмента для современной металлообработки в различных машиностроительных отраслях. Одним из направлений в этой области, развиваемых научной школой акад. В.Н. Анциферова, является разработка научных основ получения износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридных систем [1-6]. Данный подход обеспечивает их упрочнение за счет наноструктурирования и повышения уровня микродеформаций кристаллической решетки фаз соответствующих нитридов, возрастание жаростойкости и теплостойкости, улучшение трибологических свойств, что в конечном итоге позволяет увеличить скорость обработки материалов, отказаться от использования смазочно-охлаждающих технологических сред, расширить область применения режущего инструмента с этими покрытиями.

Дальнейшее развитие данного направления связано с получением покрытий с многослойной структурой. Изменяя параметры их нанесения, можно регулировать состав, структуру, морфологию, а также толщину и количество отдельных слоев в покрытии, твердость которых в целом может достигать 45—50 ГПа [7]. При этом они сохраняют достаточно высокую вязкость разрушения в результате диссипации энергии хрупкого разрушения на межзеренных и межслойных границах раздела [8]. Высокие значения твердости, стойкости к пластической деформации определяют повышенную прочность адгезии их с различными подложками по сравнению с покрытиями, где многослойная структура отсутствует [9].

Однако серьезным недостатком ряда многослойных покрытий на основе систем Ti—N/Cr—N; Ti—Al—N/Cr—N; Ti—N/Nb—N; Ti—N/V—N и др. является взаимная растворимость фаз слоев при температурах ниже 900—1000 °C [10]. Нагрев такой многослойной двухфазной системы во время нанесения покрытий и последующей эксплуатации приводит к разрыхлению границ раздела слоев, интенсивному диффузионному перемешиванию компонентов и последующему выравниванию концентраций нитридообразующих металлов по толщине покрытий с образованием твердых растворов [11]. Это, в свою очередь, сопровождается ухудшением физико-механических свойств [12, 13].

Одним из путей решения проблемы стабилизации структуры таких покрытий при t > 1000 °C может быть формирование дополнительного барьерного слоя на основе нитридов тугоплавких металлов, которые не обладают взаимной растворимостью с соседними слоями вплоть до более высоких температур. Ранее данный подход был апробирован для повышения термической стабильности многослойных покрытий Ti—A1—N/ Cr—N путем введения в их структуру дополнительного барьерного слоя на основе нитрида ZrN [14], имеющего ограниченную растворимость в TiN и CrN при t = 1580 и 1430 °C соответственно.

Цель настоящей работы — детальное изучение установленного эффекта, а также определение коэффициентов диффузии основных металлических элементов, входящих в состав покрытия, в соответствующие нитридные слои на их основе.

#### Экспериментальная часть

Нанесение покрытий осуществляли на установке вакуумно-дугового ионно-плазменного напыления. Использовалась трехкатодная распыляющая система, включающая катоды: Ti—Al (сплав BT5), Zr—Nb (составной из циркониевой основы со вставкой из ниобия с отношением площадей Zr : Nb = 3 : 1) и Cr. Осаждение покрытий вели в атмосфере реакционного газа — азота, давление которого составляло 0,3 Па. Покрытия были сформированы при токах дуг на катодах 120—130 А для титанового и цирконий-ниобиевого и 60 А — для хромового испарителей. Отрицательный электрический потенциал смещения, подаваемый на подложку, составлял —120 В. Время напыления покрытий ~60 мин. В качестве подложек использовались сменные многогранные пластины из твердого сплава ВК6. Толщина осажденных покрытий составляла 5,0+/-0,1 мкм и регулировалась временем осаждения.

Фазовый состав и субструктуру сформированных покрытий изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре «Ultima IV» (фирма «Rigaku», Япония). Съемку проводили при СоК<sub>а</sub>-излучении в асимметричной геометрии (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял ~5°). Количественный фазовый анализ осуществляли с использованием метода Ритвельда. Для определения среднего размера блоков и величины микродеформаций решетки нитрида титана и циркония выполнялась съемка двух отражений (111) и (222) в симметричной геометрии. Выделение физического уширения проводилось совместной аппроксимацией двух порядков отражений эталона и образца псевдофункциями Фойгта [15]. Эталоном служил порошок мелкозернистого германия (10-20 мкм).

Химический состав и энергию связи элементов фаз покрытия исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии (РФЭС) на приборе PHI-5500 («Physical Electronics», США). Возбуждение фотоэмиссии производилось с использованием Al $K_{\alpha}$ -излучения ( $h\nu = 1486,6$  эВ) мощностью 300 Вт. При этом давление остаточных газов в камере анализа составляло ~6·10<sup>-10</sup> Па. Послойное распределение элементов в покрытии изучали при распылении их поверхности ионами аргона с энергией 2 кэВ.

Для проведения структурных исследований покрытий применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) высокого разрешения JEM 2100 (JEOL, Япония). Для утонения образца использовали ионное травление, проводимое на установке PIPS («Gatan», США).

Твердость и модуль упругости покрытий измеряли методом непрерывного индентирования при малых нагрузках с помощью микроиндентометра «Micro-Hardness Tester» («CSM Instruments», Швейцария). Применяли динамический режим, т.е. нагрузка, подаваемая на индикатор, возрастала от 5 до 50 мН. Искомые величины определяли при глубине проникновения индентора, составляющей 10 % от толщины покрытия, для ограничения влияния материала подложки.

### Полученные результаты Состав и структура покрытий

Исследование методом РФЭС элементного состава осажденных покрытий показало, что при реализованных параметрах нанесения они содержали, ат.%: 27 Cr, 17 Ti, 8 Zr, 45 N, 2 Al и 1 Nb.

Рентгенофазовым структурным анализом установлено присутствие в составе многослойного покрытия фаз ZrN, TiN и  $Cr_2N$ . Можно предполагать, что отсутствие в составе покрытия фаз алюминия и ниобия является следствием их растворения в нитридах ZrN и TiN с образованием соответствующих твердых растворов. Это подтверждается отклонением параметра кристаллической решетки для данных фаз от табличных значений (0,427 против 0,424 нм для TiN и 0,444 против 0,458 нм для ZrN). Однако, как было показано в работе [16], это также может быть связано с возрастающей с увеличением потенциала смещения энергией бомбардирующих поверхность покрытия ионов и повышением вероятности образования дефектов антиШоттки и пар Френкеля, обусловленных «эффектом ионного наклепа».

Дополнительная информация о фазовом составе покрытий была получена из анализа фотоэлектронных спектров высокого разрешения электронов Cr2*p*, Zr3*d*, Ti2*p* в методе РФЭС, представленных на рис. 1.

Локализация максимумов пиков Ti2p3/2 (рис. 1, *a*) и Zr3d5/2 (рис. 1, *б*) на энергиях связи  $E_{\rm CB} = 455,0$  и 179,9 эВ соответственно характерна для связи Ti в TiN и Zr в ZrN [17, 18]. Максимум пиков Cr2p3/2 и Cr2p1/2 (см. *1* и *1'* на рис. 1, *в*) соответствует энергии связи металлического хрома либо его связи с азотом в соединении Cr<sub>2</sub>N [19]. Наличие второго дублета пиков Cr2p3/2 и Cr2p1/2 (*2* и *2'* на рис. 1, *в*) дает основание предполагать существование также фазы CrN [19].

Покрытия на всех образцах имеют ярко выраженную текстуру по плоскости [111], перпендикулярной поверхности подложки, о чем свидетельствует перераспределение интенсивностей линий (111) и (200) на дифрактограммах покрытий. Напряженное состояние в покрытии оценивали по величине микродеформаций (є) кристаллической решетки соединений, образующих покрытие, которые составляли 1,5 и 2,7 % для фазы на основе TiN и ZrN соответственно, и размеру областей когерентного рассеяния (OKP), который составлял 6+/-2 нм для обеих фаз.



**Рис. 1.** Фотоэлектронные спектры высокого разрешения Ti2p(a), Zr3d(b) и Cr2p(a) покрытия

Определение толщины нанослоев в покрытии проводили методом РФЭС путем послойного травления поверхности покрытия ионами аргона. При использованной энергии ионов аргона скорость травления составляет порядка 2 нм/мин. Установлено (рис. 2), что элементы в покрытии распределены неравномерно. Четко идентифицируются последовательные области, обогащенные титаном, цирконием и хромом. Количество азота в покрытии практически не меняется, его незначительное снижение в слое Cr-N обусловлено преимущественным образованием  $Cr_2N$  против CrN.



**Рис. 2.** Профили концентраций элементов в покрытии



**Рис. 3.** Темнопольное изображение (ПЭМ) структуры покрытия



Рис. 4. Изображение высокого разрешения покрытия (ПЭМ)

Многослойная структура покрытий подтверждена при их исследовании методом ПЭМ (рис. 3). Средний размер кристаллитов внутри слоев, оцененный по микрофотографиям высокого разрешения структуры покрытий (рис. 4), составляет ~5 нм, что согласуется с данными, полученными методом рентгеновской дифракции (ОКР = = 6+/-2 нм). Следует также обратить внимание, что кристаллиты имеют вытянутую форму.

#### Термическая стабильность покрытий

Покрытия были отожжены в вакууме (~ $10^{-3}$  Па) при температурах 800, 900 и 1000 °C в течение 1 ч. Исследование распределения элементов проводили методом РФЭС с послойным травлением покрытия ионами аргона.

Анализ концентрационных профилей основных металлических элементов (Ti, Zr и Cr) по толщине покрытия, полученных при различных температурах их отжига, показал, что вплоть до t = 900 °C в покрытии не происходит заметных изменений их состава и структуры. При t = 1000 °C наблюдается существенное диффузионное перемешивание слоев, о чем свидетельствует снижение интенсивности концентрационных пиков Ti и Cr (см. рис. 5, *a*, *в*).

На рис. 6 приведены для сравнения концентрационные профили распределения элементов, полученные при послойном ионном травлении многослойного покрытия Ti—N/Cr—N без барьерного слоя на основе ZrN после его отжига при t == 900 °C в течение 1 ч. Относительно равномерное распределение металлических элементов в покрытии Ti—N/Cr—N свидетельствует о вырождении многослойной структуры.

Для оценки термической стабильности покрытий и барьерных функций слоя на основе ZrN был проведен расчет коэффициентов диффузии в интервале температур 800—1000 °С.

Исходные толщины слоев определены в предположении постоянства концентраций элементов в них (рис. 7) и составили ~12, ~12 и ~6 нм для слоев на основе TiN,  $Cr_2N$  и ZrN соответственно.

Значения коэффициентов диффузии (*D*) основных металлических элементов, входящих в состав покрытия, в соседние нитридные слои были определены при решении второго уравнения Фика для случая их диффузии из слоя конечной толщины (-a < x < a) с постоянной концентрацией диффундирующего вещества ( $c_0$ ), которое имеет следующий вид:



**Рис. 5.** Профили концентраций элементов в покрытии при различных температурах отжига  $a - \text{Ti}, \delta - \text{Zr}, e - \text{Cr}$ 

*t*, °C: 1 - 0, 2 - 800, 3 - 900, 4 - 1000

$$c = \frac{c_0}{2} \left[ \operatorname{erf} \frac{a - x}{2\sqrt{D\tau}} + \operatorname{erf} \frac{a + x}{2\sqrt{D\tau}} \right], \tag{1}$$

где т — время.

Концентрационное распределение элементов в слоях более строго характеризуется не постоянной, а переменной концентрацией. При расчетах это было учтено добавлением к периоду диффузионного перемешивания слоев в процессе отжига образца промежутка времени, необходимого для формирования исходного концентрационного

Температура	<i>D</i> , 10 <sup>-18</sup> см <sup>2</sup> /с						
отжига, °С	Ti в ZrN	Zr в TiN	Zr в Cr <sub>2</sub> N	Сr в ZrN	Сr в TiN	Ті в Cr <sub>2</sub> N	
800	2	2	1	0,4	5	4	
900	2	3	3	0,5	5	4	
1000	3	3	5	2	50	9	

Рассчитанные коэффициенты диффузии



**Рис. 6.** Профили концентраций элементов в покрытии Ti-N/Cr-N после отжига при t = 900 °C в течение 1 ч



Рис. 7. Схема расчета толщины слоев покрытия

распределения элементов, наблюдаемого в эксперименте. Кроме того, мы пренебрегали встречной диффузией от соседних слоев. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице. Видно, что при t = 1000 °C коэффициент диффузии Cr в присутствии слоя ZrN уменьшается практически на порядок, что подтверждает эффективность его использования в качестве барьерного слоя.

Исследования физико-механических свойств покрытий показали, что их твердость практически не изменяется при отжиге до температуры 900 °С и составляет ~33 ГПа, а при дальнейшем повышении температуры отжига уменьшается до ~28 ГПа. Аналогичным образом изменяется значение модуля упругости — 490 и 440 ГПа. Снижение физико-механических свойств покрытий обусловлено деградацией их многослойной структуры вследствие высокой диффузионной подвижности хрома.

#### Выводы

1. Подтверждено, что введение в многослойную наноструктуру дополнительного барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми слоями Ti—Al—N и Cr—N приводит к повышению ее термической стабильности.

**2.** Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов покрытия в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале температур 800—1000 °C свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ мультислоев при наличии барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми TiN и Cr<sub>2</sub>N (CrN). Так, их значения снижаются при введении барьерного слоя (при t = 1000 °C получено, см<sup>2</sup>/с:  $D_{Cr/TiN} = 5 \cdot 10^{-17}$ ,  $D_{Cr/ZrN} = 2 \cdot 10^{-18}$ ;  $D_{Ti/Cr_2N} = 9 \cdot 10^{-18}$ ,  $D_{Ti/ZrN} = 3 \cdot 10^{-18}$ ).

**3.** Полученные покрытия характеризуются твердостью до 33 ГПа и модулем упругости до 490 ГПа. Эти значения не изменяются при отжиге покрытий в вакууме при температуре 900 °С, а при дальнейшем ее повышении физико-механические свойства покрытий заметно снижаются, что обусловлено деградацией многослойной структуры покрытий в процессе их отжига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70014 «мол\_а\_мос».

#### Литература

 Анциферов В.Н., Каменева А.Л., Пименова Н.В. Изучение структуры и формирования наноразмерных ионно-плазменных покрытий Ti-Zr-N, Ti-Al-N, Ti-Zr-O-N, Ti-Al-O-N и Ti-B-Si-N // Тонкие пленки в электронике: Матер. XIII Междунар. науч.-техн. конф. (г. Москва, 6—8 сент. 2007 г.). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. С. 328—335.

- Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Структурообразование (наноструктурирование) пленок ионно-плазменными методами (обзор) // Тонкие пленки в электронике: Матер. XIV Междунар. науч.-техн. конф. (г. Москва, 11—13 сент. 2008 г.). М.: АО ЦНИТИ «Техномаш», 2008. С. 448—453.
- Анциферов В.Н., Косогор С.П. Исследование фазового состава и структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе карбидов и нитридов титана // Металлы. 1997. No. 6. С. 93—96.
- Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Экспериментальное исследование строения многокомпонентных наноструктурных покрытий на основе Ti–Zr–N, сформированных ионно-плазменными методами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2007. No. 1. C. 53–61.
- Анциферов В.Н., Каменева А.Л. Способ получения покрытия на основе сложных нитридов: Пат. 2429311 (РФ). 2011.
- Анциферов В.Н., Каменева А.Л., Клочков А.Ю., Новиков Р.С. Способ получения износостойкого покрытия: Пат. 2361013 (РФ). 2009.
- Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/ CrN // Wear. 1999. Vol. 232. No. 2. P. 221-225. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0043164899001490.
- Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-Hyo Soe, Ryoichi Yamamoto, Rong Chen, Akira Iwabuchi. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers // Wear. 1999. Vol. 236. P. 159–164. http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0043164899002720.
- Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Mercs D., Baraket M., Dong C., Coddet C. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 4020-4026. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0169433208022423.
- Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов / Пер. с нем. под ред. Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1988.
- Barshilia C. Harish, Jain Anjana, Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings // Vacuum. 2004. Vol. 72. P. 241– 248. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0042207X03001477.
- 12. Kieffer R., Ettmayer P. Recent advances in the knowledge

and applications of transition metal nitrides // High Temp. — High Pressures. 1974. Vol. 6. P. 253—260.

- Zeng X.T., Zhang S., Sun C.Q., Liu Y.C. Nanometriclayered CrN/TiN thin films mechanical strength and thermal stability // Thin Solid Films. 2003. Vol. 424. P. 99–102. http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0040609002009215.
- Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586. P. S381-S386. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0925838812021731.
- Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000. Vol. 42. P. 309–313. http://link.springer.com/article/ 10.1007%2FBF02471306.
- 16. Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, Andrew Davison, Chun-Huai Tsau, Chih-Chao Yang. Influence of substrate bias, deposition temperature and postdeposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3360—3366. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0257897207012650.
- Biwer B.M., Bernasek S.L. Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen // J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1986. Vol. 40. P. 339—351. http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0368204886800445.
- Takano I., Isobe S., Sasaki T.A., Baba Y. Nitrogenation of various transition metals by N<sup>+</sup><sub>2</sub>-ion implantation // Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 37. P. 25–32. http://www.sciencedirect. com/science/article/pii/0169433289909707.
- Nishimura O., Yabe K., Iwaki M. X-ray photoelectron spectroscopy studies of high-dose nitrogen ion implantedchromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis // J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1989. Vol. 49. P. 335—342. http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0368204889850212.

#### References

 Antsiferov V.N., Kameneva A.L., Pimenova N.V. Izuchenie struktury i formirovaniya nanorazmernykh ionno-plazmennykh pokrytii Ti–Zr–N, Ti–Al–N, Ti–Zr–O–N, Ti–Al–O–N i Ti–B–Si–N. In: Tonkie plenki v elektronike: Mater. XIII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Study of the structure and the formation of nanosize ion-plasma Ti–Zr–N, Ti–Al–N, Ti–Zr–O–N, Ti– Al–O–N and Ti–B–Si–N coatings. In: Thin films in the electronics: Mater. XIII Intern. scientific and technical. conf. (Moscow, 6–8 Sept. 2008)]. Moscow: Bauman Moscow State Technical University, 2007. P. 328–335.

- Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Strukturoobrazovanie (nanostrukturirovanie) plenok ionno-plazmennymi metodami (obzor). In: Tonkie plenki v elektronike: Mater. XIV Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Structure formation (nanostructuring) of films obtained by ion-plasma methods (review). In: Thin films in the electronics: Mater. XIV Intern. scientific and technical. conf. (Moscow, 11– 13 Sept. 2008)]. Moscow: AO TsNITI «Tekhnomash», 2008. P. 448–453.
- Antsiferov V.N., Kosogor S.P. Issledovanie fazovogo sostava i struktury mnogosloinykh nanokristallicheskikh pokrytii na osnove karbidov i nitridov titana [The phase composition and structure of multilayer nanostructured coatings based on carbides and nitrides of titanium]. *Metally.* 1997. No. 6. P. 93–96.
- Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Eksperimental'noe issledovanie stroeniya mnogokomponentnykh nanostrukturnykh pokrytii na osnove Ti-Zr-N, sformirovannykh ionno-plazmennymi metodami [Experimental study of the structure of Ti-Zr-N multicomponent nanostructured coatings formed ion-plasma methods]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2007. No. 1. P. 53-61.
- Antsiferov V.N., Kameneva A.L. Sposob polucheniya pokrytiya na osnove slozhnykh nitridov [The process for producing coatings based on nitrides complex]: Pat. 2429311 (RF). 2011.
- Antsiferov V.N., Kameneva A.L., Klochkov A.Yu., Novikov R.S. Sposob polucheniya iznosostoikogo pokrytiya [A method for producing a wear-resistant coating]: Pat. 2361013 (RF). 2009.
- Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. Wear. 1999. Vol. 232. P. 221–225. http://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0043164899001490.
- Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-Hyo Soe, Ryoichi Yamamoto, Rong Chen, Akira Iwabuchi. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. Wear. 1999. Vol. 236. P. 159–164. http://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0043164899002720/
- Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Mercs D., Baraket M., Dong C., Coddet C. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings. Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 4020–4026. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0169433208022423.

- Hollek H. Dvoinye i troinye karbidnye i nitridnye sistemy perekhodnykh metallov [Binary and ternary transition metal nitride system]. Ed. Yu.V. Levinsky. Moscow: Metallurgiya, 1988.
- Barshilia Harish C., Anjana Jain, Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. Vacuum. 2004. Vol. 72. P. 241–248. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0042207X03001477.
- Kieffer R., Ettmayer P. Recent advances in the knowledge and applications of transition metal nitrides. *High Temp.* – *High Pressures.* 1974. Vol. 6. P. 253–260.
- Zeng X.T., Zhang S., Sun C.Q., Liu Y.C. Nanometric-layered CrN/TiN thin films mechanical strength and thermal stability. *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 424. P. 99–102. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0040609002009215.
- Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability. J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586. P. S381—S386. http://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0925838812021731.
- Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42.
  P. 309–313. http://link.springer.com/article/10. 1007%2FBF02471306.
- Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, Andrew Davison, Chun-Huai Tsau, Chih-Chao Yang. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3360– 3366. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0257897207012650.
- Biwer B.M., Bernasek S.L. Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen. J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1986. Vol. 40.
   P. 339-351. http://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/0368204886800445.
- Takano I., Isobe S., Sasaki T.A., Baba Y. Nitrogenation of various transition metals by N<sup>+</sup><sub>2</sub>-ion implantation. *Appl. Surf. Sci.* 1989. Vol. 37. P. 25–32. http://www. sciencedirect.com/science/article/pii/0169433289909707.
- Nishimura O., Yabe K., Iwaki M. X-ray photoelectron spectroscopy studies of high-dose nitrogen ion implanted-chromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis. J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 1989. Vol. 49. P. 335–342. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204889850212.

**УДК** 621.793.182: 546.27: 620.187 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-94-103

## Исследование влияния бора на структуру и свойства многокомпонентных нанокомпозиционных покрытий TiCaPCON

© 2016 г. И.В. Сухорукова, И.Ю. Житняк, Н.А. Глушанкова,

#### Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.03.16 г., доработана 16.05.16 г., подписана в печать 18.05.16 г.

Методом магнетронного распыления получены наноструктурированные многокомпонентные покрытия TiCaPCON-B с содержанием бора 7,4–15,0 ат.%. Показано, что все элементы равномерно распределены по толщине покрытий. Покрытия TiCaPCON-B имеют плотную колонную структуру с поперечным размером колонн менее 80 нм. Установлено, что введение бора приводит к изменению фазового состава покрытий, однако не оказывает существенного влияния на их морфологию. Основу покрытий TiCaPCON-B составляют фазы Ti(C, N), TiB<sub>2</sub>, BN и свободный углерод. Исследование механических свойств показало, что покрытия обладают относительно высокой твердостью (20–24 ГПа) и низким модулем упругости (213–231 ГПа). Они характеризуются гидрофильными свойствами, которые сохраняются в течение 24 ч выдержки на воздухе. В зависимости от содержания бора в покрытии, скорость его выхода в физиологический раствор составляет 17–24 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут). В экспериментах *in vitro* наблюдалось улучшение остеогенных характеристик покрытий с содержанием бора 12,7–15,0 ат.% на 30–40 % по сравнению с титаном.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, структура, механические свойства, выход ионов бора.

Сухорукова И.В. – инженер науч.-иссл. лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina\_btnn@mail.ru.

Житняк И.Ю. – канд. биол. наук, науч. сотр. лаборатории механизмов канцерогенеза Российского онкологического научного центра (РОНЦ) им. Н.Н. Блохина (115478, г. Москва, Каширское шоссе, 24. Тел. (499) 323-53-11. E-mail: irishaz@mail.ru.

**Глушанкова Н.А.** – докт. биол. наук, зав. лабораторией механизмов канцерогенеза РОНЦ им. Н.Н. Блохина. E-mail: natglu@hotmail.com.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС», гл. науч. сотр. Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН, зав. науч.-иссл. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». тел.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** *Сухорукова И.В., Житняк И.Ю., Глушанкова Н.А., Штанский Д.В.* Исследование влияния бора на структуру и свойства многокомпонентных нанокомпозиционных покрытий TiCaPCON // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 94–103. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-94-103.

#### Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A., Shtansky D.V. Investigation of boron influence on the structure and properties of multicomponent nanostructured TiCaPCON coatings

Multicomponent nanostructured TiCaPCON–B coatings with 7,4–15,0 at.% of boron were obtained by magnetron sputtering. It was shown that all elements were uniformly distributed over the coating thickness. The TiCaPCON–B coatings revealed a dense columnar structure with a column width less than 80 nm. It was found that the introduction of boron changed the phase composition of the coatings, but had no significant effect on their morphology. The base of the TiCaPCON–B coatings consisted of free carbon and Ti(C, N), TiB<sub>2</sub>, BN phases. The study of mechanical properties revealed that the coatings had a relatively high hardness (20–24 GPa) and low Young's modulus (213–231 GPa). The coatings exhibited hydrophilic properties within the 24-hour exposure to air. Depending on the boron content in the coating, its rate of release into normal saline was 17–24 mkg/(I·cm<sup>2</sup>·day). In vitro biological studies showed 30–40 % improvement in bioactivity of coatings containing 12,7–15,0 at.% of boron as compared with titanium.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, structure, mechanical properties, boron ion release.

Sukhorukova I.V. – engineer of Scientific-research laboratory «Inorganic Nanomaterials», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: irina\_btnn@mail.ru.
 Zhitnyak I.Yu. – Cand. Sci. (Biol.), research scientist of Laboratory of carcinogenesis mechanisms, Russian Oncological Scientific Centre (ROSC) n.a. N.A. Blokhin (115478, Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 24). E-mail: irishaz@mail.ru.

**Gloushankova N.A.** – Dr. Sci. (Biol.), head of Laboratory of carcinogenesis mechanisms, ROSC n.a. N.A. Blokhin. E-mail: natglu@hotmail.com.

**Shtansky D.V.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), professor of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings NUST «MISIS», chief research scientist of Scientific-educational Centre SHS MISIS–ISMAN, head of Scientific-research laboratory «Inorganic Nanomaterials» NUST «MISIS». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Citation:** Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A., Shtansky D.V. Issledovanie vliyaniya bora na strukturu i svoistva mnogokomponentnykh nanokompozitsionnykh pokrytii TiCaPCON. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 94–103. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-94-103.

#### Введение

Бор — важный элемент живого организма, содержащийся в крови, мышечной и костной ткани. Последние исследования показали, что в определенных дозах бор полезен для здоровья, снижая риск заболевания артритом, остеопорозом, раком, расстройством центральной нервной системы. По данным Международной организации здравоохранения и Института медицины, пищевых продуктов и питания США, безопасная доза бора составляет 20-28 мг/день [1]. В то же время ряд его соединений, например борная кислота, являются токсичными. Бор находит применение в качестве антипротозойного агента [2], входит в состав антивирусных и противогрибковых средств [3]. Антибактериальное действие бора связано с тем, что он подавляет самоорганизацию бактерий и, тем самым, препятствует образованию бактериальной пленки [4, 5]. Среди других возможных механизмов антибактериального действия бора можно отметить нарушение синтеза белка; дисфункцию митохондрий; нарушение деления бактериальных клеток; взаимодействие с ферментами (стимуляция, стабилизация, ингибирование); ухудшение функций и целостности мембран и мембранного потенциала [6, 7]. В настоящее время не установлено прямой зависимости между концентрацией бора и антибактериальной активностью материала [8-10]. В ряде работ отмечается, что антибактериальная активность связана либо с изменением степени кристалличности матрицы и размера кристаллитов [10, 11], либо с синергетическим эффектом от присутствия бора и углерода [12]. Высокой антибактериальной активностью обладают борсодержащие полимеры, однако такие материалы, как правило, легко гидролизируются в водных средах с образованием борсодержащих антибактериальных компонентов и полимерных остатков, биосовместимость которых остается под вопросом [3]. Отметим, что преимущество бора над другими антибактериальными агентами состоит в том, что он существенно улучшает биоактивность материала,

способствуя ускоренному формированию апатита за счет образования связей В—ОН [13].

Цель настоящей работы — разработка и получение борсодержащих многокомпонентных биосовместимых покрытий TiCaPCON, предназначенных для металлических и полимерных имплантатов. Исследовано влияние концентрации бора на структуру, химические и механические свойства покрытий, а также скорость выхода ионов бора в физиологический раствор с поверхности покрытий. В качестве модельной системы для исследования биосовместимости покрытий *in vitro* были использованы культуры остеобластов MC3T3-E1, растущих на подложках, покрытых тестируемыми покрытиями.

#### Методика проведения экспериментов

Осаждение покрытий TiCaPCON—В осуществляли методом магнетронного распыления композиционных мишеней TiC—Ti<sub>3</sub>PO<sub>x</sub>—CaO и TiB<sub>2</sub>, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве подложек был использован титан марки BT1-0.

Нанесение покрытий проводили в газовой смеси аргона с 15 % азота при давлении 0,1 Па, токах на магнетронах 1—1,4 A (TiB<sub>2</sub>) и 2 A (TiC—Ti<sub>3</sub>PO<sub>x</sub>— CaO), дистанции до подложек 100 мм, напряжении смещения на подложках 50 В. Время напыления составляло 30 мин.

Структуру и элементный состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F (JEOL, Япония). Профили распределения бора по толщине покрытий были получены методом оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре «Profiler 2» («Horiba Jobin Yvon», Франция).

Наличие химических связей и функциональных групп на поверхности покрытий изучалось методами колебательной спектроскопии. Измерение ИК-спектров покрытий было проведено с помощью приставки ATR (полного внутреннего отражения) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре «Vertex 70v» («Bruker», Германия). Съемку проводили при диаметре апертуры 6 мм под углом 15° в диапазоне 400-3000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Ко всем полученным спектрам применяли функцию коррекции базовой линии и сглаживание. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий были получены на спектрометре «LabRam HR800» («Horiba Jobin Yvon», Франция) при длине волны излучения 514 нм со спектральным разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий был проведен на установке «D8 Advance» («Bruker», США) с использованием при съемке монохроматизированного СиКα-излучения (интервал дифракционных углов составлял 20 = 10÷90°, шаг — 0,1°, время съемки в каждой точке — 10 с). Фазовый анализ был выполнен с помощью программы EVA и международной базы данных PDF2. Для визуализации рентгеновских пиков на малых углах для отдельных образцов с покрытием осуществляли рентгеновскую съемку по схеме «скользящего пучка» при наклоне образца на угол 3°.

Кинетику выхода бора в физиологический раствор с поверхности покрытий TiCaPCON—В изучали методом масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на установке «X-Series II» («Thermo Scientific», США). Для этого образцы площадью 1 см<sup>2</sup> погружались в 0,9 %-ный раствор NaCl объемом 40 мл при комнатной температуре. Через определенные промежутки времени (1, 3, 5 и 7 суток) из общего объема раствора отбирали пробы по 1,5 мл, которые анализировали на предмет присутствия ионов бора. Скорость выхода ионов определяли как количество вышедших ионов бора в 1 мл физиологического раствора с поверхности покрытий площадью 1 см<sup>2</sup> в единицу времени.

Измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий осуществляли по методу Оливера—Фарра согласно стандарту ASTM E 2546-07 с использованием нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» («CSM Instruments», Швейцария). Адгезионную/когезионную прочность покрытий исследовали методом царапанья с помощью прибора REVETEST («CSM Instruments», Швейцария) при непрерывно нарастающей нагрузке. В качестве контртела применяли индентор типа Роквелла с радиусом закругления 200 мкм. Для анализа характера разрушения покрытий использовали следующие обозначения для критической нагрузки:  $L_{c1}$  — возникновение первой трещины,  $L_{c2}$  — начало отслаивания участков покрытия,  $L_{c3}$  — появление материала подложки вследствие пластичного истирания или отслоения покрытия.

Смачиваемость покрытий изучали с помощью установки САМ 101 («KSV Instruments», Финляндия) по методу «лежащей капли». В качестве смачивающей жидкости применяли дистиллированную воду. Объем капли составлял 5 мкл.

Биосовместимость покрытий TiCaPCON-В исследовали in vitro с использованием теста на пролиферацию остеогенных клеток МС3Т3-Е1. Клетки МС3Т3-Е1 рассевали на поверхность пластинок, помещенных в 12-луночные планшеты с культуральной средой DMEM/F12 («Invitrogen», США) с добавлением 10 % телячьей эмбриональной сыворотки (РАА, Австрия). Далее планшет помещали в термостат при температуре 37 °С. Через 24 и 72 ч после рассева осуществлялась замена культуральной среды. Через 1, 3, 5 и 7 дней после рассева клетки фиксировали 3,7 %-ным раствором параформальдегида; мембрану фиксированных клеток экстрагировали 0,5 % Тритоном X100. Далее клетки MC3T3-E1 окрашивали ядерным флуоресцентным красителем DAPI («Sigma», США) и заключали в фиксирующую среду на предметных стеклах. Препараты исследовали с помощью микроскопа «Axioplan» («Zeiss», Германия) с объективом х40, камеры высокого разрешения C8484-05 («Нататаtsu», Япония). Подсчитывали количество клеток в 30 полях зрения и определяли среднее значение плотности клеточной популяции.

# Результаты экспериментов и их обсуждение

#### Состав и структура покрытий TiCaPCON—В

Изучение элементного состава покрытий методом ОЭСТР показало, что все элементы равномерно распределены по толщине покрытия (рис. 1). Увеличение тока магнетрона от 1,0 до 1,4 А при распылении мишени  $TiB_2$  приводит к повышению содержания бора в покрытиях от 7,4 до 15,0 ат.% (табл. 1). Концентрации биоактивных элементов кальция и фосфора — находятся соответственно в диапазонах 0,8—1,2 и 0,4—0,5 ат.%.

Морфология покрытий с различным содержа-

нием бора представлена на рис. 2. Толщина покрытий составляет 1,0-1,2 мкм. Все покрытия обнаруживают плотную колонную структуру с поперечным размером столбчатых элементов структуры менее 80 нм. По данным РФА (рис. 3) основу покрытия составляют три фазы: ГЦК-фаза типа NaCl с преимущественной ориентировкой (111), гексагональная фаза TiB<sub>2</sub> с текстурой (100) и BN в гексагональной или орторомбической конфигурации (картотека JCPDS, карточки № 74-1878 и № 18-0251). Пик (001) от BN хорошо заметен при съемке с наклоном 3° (вставка на рис. 3, *a*). Увеличение содержания бора не оказывает существенного влияния на морфологию и фазовый состав покрытий. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы в покрытиях TiCaPCON-В, рассчитанный исходя из полуширины линии (200) по формуле Селякова-Шеррера, составляет 7 нм.



Рис. 1. Профили распределения элементов по толщине покрытия TiCaPCON-12,7ат.%В

Структура покрытий была также исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На всех спектрах отмечено наличие дублета в диапазонах 250—270 и 520—540 см<sup>-1</sup>, что ха-



**Рис. 2.** СЭМ-изображения изломов покрытий TiCaPCON-В с различным содержанием бора В, ат.%: *a* – 0; *б* – 7,4; *в* – 12,7; *с* – 15,0

	Таблица	1. Элементный	состав пок	рытий, ат.	%
--	---------	---------------	------------	------------	---

Покрытие	Ток магнетрона, А	Ti	Ν	0	С	Р	В	Ca
1	1,0	36,0	28,6	5,3	21,2	0,4	7,4	1,1
2	1,2	40,0	24,4	2,1	19,1	0,5	12,7	1,2
3	1,4	32,3	32,3	4,0	15,1	0,5	15,0	0,8

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016





**Рис. 3.** Экспериментальные дифрактограммы покрытий 1-3 системы TiCaPCON-B (*a*) и разложение пиков спектров в диапазоне  $2\theta = 30 \div 40^{\circ}$  (*б*)

ullet – Ti(C,N),  $\blacksquare$  – BN,  $\blacklozenge$  – TiB<sub>2</sub>,  $\bigcirc$  – Si (подложка)

*а* – на вставке показан пик (001)<sub>ВN</sub> при РФА с наклоном 3°

рактерно для фазы TiCN. В области больших длин волн (1200—1700 см<sup>-1</sup>) также наблюдаются два характерных максимума, которые обычно приписывают пикам D и G от неупорядоченного графитоподобного углерода [14] (рис. 4).

Наличие функциональных групп на поверхности покрытий TiCaPCON-В было изучено методом ИК-спектроскопии (рис. 5). Для сравнения на рис. 5 также показаны спектры карбида титана и оксида бора. Идентификация ИК-спектра исследуемого многокомпонентного покрытия является довольно сложной задачей. Это связано с тем, что все элементы покрытия склонны к образованию связей с кислородом, поглощения от которых наблюдаются в близких диапазонах волновых чисел: связи Ті-О (Ті-О-Ті) - 400÷500 [15, 16] и 700÷800 см<sup>-1</sup> [17]; Р—О — 570÷620 см<sup>-1</sup> [18]; В—О — 1100÷1500 см<sup>-1</sup> [16, 19] и В—О—С — 800÷1100 см<sup>-1</sup> [20]; Ca-O - 1380÷1500 cm<sup>-1</sup> [21]; C-O - 1000÷ ÷1500 см<sup>-1</sup> [22]. Анализ полученных результатов проводился с учетом ранее полученных экспериментальных данных по ИК-спектрам покрытий TiCaPCON, TiCaPCON-Si, TiCaPCON-Ag, ТіСаРСОЛ-Та [23-26], а также известных литературных источников по борсодержащим материалам TiBN, TiBCN и TiO<sub>2</sub>-В [8, 15, 16, 20]. Помимо

связей титана с углеродом и азотом, которые имеют характерные пики поглощения в области 500— 600 см<sup>-1</sup>, в покрытиях TiCaPCON—В наблюдали связи В—О и В—О—С (пики поглощения в диапазоне 900—1500 см<sup>-1</sup>), С—О (характерные пики в области 1600—1700 см<sup>-1</sup>), а также В—ОН при волновых числах >3500 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 4.** Спектры КРС покрытий *1–3* системы TiCaPCON–В



Рис. 5. ИК-спектры покрытий TiCaPCON-В

#### Механические свойства покрытий TiCaPCON—В

Механические свойства покрытий TiCaPCON-В представлены в табл. 2. Покрытия имели твердость  $H = 20 \div 24$  ГПа, модуль упругости  $E = 213 \div 231$  ГПа и упругое восстановление  $W_e = 62 \div 67 \%$ . При содержании бора 12,7 % наблюдался небольшой пик Н. Значения и наличие пика твердости согласуются с ранее полученными результатами по покрытиям в системе TiBCN [27]. Так, твердость покрытий TiBCN с содержанием бора 8—9 ат.%, полученных реакционным магнетронным распылением, составляла 14-19 ГПа, а повышение содержание бора до 11 ат.% приводило к увеличению твердости покрытий до 21-23 ГПа. Полученные значения модуля упругости также соответствуют известным литературным данным по покрытиям TiBCN [27, 28].

## Адгезионная прочность покрытий TiCaPCON—В

Адгезионные свойства покрытий TiCaPCON—В, осажденных на титановую подложку, были изучены методом скратч-тестирования. На рис. 6 показаны оптические изображения царапин и зави-

## Таблица 2. Механические свойства покрытий TiCaPCON-В

Покрытие	<i>Н</i> , ГПа	Е, ГПа	$W_e, \%$
1	20,5±1	218±10	62
2	24±5	231±30	67
3	20±2	213±21	62

Таблица 3. Критические нагрузки разрушения покрытий TiCaPCON-В

Покрытие	<i>L</i> <sub>c1</sub> , H	<i>L</i> <sub>c2</sub> , H	<i>L</i> <sub>c3</sub> , H
1	4	_	14
2	4	6	10
3	4	_	14

симости силы трения и амплитуды сигнала акустической эмиссии от прикладываемой нагрузки в процессе царапанья поверхности покрытий TiCaPCON—В алмазным индентором. Критические нагрузки адгезионного и когезионного разрушения этих покрытий представлены в табл. 3.

Покрытия 1 и 3 показали сходные результаты. Появление первых пиков акустической эмиссии отмечали при нагрузке 6 Н, что связано с образованием шевронных трещин и соответствует началу когезионного разрушения покрытий. Появление материала подложки происходило при критической нагрузке 14 Н. В целом можно отметить, что оба типа покрытия обладают хорошей адгезией к поверхности титановой подложки, так как при вдавливании покрытия на глубину 5 мкм отслаивания и сколов покрытий не наблюдалось. В покрытии 2 (12,7 ат.% В) отслаивание значительных участков покрытия возникало уже при нагрузке 6 Н. Образование сколов покрытия сопровождалось не только пиками акустической эмиссии, но и изменениями силы трения, которые имели осциллирующий характер. Это связано с тем, что индентор попеременно находился в контакте то с покрытием, то с материалом подложки.

#### Смачиваемость покрытий

Смачиваемость покрытий является важной характеристикой биоматериалов, предназначенных для замены поврежденных участков костной ткани. Гидрофильные поверхности, как правило, способствуют улучшению адгезии и пролиферации клеток. Результаты измерения краевого угла смачивания покрытий приведены в табл. 4. Измерения, проведенные через 1 ч после осаждения покрытий, показали, что его значения находятся в диапазоне 42—56°, что свидетельствует о гидрофильности покрытий. Выдержка на воздухе в течение 24 ч приводит к небольшому увеличению краевого угла смачивания, однако покрытия сохраняют свои гидрофильные характеристики.

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016



#### Кинетика выхода бора в физиологический раствор

4

30 + 0

На рис. 7 представлена кинетика выхода ионов бора в физиологический раствор (ФР). Для всех покрытий наблюдалось непрерывное увеличение концентрации ионов бора в ФР. Средняя скорость их выхода из покрытия *1* составляла 17 мкг/( $\pi \cdot cm^2 \cdot cyt$ ), при этом кривая достигает насыщения только че-

8

Нагрузка, Н

12

16

20

# Таблица 4. Краевой угол смачивания, град, покрытий TiCaPCON-В

Покрытие	1ч	24 ч
1	42±1	72±4
2	51±4	71±2
3	56±4	73±3

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия • 4 • 2016



Рис. 7. Кинетика выхода ионов бора в физиологический раствор с поверхности покрытий TiCaPCON-В *1-3* – номера покрытий

рез 6 сут. Для покрытий 2 и 3 средняя скорость выхода ионов бора выше: 22—24 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут). Максимальная концентрация антибактериального компонента, составляющая около 150 мкг/л, устанавливается после трех дней выдержки, сохраняясь затем на постоянном уровне. При такой концентрации ионов бор в растворе может находиться в виде борной кислоты [29], антибактериальные свойства которой хорошо известны [30—32].

#### Биосовместимость

На рис. 8 представлены результаты исследования биосовместимости покрытий in vitro. В качестве образцов сравнения использовались покровное стекло, титановая подложка без покрытия и покрытие TiCaPCON без бора. Видно, что в первые 24 ч инкубации количество остеогенных клеток на поверхности покрытий TiCaPCON-В сопоставимо с контрольными образцами. Клетки, растущие на покрытиях с бором, активно размножались, и уже через 72 ч плотность популяции клеток на поверхности покрытий с содержанием бора 12,7 и 15,0 ат.% превышала контрольные образцы на 30-40 %. Наблюдаемое улучшение биоактивных характеристик покрытий при введении в их состав бора согласуется с ранее полученными результатами. Так, при включении бора в биоактивное стекло отмечалась ускоренная пролиферация остеобластов [33] и эндотелиальных клеток [34].

Таким образом, изучение влияния бора на структуру покрытий TiCaPCON показало, что его добавка в количестве 7,4—15,0 ат.% не оказывает существенного влияния на морфологию покрытий, однако приводит к существенному изменению фазового состава. Помимо образования борсодержащих фаз BN и TiB<sub>2</sub> в объеме покрытия, на поверхности наблюдались связи B—O, B—O—C и B—OH, которые могут способствовать формированию костноподобного слоя апатита на поверхности покрытия. Содержание бора в покрытии может легко контролироваться путем варьирования лишь одного технологического параметра — тока магнетрона с мишенью TiB<sub>2</sub>.

Важным достоинством покрытий TiCaPCON-В является гидрофильность их поверхности. Известно, что поверхности с низким краевым углом смачивания, как правило, обеспечивают хорошую адгезию и последующую пролиферацию клеток остеобластов. Отметим, что вследствие выдержки на воздухе, в результате которой происходит адсорбция газообразных примесей, а также образуется оксидная пленка, гидрофильные свойства покрытий могут ухудшаться. В случае материалов медицинского назначения особенно актуально сохранение гидрофильных характеристик в течение нескольких часов на период проведения хирургической операции. В данном исследовании показано, что покрытия TiCaPCON-В сохраняют свои гидрофильные характеристики в течение 24 ч нахождения на воздухе.

Предполагается, что достижение концентрации бора порядка 80 мкг/л через 1 сут может быть достаточным для обеспечения антибактериальной активности покрытия [29]. Известно, что на



**Рис. 8.** Пролиферация клеток остеобластов MC3T3-E1 на поверхности покрытий TiCaPCON-B

поверхности имплантата вследствие адгезии бактерий к поверхности и их последующей активной колонизации образуется плотная бактериальная биопленка. Поэтому достижение определенной концентрации антибактериального компонента (бора) непосредственно у поверхности имплантата обеспечивает подавление развития бактериальной инфекции. Преимуществом использования бора в качестве антибактериального агента является его широкий спектр действия против различных классов бактерий и микробов. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение антибактериальных характеристик покрытий TiCaPCON—В.

#### Заключение

Методом магнетронного распыления композиционных мишеней TiC-Ti<sub>3</sub>PO<sub>x</sub>-CaO и TiB<sub>2</sub> получены гидрофильные нанокомпозиционные покрытия TiCaPCON-В с содержанием бора 7,4-15,0 ат.%. Основу покрытий составляли фазы Ті(C,N), ТіВ<sub>2</sub>, ВN и свободный углерод. Покрытия имели плотную однородную структуру с поперечным размером столбчатых зерен менее 80 нм и размером кристаллитов ГЦК-фазы порядка 7 нм. Твердость и модуль упругости покрытий составляли соответственно 20-24 и 213-231 ГПа. Покрытия обладали хорошей адгезией к титановой подложке, за исключением покрытия с 12,7 ат.% В. Установлено, что средняя скорость выхода ионов бора из покрытия в физиологический раствор увеличивается с 17 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут) (7,4 ат.% В) до 22— 24 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут) (12,7—15 ат.% В). Показано, что введение бора в количестве 12,7-15,0 ат.% приводит к повышению пролиферативной активности клеток МС3Т3-Е1, культивируемых на поверхности покрытий TiCaPCON-B.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.578.21.0086, RFMEFI57814X0086).

Авторы выражают признательность М.Я. Бычковой за определение адгезионной прочности покрытий и А.В. Новикову за получение композиционных мишеней методом СВС.

#### Литература/References

- Forrest H. Nielsen. Update on human health effects of boron. J. Trace. Elem. Med. Bio. 2014. Vol. 28. P. 383–387.
- Jacobs R.T., Plattner J.J., Keenan M. Boron-based drugs as antiprotozoals. Curr. Opin. Infect. Dis. 2011. Vol. 24. P. 586–592.

- Baker S.J., Ding C.Z., Akama T., Zhang Y.K., Hernandez V., Xia Y. Therapeutic potential of boron-containing compounds. Future Med. Chem. 2009. Vol. 1. No. 7. P. 1275– 1288.
- Chen X., Schauder S., Potier N., Van Dorsselaer A., Pelczer I. Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containing boro. *Nature*. 2002. Vol. 415. P. 545–549.
- Lowery C.A., Salzameda N.T., Sawada D., Kaufmann G.F., Janda K.D. Medicinal chemistry as a conduit for the modulation of quorum sensing. J. Med. Chem. 2010. Vol. 53. P. 7467–7489.
- Reid R.J., Hayes J.E., Post A., Stangoulis J.C.R., Graham R.D. A critical analysis of boron toxicity in plants. *Plant. Cell Environ.* 2004. Vol. 25. P. 1405–1414.
- Camgöz B., Saç M.M., Bolca M., Özen F., Oruç Ö.G., Demirel N. Investigation of radioactive and chemical contents of thermal waters; Izmir Seferihisar region representative. *Ekoloji*. 2010. Vol. 19. No. 76. P. 78–87.
- Yang H., Wang Y., Xue X. Influences of glycerol as an efficient doping agent on crystal structureand antibacterial activity of B—TiO<sub>2</sub> nano-materials. *Colloid. Surf. B.* 2014. Vol. 122. P. 701–708.
- Bursali E.A., Coskun S., Kizil M., Yurdakoc M. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activities of boron/starch/polyvinyl alcohol hydrogels. *Carbohyd. Polym.* 2011. Vol. 83. P. 1377–1383.
- Wang Y., Xue X., Yang H. Synthesis and antimicrobial activity of boron-doped titania nano-materials. *Chinese J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 22(4). P. 474–479.
- Xue X., Wang Y., Yang H. Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 264. P. 94–99.
- Wang Y, Xue X, Yang H. Preparation and characterization of carbon or/and boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 12533–12537.
- Huang Q., Yan X., Zhang R., Liu X., Shen Z., Feng Q. Enhanced hydrophilicity and in vitro bioactivity of porous TiO<sub>2</sub> film through the incorporation of boron. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 3. P. 4452–4459.
- Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
- Pierson J.F., Alnot M., Fagot-Revurat Y., Jolly J. Influence of the oxygen flow rate on the properties of reactive-ly sputtered Ti-B-O films. Surf. Coat. Technol. 2003. Vol. 174 175. P. 1145–1150.
- Jeong J., Jung D., Shin E.W., Oh E.-S. Boron-doped TiO<sub>2</sub> anode materials for high-rate lithium ion batteries. J. Alloy Compd. 2014. Vol. 604. P. 226–232.

- Uma T., Izuhara S., Nogami M. Structural and proton conductivity study of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> glasses. J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. P. 2365—2372.
- Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z. The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 641–647.
- Ebrahimi-Kahrizsangi R., Torabi O. Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C powder. J. Alloy. Compd. 2012. Vol. 514. P. 54–59.
- Skrinskii P.L., Kuzmichev A.I., Ivashchenko V.I., Ivashchenko L.A., Timofeeva I.I., Butenko O.O., Khizhun O.Yu., Tomila T.V., Dub S.N. Structural and mechanical properties of TiN/BCN coatings. *Powder Metall. Metal C.* 2013. Vol. 52. No. 1–2. P. 73–82.
- Atalay S., Adiguzel H.I., Atalay F. Infrared absorption study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaO—SiO<sub>2</sub> glass ceramic. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 304-306. P. 796–799.
- Romanos J., Beckner M., Stalla D., Tekeei A., Suppes G., Jalisatgi S., Lee M., Hawthorne F., Robertson J.D., Firlej L., Kuchta B., Wexler C., Yu P., Pfeifer P. Infrared study of boron—carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon. Carbon. 2013. Vol. 54. P. 208—214.
- Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Mavrin B.N., Ignatov S.G., Filipopovich S.Yu., Rojas C. Si-doped multifunctional bioactive nanostructured films. Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 728–739.
- Shtansky D.V., Batenina I.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Anisimova N.Y., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A. Ag- and Cu-doped multifunctional bioactive nanostructured TiCaPCON films. Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 285P. P. 331–343.
- Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Zhitnyak I.Y., Gloushankova N.A., Denisenko E.A., Filipovich S.Yu., Ignatov S.G., Shtansky D.V. Towards bioactive yet antibacterial surfaces. Colloid Surf. B. 2015. Vol. 135. P. 158–165.
- 26. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A., Khari-

tonova M.A., Moizhess T.G., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Osaka A., Mavrin B.N., Levashov E.A. Tadoped multifunctional bioactive nanostructured films. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 3615–3624.

- Vyas A., Lu Y.H., Shen Y.G. Mechanical and tribological properties of multicomponent Ti-B-C-N thin films with varied C contents. Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 1528–1534.
- Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. No. 5. P. 1554–1564.
- Wang B., Guo X., Bai P. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions: A review. Colloid. Surf. A. 2014. Vol. 444. P. 338–344.
- Saglam M., Arslan U., Bozkurt S.B., Hakki S.S. Boric acid irrigation as an adjunct to mechanical periodontal therapy in chronic periodontitis patients: a randomized clinical trial. J. Periodontol. 2013. Vol. 84. No. 9. P. 1297–1308.
- Haesebrouck F., Baele M., De Keyser H., Hermansand K., Pasmans F. Antimicrobial activity of an acetic and boric acid solution against Staphylococcus pseudintermedius. Vlaams Diergen. Tijds. 2009. Vol. 78. No. 2. P. 89–90.
- Demirer S., Kara M.I., Erciyas K., Ozdemir H., Ozer H., Ay S. Effects of boric acid on experimental periodontitis and alveolar bone loss in rats. Arch. Oral. Biol. 2012. Vol. 57. P. 60–65.
- Wu C., Miron R., Sculean A., Kaskel S., Doert T., Schulze R., Zhang Y. Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds. *Biomaterials*. 2011. Vol. 32. P. 7068–7078.
- Durand L.A.H., Góngora A., López J.M.P., Boccaccini A.R., Zago M.P., Baldi A., Gorustovich A. In vitro endothelial cell response to ionic dissolution products from boron-doped bioactive glass in the SiO<sub>2</sub>—CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—Na<sub>2</sub>O system. J. Mater. Chem. B. 2014. Vol. 2. P. 7620—7630.

#### Хроника

### Ростислав Александрович Андриевский – невосполнимая утрата

19 октября 2016 г. скоропостижно скончался профессор Ростислав Александрович Андриевский — выдающийся ученый-материаловед, крупный специалист в области нанотехнологий.

Ростислав Александрович родился в 1933 г. в городе Черновцы. В 1955 г. он окончил Киевский политехнический институт по специальности «Металлургия и порошковая металлургия», а в 1959 г. — защитил кандидатскую диссертацию, посвященную спеканию металлических порошков. С 1959 по 1962 г. — работа стар-



ИНХП РАН, а с 1999 г. — в ИПХФ РАН. Р.А. Андриевский — автор более 500 публика-

дрович жил и работал в Черноголовке: сначала в



ций, включая 13 монографий, он пользовался большим авторитетом в мировом научном сообществе. Ростислав Александрович подкупал коллег своей эрудицией, всегда принимал самое активное участие в научных дискуссиях. Он неоднократно выступал с лекциями в известных университетах, в том числе зарубежных, являлся членом редколлегий многих ведущих научных журналов, был участником крупнейших международных форумов по нанотехнологиям.

Р.А. Андриевский был широко образованным человеком,

знал литературу и искусство. Из своих многочисленных зарубежных поездок он всегда привозил профессионально исполненные собрания фотографий с оригинальными и тонкими комментариями.

Ростислав Александрович был активным членом редколлегии журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», хорошо знал и дружил со многими порошковиками и материаловедами России, Украины, Белоруссии.

Редколлегия глубоко скорбит по поводу ухода из жизни выдающегося ученого и прекрасного человека, Ростислава Александровича Андриевского, и выражает искренние соболезнования его родным и близким.

Светлая память Ростиславу Александровичу Андриевскому!



Основан в 1958 г.

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

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

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

155N 0021-3438 (Print) 155N 2412-8783 (Deline)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

BETHAI

ETCAVUUYPCUU

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ALLERTON PRESS, INC

Distributed by

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис» В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии. полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru http://www.cvmet.misis.ru/jour

Администрация изд-ва "Калвис" Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

> Подписка: Агентство «Урал-пресс» Агентство «Роспечать» - индекс 70382 Объединенный каталог «Пресса России» - индекс 38610

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

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

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

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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru http://www.powder.misis.ru/jour

Администрация изд-ва "Калвис" Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

# Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Порошковая

металлургия

Порошковая металлургия

Научно-технический журнал

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

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