

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2017, № 1



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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

1
2017

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



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

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

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) ВИНТИ. 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

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)



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



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

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

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) ВИНТИ, 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. ПМ и ФП» (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

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



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

1 - 2017

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

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

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

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

ООО «Калвис» (издатель)

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

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)
Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164)
Тел./факс: (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru
Интернет: <http://powder.misis.ru>
Ведущий редактор Соснина О.В.
Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,75.

Сдано в набор 15.02.2017 г. Подписано в печать 15.03.2017 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», 2017 г.

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

Альмов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара
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

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

1 - 2017

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

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

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

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,75.

Signed print 15.03.2017 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya», 2017

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 Macromaterials and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia

Amosov A.P. – Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, 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, Belarus

Содержание

Процессы получения и свойства порошков	
Игнат'ев И.Э., Пастухов Э.А., Романова О.В. Математическая модель пропитки расплавом металлических порошков с использованием вибрационного воздействия4	
Еремеева Ж.В., Панов В.С., Мякишева Л.В., Лизунов А.В., Непapushev А.А., Сидоренко Д.А., Павлик А.В., Апостолова Е.В. Структура и свойства порошка титаната диспрозия, полученного механохимическим способом 11	
Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов	
Русин Н.М., Скоренцев А.Л. Спекание как метод получения прочных композитов Al–Sn с большим содержанием второй фазы20	
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	
Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе бориды и силицида циркония 29	
Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Литовченко Н.В. Синтез керамических материалов на основе карбида титана с кобальтовой связкой для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий с антибактериальным эффектом 42	
Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы	
Королев Ю.М. Опыт повышения технологических свойств полуфабрикатов и качества продукции из торированного вольфрама путем осаждения вольфрамовых покрытий восстановлением WF_6 водородом52	
Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия	
Тимофеев П.А., Тимофеев А.Н. Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов 58	
Применение порошковых материалов и функциональных покрытий	
Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Андреев В.А. Разработка нового поколения режущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной связкой для обработки стали и чугуна 64	
Хроника	
Андрею Ивановичу Рудскому – 60 лет 76	
Станиславу Степановичу Набойченко – 75 лет 77	

Contents

Production Processes and Properties of Powders	
Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Romanova O.V. Mathematical model of metal powder melt impregnation with application of vibration treatment4	
Eremeeva Zh.V., Panov V.S., Myakisheva L.V., Lizunov A.V., Nepapushev A.A., Sidorenko D.A., Pavlik A.V., Apostolova E.V. Structure and properties of dysprosium titanate powder produced by the mechanochemical method 11	
Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials	
Rusin N.M., Skorentsev A.L. Sintering as a method of producing hard Al–Sn composites with a high second phase content20	
Self-Propagating High-Temperature Synthesis	
Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Features of production and high-temperature oxidation of SHS-ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide 29	
Potinin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V., Levashov E.A., Kochetov N.A., Litovchenko N.V. Synthesis of ceramic materials based on titanium carbide with cobalt binder for pulsed electrospark deposition of bioactive coatings with antibacterial effect 42	
Refractory, Ceramic and Composite Materials	
Korolev Yu.M. The experience of improving technological properties of semi-finished products and quality of thoriated tungsten products through deposition of tungsten coatings by WF_6 hydrogen reduction 52	
Nanostructured Materials and Functional Coatings	
Timofeev P.A., Timofeev A.N. Thermodynamic assessment of capability for deposition of silicon borides from their halogenides 58	
Application of Powder Materials and Functional Coatings	
Loginov P.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Andreev V.A. Development of next generation diamond tools based on superhard materials with nanomodified binder for steel and cast iron machining 64	
Chronicle	
Andrey Ivanovich Rudskoy celebrates his 60th birthday 76	
Stanislav Stepanovich Naboichenko celebrates his 75th birthday ... 77	

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-4-10

Математическая модель пропитки расплавом металлических порошков с использованием вибрационного воздействия

© 2017 г. **И.Э. Игнатьев, Э.А. Пастухов, О.В. Романова**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 18.12.15 г., доработана 27.09.16 г., подписана в печать 10.10.16 г.

В виде математических зависимостей представлена модель процесса пропитки расплавом металлических порошков под воздействием низкочастотной вибрации. Рассмотрено влияние на степень пропитки таких факторов, как дисперсность порошка, его смачивание расплавом, вязкость расплава, условия и параметры вибрационного воздействия. Результаты моделирования подкрепляются экспериментальными данными, полученными с использованием виброобработки и без нее. Выработаны рекомендации по подбору амплитудно-частотных параметров.

Ключевые слова: расплав, порошковый массив, пропитка, низкочастотное воздействие.

Игнатьев И.Э. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр. Института металлургии (ИМЕТ) УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-14. E-mail: igx2@mail.ru.

Пастухов Э.А. – докт. хим. наук, чл.-кор. РАН, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 267-89-51. E-mail: past@imet.mplik.ru.

Романова О.В. – аспирант ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 232-90-49. E-mail: pridlize@mail.ru.

Для цитирования: Игнатьев И.Э., Пастухов Э.А., Романова О.В. Математическая модель пропитки расплавом металлических порошков с использованием вибрационного воздействия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-4-10.

Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Romanova O.V.

Mathematical model of metal powder melt impregnation with application of vibration treatment

The paper presents a model of metal powder melt impregnation under low-frequency vibration in the form of mathematical dependencies. The effect of such factors as powder size, powder wetting with a melt, melt viscosity, conditions and parameters of vibration treatment on the impregnation degree is considered. The simulation results are supported by the experimental data obtained with the use of a vibration treatment and without it. The paper formulates recommendations on the selection of amplitude-frequency parameters.

Keywords: melt, powder mass, impregnation, low-frequency treatment.

Ignat'ev I.E. – Dr. Sci. (Tech.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of Ural Branch of Russian Academy of Science (IMET UB RAS) (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: igx2@mail.ru.

Pastukhov E.A. – Dr. Sci. (Chem.), corresponding member of RAS, chief researcher, adviser of IMET UB RAS. E-mail: past@imet.mplik.ru.

Romanova O.V. – postgraduate student of IMET UB RAS. E-mail: pridlize@mail.ru.

Citation: Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Romanova O.V. Matematicheskaya model' propitki rasplavom metallicheskih poroshkov s ispol'zovaniem vibratsionnogo vozdeistviya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-4-10.

Введение

Пропитка порошка расплавом — один из способов создания композиционного материала. Качество получаемого композита в значительной степени определяется степенью заполнения пор порошкового массива и смачиванием его частиц расплавом. Факторами, препятствующими выполнению этих условий, могут являться изначально

но тупой угол смачивания (слишком длительный период перехода несмачивания в смачивание), малый размер порошковых частиц, повышенная вязкость расплава и т.п. [1]. На вязкость расплава и угол смачивания можно повлиять, например, повышением температуры расплава, однако такой способ не всегда технологичен [2], поэтому зача-

стью процесс пропитки сопровождаются постоянным давлением или вибрационным воздействием на расплав [3–5].

Сопровождение пропитки вибрацией вызывает необходимость определять ее амплитуду и частоту, с тем чтобы выполнить условия беспористости и достижения смачивания. Следовательно, необходима математическая модель, учитывающая основные факторы, влияющие на результат пропитки. В недавних статьях, например [6–17], вопрос математического моделирования подобных процессов затронут, что говорит о его актуальности. Представленная в данной работе модель разработана для объяснения полученных нами ранее экспериментальных результатов.

Основная часть

Пропитка порошкового массива расплавом без вибрационного воздействия

Рассмотрим просачивание расплава под действием своей силы тяжести сквозь порошковый массив. Пусть порошок в тигле (форме) с площадью поперечного сечения S занимает объем, равный hS . Примем, что частицы порошка имеют сферическую форму и диаметр d . Тогда металлообъем порошкового массива составляет $hS\theta = N\pi d^3/6$, где θ — относительная плотность, N — количество частиц.

Над порошковым массивом в начальный момент времени $t = 0$ находится расплав массой $m = \rho SH$, где ρ — его плотность, H — толщина слоя. Поверхность расплава в начальный момент имеет координату $y = 0$ по вертикальной оси, направленной вниз. В процессе пропитки уровень расплава будет понижаться на величину y , погружая объем yS в равный ему объем пор порошкового массива $\bar{h}S(1 - \theta) = yS$, и глубина пропитки составит $\bar{h} = y/(1 - \theta)$. Продифференцировав последнее уравнение по времени, находим, что скорость движения расплава по порам относительно частиц массива равна $v = \dot{y}/(1 - \theta)$, где \dot{y} — скорость изменения координаты поверхности расплава.

Число частиц в слое площадью S и толщиной d равно $n_d = Nd/h = 6S\theta/(\pi d^2)$. Отсюда найдем длину контура пор (контура смачивания) в сечении S как $l = \pi dn_d = 6S\theta/d$, а также силу от поверхностного натяжения на границе «порошок—расплав—газ», способствующую или препятствующую пропитке в зависимости от величины угла смачивания ϑ : $F = \sigma l \cos \vartheta = 6S\theta \sigma \cos \vartheta/d$. Площадь поверхности тру-

бок тока (заполненных расплавом пор порошкового массива или капилляров) можно примерно оценить как

$$S_n = l\bar{h} = \frac{6S\theta}{d(1-\theta)} y.$$

Усредненный радиус капилляра, согласно работе [18], при относительной плотности порошкового массива $\theta = 0,6$ равен $r = 0,38d$. Отсюда касательное напряжение на стенке капилляра составляет

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial r} \cong \frac{\eta v}{0,38d} = 2,63 \frac{\eta \dot{y}}{d(1-\theta)},$$

где η — динамическая вязкость, а сила вязкого сопротивления равна

$$F_1 = \tau S_n = 15,6 \frac{S\theta\eta}{d^2(1-\theta)^2} y\dot{y}.$$

Уравнение движения расплава под воздействием силы тяжести относительно ординаты $y = 0$ запишется как

$$m\ddot{y} = mg + F - F_1, \quad (1)$$

где g — ускорение свободного падения, или

$$\ddot{y} = g + \frac{6\theta\sigma\cos\vartheta}{\rho Hd} - 15,6 \frac{\theta\eta}{\rho Hd^2(1-\theta)^2} y\dot{y}. \quad (2)$$

Начальные условия составляют $t = \dot{y} = y = 0$.

В случае несмачивания второе слагаемое правой части уравнения (2) будет отрицательным, и если оно по модулю больше g , то, очевидно, никакой пропитки не произойдет. Например, по этой причине даже в условиях вибрационного воздействия на жидкий сплав Вуда (плотность $\rho = 9720$ кг/м³; состав, %: 50Bi—25Pb—12,5Sn—12,5Cd) при температуре 90—140 °С не удалось хоть сколько-нибудь пропитать им находящийся на дне тигля алюминиевый порошковый массив (плотность 2700 кг/м³) с частицами дисперсностью 20—50 мкм: не всплыла ни одна алюминиевая частица, несмотря на почти 4-кратную разность в плотностях.

Допустим теперь, что сумма первых двух слагаемых правой части уравнения (2) положительна. Интегрируя обе части этого уравнения, с учетом начальных условий получим

$$\dot{y} = \left(g + \frac{6\theta\sigma\cos\vartheta}{\rho Hd} \right) t - \frac{15,6\theta\eta}{\rho Hd^2(1-\theta)^2} y^2. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что положительная величина указанной суммы не гарантирует обя-

зательной пропитки порошкового массива, поскольку течению расплава препятствует вязкое сопротивление. Линейный рост скорости по времени движения расплава по капиллярам (первое слагаемое правой части) тормозится возрастанием сопротивления этому продвижению (второе слагаемое) пропорционально квадрату глубины пропитки (y^2) вследствие увеличения поверхности трения о стенки капилляров и обратно пропорционально квадрату диаметра порошковых частиц (d^2). Чем мельче частицы, тем уже капилляры, и влияние размера частиц на качество пропитки может оказаться очень существенным. Например, в экспериментах по пропитке порошков вольфрама расплавом меди при температуре 1300 °С, несмотря на удовлетворительное ($\theta \approx 80^\circ$) смачивание, насыпной слой из субмикронных W-частиц практически не пропитывался жидкой медью, а из микронных — пропитывался полностью, хотя в сплаве при этом имелись рыхлоты.

Дальнейшее интегрирование уравнения (3) вызывает сложности, поэтому введем упрощение: зафиксируем в третьем слагаемом его правой части конечную глубину проникновения расплава в порошок ($y = \bar{y}$) и усредним при интегрировании ее значение за время пропитки ($z = \bar{y}/2 = \text{const} \leq h/2$). Тогда, с учетом начальных условий, получим следующее решение:

$$y = \left(g + \frac{6\theta\sigma\cos\theta}{\rho Hd} \right) t + \frac{g\rho Hd + 6\sigma\cos\theta}{15,6\eta z} \times d(1-\theta)^2 \left[\exp\left(-\frac{15,6\theta\eta z}{\rho Hd^2(1-\theta)^2} t \right) - 1 \right], \quad (4)$$

$$\dot{y} = \left(g + \frac{6\theta\sigma\cos\theta}{\rho Hd} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{15,6\theta\eta z}{\rho Hd^2(1-\theta)^2} t \right) \right]. \quad (5)$$

Из уравнения (4) длительность пропитки порошкового массива на глубину $y = 2z = h$ определится численно как $\bar{t} = t(h)$. Следует заметить, что на всем временном интервале $0 < t \leq \bar{t}$ вычисляемое по уравнению (5) значение \dot{y} оказывается исключительно положительным. Это отчасти противоречит следствию из уравнения (3) о возможности застопоривания процесса пропитки на каком-то этапе (случай $\bar{y} < h$) и является результатом введения параметра z . Уравнение (5) позволяет количественно определить скорость пропитки на глубину y , но качественную картину влияющих на эту скорость факторов лучше представляет уравнение (3).

Если в уравнениях (3)–(5) заменить константу

g на $\bar{g} = g + \bar{p}/(\rho h)$, то получим скорость и глубину пропитки при воздействии внешнего дополнительного давления \bar{p} , которое приводит к увеличению значений y и \dot{y} или к сокращению длительности пропитки всего объема порошка. Создание сколь необходимо большого давления на расплав (например, поршнем) снимало бы проблему пропитки, если бы не один неучтенный нами фактор — упругое сопротивление продвижению фронта расплава газом, оставшимся в порах порошкового массива. Если допустить, что газ — ассоциация пузырьков, каждый из которых размером с пору, то такой пузырек не только опирается на стенки поры, но и связан с ними силами Ван-дер-Ваальса. Для всплытия на поверхность под действием архимедовой силы газовый пузырек должен быть погружен в расплав, но, чтобы обеспечить такое погружение, струйка расплава должна оттеснить его от стенок поры или «разрезать», преодолев межфазное натяжение. С мелким пузырьком такие процедуры осуществить труднее, чем с крупным, ввиду меньшего радиуса и, следовательно, большего избыточного давления Паскаля (т.е. большей упругости, большего сопротивления изменению формы), более прочной связи со стенками поры (большого сокращения поверхностной энергии на контактных площадках). Именно присутствием мелких пузырьков объясняются рыхлоты в сплаве, получаемом при пропитке медью вольфрамового порошка с размером частиц >1 мкм, и невозможность пропитки субмикронного порошка. Осуществлять более полную дегазацию материала при пропитке позволяет включение в этот процесс вибрационного воздействия на расплав.

Пропитка порошкового массива с вибрационным воздействием на расплав

Вибрационное воздействие на расплав можно производить различными способами, например колебаниями тигля с расплавом или колебаниями поршня со стороны поверхности расплава при неподвижном тигле. Рассмотрим последний из них. При поршневом вибрационном воздействии на жидкую среду усилие этого воздействия в значительной степени определяется не только частотой и амплитудой колебаний поршня, но и геометрическими размерами зазора между боковыми стенками поршня и тигля [19]. В зависимости от ширины и высоты зазора передаваемый в жидкость гармонический сигнал трансформируется в сумму синусоидальной составляющей $p\sin(\omega t)$ и неко-

торой константы p_0 . Подставляя эти параметры в уравнение (2) и упрощая его так же, как при выводе выражения (4), получим уравнение движения расплава под действием вибрации:

$$\ddot{y} = g + \frac{6\theta\sigma\cos\vartheta}{\rho Hd} - 15,6 \frac{\theta\eta}{\rho Hd^2(1-\theta)^2} \frac{h}{2} \dot{y} + p_0 - p\sin(\omega t) = K - q\dot{y} - p\sin(\omega t), \quad (6)$$

где $K = g + \frac{6\theta\sigma\cos\vartheta}{\rho Hd} + p_0$, $q = 15,6 \frac{\theta\eta}{\rho Hd^2(1-\theta)^2} \frac{h}{2}$.

Решение (6) с учетом начальных условий $y(t=0) = \dot{y}(t=0) = 0$ примет вид

$$y = \frac{P}{\omega^2 + q^2} \times \left\{ \sin(\omega t) + \frac{q}{\omega} [\cos(\omega t) - 1] + \frac{\omega}{q} [\exp(-qt) - 1] \right\} + \frac{K}{q^2} [\exp(-qt) - 1] + \frac{Kt}{q}, \quad (7)$$

$$\dot{y} = \frac{p\omega}{\omega^2 + q^2} \left[\cos(\omega t) - \frac{q}{\omega} \sin(\omega t) - \exp(-qt) \right] + \frac{K}{q} [1 - \exp(-qt)]. \quad (8)$$

Это решение ввиду принятых допущений (среднее значение y в течение пропитки равно $h/2$) носит приближенный характер, однако удобно для анализа. Длительность (t) полной пропитки порошка определяется численно из уравнения (7) при $y = h$. В уравнениях (7) и (8) значение коэффициента K тем больше, чем больше внешнее давление на расплав (его составляющая входит в p_0) и меньше угол смачивания ϑ . Коэффициент q , как отражающий влияние сил сопротивления пропитке, пропорционален вязкости расплава и обратно пропорционален размеру порошковых частиц d . Экспонента $\exp(-qt)$ изменяется от 1 (при $t = 0$) до 0 (при $t = \infty$).

Значение скорости пропитки (см. уравнение (8)) определяется соотношением K/q (чем выше значение вязкости и мельче порошок, тем больше скорость), а слагаемые с гармоническими составляющими дают осцилляционную добавку, описывая при этом колебания нижней границы расплава внутри порошкового массива. Практически осцилляция расплава, выраженная в уравнении (7) в виде $\frac{P}{\omega^2 + q^2} \left[\sin(\omega t) + \frac{q}{\omega} \cos(\omega t) - 1 \right]$, а в уравнении (8) как $\frac{p\omega}{\omega^2 + q^2} \left[\cos(\omega t) - \frac{q}{\omega} \sin(\omega t) - \exp(-qt) \right]$, бародинамически воздействует и на частицы по-

рошка, и на газовые пузырьки, чем вызывает их смещения друг относительно друга и приводит к дегазации пор. Так, металлографические исследования показали, что в экспериментах с применением низкочастотных колебаний порошки вольфрама как микронных, так и субмикронных размеров полностью смачиваются расплавленной медью, а сплавы получаются беспористые.

Таким образом, уравнения (7) и (8) удовлетворительно представляют процесс заполнения расплавом межчастичного пространства порошковой массы с использованием вибрационного воздействия на расплав. Однако следует заметить, что в течение пропитки значение угла смачивания может измениться и повлиять на результат расчета. Известно, что существует инкубационный период наступления смачивания, т.е. зависимость смачивания от температуры и длительности обработки [20]. Также установлено, что вибрационная обработка только увеличивает эту зависимость. Например, в работе [21] дан расчет текущего значения угла смачивания порошка SiC жидким алюминием в инкубационный период как функции времени и температуры, а в работе [22] представлено изменение $\cos\vartheta$ при замешивании медного порошка в жидкий галлий под влиянием амплитудно-частотных параметров и количества колебательных циклов. Ввиду функциональной, в обоих случаях, зависимости от времени подстановка подобных формул в уравнение (6) привела бы к громоздкости вычислений и невозможности анализа результата. Поэтому использование в этом уравнении какого-то усредненного значения $\cos\vartheta$ представляется предпочтительным.

Подбор амплитудно-частотных параметров

Одна, если не главная, из задач оптимизации обработки материалов — сокращение длительности этой обработки. В нашем случае ее можно ограничить инкубационным периодом смачивания и скоростью протекания необходимых химических реакций (например, образования интерметаллидов) и подобрать такие амплитудно-частотные характеристики, которые, согласно уравнению (8), обеспечивали бы нужную скорость пропитки.

Зафиксировав в уравнении (7) выбранное время полной пропитки, получим параметр p как функцию от ω и p_0 (входит слагаемым в K). С другой стороны, $p = P/(\rho H)$, где P — модуль давления на расплав, создаваемого колебаниями поршня. При малых значениях амплитуды (A) колебаний порш-

ня параметр $P = c\rho A\omega$ — модуль звукового давления (c — скорость звука в расплаве), а параметр p_0 можно считать равным нулю ввиду пренебрежимо малого массопереноса расплава в зазор между боковыми стенками поршня и тигля. Тогда, приравняв значение p из уравнения (7) величине

$$P = cA\omega/H, \quad (9)$$

получим модуль скорости колебаний поршня $A\omega$.

Поскольку циклическая частота ω подбирается исходя из имеющегося вибрационного оборудования, то значение амплитуды A определяется однозначно. Если амплитуда не мала, что обычно бывает при низкочастотной обработке, то массопереносом расплава в указанный выше зазор пренебречь нельзя, модуль p по величине меньше значения, получаемого из уравнения (9), и создаваемое давление уже не считается звуковым [21]. Так, при амплитуде в 1,0–1,5 мм и частоте 50–100 Гц модуль давления в 4–5 раз меньше рассчитанного по формуле (9). Параметр p_0 , характеризующий постоянное смещение нулевой линии синусоиды $p \sin(\omega t)$ на постоянную величину, становится значимым только при малой ширине зазора, и тем он больше, чем больше высота зазора [22]. Поэтому при низкочастотной обработке важно из уравнения (7) получить порядок величины p , а затем, учитывая вышесказанное, подставить уже скорректированное значение в решение (7)–(8) и снова подсчитать $\bar{t} = t(h)$. Отклонение полученного \bar{t} от исходно назначенного составит не более 1–2 мин, что является вполне удовлетворительным результатом.

Заключение

Таким образом, опираясь на экспериментальные данные, построена математическая модель пропитки расплавом металлических порошков с использованием вибрационного воздействия. Эта модель описывает продвижение расплава в глубь порошка и позволяет определить как амплитудно-частотные параметры виброобработки, обеспечивающие пропитку всего порошкового массива, так и ее необходимую продолжительность.

Литература

1. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991.
2. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007.
3. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Технологии современной металлургии. М.: Новые технологии, 2004.
4. Eskin G.I., Eskin D.G. Ultrasonic treatment of light alloy melts. CRC Press, 2014.
5. Pan Y., Yi X.S. Infiltration Ni[3]Al melt into TiC powder perform // 101st Annual Meeting and Exposition «Setting the pace for the next century» (Indianapolis, Indiana, 25–28 Apr. 1999). Westerville, Ohio, 1999. P. 358.
6. Балан С.А., Ульянов В.А., Шигин В.Е. Виброимпульсное воздействие на расплавы чугунов // Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р.Е. Алексева. 2015. No. 3 (110). С. 243–246.
7. Бондарева О.С., Мельников А.А. Влияние температуры цинкового расплава на толщину и структуру покрытия при высокотемпературном горячем цинковании сталей с высоким содержанием кремния // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 1. С. 66–70.
8. Оглезнева С.А., Порталов М.Н. Исследование кинетики изотермического спекания измельченных и механически легированных порошков железа // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 1. С. 9–16.
9. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н. Электрохимический синтез дисперсных порошков боридных фаз лантана из галогенидных расплавов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 2. С. 11–16.
10. Панов В.С., Зайцев А.А. Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов WC–Co // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 3. С. 38–48.
11. Шестаков Н.А., Субич В.Н., Власов А.В. Прогнозирование механических свойств пористых неоднородных сред // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 3. С. 55–60.
12. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 47–58.
13. Разинская О.И., Алибеков С.Я., Фоминых В.В. Воздействие ультразвуковых волн на процесс инфильтрации дисперсных частиц в поры порошкового материала // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 67–71.
14. Wu Shusen, Liu Longfei, Ma Qianqian, Mao Youwu, An Ping. Degassing effect of ultrasonic vibration in molten melt and semi-solid slurry of Al–Si alloys // China Foundry. 2012. Vol. 9. No. 3. P. 201–206.

15. Zhong G., Wu S., Jiang H., An P. Effects of ultrasonic vibration on the iron-containing intermetallic compounds of high silicon aluminum alloy with 2% Fe // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. Iss. 1—2. P. 482—487.
16. Hong-min Guo, Ai-sheng Zhang, Xiang-jie Yang, Ming-ming Yan. Grain refinement of Al-5%Cu aluminum alloy under mechanical vibration using meltable vibrating probe // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2014. Vol. 24. Iss. 8. P. 2489—2496.
17. Pîrvulescu C.M., Bratu C. Mechanic vibrations generation system and effect on the casting alloys solidification process // *UPB. Sci. Bull. Ser. B.* 2010. Vol. 72. Iss. 3. P. 219—232.
18. Игнатъев И.Э., Пастухов Э.А., Бодрова Л.Е., Игнатъева Е.В., Гойда Э.Ю. Особенности метода низкочастотной обработки расплавов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2013. No. 2. С. 33—38.
19. Игнатъев И.Э., Пастухов Э.А., Игнатъева Е.В., Долматов А.В. Эффективность низкочастотной обработки расплава при наличии в нем агломерированных порошковых добавок // *Расплавы.* 2011. No. 2. С. 3—9.
20. Игнатъев И.Э., Шубин А.Б. К вопросу о вибрационных параметрах, обеспечивающих получение медно-галлиевой пасты // *Тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН, 3—5 июня 2015 г.). Екатеринбург: Уральский рабочий, 2015. С. 359—361.*
21. Игнатъев И.Э., Пастухов Э.А., Игнатъева Е.В. Принципиальное различие методов низкочастотного и ультразвукового воздействия на расплавы // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2014. No. 5. С. 7—11.
22. Игнатъев И.Э., Пастухов Э.А., Игнатъева Е.В. К вопросу об «упругости» волн при вибрационном воздействии на расплав // *Расплавы.* 2015. No. 2. С. 3—6.
6. Balan S.A., Ul'yanov V.A., Shigin V.E. Vibroimpul'snoe vozdeistvie na rasplavy chugunov [Vibro-pulsed effect on the molten iron]. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. R.E. Alekseeva.* 2015. No. 3 (110). P. 243—246.
7. Bondareva O.S., Mel'nikov A.A. Vliyanie temperatury tsinkovogo raspplava na tolshchinu i strukturu pokrytiya pri vysokotemperaturnom goryachem tsinkovanii stalei s vysokim sodержaniem kremniya [Influence of temperature of zinc fusion on thickness and structure of a covering at high-temperature hot galvanizing staly with the high content of silicon]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2015. No. 1. P. 66—70.
8. Oglezneva S.A., Portalov M.N. Issledovanie kinetiki izotermicheskogo spekaniya izmel'chennykh i mekhanicheskii legirovannykh poroshkov zheleza [Research of kinetics of isothermal agglomeration of the crushed and mechanically alloyed iron powders]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 1. P. 9—16.
9. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N. Elektrokhimicheskii sintez dispersnykh poroshkov boridnykh faz lantana iz galogenidnykh rasplavov [Electrochemical synthesis of disperse powders the boridnykh of phases of lanthanum from the galogenidnykh of fusions]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 2. P. 11—16.
10. Panov V.S., Zaitsev A.A. Tendentsii razvitiya tekhnologii ul'tradispersnykh i nanorazmernykh tverdykh splavov WC—Co [Tendencies of development of technology of ultradisperse and nanodimensional solid WC—Co alloys]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 3. P. 38—48.
11. Shestakov N.A., Subich V.N., Vlasov A.V. Prognozirovaniye mekhanicheskikh svoystv poristykh neodnorodnykh sred [Forecasting of mechanical properties of porous non-uniform environments]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 3. P. 55—60.
12. Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Rol' poroshkovykh prekursorov pri poluchenii kompozitsionnykh splavov zhidkofaznymi metodami [Role of powder precursors when receiving composite alloys by liquid-phase methods]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2016. No. 2. P. 47—58.
13. Razinskaya O.I., Alibekov S.Ya., Fominykh V.V. Vozdeistvie ul'trazvukovykh voln na protsess infiltratsii dispersnykh chastits v pory poroshkovogo materiala [Impact of ultrasonic waves on process of an infiltration of disperse parti-

References

1. Andrievsky R.A. Poroshkovoe materialovedenie [Powder materials science]. Moscow: Metallurgiya, 1991.
2. Alymov M.I. Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskikh materialov [Powder metallurgy of nanocrystal materials]. Moscow: Nauka, 2007.
3. Efimov V.A., El'darkhanov A.S. Tekhnologii sovremennoi metallurgii [Technology modern metallurgy]. Moscow: Novye tekhnologii, 2004.
4. Eskin G.I., Eskin D.G. Ultrasonic treatment of light alloy melts. CRC Press, 2014.
5. Pan Y., Yi X.S. Infiltration Ni[3]Al melt into TiC powder perform. In: *101st Annual Meeting and Exposition «Setting*

- cles during a time of powder material]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2016. No. 1. P. 67—71.
14. Wu Shusen, Liu Longfei, Ma Qianqian, Mao Youwu, An Ping. Degassing effect of ultrasonic vibration in molten melt and semi-solid slurry of Al—Si alloys. *China Foundry*. 2012. Vol. 9. No. 3. P. 201—206.
 15. Zhong G, Wu S, Jiang H, An P. Effects of ultrasonic vibration on the iron-containing intermetallic compounds of high silicon aluminum alloy with 2% Fe. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. Iss. 1—2. P. 482—487.
 16. Hong-min Guo, Ai-sheng Zhang, Xiang-jie Yang, Ming-ming Yan. Grain refinement of Al—5%Cu aluminum alloy under mechanical vibration using meltable vibrating probe. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. Iss. 8. P. 2489—2496.
 17. Pîrvulescu C.M., Bratu C. Mechanic vibrations generation system and effect on the casting alloys solidification process. *UPB. Sci. Bull. Ser. B*. 2010. Vol. 72. Iss. 3. P. 219—232.
 18. Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Bodrova L.E., Ignat'eva E.V., Goida E.Yu. Osobennosti metoda nizkochastotnoi obrabotki rasplavov [Specific properties of low-frequency treatment of melts]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2013. No. 2. P. 33—38.
 19. Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Ignat'eva E.V., Dolmatov A.V. Effektivnost' nizkochastotnoi obrabotki rasplava pri nalichii v nem aglomerirovannykh poroshkovykh dobavok [Efficiency of low-frequency processing of fusion in the presence in it the agglomerated powder additives]. *Rasplavy*. 2011. No. 2. P. 3—9.
 20. Ignat'ev I.E., Shubin A.B. K voprosu o vibratsionnykh parametrah, obespechivayushchikh poluchenie medno-galliyevoy pasty [To a question of the vibration parameters providing copper-gallium paste]. In: *Trudy nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniyem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR» [Works of scientific and practical conference with the international participation «Prospects of development of metallurgy and mechanical engineering with use of complete basic researches and research and development»]* (Ekaterinburg, 3—5 June 2015). Ekaterinburg: Ural'skii rabochii, 2015. P. 359—361.
 21. Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Ignat'eva E.V. Printsipi-al'noe razlichie metodov nizkochastotnogo i ul'trazvukovogo vozdeistviya na rasplavy [Fundamental difference of methods of low frequency and ultrasonic impacts on melts]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2014. No. 5. P. 7—11.
 22. Ignat'ev I.E., Pastukhov E.A., Ignat'eva E.V. K voprosu ob «uprugosti» voln pri vibratsionnom vozdeistvii na rasplav [Revisiting the waves «flexibility» at vibrational influence on the melt]. *Rasplavy*. 2015. No. 2. P. 3—6.

УДК 621.039.53

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-11-19

Структура и свойства порошка титаната диспрозия, полученного механохимическим способом

© 2017 г. **Ж.В. Еремеева, В.С. Панов, Л.В. Мякишева, А.В. Лизунов, А.А. Непapushev, Д.А. Сидоренко, А.В. Павлик, Е.В. Апостолова**

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

Статья поступила в редакцию 01.06.16 г., доработана 15.06.16 г., подписана в печать 19.06.16 г.

Исследованы структура и основные физико-химические свойства порошков титаната диспрозия, полученных механохимическим синтезом из низкотемпературной модификации оксида титана и модификации оксида диспрозия с применением методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной спектроскопии, Раман-спектроскопии (КР-спектры), просвечивающей электронной микроскопии и химического анализа. На основании РФА установлено, что полное превращение исходных оксидов в рентгеноаморфный титанат диспрозия (Dy_2TiO_5) происходит при механической обработке смеси в течение 30–60 мин. Микроэлектронграмма порошков Dy_2TiO_5 , полученных механосинтезом, имеет характерное для рентгеноаморфной фазы кольцевое строение с некоторым количеством включений кристаллической фазы. Порошок титаната диспрозия, полученный методом индукционного плавления, обладает правильной кубической кристаллической решеткой с параметром 3,4 Å.

Ключевые слова: порошки, оксиды титана и диспрозия, механохимический синтез, рентгеноаморфный титанат диспрозия, поглощающие элементы, электронная микроскопия, структура, удельная поверхность, насыпная плотность.

Еремеева Ж.В. – докт. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-09. E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Панов В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: zeinalova@rambler.ru.

Мякишева Л.В. – канд. техн. наук, инженер кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 638-46-90. E-mail: lvm1939@mail.ru.

Лизунов А.В. – инженер науч.-исслед. лаборатории ПАО «ЭЛЕМАШ» (144001, Московская обл., г. Электросталь, ул. К. Маркса, 12). E-mail: artlitz481@gmail.com.

Непаpushev А.А. – инженер науч.-исслед. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: anepapushev@gmail.com.

Сидоренко Д.А. – канд. техн. наук, науч. сотр. науч.-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

Павлик А.В. – магистрант кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: pavlik-av@list.ru.

Апостолова Е.В. – магистрант кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: eapostolova19@gmail.com.

Для цитирования: Еремеева Ж.В., Панов В.С., Мякишева Л.В., Лизунов А.В., Непapushev А.А., Сидоренко Д.А., Павлик А.В., Апостолова Е.В. Структура и свойства порошка титаната диспрозия, полученного механохимическим способом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-11-19.

Eremeeva Zh.V., Panov V.S., Myakisheva L.V., Lizunov A.V., Nepapushev A.A., Sidorenko D.A., Pavlik A.V., Apostolova E.V.
Structure and properties of dysprosium titanate powder produced by the mechanochemical method

The paper studies the structure and basic physical and chemical properties of titanate dysprosium powders produced by mechanochemical synthesis from the low-temperature modification of titanium oxide and modification of dysprosium oxide using X-ray diffraction methods (XRD), scanning electron microscopy, Raman spectroscopy (Raman spectra), transmission electron microscopy, and chemical analyz. Based on XRD it was found that complete conversion of initial oxides into X-ray amorphous dysprosium titanate (Dy_2TiO_5) occurs during mechanical treatment of the mixture for 30–60 min. Microelectron-diffraction pattern of Dy_2TiO_5 powders produced by mechanical synthesis has a ring-shaped structure with a certain amount of crystalline phase inclusions, which is typical for an X-ray amorphous phase. Dysprosium titanate powder produced by the induction melting method has a regular cubical lattice with a parameter 3,4 Å.

Keywords: powders, titanium and dysprosium oxides, mechanochemical synthesis, X-ray amorphous dysprosium titanate, absorbing elements, electron microscopy, structure, specific surface area, bulk density.

Eremeeva Zh.V. – Dr. Sci. (Tech.), associate prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).
E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Panov V.S. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: zeinalova@rambler.ru.

Myakisheva L.V. – Cand. Sci. (Tech.), Department of nonferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: lvm1939@mail.ru.

Lizunov A.V. – engineer of research laboratory of OJSC «ELEMASH» (144001, Moscow region, Elektrostal, Karl Marks str., 12).
E-mail: artliz481@gmail.com.

Nepapushev A.A. – engineer of the scientific research centre «Structural ceramic nanomaterials», NUST «MISIS».
E-mail: anepapushev@gmail.com.

Sidorenko D.A. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN.
E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

Pavlik A.V. – postgraduate student, Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: pavlik-av@list.ru.

Apostolova E.V. – postgraduate student, Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: eapostolova19@gmail.com.

Citation: Eremeeva Zh.V., Panov V.S., Myakisheva L.V., Lizunov A.V., Nepapushev A.A., Sidorenko D.A., Pavlik A.V., Apostolova E.V. Struktura i svoistva poroshka titanata disprozija, poluchennogo mekhanokhimicheskim sposobom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-11-19.

Введение

К поглощающим элементам (ПЭЛ) современных ядерных реакторов предъявляют следующие требования, определяющие рабочий ресурс органов регулирования: высокая эффективность поглощения нейтронов, низкая скорость выгорания поглощающих изотопов в процессе эксплуатации в реакторе, высокая стойкость к радиационным повреждениям, стабильность объема как при рабочих температурах эксплуатации, так и при перегревах, коррозионная стойкость [1–3].

В качестве перспективных поглощающих материалов разработчиками рассматриваются титанат диспрозия (Dy_2TiO_5), гафнат диспрозия (Hf_2DyO_5), диборид гафния (HfB_2), карбид бора (B_4C), композиция $\text{B}_4\text{C}-(10\pm 20 \text{ мас.}\%)\text{HfB}_2$. Титанат диспрозия плотностью $4,9\text{--}5,3 \text{ г/см}^3$ обладает более высокими свойствами по сравнению с другими вышеуказанными материалами [4–6].

Титанат диспрозия обычно получают методом высокочастотного индукционного плавления смеси оксидов диспрозия и титана в холодном тигле. Поскольку синтез материала происходит в расплаве, то обеспечивается высокая однородность распределения в нем всех составляющих, а также практическое отсутствие непрореагировавших оксидов. Расплав после завершения синтеза охлаждают с высокой скоростью, что способствует сохранению гранцентрированной кубической структуры типа флюорита. Однако получение материалов в высокодисперсном состоянии с большой удельной поверхностью в таких условиях практически невозможно [7].

Для создания высокодисперсного нанопорошка титаната диспрозия наиболее перспективен механохимический метод. Повышенная плотность

такого материала после виброуплотнения позволит в дальнейшем уменьшить скорость выгорания диспрозия по сечению ПЭЛ и замедлить снижение поглощающих свойств под действием нейтронного облучения.

Технология получения сплавов в виде порошков методом механохимического синтеза широко используется в настоящее время для изготовления порошков интерметаллидов, твердых растворов, а также аморфных порошков, т.е. для приготовления материалов сложного химического состава, характеризующихся особыми физико-механическими свойствами благодаря высокой степени дисперсности структуры, возникшей вследствие деформации. Именно деформация приводит к усложнению состава и образованию наноструктуры объемного характера [8–11].

Таким образом, полученный в результате механохимического синтеза продукт имеет заданный состав и специфическое структурное состояние. Эта технология является наименее энергоемкой и простой в исполнении, и ее можно отнести к быстропротекающим твердофазным реакциям [12, 13].

Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств порошков титаната диспрозия, полученных методом механохимической обработки оксидов титана и диспрозия.

Материалы и методики исследований

В качестве исходных веществ для синтеза титаната диспрозия использовали в стехиометрическом соотношении оксид диспрозия (ЧДА) низкотемпературной модификации и диоксид титана

(ЧДА) рентгеноаморфный со структурой анатаза (рис. 1).

Механохимический синтез осуществляли с помощью шаровой планетарной мельницы «Активатор 2S» при скорости вращения планетарного диска 600–900 об/мин, скорости вращения барабанов 1000–1800 об/мин, соотношениях масс шаров и шихты 30 : 1 и 45 : 1 в атмосфере аргона ($P = 3\div 5$ атм) в течение 5–120 мин (рис. 2 и табл. 1).

Из представленных данных (см. рис. 2 и табл. 1) видно, что элементный состав смеси соответствует ее стехиометрическому содержанию.

Свойства исходных оксидов и полученного соединения титаната диспрозия изучали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), Раман-спектроскопии (КР-спектры), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и химического анализа.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) указанных материалов определяли с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «NOVA 1200e» (США) по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Погрешность измерений $S_{уд}$ состав-

Таблица 1. Содержание элементов в смеси Dy_2O_3 и TiO_2

Элемент	Тип линии	Содержание	
		мас.%	ат.%
О	K	12,9	54,1
Ti	K	10,2	14,2
Dy	L	76,9	31,7

ляла 3 %, диапазон измеряемых площадей — от 0,01 до 2000 m^2/g .

Для изучения гранулометрического состава порошка титаната диспрозия, полученного методом сплавления с последующим измельчением, использовали универсальный лазерный прибор измерения размера частиц модели «FRITTSCH Analysette 22 MicroTec plus» (Германия), оснащенный блоком диспергирования в жидкой среде с диапазоном измерений от 0,08 до 2000 мкм и точностью измерения согласно ISO 13320. Наноаморфный порошок титаната диспрозия, полученный механосинтезом, контролировали на анализаторе субмикронных частиц «Beckman COULTER № 5» (США). Данный прибор

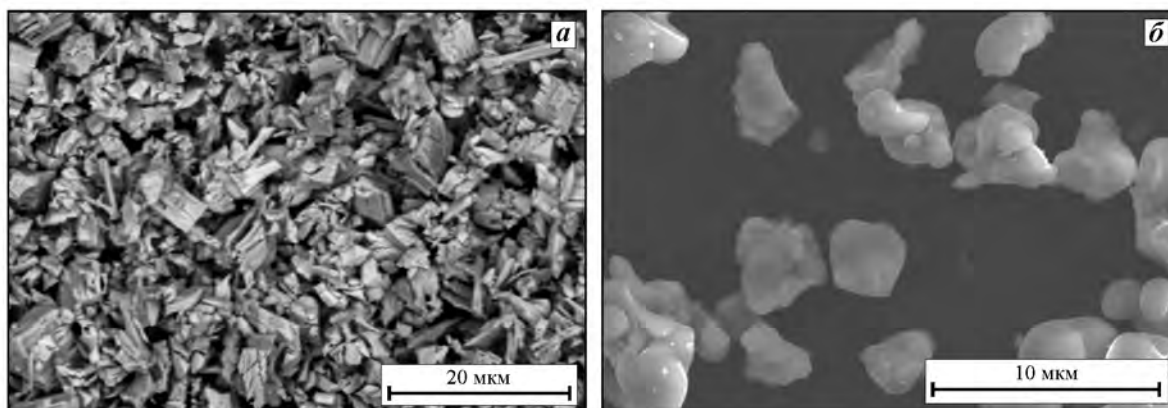


Рис. 1. Исходные порошки — оксид диспрозия (а) и диоксид титана (б)

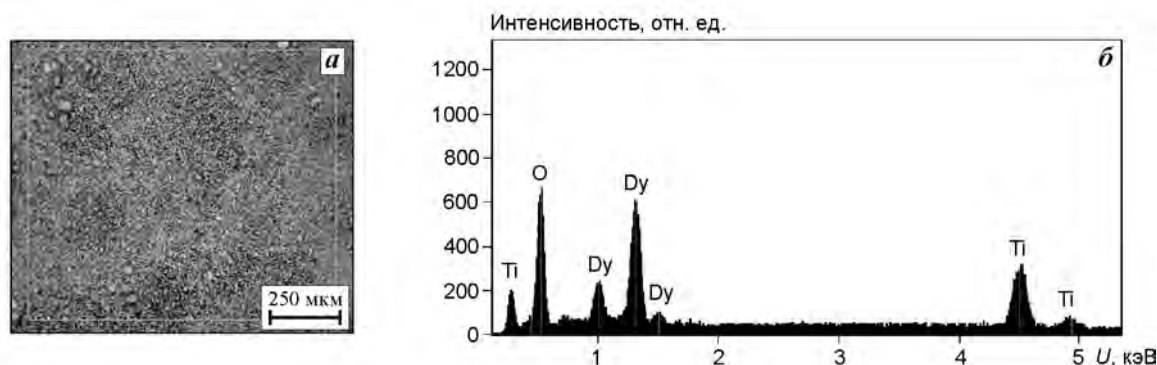


Рис. 2. Микроструктура (а) частиц порошка механоактивированной смеси оксидов Dy_2O_3 и TiO_2 и ее элементный состав (б)

предназначен для определения гранулометрического состава порошков с размером частиц в пределах 3—3000 нм путем измерения скорости диффузии частиц в жидкости. Для раствора с заданной вязкостью и при постоянной температуре скорость диффузии (или коэффициент диффузии) обратно пропорциональна размеру частицы.

Насыпную плотность оценивали по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 19440-94.

Рентгенофазовый анализ исходных оксидов и полученных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 (Россия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10\div 130^\circ$.

Измерение КР-спектров осуществляли на спектрометре комбинационного рассеяния «Noriga Jobin Yvon T64000» (Япония) с полупроводниковым лазером ($\lambda = 765$ нм), объектив «Olympus X100» [14].

Для получения электронно-микроскопических

изображений и электронограмм использовали аналитический электронный микроскоп JEM-2100 (Япония), включающий систему компьютерного управления, в которую интегрировано устройство наблюдения изображения в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ), и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр JED-2300 (Япония) [15].

Содержание примесей определяли методами атомной абсорбции и эмиссионно-спектрального анализа.

Результаты исследований и их обсуждение

Согласно результатам РФА (рис. 3), в исследованных реакционных смесях при механохимической обработке (МХО) на воздухе полное превращение исходных оксидов в рентгеноаморфный

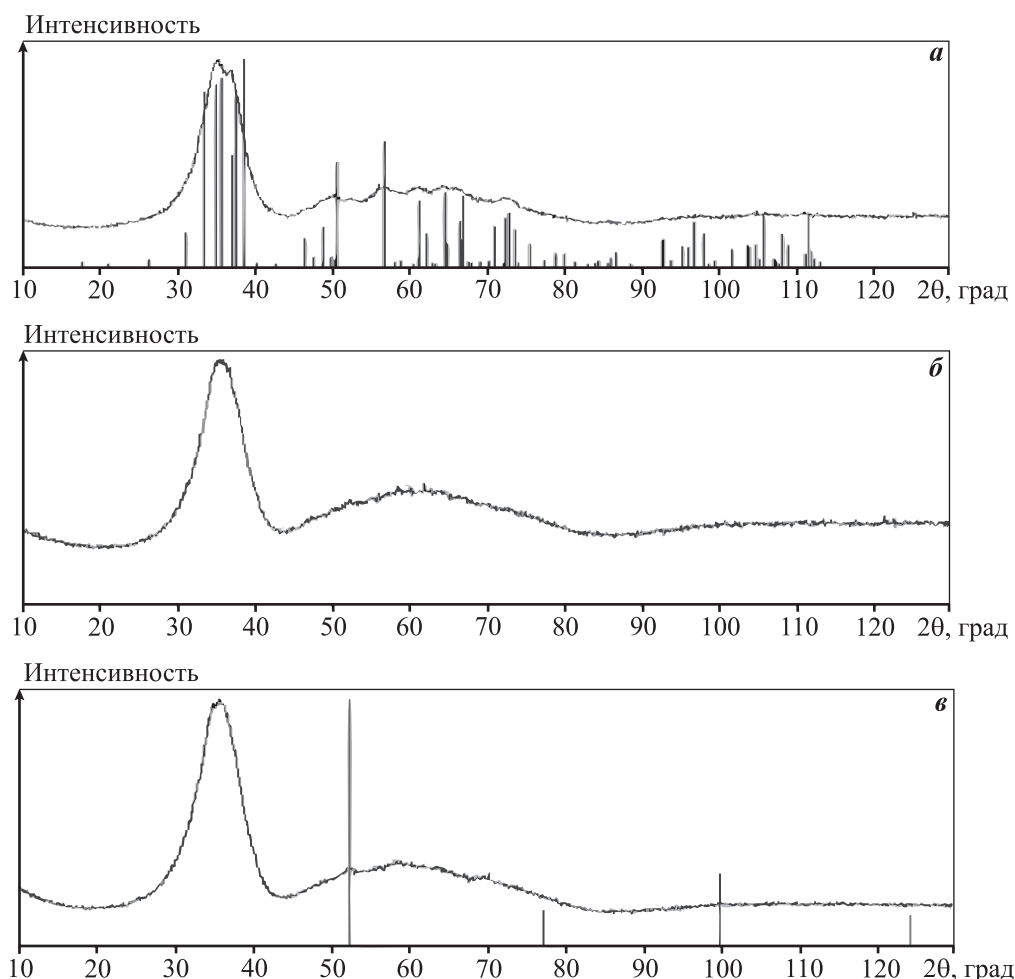


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ смеси Dy_2O_3 и TiO_2 после МХО при различной продолжительности обработки $\tau_{\text{МХО}}$, мин: 5—15 (а), 30—60 (б), 60—90 (в)

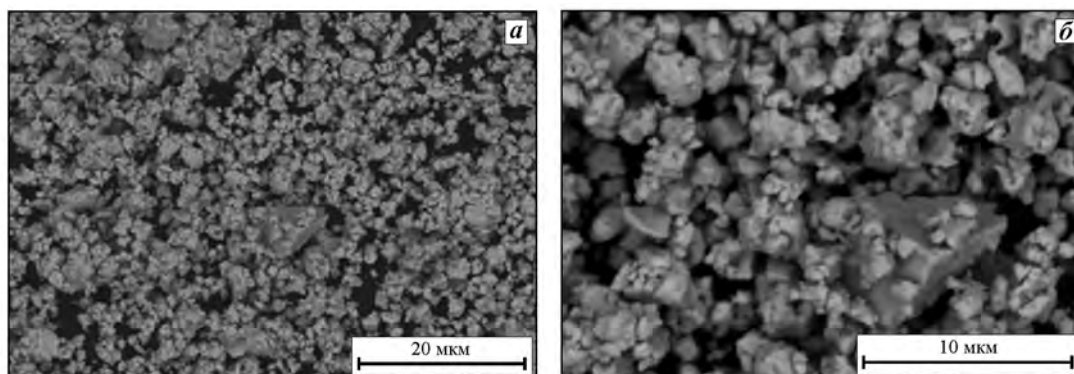


Рис. 4. Микроструктура частиц порошка Dy_2TiO_5 , полученного механоактивацией оксидов Dy_2O_3 и TiO_2

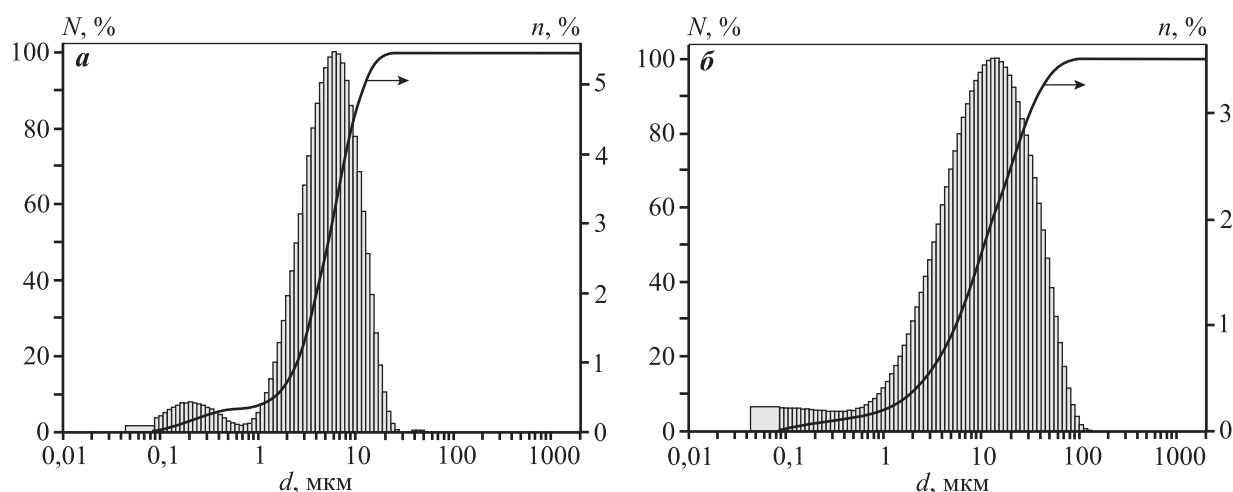


Рис. 5. Гистограмма распределения по размерам частиц порошков Dy_2TiO_5 , полученных механосинтезом ($\tau_{МХО} = 30+60$ мин) (а) и индукционным плавлением оксидов с последующим измельчением (б)

N — доля частиц меньше данного, n — доля фракции

титанат диспрозия (Dy_2TiO_5) происходит при длительности МХО 30—60 мин (см. рис. 3, б). При механоактивации смеси в течение 5—15 мин наблюдается наличие непрореагировавшего диоксида диспрозия (Dy_2O_3) (см. рис. 3, а). При более продолжительном времени МХО (60—90 мин, рис. 3, в) в рентгеноаморфном образце Dy_2TiO_5 отмечаются следы натирания железа и кремния от используемых шаров (их размер составлял 5—10 мм, материал — сталь ХГС).

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что синтезированные путем механической активации порошки титаната диспрозия представляют собой наноразмерные аморфные частицы неравноосной формы с диаметрами 50—200 нм, объединенные в агломераты размером 0,5—10 мкм (рис. 4), что подтверждается также результатами исследования гранулометрического состава порошка (рис. 5, а).

Для сравнения на рис. 5, б представлены результаты определения гранулометрического состава порошков титаната диспрозия, полученных заводским методом индукционного плавления оксидов с последующим измельчением.

Из данных рис. 5, б видно, что размер частиц основной массы порошка, полученного индукционным плавлением, варьируется в пределах 5—60 мкм.

Ниже представлены некоторые характеристики порошка Dy_2TiO_5 , полученного методом МХО:

Текучесть, с.....	0
$\rho_{нас}$, г/см ³	1,273
$S_{уд}$, м ² /г.....	12,0—32,4
Ср. размер, нм:	
агломераты.....	500—1000
частицы.....	50—200

Микроэлектроннограмма порошков Du_2TiO_5 , полученных механосинтезом, имеет характерное для рентгеноаморфной фазы кольцевое строение с некоторым количеством включений кристаллической фазы (рис. 6). Механизм реализации «кольцевой» структуры можно объяснить получением порошков в процессе истирания до наноразмерного уровня, что при росте температуры способствует взаимодействию компонентов на межатомном уровне, протеканию реакции образования рентгеноаморфного титаната диспрозия (химико-диффузионный механизм).

Изучение спектров комбинационного рассеяния (рис. 7) также подтверждает образование в основном рентгеноаморфной фазы титаната диспрозия. Широкая полоса поглощения $170-250\text{ см}^{-1}$ и широкий пик поглощения с максимумом при $\nu \sim 280\text{ см}^{-1}$ характерны для деформационных коле-

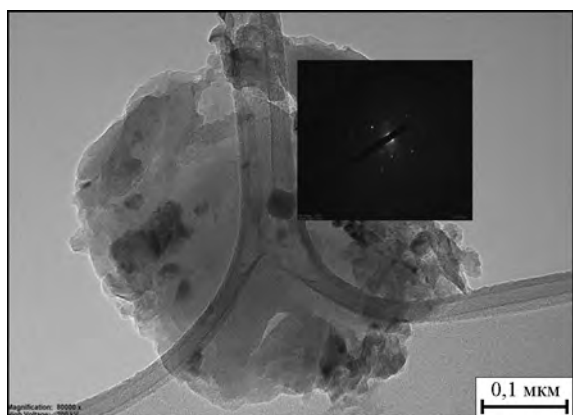


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение частицы порошка Du_2TiO_5
 $\tau_{MHO} = 30+60$ мин

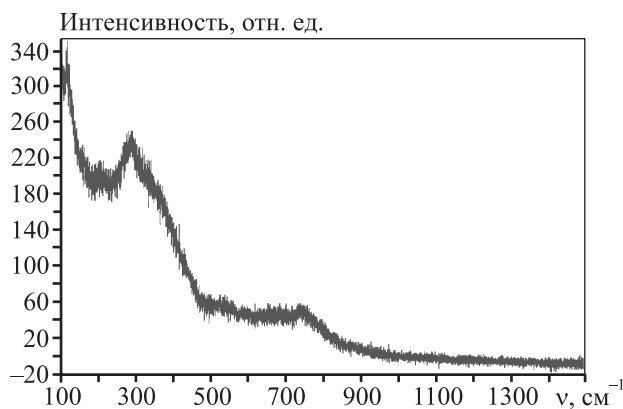


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния титаната диспрозия, полученного в результате механохимического синтеза

баний $O-Ti-O$ -связей, а высокочастотные полосы с пиком поглощения в области $\nu = 600+800\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям [14].

Сравнение со спектрами TiO_2 и Du_2O_3 не обнаруживает совпадающих линий, что говорит об отсутствии отдельных фаз оксидов в заметном количестве.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что практически полная аморфизация титаната диспрозия происходит в течение 30 мин МХО, что соответствует данным РФА.

Микроструктуры частиц, полученных механосинтезом (рис. 8), на основании данных ПЭМ представляют собой рентгеноаморфные агломераты размером до 10 мкм.

Результаты энергодисперсионного анализа по элементному составу частиц показывают, что они содержат диспрозий, титан и кислород практически в стехиометрическом соотношении. Незначительная доля кремния появляется, по-видимому, за счет натирания шаров (рис. 9, табл. 2).

На рис. 10 показаны микроструктуры образцов титаната диспрозия, полученных механохимиче-

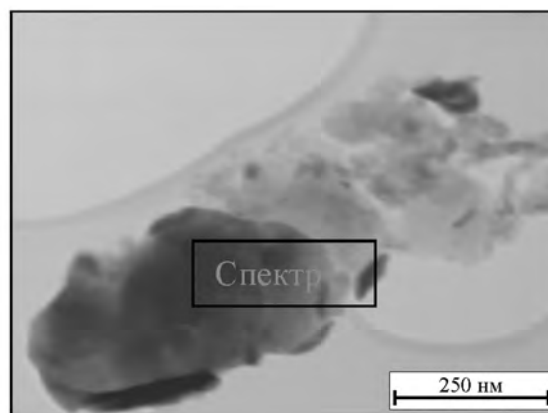


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение агломерата рентгеноаморфных частиц Du_2TiO_5

Таблица 2. Элементный состав Du_2TiO_5 (спектр 1, см. рис. 8)

Элемент	Тип линии	k -фактор	Содержание	
			мас. %	ат. %
O	K	1,455	12,04	51,08
Si	K	1,000	2,92	7,06
Ti	K	1,090	6,35	9,00
Du	L	2,262	78,69	32,87
			$\Sigma 100,00$	$\Sigma 100,00$

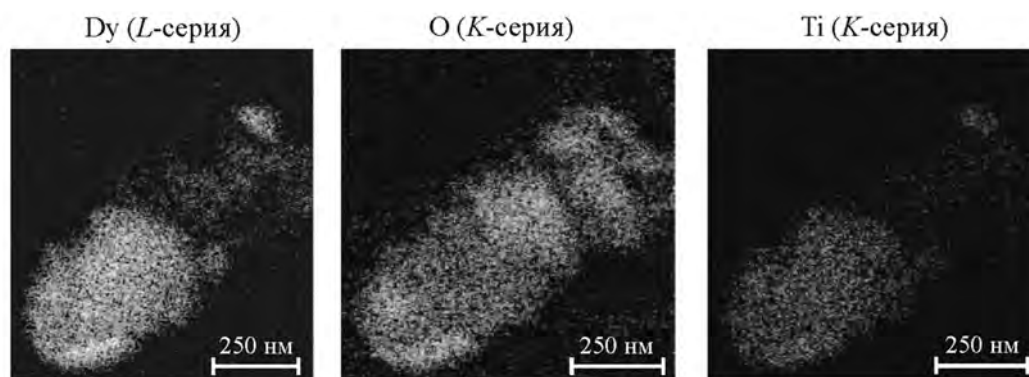


Рис. 9. Энергодисперсионный рентгеновский анализ Dy_2TiO_5 , полученного механосинтезом

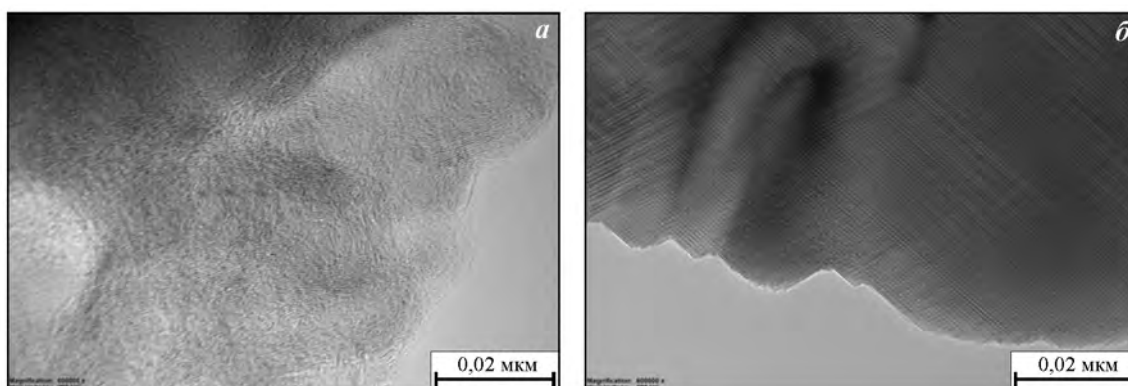


Рис. 10. Микроструктуры порошка Dy_2TiO_5 , полученного механохимическим способом (а) и методом индукционного плавления (б)

ским способом и заводским методом индукционного плавления. В первом порошке наблюдается кольцевое строение, что свидетельствует о его аморфном строении (см. рис. 10, а). Второй порошок (см. рис. 10, б) имеет правильную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки $3,4 \text{ \AA}$ [15–17].

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлена возможность получения нанодисперсного порошка титаната диспрозия механохимической обработкой оксидов титана и диспрозия.

2. Методами РФА, ПЭМ, растровой электронной спектроскопии, Раман-спектроскопии изучены структура и свойства полученного порошка титаната диспрозия.

3. Проведен сравнительный структурный анализ порошков Dy_2TiO_5 , полученных механохимическим способом и методом высокочастотного индукционного плавления. Показано, что в процессе

МХО образуются аморфные порошки титаната диспрозия, что способствует повышению уплотняемости заготовок при прессовании. В случае применения метода высокочастотного индукционного плавления получены кристаллические порошки с параметром решетки $3,4 \text{ \AA}$.

Работа выполнена по гранту РФФИ № 15-08-00231.

Литература

1. Sickafus K.E., Grimes R.W., Valdez J.A., Cleave A., Ming Tang, Ishimaru Manabu, Corish Siobhan M., Stanek Ch.R., Uberuaga B.P. Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides // Nature Mater. 2007. No. 6. P. 217–223.
2. Рисованный В.Д., Варлашова Е.Е., Фридман С.Р., Пономаренко В.Б., Щеглов А.В. Сравнительные характеристики поглощающих кластерных сборок ВВЭР-1000 и PWR // Атом. энергия. 1998. Т. 84. Вып. 6. С. 508–513.
3. Белаи Н.Н., Куитым А.В., Татаринцев В.Р., Чернов И.А. Анализ разработок конструкций и материалов ПЭЛов ПС СУЗ повышенной работоспособности //

- Ядер. и радиац. технологии. 2007. Т. 7. No. 3—4. С. 18—28.
4. *Рисованный В.Д., Захаров А.В., Муралева Е.М.* Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение.* 2005. No. 3 (86). С. 87—93.
 5. *Risovanny V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M., Kosenkov V.M., Latypov R.N.* Dysprozium hafnate as absorbing material for control rods // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 355. P. 163—170.
 6. *Fridman S.R., Risovanny V.D., Zakharov A.V., Toporova V.G.* Radiation stability of WWER-1000 CPS AR absorber element with boron carbide // *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Physics of radiation damages and radiation science of materials.* 2001. No. 2. P. 84—90.
 7. *Перова Е.Б., Спиридонов Л.Н., Комисарова Л.Н.* Фазовые равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.* 1982. Т. 8. No. 10. С. 1878—1882.
 8. *Махмудов Ф.А., Шаймарданов Э.Н., Кабгов Х.Б.* Получение и свойства наноструктурированных оксидов диспрозия // *Докл. АН Респ. Таджикистан.* 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 130—134.
 9. *Sinha A, Sharma B.P.* Development of dysprosium titanate based ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. No. 2. P. 238—241.
 10. *Халамейда С.В.* Некоторые новые подходы при механохимическом синтезе нанодисперсного титаната бария // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Украина).* 2009. Т. 7. No. 3. С. 911—918.
 11. *Xue J, Wang J, Wan D.* Nanosized barium titanate powder by mechanical activation // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. No. 1. P. 232—234.
 12. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Kolbanov I.V., Knerel'man E.I., Davydova G.I.* Mechanism of structure formation in samarium and holmium titanates prepared from mechanically activated oxides // *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43. No. 1. P. 46—54.
 13. *Szafraniak-Wiza I, Hilczer B., Talik E., Pietraszko A, Malic B.* Ferroelectric perovskite nanopowders obtained by mechanochemical synthesis // *Process. Appl. Ceram.* 2010. Vol. 4. No. 3. P. 99—106.
 14. *Анохин А.С., Лянгузов Н.В., Рошаль С.Б., Юзюк Ю.И., Wen Wang.* Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических нанотрубок титаната висмута // *Физика тв. тела.* 2011. Т. 53. Вып. 9. С. 1968—1772.
 15. *Синдо Д., Оикава Т.* Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2004.
 16. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004.
 17. *Сидорова О.В., Алешина Л.А., Калинин А.М.* Влияние механоактивации на структурное состояние титаната стронция // *Фундаментальные исследования.* 2014. No. 12—2. С. 280—288. URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=36218> (дата обращения: 17.05.2016).

References

1. *Sickafus K.E., Grimes R.W., Valdez J.A., Cleave A., Ming Tang, Ishimaru Manabu, Corish Siobhan M., Stanek Ch.R., Uberuaga B.P.* Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. *Nature Mater.* 2007. No. 6. P. 217—223.
2. *Risovanny V.D., Varlashova E.E., Fridman S.R., Ponomarenko V.B., Shcheglov A.V.* Sravnitelnye kharakteristiki pogloshchayushchikh klasternykh sborok VVER-1000 i PWR [Comparative characteristics of absorbing cluster assemblies of VVER-1000 and PWR]. *Atomnaya energiya.* 1998. Vol. 84. No. 6. P. 508—513.
3. *Belash N.N., Kushtym A.V., Tatarinov V.R., Chernov I.A.* Analiz razrabotok konstruksyi i materialov PELov PS SUZ povyshennoi rabotosposobnosti [Analysis of the development of structures and materials absorbing elements CPS increased efficiency]. *Yadernye i radiatsionnye tekhnologii.* 2007. Vol. 7. No. 3—4. P. 18—28.
4. *Risovanny V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M.* Novye perspektivnye pogloshchayushchie materialy dlya yadernykh reaktorov na teplovykh neitronakh [New advanced absorbent materials for nuclear reactors on thermal neutrons]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie.* 2005. No. 3. P. 87—93.
5. *Risovanny V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M., Kosenkov V.M., Latypov R.N.* Dysprozium hafnate as absorbing material for control rods. *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 355. P. 163—170.
6. *Fridman S.R., Risovanny V.D., Zakharov A.V., Toporova V.G.* Radiation stability of WWER-1000 CPS AR absorber element with boron carbide. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Physics of radiation damages and radiation science of materials.* 2001. No. 2. P. 84—90.
7. *Perova E.B., Spiridonov L.N., Komisarova L.N.* Fazovye ravnovesiya v sisteme $\text{HfO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ [Phase equilibria in $\text{HfO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ system]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy.* 1982. Vol. 8. No. 10. P. 1878—1882.
8. *Makhmudov F.A., Shaimardanov E.N., Kabgov Kh.B.* Poluchenie i svoistva nanostrukturirovannykh oksidov

- disproziya [Preparation and properties of nanostructured oxides of dysprosium]. *Doklady AN Respubliki Tadjikistan*. 2013. Vol. 56. Iss. 2. P. 130—134.
9. *Sinha A., Sharma B.P.* Development of dysprosium titanate based ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. No. 2. P. 238—241.
 10. *Khalameida S.V.* Nekotorye novye podkhody pri mekhanokhimicheskom sinteze nanodispersnogo titanata bariya [Some new approaches to mechanochemical synthesis nanodispersnogo barium titanate]. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotechnologii* (Ukraine). 2009. Vol. 7. No. 3. P. 911—918.
 11. *Xue J., Wang J., Wan D.* Nanosized barium titanate powder by mechanical activation. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. No. 1. P. 232—234.
 12. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Kolbanov I.V., Knerel'man E.I., Davydova G.I.* Mechanism of structure formation in samarium and holmium titanates prepared from mechanically activated oxides. *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43. No. 1. P. 46—54.
 13. *Szafraniak-Wiza I., Hilczek B., Talik E., Pietraszko A., Malic B.* Ferroelectric perovskite nanopowders obtained by mechanochemical synthesis. *Process. Appl. Ceram.* 2010. Vol. 4. No. 3. P. 99—106.
 14. *Anokhin A.S., Lyanguzov N.V., Roshal' S.B., Yuzjuk Yu.I., Wen Wang.* Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya polikristallicheskich nanotrubok titanata vismuta [Raman spectra of polycrystalline bismuth titanate nanotubes]. *Fizika tvyordogo tela*. 2011. Vol. 53. Iss. 9. P. 1968—1772.
 15. *Sindo D., Oikava T.* Analiticheskaya prosvechivayushchaya elektronnaya mikroskopiya [Analytical transmission electron microscopy]. Moscow: Tekhnosfera, 2004.
 16. *Brandon D., Kaplan U.* Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya [Microstructure of materials. Methods of a research and control]. Moscow: Tekhnosfera, 2004.
 17. *Sidorova O.V., Aleshina L.A., Kalinkin A.M.* Vliyanie mekhanoaktivatsii na strukturnoe sostoyanie titanata strontsiya [Effect of mechanical activation on the structural condition of strontium titanate]. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014. No. 12—2. P. 280—288. URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=36218> (accessed: 05.17. 2016).

УДК 621.762.52

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-20-28

Спекание как метод получения прочных композитов Al–Sn с большим содержанием второй фазы

© 2017 г. Н.М. Русин, А.Л. Скоренцев

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 11.02.16 г., доработана 03.03.16 г., подписана в печать 10.03.16 г.

Исследованы структура и механические свойства композитов Al–Sn, полученных жидкофазным спеканием в вакууме смеси порошков алюминия (АСД-4) и олова (ПО2). Спекание сырых брикетов пористостью ~15 % осуществляли при температуре 570–620 °С и времени выдержки от 0,5 до 2,0 ч. Концентрация олова в брикетах увеличивалась с шагом 10 мас.% и достигала 50 мас.%. Установлено, что метод жидкофазного спекания позволяет получать композиты с большим содержанием второй фазы и непрерывной Al-матрицей, способной препятствовать локализации деформации в прослойках мягкой Sn-фазы при внешнем нагружении. Оптимальный режим спекания композитов соответствует температуре 600 °С и выдержке в течение 1 ч. С повышением доли олова связанность алюминиевой матрицы снижается, при этом она остается непрерывной при содержании олова до 50 мас.% (27 об.%). Оценка механических свойств спекенных материалов проводилась путем испытания на сжатие. Прочность полученных спекенных композиционных материалов (КМ) описывается уравнением идеальной смеси: $\sigma_{KM} = \sigma_{Al}f_{Al} + \sigma_{Sn}f_{Sn}$, где σ_{Sn} – константа, поскольку олово не упрочняется, а значение σ_{Al} определяется из кривой сжатия чистого алюминия.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, антифрикционные сплавы Al–Sn, структура, прочность на сжатие.

Русин Н.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4). Тел.: (3822) 286-844. E-mail: rusinnm@mail.ru.

Скоренцев А.Л. – мл. науч. сотр. той же лаборатории ИФПМ СО РАН, инженер Физико-технического института Национального исследовательского Томского политехнического университета (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 286-962. E-mail: skoralexan@mail.ru.

Для цитирования: Русин Н.М., Скоренцев А.Л. Спекание как метод получения прочных композитов Al–Sn с большим содержанием второй фазы // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 20–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-20-28.

Rusin N.M., Skorentsev A.L.

Sintering as a method of producing hard Al–Sn composites with a high second phase content

The structure and mechanical properties of Al–Sn composites produced by vacuum liquid-phase sintering of a mixture of aluminum (ASD-4) and tin (PO2) powders were studied. Sintering of raw briquettes with a porosity of ~15 % was carried out at a temperature of 570–620 °C and a holding time of 0,5 to 2,0 hours. The tin concentration in briquettes was increased by step of 10 wt.% and reached 50 wt.%. It was found that the liquid-phase sintering method makes it possible to produce composites with a high second phase content and a continuous Al-matrix capable to prevent localization of deformation in layers of soft Sn-phase under external loading. The optimal composite sintering mode corresponds to a holding time of 1 hour at a temperature of 600 °C. The increase of tin proportion leads to a decrease of the aluminum matrix binding, wherein the matrix remains continuous when the tin content does not exceed 50 wt.% (27 vol.%). Evaluation of mechanical properties of sintered materials was carried out by the compression test. The strength of produced sintered composite materials (CM) is described by an ideal mixture formula: $\sigma_{KM} = \sigma_{Al}f_{Al} + \sigma_{Sn}f_{Sn}$, where σ_{Sn} is a constant, because tin is not hardened, and σ_{Al} value is determined by the compression curve of pure aluminum.

Keywords: liquid-phase sintering, Al–Sn antifriction alloys, structure, compression strength.

Rusin N.M. – Cand. Sci. (Tech.), senior research associate of Laboratory of Physics of nanostructured functional materials, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science (ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4). E-mail: rusinnm@mail.ru.

Skorentsev A.L. – junior researcher of Laboratory of Physics of nanostructured functional materials of ISPMS SB RAS, engineer of Institute of Physics and Technology of National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Lenin pr., 30). E-mail: skoralexan@mail.ru.

Citation: Rusin N.M., Skorentsev A.L. Spekanie kak metod polucheniya prochnykh kompozitov Al–Sn s bol'shim soderzhaniem vtoroi fazy. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 20–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-20-28.

Введение

Антифрикционные сплавы на основе алюминия в условиях контактного трения подвержены адгезионному износу, и для повышения давления схватывания в них вводят олово. Как правило (ГОСТ 14113-78), его концентрация не превышает 20 мас.% (10 об.%), так как при большем содержании происходит резкое снижение несущей способности сплавов, ухудшаются их пластичность и обрабатываемость давлением [1]. Основной причиной отрицательного влияния большого количества олова на механические свойства сплавов является дезинтеграция Al-матрицы плоскими прослойками второй фазы на несвязанные фрагменты. При нагружении композиционного материала (КМ) с такой структурой деформация локализуется в узких прослойках мягкой фазы, и ресурс их пластичности быстро исчерпывается [2].

Обособление алюминиевых зерен оловянными прослойками является закономерным процессом при кристаллизации расплава Al—Sn, так как выпадающие зародыши алюминиевой твердой фазы, согласно диаграмме равновесия фаз [3], практически не содержат олова (рис. 1, а). Оно вытесняется на периферию растущих зародышей и препятствует их непосредственному контакту и срастанию. Разделению Al-зерен способствует и тот факт, что угол смачивания (θ) их жидким оловом при температуре $t > 617 \pm 1$ °С равен нулю (рис. 1, б) [4–6].

Миновать область высоких температур с нулевым углом смачивания при получении литьем сплавов Al—Sn нельзя. Поэтому предпринимались попытки добиться фрагментации оловянных включений за счет высокой скорости охлаждения расплава — например, разливом его в металлические изложницы с высокой теплопроводностью или посредством магнетронного распыления мелких капель расплава на охлаждаемую подложку, а также с помощью других способов [7–9]. Было обнаружено, что диспергирование включений олова благодаря высокой скорости охлаждения расплава возможно только при низкой его концентрации. Если содержание олова в расплаве больше 20 мас.%, то в любом случае оно формирует непрерывную сетку по границам Al-зерен [10].

Следовательно, для снижения негативного влияния повышенной концентрации олова на несущую способность композитов Al—Sn при их получении нужно создать такие условия, при которых одновременно с формированием оловянной

сетки алюминиевая матрица также будет образовывать непрерывный каркас. Для этого необходимо кристаллизующуюся твердожидкую массу некоторое время выдержать при температуре, при которой угол смачивания алюминия оловом будет $\theta > 0$. Тогда столкнувшиеся твердые Al-частицы могут срастаться, образуя совместную когезивную границу, энергия которой ниже энергии межфазных границ. То есть структура КМ, устойчивого к деформирующим нагрузкам, должна состоять из вложенных друг в друга непрерывных Al- и Sn-сеток.

Другое дело, что при выдерживании кристаллизующегося расплава, в котором Al-частицы изначально окружены жидкими прослойками, неизбежно будет иметь место интенсивное расслоение отличающихся по плотности фаз. Конечная структура композитов Al—Sn с большим содержанием олова становится сильно неоднородной, что

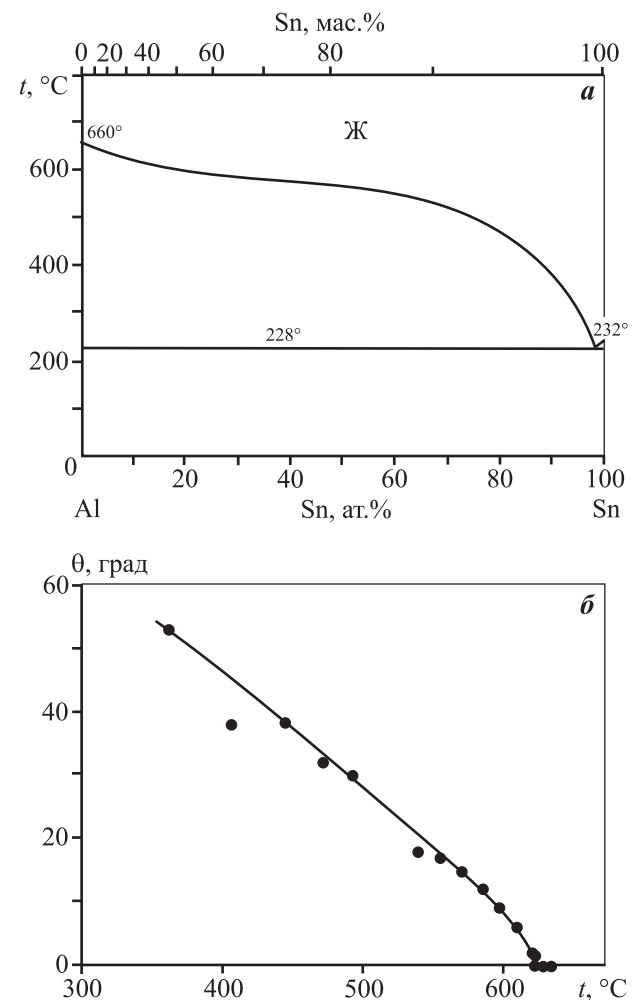


Рис. 1. Фазовая диаграмма Al—Sn (а) и температурная зависимость угла смачивания алюминия оловом (б)

также негативно влияет на их механические свойства. Однако указанного расслоения фаз можно избежать, если к температуре твердожидкого состояния системы Al—Sn подходить путем нагрева смеси порошков Al и Sn. В этом случае из-за низкого порога перколяции [11] порошки алюминия уже в сырой смеси будут образовывать непрерывные цепочки даже при концентрации олова много больше 10 об.%.

В насыпке из чистых алюминиевых порошков такие цепочки естественны, и при ее уплотнении порошки деформируются, площадь контактов между ними увеличивается, а сами контакты становятся прочнее из-за сил трения. Соединению таких порошков в более прочный каркас препятствует поверхностная оксидная пленка на контактах, которая не позволяет сблизиться металлическим поверхностям на расстояние порядка параметра решетки даже при большой их деформации [12, 13]. Упрочнение таких контактов обычно имеет место при температуре прессования выше 450 °С.

Однако горячее прессование не способствует соединению твердых Al-частиц, если они разделены Sn-прослойками, поскольку последние действуют как смазка. Силы трения не удерживают прижимаемые Al-частицы в контакте, они проскальзывают как целое и мало деформируются, из-за чего поверхностные оксидные пленки не разрушаются и препятствуют установлению прочного алюминиевого каркаса [14]. Если в процессе горячего прессования олово расплавляется, то его смазочный эффект усиливается, что еще больше способствует сохранению оксидных пленок на поверхности Al-частиц. В этом случае спекание является альтернативным экструзии способом соединения Al-частиц в прочные цепочки.

При нагреве Al-порошинки начинают расширяться, и их коэффициент термического расширения много больше, чем у оксидов. Поэтому при определенной температуре хрупкая тонкая оксидная пленка не выдерживает деформации и начинает растрескиваться. Появляются участки свежей поверхности, которую олово может смачивать и, таким образом, растекаться по прессовке. Одновременно, порошинки алюминия начинают выходить из зацепления и под действием капиллярных сил укладываться в более плотную конфигурацию, меняя соседей, с возможностью образования прочных шеек спекания на контактах с благоприятно ориентированными поверхностями.

Цель настоящей работы — проверить правильность выдвинутых предположений и определить режимы жидкофазного спекания порошковых смесей Al—Sn, позволяющих при большой концентрации олова получать композиты с непрерывной матрицей, способной воспринимать внешнюю нагрузку.

Методика исследований

В качестве исходного материала использовались прессовки из смеси порошков чистых алюминия и олова промышленных марок АСД-4 и ПО2 соответственно. Смеси готовили в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 4 ч, а затем прессовали в прямоугольные брикеты с пористостью ~15 %. Спекание брикетов осуществляли в вакуумной печи при давлении не выше 10^{-2} МПа. Концентрация олова в брикетах увеличивалась с шагом 10 мас.% и достигала 50 мас.%. Температуру спекания образцов варьировали в пределах 570—620 °С, а время их выдержки — от 30 до 120 мин.

Плотность спеченных образцов определяли по методу гидростатического взвешивания на лабораторных весах 4-го класса точности. Из центральной части спеченных брикетов вырезали образцы размером 5×5×10 мм, которые испытывали на сжатие при скорости осадки 0,5 мм/мин.

Шлифы для исследований структуры готовили путем шлифования поверхности образцов на наждачной бумаге с убывающей крупностью абразивных частиц, а затем ее полирования на сукне с нанесенной алмазной пастой, в которой размер абразивных частиц не превышал 1 мкм. После механической полировки поверхность шлифов подтавливалась в 4 %-ном водном растворе азотной кислоты. Структуру шлифов изучали с помощью металлографического (АЛЬГАМИ МЕТ 1 М) и сканирующего электронного (LEO EVO 50) микроскопов (ЦКП ИФПМ СО РАН).

Результаты и их обсуждение

Объемная концентрация в смеси более тяжелого, чем алюминий, олова сильно отличается от массового его содержания, поэтому в сырых прессовках всех составов порошки олова располагаются довольно далеко друг от друга в виде отдельных частиц, окруженных алюминиевой матрицей (рис. 2). При их расплавлении олово, ввиду плохого смачивания им алюминия, остается на исходных

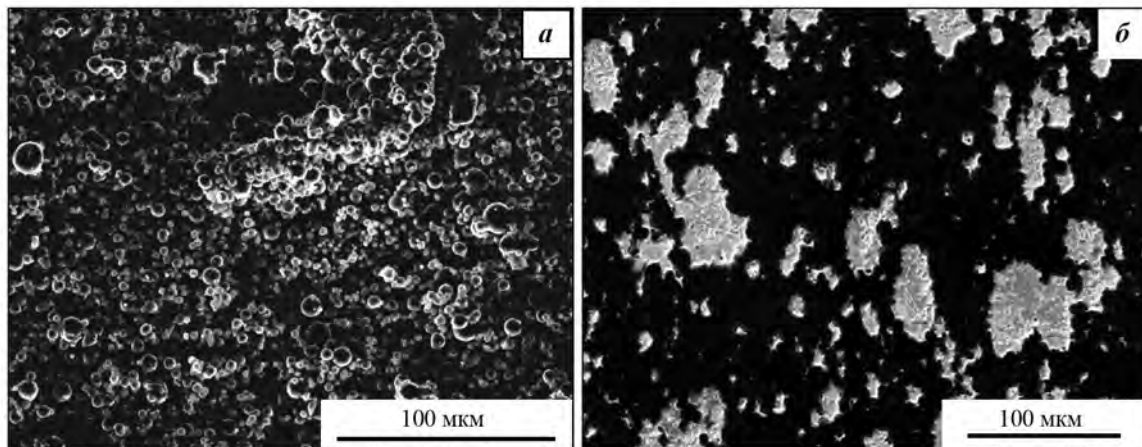


Рис. 2. Исходный порошок АСД-4 (а) и сырая прессовка (б) смеси Al–40Sn

позициях, и алюминиевый каркас также сохраняется непрерывным. Однако для установления между контактирующими Al-частицами прочного соединения за счет взаимной диффузии атомов требуется длительное время выдержки при высокой температуре.

Так, прессовка из порошков АСД-4 после спекания в течение 2 ч при $t = 640$ °С все еще содержала 2 % пор, расположенных в междоузлиях частиц. Для их заполнения жидкая фаза должна мигрировать из мест ее компактного размещения, причем таким образом, чтобы на месте ее пребывания не оставалось пустот после растекания олова по прессовке. То есть растекание должно сопровождаться выходом частиц твердой фазы из зацепления и перегруппировкой их в более плотную конфигурацию под действием капиллярных сил. Чтобы достичь указанного результата, угол смачивания алюминия оловом не должен быть большим, но вместе с тем и не должен препятствовать срастанию алюминиевых частиц в непрерывный каркас.

Исходная пористость прессовок Al–Sn составляла ~15 %. Их спекали при $t = 570 \div 620$ °С, когда, согласно рис. 1, б, угол смачивания $\theta < 20^\circ$ с быстрым снижением до 0° при $t > 617$ °С. Результирующая структура сплава Al–40Sn, спеченного при указанных температурах, приведена на рис. 3.

После спекания при $t = 570$ °С, $\tau = 1$ ч, остаточная пористость КМ составляла ~8 % (см. таблицу). При указанной температуре жидкое олово проникает не на все контакты Al-порошка. И там, где они сохранялись, происходило срастание Al-порошинок в крупные малоподвижные агломераты (см. рис. 3, а). В результате структура композита стано-

вится неоднородной с бимодальным распределением Al-зерен по размерам. Крупные сросшиеся агломераты по периферии окружены обособленными мелкими частицами, которые препятствуют процессам их перегруппировки. Этому также способствует малый объем жидкой фазы ввиду низкой температуры спекания (см. рис. 1, а). Как следствие, уплотнение такого материала за счет перегруппировки частиц твердой фазы не полное.

При $t = 620$ °С угол смачивания алюминия оловом $\theta = 0$ (см. рис. 1, б). Расплав олова не только растекается по поверхности алюминиевых частиц, но и проникает по границам их зерен [4–6]. Растворение в нем атомов алюминия увеличивает количество жидкой фазы, поэтому уплотнение материала за счет перегруппировки частиц твердой фазы быстро завершается. Растворению в расплаве подлежат в первую очередь мелкие частицы. Они насыщают его атомами алюминия, которые затем диффундируют к местам с наименьшей кривизной поверхности и там выпадают из расплава. Растворение наиболее мелких частиц (зерен) и рост крупных приводят к огрублению структуры КМ.

Пористость спеченных сплавов Al–Sn

Sn, мас. %	Режим спекания		Пористость, %
	t , °С	τ , мин	
20	600	60	0,5
	570	60	8,0
40	600	30	12,2
	600	60	0,8
	600	120	1,2
	620	60	3,5

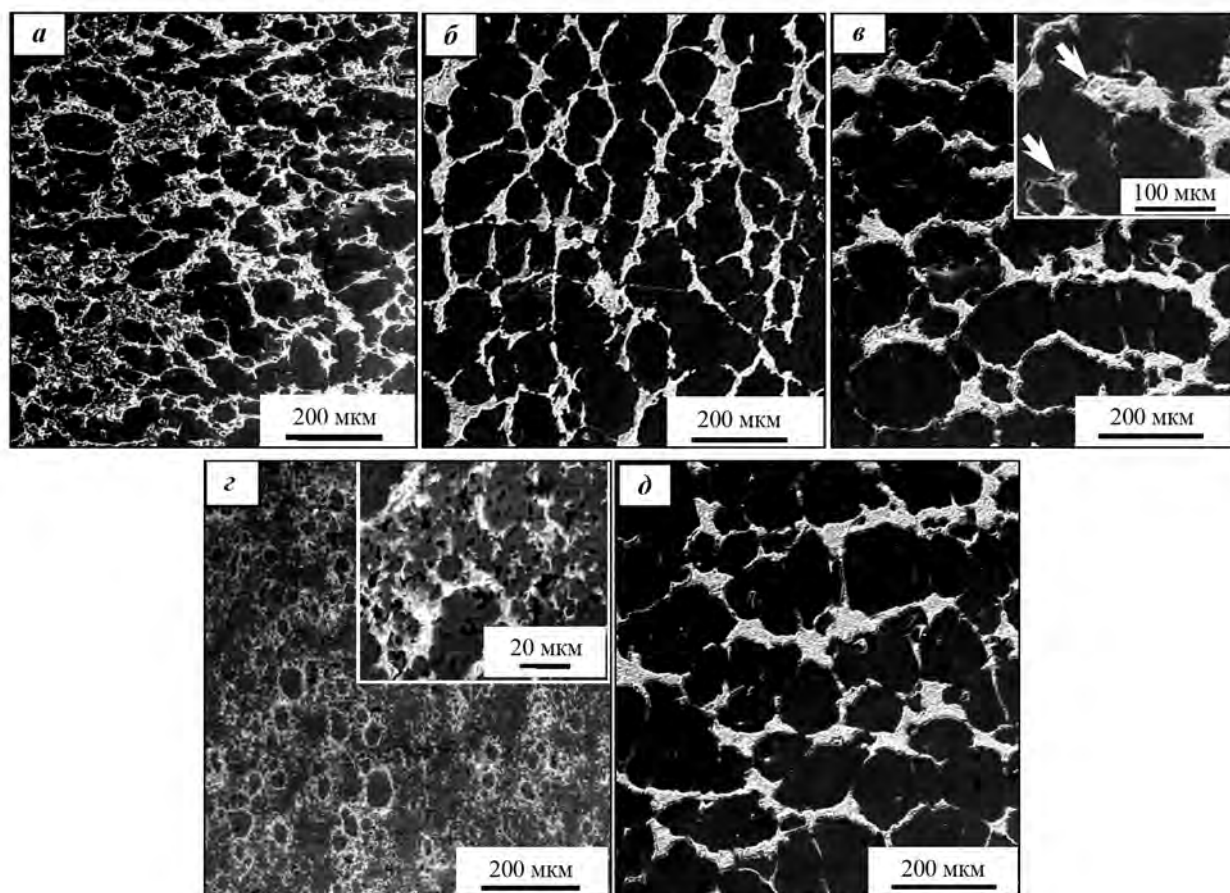


Рис. 3. Структура спекенного сплава Al–40Sn

Режимы спекания – t , °C: 570 (а), 600 (б, г, д), 620 (в); τ , мин: 60 (а–в), 30 (г) и 120 (д)

Поскольку энергия межфазных границ (γ_{S-L}) в системе Al–Sn зависит от структуры поверхности алюминиевых зерен [4–6], то благоприятно ориентированные их грани растут несколько быстрее, чем грани с иной ориентацией, и растущие частицы принимают вид многогранников (рис. 3, в). Частицы угловатой формы менее подвижны, и при охлаждении образцов и уменьшении количества жидкой фазы они плохо стягиваются к центру масс. В результате при уменьшении объема кристаллизующегося жидкого олова образуются усадочные раковины, которые повышают результирующую пористость образцов до 3,5 %.

Спекание прессовок Al–Sn при $t = 600$ °C протекает с промежуточной, по сравнению с рассмотренными случаями, интенсивностью. Из-за ненулевого угла смачивания значительная часть зерен алюминиевой фазы срастается в агломераты, а растворение оставшихся мелких частиц протекает с большей интенсивностью, чем при $t = 570$ °C. Они быстро исчезают и не препятству-

ют перегруппировке более крупных агломератов. Этому способствует и относительно большее количество жидкой фазы. В то же время процессы ограничения частиц Al-фазы в течение 1 ч не успевают развиваться, и они сохраняют овальную форму, которая более удобна для перегруппировки. Данный факт, а также меньшее, чем при $t = 620$ °C, количество кристаллизующейся жидкости, приводят к тому, что доля остаточной пористости в спекенном при $t = 600$ °C композите минимальна и составляет всего ~0,8 %.

Время выдержки при указанной температуре также влияет на процесс формирования структуры КМ (см. рис. 3, г, д). Из фото 3, г следует, что непосредственно спеканию прессовки из порошковой смеси предшествует длительный подготовительный период, в течение которого расположенный на месте порошинок в междоузлиях расплав олова медленно распространяется по поверхности порошинок алюминия. В результате даже через 30 мин выдержки при $t = 600$ °C процесс распространения

олова еще не завершен, перегруппировка Al-частиц практически отсутствует и пористость прессовок остается высокой (~12 %), близкой к исходной.

По мере распространения расплава и увеличения его объема за счет растворившихся атомов твердой фазы частицы алюминия выходят из зацепления и перегруппировываются. Однако если продолжительность выдержки образцов при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ превышает 60 мин, то сильное развитие получают процессы огрубления структуры из-за перекристаллизации атомов алюминия через жидкую фазу. Рост Al-зерен приводит к вытеснению олова на периферию и утолщению его прослоек (см. рис. 3, д).

При охлаждении образцов защемленное между Al-частицами олово кристаллизуется с образованием усадочных пор (см. стрелки на рис. 3, в). Их объемная доля становится более 1 %. В пользу механизма образования пор как результата кристаллизации большого количества жидкой фазы свидетельствует и тот факт, что пористость сплава Al–20Sn, где доля расплава меньше, составляла ~0,5 % при прочих равных условиях (см. таблицу).

Таким образом, режим спекания прессовок Al–Sn при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч близок к оптимальному и позволяет получать высокоплотные КМ с равномерно распределенным по их объему оловом (рис. 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что размер зерен алюминия, независимо от содержания олова в КМ, примерно одинаков. Следовательно, формирование матрицы происходит по единому механизму. Сначала следуют растекание расплава и фрагментация им исходных порошков, а затем — протекающее с одинаковой скоростью укрупнение Al-частиц путем растворения мелких и перекристаллизации растворившихся атомов через жидкую фазу. Толщина оловянных прослоек при этом растет с увеличением концентрации Sn в смеси, а связанность частиц матрицы уменьшается. Число контактов на одну Al-частицу снижается и при 50 %-ном содержании Sn-фазы составляет $2,0 \pm 0,1$, что соответствует минимальному числу контактов, при котором структуру еще можно считать связанной [14]. То есть каркас в спеченных КМ сохраняет свою связанность при объемной доле оло-

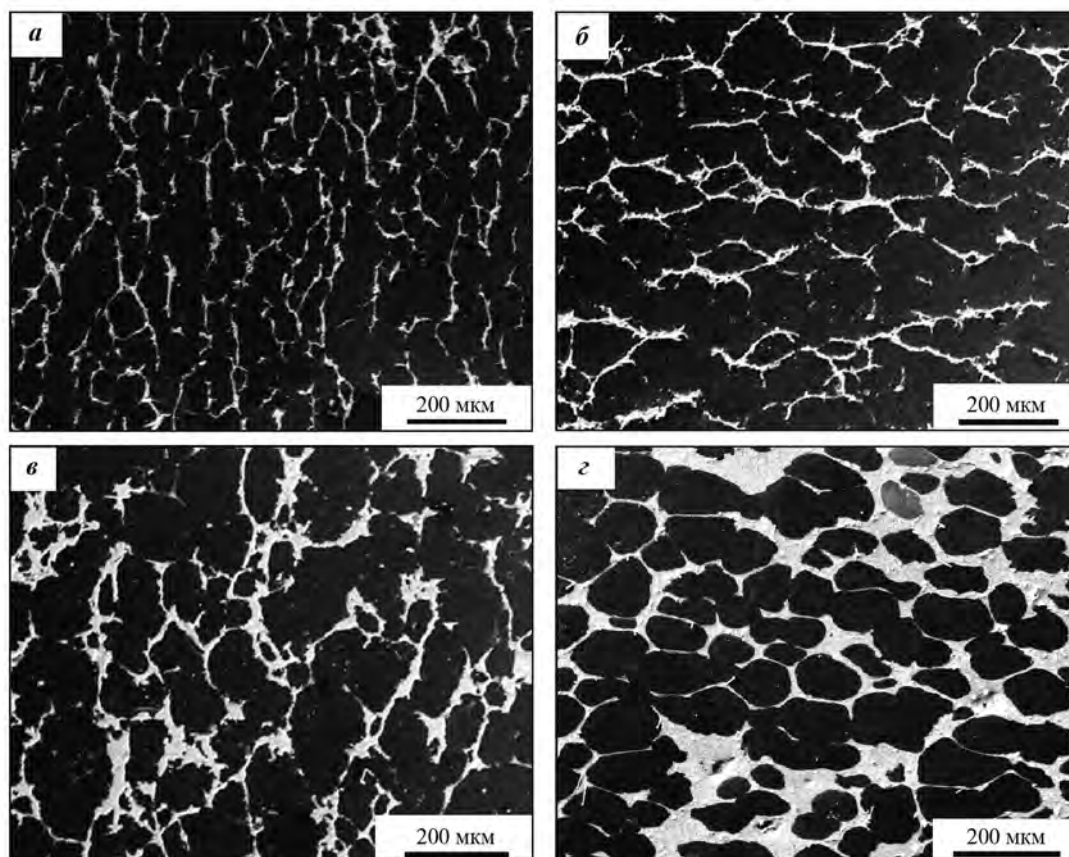


Рис. 4. Структура композитов Al–Sn, спеченных при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60$ мин
Sn, мас. %: а – 10; б – 20; в – 30; г – 50

ва вдвое большей (27 об.%), чем в литых промышленных сплавах Al—Sn.

Для того чтобы определить, насколько устойчив алюминевый каркас к внешней нагрузке, были проведены механические испытания на сжатие спеченных образцов. Кривые течения композитов Al—Sn различного состава при сжатии приведены на рис. 5. Видно, что спеченные КМ способны упрочняться при деформации, причем их упрочнение протекает примерно с одинаковой скоростью. Следовательно, независимо от содержания олова в испытываемых образцах, деформацию испытывают все зерна матрицы и ее локализации в прослойках мягкого олова не происходит. Высота расположения кривых течения определяется величиной условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, который несколько снижается с повышением концен-

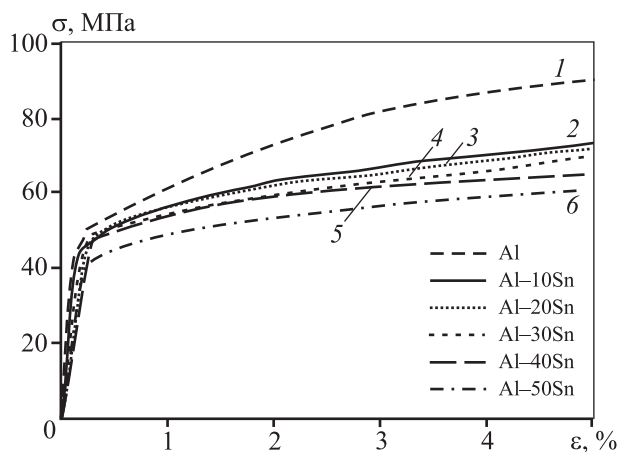


Рис. 5. Кривые течения (сжатия) спеченных (600 °С, 1 ч) композитов Al—Sn Sn, мас. %: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6)

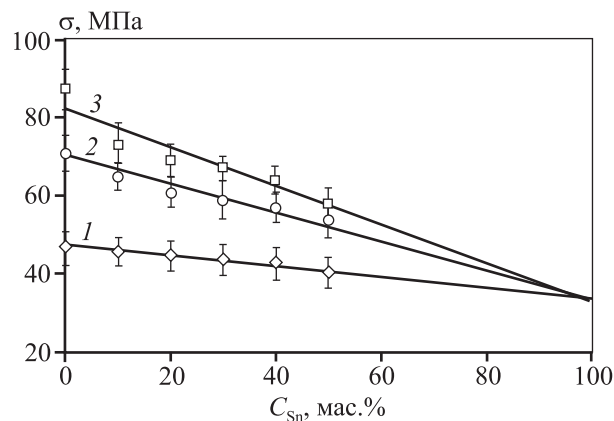


Рис. 6. Зависимость напряжения течения спеченных (600 °С, 1 ч) композитов Al—Sn от концентрации олова Деформация (ε), %: 1 — 0,2; 2 — 2; 3 — 4

трации мягкого олова в композитах (по правилу смеси).

Более наглядно характеризуют способность алюминевый каркас противостоять локализации деформации, с учетом особенностей распределения олова, графики зависимости « $\sigma(\epsilon) - C_{Sn}$ » на рис. 6.

В нашем случае графики представляют собой прямые, что свидетельствует о равной величине деформационного упрочнения КМ при одинаковой величине осадки образцов. Прямые сходятся в точке, соответствующей чистому олову. Следовательно, оно при деформации не упрочняется, поскольку из-за высокой гомологической температуры испытаний ($>0,6t_{пл}$) в олове активно протекают процессы рекристаллизации и отдыха.

Прямые на рис. 6 описываются уравнением типа $\sigma = A - BC_{Sn}$, где постоянные A и B имеют размерность МПа. Поскольку прямые пересекают ось « σ » в точках, отвечающих прочности чистого алюминевый образца, осаженого до той же величины, что и спеченные КМ, то, значит, постоянная A эквивалентна $\sigma_{\epsilon}(Al)$. Прочность КМ часто описывают по правилу смеси [15, 16]: $\sigma_{\epsilon}(KM) = \sigma_{\epsilon}(Al)C_{Al} + \sigma_{\epsilon}(Sn)C_{Sn}$, где $C_{Al} + C_{Sn} = 1$. Следовательно, уравнения прямых на рис. 6 можно представить в виде $\sigma_{\epsilon}(KM) = \sigma_{\epsilon}(Al) - [\sigma_{\epsilon}(Al) - \sigma_{\epsilon}(Sn)]C_{Sn}$. Наклон прямых определяется разностью в квадратных скобках. Поскольку $\sigma_{\epsilon}(Sn)$ не меняется, то, следовательно, темпы упрочнения композитов определяются упрочнением алюминевый фазы, величина которого в нашем случае оказывается для каждой прямой одной и той же. То есть при равной степени осадки образцов матрица в КМ упрочняется на одну и ту же величину, независимо от содержания олова.

По сути это означает, что прочность спеченных КМ при сжатии является величиной аддитивной, определяемой объемным соотношением Al- и Sn-фаз. Фазы в спеченных и деформируемых композитах Al—Sn не оказывают взаимного влияния и ведут себя как механическая смесь невзаимодействующих частиц, испытывающих равную деформацию независимо от особенностей их расположения в объеме образцов. Такое равномерное распределение деформации по объему КМ возможно только в том случае, если матрица эффективно сопротивляется локализации деформации и представляет собой прочный непрерывный каркас. Следовательно, спеченные композиты Al—Sn

обладают высокой несущей способностью даже при концентрации в них олова, вдвое превосходящей его содержание в промышленных литых сплавах данной системы.

Выводы

1. Спекание смеси порошков алюминия и олова при $t = 600$ °С в течение 1 ч позволяет получать высокоплотные композиционные материалы с непрерывной алюминиевой матрицей и равномерно распределенными в ней оловянными включениями.

2. Непрерывный матричный каркас препятствует локализации деформации в обрабатываемых давлением композитах и обеспечивает их высокую несущую способность при концентрации оловянной фазы, достигающей 50 мас.% (27 об.%).

3. Прочность спеченных и обработанных давлением композитов Al—Sn является величиной аддитивной, определяемой суммарным вкладом составляющих композит фаз.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ (№ 16-08-00603 и № 16-38-00236).

Литература

1. Буше Н.А., Двоскина В.А., Раков К.М., Гуляев А.С. Подшипники из алюминиевых сплавов. М.: Транспорт, 1974.
2. Русин Н.М., Иванов К.В. Особенности пластического течения порошкового сплава Al—40Sn при экструзии // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2011. No. 2. С. 48—54.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.
4. Straumal B., Molodov D., Gust W. Grain boundary wetting phase transitions in the Al—Sn and Al—Sn—Pb systems // Mater. Sci. Forum. 1996. Vols. 207—209. P. 437—440.
5. Straumal B., Risser S., Sursaeva V., Chenal B., Gust W. Grain growth and grain boundary wetting phase transitions in the Al—Ga and Al—Sn—Ga alloys of high purity // J. Physique IV France. 1995. Vol. 5. P. 233—241.
6. Evans E.B., McCormick M.A., Kennedy S.L., Erb U. The effect of inclusion size on grain boundary wetting in Al—Sn alloys // Appl. Phys. A. 1987. Vol. 42. P. 269—272.
7. Harris S.J., McCartney D.G., Horlock A.J., Porrin C. Production of ultrafine microstructure in Al—Sn, Al—Sn—Cu and Al—Sn—Cu—Si alloys for use in tribological

application // Mater. Sci. Forum. 2000. Vols. 331—337. P. 519—526.

8. De Rosa H., Cardús G., Broitman E., Zimmerman R. Structural properties of AlSn thin films deposited by magnetron sputtering // J. Mater. Sci. Lett. 2001. Vol. 20. P. 1365—1367.
9. Kotadia H.R., Patel J.B., Fan Z., Doernberg E., Schmid-Fetzer R. Solidification and processing of aluminum based immiscible alloys // Aluminium alloys: Fabrications, characterization and applications II / Eds. W. Yin, S.K. Das, Z. Long. TMS, 2009. P. 81—86.
10. Valizadeh A.R., Kiani-Rashid A.R., Avazkonandeh-Gharavol M.H., Karimi E.Z. The influence of cooling rate on the microstructure and microsegregation in Al—30Sn binary alloy // Metallogr. Microstruct. Anal. 2013. Vol. 2. P. 107—112.
11. German R.M. Powder metallurgy and particulate materials processing. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2005.
12. Русин Н.М., Борисов С.С. Макроструктурные характеристики порошковой прессовки после РКУП // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. No. 4. С. 25—30.
13. Арефьев Б.А., Кулешов В.В., Пановко В.М., Ребров А.В., Савицкая Л.И. Компактирование быстрозакристаллизованного алюминия экструзией // Пластическая деформация конструкционных материалов. М.: Мир, 1988. С. 146—158.
14. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977.
15. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Мишин И.П. Эволюция структуры и свойств композитов Al—Sn при деформации // Перспект. материалы. 2015. No. 6. С. 5—17.
16. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al—Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering // Adv. Mater. Res. 2014. Vol. 1040. P. 166—170.

References

1. Bushe N.A., Dvoskina V.A., Rakov K.M., Gulyaev A.S. Podshipniki iz aluminievykh splavov [Bearings of aluminum alloys]. Moscow: Transport, 1974.
2. Rusin N.M., Ivanov K.V. Osobennosti plasticheskogo techeniya poroshkovogo splava Al—40Sn pri extruzii [Features of plastic flow of powder alloy Al—40Sn during extrusion]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2011. No. 2. P. 48—54.
3. Diagrammy sostoyaniya dvoynikh metallicheskih sistem [The diagrams of binary metallic systems]. Ed. N.P. Lyakishev. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1996.

4. Straumal B., Molodov D., Gust W. Grain boundary wetting phase transitions in the Al—Sn and Al—Sn—Pb systems. *Mater. Sci. Forum.* 1996. Vols. 207—209. P. 437—440.
5. Straumal B., Risser S., Sursaeva V., Chenal B., Gust W. Grain grows and grain boundary wetting phase transitions in the Al—Ga and Al—Sn—Ga alloys of high purity. *J. Physique IV France.* 1995. Vol. 5. P. 233—241.
6. Evans E.B., McCormick M.A., Kennedy S.L., Erb U. The effect of inclusion size on grain boundary wetting in Al—Sn alloys. *Appl. Phys. A.* 1987. Vol. 42. P. 269—272.
7. Harris S.J., McCartney D.G., Horlock A.J., Porrin C. Production of ultrafine microstructure in Al—Sn, Al—Sn—Cu and Al—Sn—Cu—Si alloys for use in tribological application. *Mater. Sci. Forum.* 2000. Vols. 331—337. P. 519—526.
8. De Rosa H., Cardús G., Broitman E., Zimmerman R. Structural properties of AlSn thin films deposited by magnetron sputtering. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. P. 1365—1367.
9. Kotadia H.R., Patel J.B., Fan Z., Doernberg E., Schmid-Fetzer R. Solidification and processing of aluminum based immiscible alloys. In: *Aluminium alloys: Fabrications, characterization and applications II.* Eds. W. Yin, S.K. Das, Z. Long. TMS, 2009. P. 81—86.
10. Valizadeh A.R., Kiani-Rashid A.R., Avazkonandeh-Gharavol M.H., Karimi E.Z. The Influence of cooling rate on the microstructure and microsegregation in Al—30Sn binary alloy. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2013. Vol. 2. P. 107—112.
11. German R.M. Powder metallurgy and particulate materials processing. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2005.
12. Rusin N.M., Borisov S.S. Makrostrukturnye kharakteristiki poroshkovoi pressovki posle RKUP [Microstructural characteristics of powder compact after ECAP]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2011. No. 4. P. 25—30.
13. Arefev B.A., Kuleshov V.V., Panovko V.M., Rebrov A.V., Savitskaya L.I. Kompaktirovanie bystrozakristallizovannogo alyuminiya ekstruziei [Compacting of quickly crystallized aluminum by extrusion]. In: *Plasticheskaya deformatsiya konstruktsionnykh materialov [Plastic deformation of structural materials]*. Moscow: Mir, 1988. P. 146—158.
14. Chernyavskii K.S. Stereologiya v metallovedenii [Stereology in the metal science]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
15. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Mishin I.P. Evolution of structure and properties of Al—Sn composites under deformation. *Inorganic Materials: Applied research.* 2015. Vol. 6. No. 5. P. 427—437.
16. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al—Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1040. P. 166—170.

УДК 621.762 : 620.22 : 66.091.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41

Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония

© 2017 г. **И.В. Яцюк, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов, А.В. Новиков, Н.А. Кочетов, Д.Ю. Ковалев**

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

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

Статья поступила в редакцию 04.07.16 г., доработана 30.09.16 г., подписана в печать 03.10.16 г.

Работа посвящена исследованию кинетики и механизма горения реакционных смесей в системах Zr–Si–B и Zr–B, получению по технологии силового СВС-компактирования компактных керамических материалов, а также изучению их жаростойкости. Показано, что для составов в системе Zr–Si–B зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры (T_0) имеют линейный характер, т.е. с ростом T_0 стадийность химических реакций образования диборида и дисилицида циркония не меняется. Рассчитаны значения эффективной энергии активации СВС-процесса, свидетельствующие о ведущей роли реакционного взаимодействия циркония с бором и кремнием в расплаве. Изучена стадийность химических превращений в волне горения смеси Zr–Si–B: первоначально путем кристаллизации из расплава образуется фаза ZrB_2 , затем с запаздыванием в 0,5 с появляется фаза $ZrSi_2$; спустя 1 с кристаллизуется непрореагировавший Si. Изучен фазовый состав продуктов синтеза, в которых основным компонентом является диборид ZrB_2 , а также, в зависимости от состава исходной реакционной шихты, содержатся дисилицид циркония $ZrSi_2$, Si и борид ZrB_{12} . По технологии силового СВС-компактирования получены компактные образцы, характеризующиеся высокой твердостью и низкой остаточной пористостью. В результате высокотемпературного окисления СВС-образцов в зависимости от состава на их поверхности формируются оксидные пленки SiO_2 – ZrO_2 – B_2O_3 , а также сложный оксид $ZrSiO_4$, служащие эффективным диффузионным барьером и снижающие скорость окисления.

Ключевые слова: керамика, композиционные материалы, диборид циркония, дисилицид циркония, окисление, жаростойкость.

Яцюк И.В. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС», инженер научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-32-91.
E-mail: pogochev@rambler.ru; pogochev@shs.misis.ru.

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

Новиков А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 339-10-11. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41.

Iatsyuk I.V., Pogochev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu.

Features of production and high-temperature oxidation of SHS-ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide

The paper is dedicated to the study of kinetics and combustion mechanism of reaction mixtures in Zr–Si–B and Zr–B systems, production of compact ceramic materials in a process of SHS compaction, as well as studying their heat resistance. The paper demonstrates that temperature and combustion speed dependencies of compounds in the Zr–Si–B system on the initial temperature (T_0) are linear, i.e. with a rise in T_0 , staging of chemical reactions of zirconium diboride and disilicide formation does not change. The paper calculates values of the effective SHS process activation energy, which demonstrate the crucial role of the reaction interaction between zirconium and boron and silicon in a melt. The paper studies the staging of chemical reactions in a mixture Zr–Si–B combustion wave: initially, the ZrB_2 phase is formed from the melt by crystallization, then the $ZrSi_2$ phase appears with a delay of 0,5 s and 1 second later unreacted Si crystallizes. The paper studies the phase composition of synthesis products with diboride ZrB_2 as a main component and zirconium disilicide $ZrSi_2$, Si and boride ZrB_{12} depending on the initial reaction charge composition.

The new compact samples characterized by high hardness and low residual porosity were produced in the process of power SHS compaction. Formation of oxide films $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ along with the complex oxide ZrSiO_4 , which serve as an effective diffusion barrier and reduce the oxidation rate, occurs on the surface of SHS-samples in response to their high-temperature oxidation and depending on their composition.

Keywords: ceramics, composite materials, zirconium diboride, zirconium disilicide, oxidation, heat resistance.

Iatsyuk I.V. – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», engineer of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of PM&FC, senior researcher of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: pogozhev@rambler.ru; pogozhev@shs.misis.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC, head of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Novikov A.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Scientific-education Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osip'yana str., 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), head of Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Osobennosti polucheniya i vysokotemperaturnogo okisleniya SVS-keramiki na osnove borida i silitsida tsirkoniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-29-41.

Введение

Диборид циркония (ZrB_2) и композиционная керамика на его основе относятся к классу материалов, которые активно эксплуатируются в условиях сверхвысоких рабочих температур (1500–2000 °С и выше) в агрессивных средах. Такие материалы, обладая превосходными механическими свойствами [1], весьма перспективны в современной авиационной и ракетно-космической технике в качестве различных узлов и деталей, а также для изготовления жаростойких тиглей для расплавов и, кроме того, применяются как высокотемпературные электродные материалы для электроэрозионной обработки [2–7]. Основными методами получения компактных изделий такого класса являются горячее прессование и искровое плазменное спекание (ИПС) порошков ZrB_2 и легирующих добавок [1–8]. Тем не менее, ввиду сильной ковалентной связи, низкой объемной и зернограничной диффузии в кристаллической решетке ZrB_2 , существует проблема уплотнения порошка ZrB_2 при проведении процесса ИПС и горячего прессования [9]. Уплотнение возможно при высоких давлениях прессования (от 30 МПа) и температурах свыше 2100 °С [9].

Для повышения жаростойкости и прочностных характеристик керамики на основе ZrB_2 используют легирующие добавки различных дисилицидов, например ZrSi_2 , TaSi_2 , MoSi_2 , а также карбид кремния, которые могут образовывать межкристаллитную жидкую фазу по границам зерен диборида и

улучшать способность к спеканию всего композиционного материала [5–7, 10, 11]. Для повышения вязкости разрушения керамики весьма перспективным подходом является введение легирующих добавок в виде волокон [1, 12, 13].

Наиболее эффективной легирующей добавкой является дисилицид циркония (ZrSi_2). Введенные в шихту порошок или волокна ZrSi_2 позволяют снизить температуру спекания и горячего прессования до 1700 °С и ниже, а относительная плотность такого композита может составить ~99,0 % [1, 7, 14]. В работах [15, 16] жаростойкую керамику на основе ZrB_2 с добавками MoSi_2 и ZrSi_2 получали методом горячего прессования при давлениях до 30 МПа и температурах не более 1850 °С. Присутствие межкристаллитной жидкой фазы дисилицида при спекании способствовало процессу упорядочения зерен, удалению оксидов с поверхности частиц ZrB_2 , а также повышению плотности упаковки частиц. В зависимости от содержания дисилицида (20–40 ат.%) относительная плотность образцов изменялась в диапазоне 94–99 %. Количество добавляемого дисилицида было ограничено 40 ат.%, так как превышение этого порога значительно снижало механические свойства керамики ввиду образования большого количества стекловидной боросиликатной фазы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ при высоких температурах [15, 16].

Основным механизмом защиты от окисления керамики на основе $\text{ZrB}_2/\text{ZrSi}_2/\text{Si}$ при темпера-

турах свыше 1000 °С является формирование на поверхности изделий барьерных оксидных слоев SiO_2 и ZrO_2 [17–19]. Наличие в составе такой керамики бора способствует образованию оксида B_2O_3 , который эффективно залечивает трещины, возникающие в оксидном слое вследствие различия коэффициентов термического расширения при высокотемпературном окислении [17–19]. Тем не менее оксид B_2O_3 обладает низкими значениями давления пара в температурном интервале 1100–1300 °С [20, 21] и при доступе кислорода может окисляться до летучего B_2O_2 [22, 23]. В свою очередь боросиликатная окалина состава SiO_2 – ZrO_2 – B_2O_3 способна препятствовать проникновению кислорода в глубь материала и минимизировать образование летучего оксида бора.

Одним из перспективных путей получения керамики в системах Zr – B и Zr – Si – B является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [24, 25]. Этот метод позволяет использовать в качестве реагентов доступные порошки Zr , Si и B . В процессе горения осуществляется ряд химических реакций с формированием необходимого фазового состава, к тому же происходит самоочистка продуктов синтеза от примесей. Для получения компактной керамики применяется технология силового СВС-компактирования [25].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма горения смесей в системах Zr – B и Zr – Si – B , изучению процессов фазо- и структурообразования компактной СВС-керамики на основе ZrB_2 и ZrSi_2 , определению ее свойств (твердости, остаточной пористости, жаростойкости).

Материалы и методы исследований

В качестве исходных реагентов были использованы порошки циркония марки ПЦрК-1 со средним размером частиц порядка 10–15 мкм, алюминия марки АСД-1 дисперсностью около 50 мкм и бора аморфного черного марки Б-99А со средним размером частиц ~0,1 мкм. Порошок кремния получали путем размола монокристаллов КЭФ-4,5 (ориентации 100) с последующим отсевом фракции с размером частиц <45 мкм. Гранулометрический состав порошка циркония включал 85 % мелкой фракции с размером частиц до 20 мкм, остальные 15 % представлены более крупными фракциями до 50 мкм. Порошок кремния также являлся бидисперсным и содержал примерно поровну мелкой (до 15 мкм) и крупной (15–45 мкм)

фракций. Порошки смешивали в шаровой вращающейся мельнице в стальных барабанах с использованием твердосплавных размольных тел. Для предотвращения самовоспламенения порошка циркония смешивание проводили в среде изопропилового спирта. Готовые смеси сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С. В табл. 1 приведены исследуемые составы шихтовых смесей. Состав 1 рассчитывался в предположении полного химического взаимодействия циркония с бором и образования 80 % диборида ZrB_2 , а также 20 % свободного кремния. Состав 2 предусматривал формирование диборида ZrB_2 и дисилицида циркония ZrSi_2 в соотношении 1 : 1. Состав 3 предполагал образование 100 %-ной фазы ZrB_2 .

Расчет адиабатических температур ($T_{ад}$) горения данных смесей и равновесных фазовых составов продуктов горения при начальной температуре $T_0 = T_{комн}$ (293 К) проводили с использованием специализированной компьютерной программы «Thermo» в предположении адиабатичности процесса [25].

Макрокинетические характеристики процесса горения изучали на лабораторном СВС-реакторе по методикам, описанным в работах [26–28]. Из шихты формировали цилиндрические образцы-брикеты диаметром 10 мм и высотой 18 мм с относительной плотностью 55–60 %. Температуру горения (T_r) измеряли с помощью W – Re -термопар ВР5/ВР20, установленных в отверстия цилиндрического образца. Скорость горения (U_r) определяли методом скоростной видеосъемки с применением видеокамеры WV-BL600 («Panasonic», Япония) при 15-кратном увеличении изображения.

Стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения исследовали методом динамической дифрактографии (ДД) рентгеновского излучения [26] с использованием линейного позиционно-чувствительного детектора ЛКД-41 (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна). Регистрацию дифрактограмм осуществляли в интервале углов $2\theta = 24 \div 56^\circ$. Время экспо-

Таблица 1. Составы шихтовых смесей

Состав	Zr		Si		B	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
1	64,7	20,4	20,0	38,7	15,3	40,9
2	73,0	33,3	16,5	37,8	10,5	28,9
3	81,0	33,3	–	–	19,0	66,7

зиции составляло 0,5 с. Эксперименты проводили в атмосфере гелия.

Компактную керамику получали по технологии силового СВС-компактирования [25]. Предварительно спрессованные до относительной плотности 55–60 % шихтовые брикеты диаметром 48 и 125 мм помещали в «песчаную» реакционную пресс-форму гидравлического пресса ДА-1532Б, на котором далее осуществляли синтез. В качестве передающей давление среды применялся просушенный речной песок, который также являлся теплоизолятором и выступал в качестве среды, отводящей при горении адсорбированные на поверхности порошков газы и легкоплавкие примеси. Для инициирования процесса горения использовали *П*-образную спираль, изготовленную из вольфрамовой проволоки. Время горения контролировали с помощью фотодиода, установленного непосредственно в реакционной пресс-форме с противоположной стороны от иницирующей вольфрамовой спирали. После завершения процесса горения, спустя определенное время задержки, к горячим продуктам синтеза прикладывалось давление прессования, и продукты выдерживались под давлением в течение заданного времени. Для снятия внутренних термических напряжений и предотвращения растрескивания синтезированные образцы помещали в разогретую до 800 °С муфельную электропечь и совместно с ней охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения для выравнивания поверхности образцов и придания им нужной геометрической формы их подвергали шлифовке и электроэрозионной резке. В результате оптимизации технологических параметров силового СВС-компактирования были установлены оптимальные значения времени задержки прессования, давления и времени выдержки продуктов синтеза под давлением.

Для оценки кинетики окисления (жаростойкости) компактные образцы трех составов размерами ~10×10×10 мм подвергали отжигам при температуре 1200 °С в течение 30 ч с последующими взвешиванием и отбором образцов после 0,5 ч испытаний для структурных исследований. Размеры образцов определяли перед отжигами с помощью микрометра. Испарение оксида бора может привести к отрицательному привесу испытуемых образцов в процессе окисления. СВС-образцы отжигали в изотермическом режиме в печи марки SNOL 2.3 1.8/10 (АВ «UMEGA», Литва) в тиглях из Al₂O₃, взвешивали на аналитических весах AND1 GR-202 (A&D,

Япония) вместе с тиглями до 1 ч испытаний через каждые 15 мин, затем до 5 ч через 1 ч и далее через каждые 5 ч.

Фазовый состав поверхности исходных и подвергнутых отжигам синтезированных образцов определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монохроматического CuK_α-излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 20 \div 85^\circ$ при времени экспозиции на точку съемки 4 с. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета программ. Микроструктуру и элементный состав компактных продуктов синтеза до испытаний на жаростойкость (поперечные шлифы) и после (изломы) изучали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN («Thermo Electron Corp.», США). Твердость по Виккерсу компактных образцов измеряли на приборе HVS-50 («Time Group Inc.», Китай) при нагрузке 10 кгс и времени выдержки индентора 10 с. Плотность оценивали методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND1 GR-202. Истинную плотность компактных образцов определяли на гелиевом пикнометре «AccuPyc 1340» («Micromeritics», США). Остаточную пористость рассчитывали исходя из значений относительной плотности, которая находилась как отношение гидростатической (экспериментальной) к истинной плотности компактного материала.

Результаты исследований и их обсуждение

Кинетика и механизм горения

В табл. 2 для выбранных составов реакционных смесей приведены расчетные значения $T_{ад}$ и равновесные составы продуктов горения при начальной температуре $T_0 = T_{комн}$ (293 К).

Таблица 2. Расчетные адиабатические температуры горения и равновесные фазовые составы продуктов горения

Состав смеси	$T_{ад}$, К	Состав продуктов, мас. %			
		ZrB ₂	ZrSi ₂	Zr ₃ Si ₃	Si
1	2907	79,9	–	–	20,1
2	2443	49,6	25,1	19,3	6,0
3	3323	100	–	–	–

Известно, что основными продуктами СВС-реакции в системе Zr—Si могут быть силициды ZrSi, ZrSi₂ и Zr₅Si₃ [29]. Однако метастабильная фаза Zr₅Si₃ может образоваться при высоких скоростях охлаждения, в условиях «заковки» горячих продуктов синтеза. Энтальпия образования Zr₅Si₃ выше, чем у соединений ZrSi₂ и ZrSi (энтальпия образования ZrSi₂, в свою очередь, выше, чем у ZrSi). Более высокое значение энтальпии образования позволяет предположить присутствие фазы Zr₅Si₃. Результаты исследований, представленные в работе [29], демонстрируют, что в системе Zr—Si термодинамическая устойчивость и топология фазовой диаграммы не всегда дают достоверное прогнозирование фазообразования продуктов СВС-реакции. В условиях силового СВС-компактирования вероятно образование стабильного при комнатной температуре силицида ZrSi₂.

Экспериментальные зависимости T_r и U_r от начальной температуры T_0 процесса горения для составов 1 и 2 представлены на рис. 1. Для состава 3 значение T_r при $T_0 = 298$ К составило 2900 К, что превышает рекомендуемый диапазон измерения W—Re-термопарой (2773 К).

Увеличение начальной температуры T_0 для составов 1 и 2 приводит к линейному росту T_r и U_r . Это свидетельствует о том, что стадийность химических превращений в волне горения не меняется с ростом T_0 .

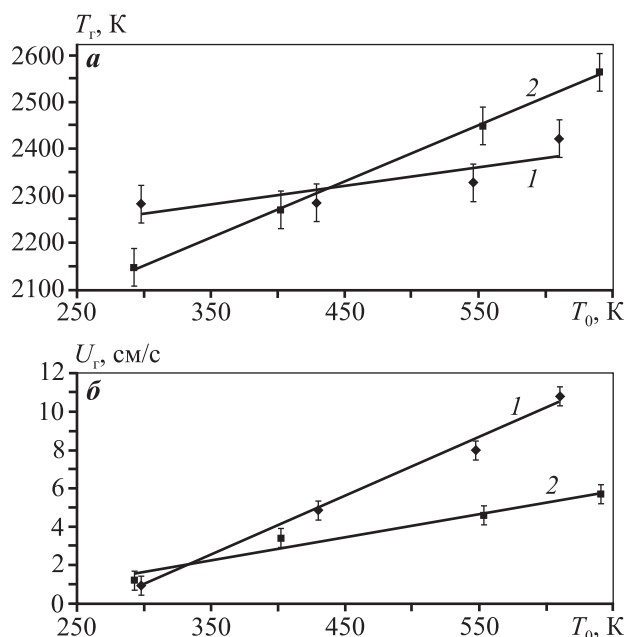


Рис. 1. Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения составов 1 и 2 от начальной температуры процесса

Для состава 1 повышение T_0 на 300 К обуславливает незначительный рост T_r примерно на 100 К (см. рис. 1, а). В данном случае наиболее чувствительной характеристикой к изменению T_0 является скорость горения [27] — значения U_r увеличиваются на порядок (см. рис. 1, б). Вероятно, это связано с наибольшим количеством жидкой фазы в результате плавления всех исходных реагентов (Zr, Si и В) в интервале температур 2268—2403 К. Поэтому можно предположить, что движущей силой процесса горения в данной многокомпонентной реакционной смеси является образование расплава.

Для состава 2 рост T_0 на 300 К приводит к повышению T_r примерно на 400 К (см. рис. 1, а), при этом скорость горения увеличивается более чем в 2 раза. В данном случае при более низких температурах (2148—2270 К) движущей силой процесса горения является образование расплава Zr—Si в результате плавления Zr и Si, двойных эвтектик Zr—Si (температуры плавления составляют 1643 и 1843 К) [29] и эвтектики Zr—В ($T_{пл} = 1950$ К). Соответственно, взаимодействие циркония с кремнием протекает через жидкую фазу, а диборид циркония ZrB₂ образуется в результате растекания расплава по поверхности частиц бора с одновременным химическим взаимодействием. При более высоких температурах горения (2448—2563 К) происходит жидкофазное взаимодействие. Также стоит отметить, что горение смеси состава 2 сопровождается более интенсивным газовыделением с линейным ростом образцов за фронтом горения примерно на 30 %.

На рис. 2 представлены температурные профили волны горения при различных значениях T_0 для смеси с наибольшим содержанием кремния (состав 1). Полученные зависимости не позволяют определить, в каком режиме осуществляются эти

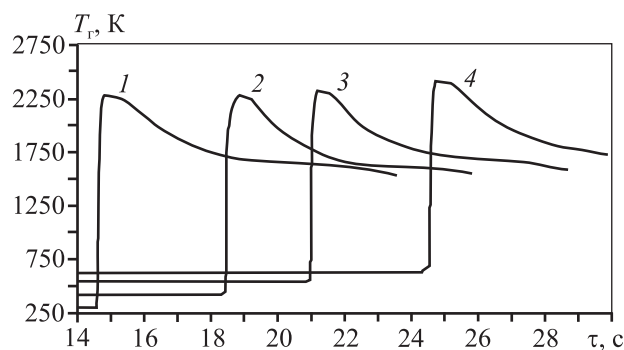


Рис. 2. Характерные температурные профили волны горения смеси состава 1 при различных T_0 , K: 298 (1), 420 (2), 546 (3), 610 (4)

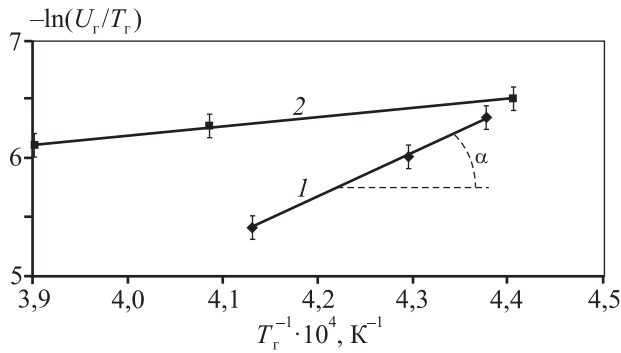


Рис. 3. Полулогарифмическая зависимость скорости горения смесей составов 1 и 2 от обратной температуры горения

реакции: в режиме слияния с параллельно протекающими химическими реакциями или в режиме отрыва с протекающими последовательно с незначительным интервалом во времени [27–29]. Вне зависимости от T_0 на всех термограммах наблюдается только один температурный максимум, свидетельствующий о протекании параллельных химических реакций циркония с бором и кремнием либо последовательных с крайне малым временным отрывом.

На основании полученных экспериментальных зависимостей T_r и U_r от T_0 были рассчитаны значения эффективной энергии активации $E_{эфф}$ самоподдерживающихся реакций [25, 26, 30] для составов 1 и 2 по методике, описанной в работе [27], которые позволили предположить лимитирующие стадии процесса горения. В упрощенном виде их вычисляли по формуле

$$E_{эфф} = 2Rtg\alpha, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а $tg\alpha$ — графически определенная величина исходя из результатов спрямления экспериментальных данных в координатах $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ (рис. 3).

По результатам расчета значения $E_{эфф}$ составили 63 и 130 кДж/моль для составов 1 и 2 соответственно. Полученные значения свидетельствуют о лимитирующей роли жидкофазных процессов взаимодействия.

Структурообразование в волне горения

Стадийность фазовых превращений в волне горения изучали методом динамической дифрактографии. В связи с интенсивным газовыделением и ростом образцов в процессе горения смеси состава 2 исследования проводили на смеси 1 при $T_0 = T_{комн.}$ На рис. 4 приведены результаты экс-

перимента в виде выборочной последовательности дифрактограмм. В интервале $\tau = 0,0\div 0,5$ с (см. рис. 4, а) видны линии исходных реагентов Zr и Si и примесного оксида ZrO_2 . Сразу после прохождения фронта горения при $\tau = 0,5\div 1,0$ с (см. рис. 4, б) появляются линии ZrB_2 , соответствующие кристаллографическим плоскостям (001), (100) и (101), что свидетельствует о начале реакции образования ZrB_2 из расплава Zr—Si—B. Также значительно снижается интенсивность линий Zr и Si. В данный момент времени расплавляются мелкие фракции порошков Zr и Si, а также эвтектики Zr—Si и Zr—B.

При $\tau = 1,0\div 1,5$ с возникает линия $ZrSi_2$, соответствующая кристаллографической плоскости (240) (см. рис. 4, в). Отсутствие двух максимумов тепловыделения на термограммах (см. рис. 2) связано с незначительной разницей значений адиабатической температуры процесса горения смесей $Zr + 2B$ ($T_{ад} = 2570$ К) и $Zr + 2Si$ ($T_{ад} = 2133$ К), в результате которого образуются ZrB_2 и $ZrSi_2$, а также с высокой скоростью горения смеси. Тогда максимум тепловыделения от реакции образования ZrB_2 перекрывает максимум от реакции с образованием $ZrSi_2$. Также стоит учесть, что временной разрыв между ними довольно мал. Присутствие $ZrSi_2$ можно объяснить гетерогенностью шихты и возможным взаимодействием некоторого количества циркония с кислородом [31]. Самостоятель-

Таблица 3. Результаты РФА компактных продуктов синтеза

Состав	Фаза	Символ Пирсона	Доля, мас. %	Период решетки, Å
1	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	66	$a = 3,168$ $c = 3,529$
	Si	<i>cF8/1</i>	6	$a = 5,420$
	$ZrSi_2$	<i>oC12/1</i>	26	$a = 3,724$ $b = 14,748$ $c = 3,683$
	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	2	—
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	62	$a = 3,166$ $c = 3,526$
2	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	2	—
	$ZrSi_2$	<i>oC12/1</i>	36	$a = 3,702$ $b = 14,736$ $c = 3,667$
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	94	$a = 3,168$ $c = 3,529$
3	ZrB_{12}	<i>cF52/1</i>	3	$a = 7,410$
	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	3	—

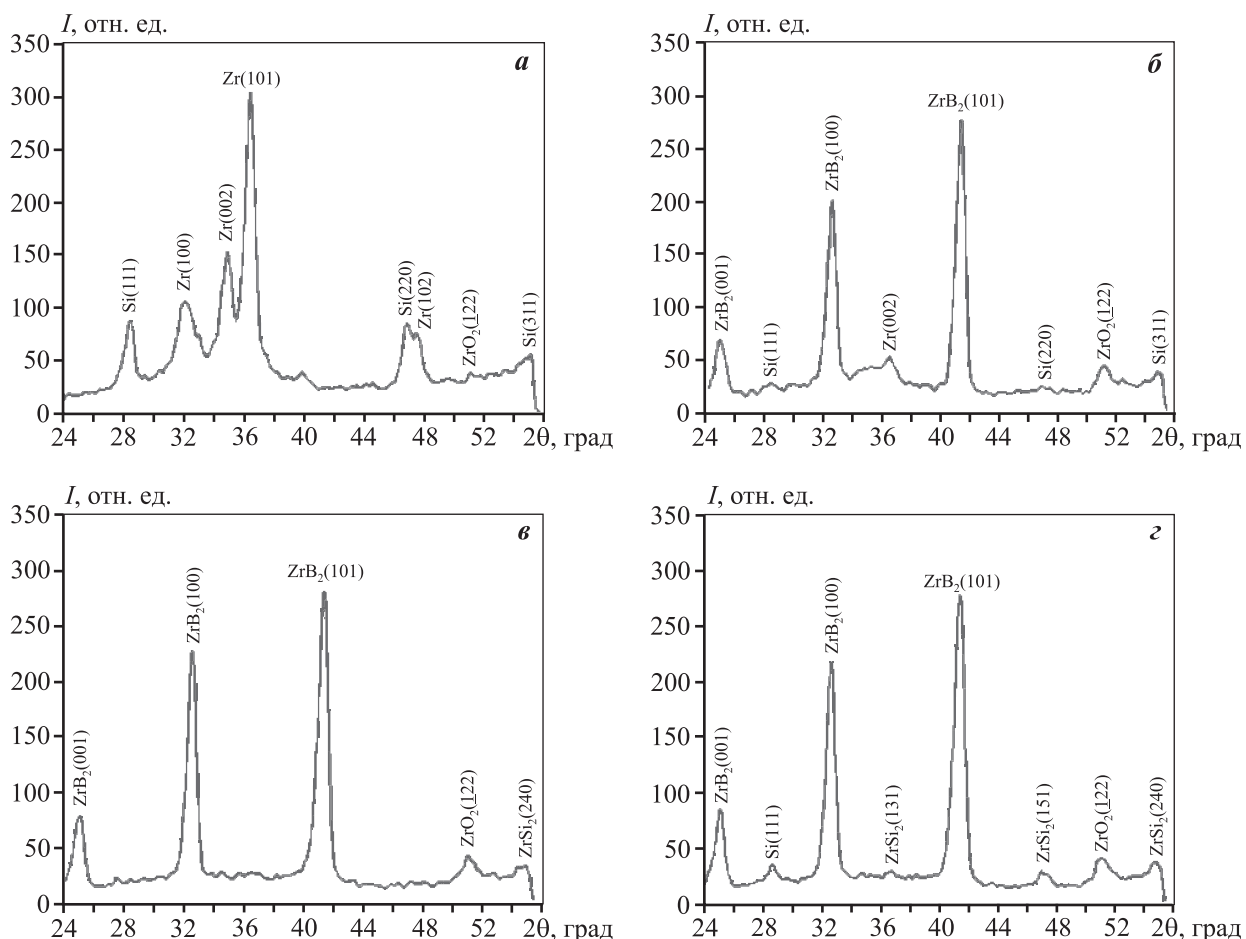


Рис. 4. Выборочная последовательность дифрактограмм процесса горения смеси 1

Время после начала реакции: а – 0,0÷0,5 с (исходная шихта); б – 0,5÷1,0 с; в – 1,0÷1,5 с; з – 1,5÷2,0 с (конечный продукт)

ных линий Zr и Si в данный момент времени не наблюдается.

При $\tau = 1,5 \pm 2,0$ с на дифрактограмме отмечены линии ZrB_2 и $ZrSi_2$ (см. рис. 4, з), а также самостоятельные линии кристаллизовавшегося непрореагировавшего кремния.

Стадийность фазообразования в системе Zr–Si–B связана с изменением свободной энергии Гиббса образования соединений ZrB_2 и $ZrSi_2$, которая составляет 283,3 и 154,6 кДж/моль соответственно (при $T = 2000$ К). Таким образом, образование ZrB_2 термодинамически наиболее выгодно.

Результаты РФА продуктов синтеза, полученных по технологии силового СВС-компактирования, представлены на рис. 5, данные полуколичественного анализа — в табл. 3.

Видно, что, в отличие от расчетного равновесного фазового состава (см. табл. 2), среди продуктов синтеза состава 2 нет силицида Zr_5Si_3 . Это подтверждает предположение о том, что термоди-

намическая устойчивость и топология фазовой диаграммы Zr–Si не позволяют проводить достоверное прогнозирование фазообразования продуктов СВС [29]. В условиях силового СВС-компактирования смесей 1 и 2 образуется только стабильный дисилицид $ZrSi_2$, метастабильных фаз не обнаружено. Образование $ZrSi_2$ в продуктах синтеза состава 1 и ZrB_2 в случае смеси 3 может быть связано с микрогетерогенностью шихты. В составе всех образцов также присутствует фаза оксида ZrO_2 .

На рис. 6 приведена микроструктура компактной СВС-керамики.

На микрофотографиях поперечного шлифа образца состава 1 (см. рис. 6, а) различимы светлые ограниченные зерна диборида циркония ZrB_2 размером порядка 1–5 мкм, серая матрица $ZrSi_2$ и кремний. Оксид циркония ZrO_2 расположен в порах. На микрофотографиях образца состава 2 (см. рис. 6, б) видны две фазы — ограниченные зерна ZrB_2 размером 1–5 мкм, расположенные в серой матри-

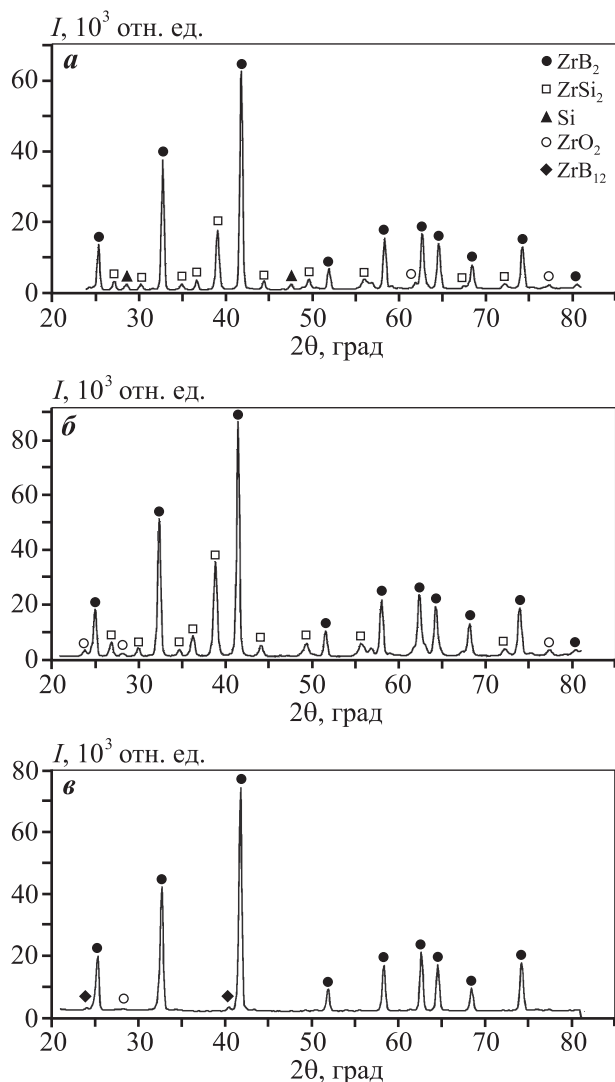


Рис. 5. Дифрактограммы компактных продуктов синтеза составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

це $ZrSi_2$. На рис. 6, в приведена микроструктура поперечного шлифа образца состава 3. Основной структурной составляющей является диборид циркония ZrB_2 , представленный округлыми зёрнами размером порядка 10–20 мкм.

Кинетика высокотемпературного окисления и свойства керамики

Образцы, приготовленные из компактных продуктов синтеза, отжигали на воздухе при температуре 1200 °С в течение 30 ч. На рис. 7 представлены кинетические кривые окисления в виде зависимостей удельного привеса на единицу площади поверхности образца от времени отжига.

Наиболее интенсивный прирост массы у образцов всех трех составов наблюдается в течение

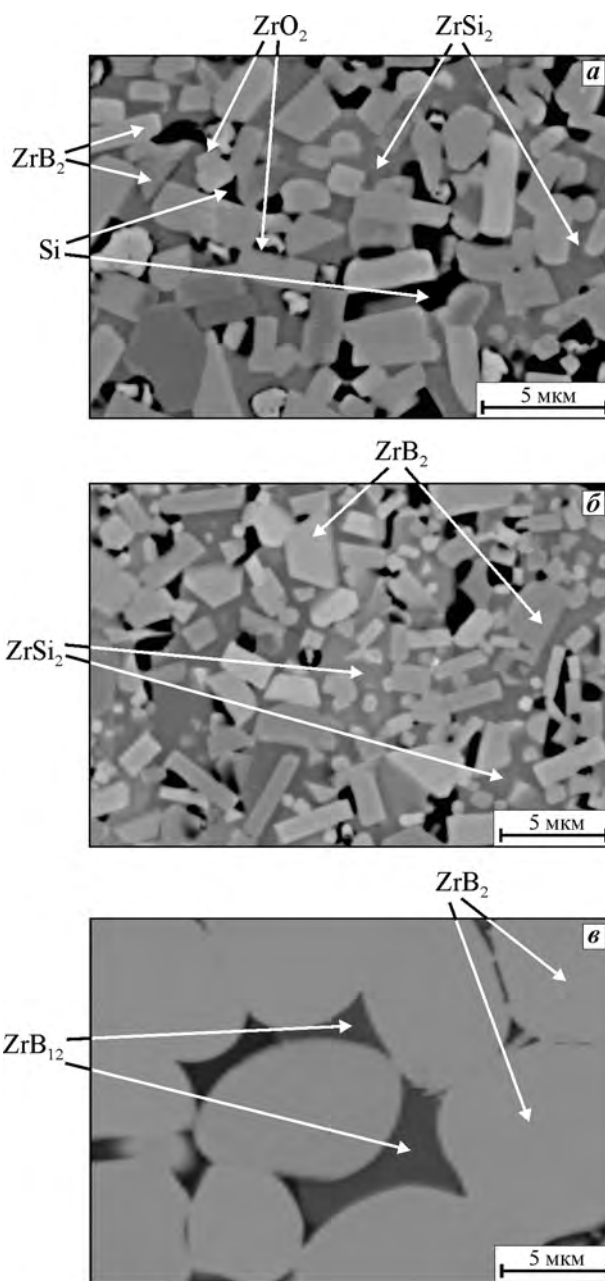
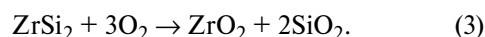
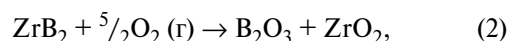


Рис. 6. Микроструктура компактной СВС-керамики составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

первых 15 мин окисления (см. рис. 7, а, б). На поверхности образцов в зависимости от состава происходит формирование оксидных пленок $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ по следующим химическим реакциям [20, 21]:



Кроме того, в некоторых случаях при данной

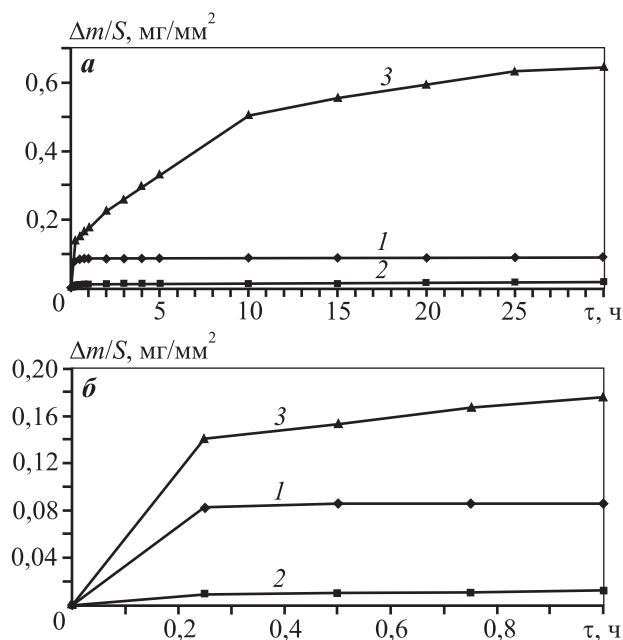


Рис. 7. Кинетические кривые окисления образцов СВС-керамики составов 1–3 при температуре 1200 °С в течение 30 ч (а) и начального 1 ч (б)

температуре возможно формирование пленки сложного оксида $ZrSiO_4$ [32]:



Пленка $ZrSiO_4$ способна залечивать трещины в боросиликатной окалине $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ и препятствовать диффузии кислорода в глубь материала образцов [32]. В интервале температур 1200–1500 °С также возможна обратная реакция разложения $ZrSiO_4$ на SiO_2 и ZrO_2 [33]. В случае образцов составов 1 и 2 прирост массы практически отсутствует уже после 1 ч испытаний, так как оксидные слои препятствуют проникновению кислорода и улетучиванию оксида B_2O_3 [20, 21] даже при длительных выдержках (рис. 7, а).

Наиболее интенсивный прирост массы наблюдается у состава 3 (см. рис. 7). Видимо, это обусловлено отсутствием в его структуре кремния, который способствует формированию оксида SiO_2 [17–21]. Также в образцах 3 вероятно глубинное окисление. Это связано не только с остаточной пористостью, но и с несплошностью оксидных пленок $ZrO_2-B_2O_3$ вследствие различия коэффициентов термического расширения и улетучивания B_2O_3 [17–21]. В случае образцов составов 1 и 2 кремний способствует формированию боросиликатной окалины $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ и препятствует проникновению кислорода в глубь материала.

Несмотря на некоторую потерю массы по причине испарения оксида бора B_2O_3 , привес образца состава 3 наблюдается на протяжении всех 30 ч испытаний за счет увеличения толщины оксидных слоев (см. рис. 7, а).

На рис. 8 приведены линейные зависимости удельного привеса образцов на единицу площади их поверхности от времени выдержки (спрямление кривых окисления), по которым были рассчитаны скорости окисления ($v_{ок}$) компактной СВС-керамики. Величину $v_{ок}$ определяли графически по значению $tg\alpha$ представленных прямых для двух периодов испытаний: в течение начального 1 ч и последующего времени (от 1 до 30 ч).

В табл. 4 представлены значения $v_{ок}$ для двух периодов испытаний: в течение начального 1 ч и последующего времени. Показатели $v_{ок}$ для всех трех составов выше на первом участке (см. рис. 8, а)

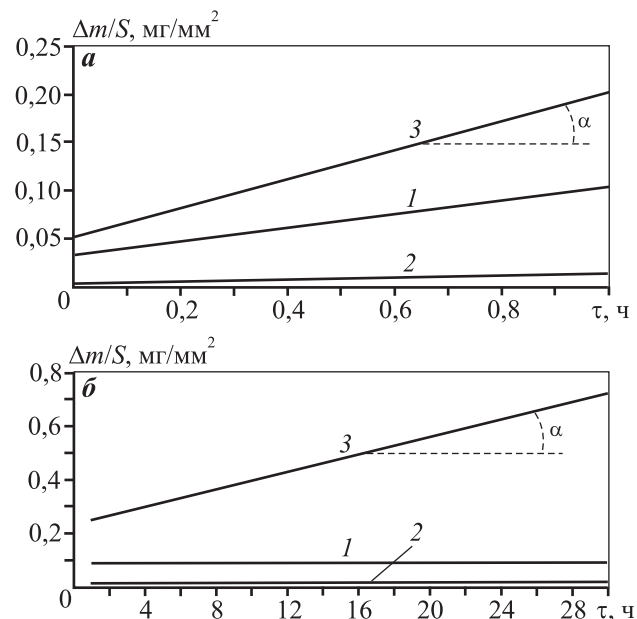


Рис. 8. Прямые окисления компактных продуктов синтеза составов 1–3 при температуре 1200 °С для расчета скорости окисления $v_{ок} = tg\alpha$ в течение 1 ч испытаний (а) и 1–30 ч (б)

Таблица 4. Скорость окисления синтезированной компактной керамики Zr–B–(Si) при испытаниях на жаростойкость

Состав	$v_{ок}$, МГ/Ч	
	1 ч	1–30 ч
1	0,0702	0,0001
2	0,0102	0,0001
3	0,1505	0,0164

ввиду интенсивного формирования оксидных слоев. Далее значения $v_{ок}$ значительно снижаются (см. рис. 8, б), интенсивность окисления падает за счет уменьшения коэффициента диффузии кислорода через оксидный слой, что особенно заметно по величине скоростей окисления составов 1 и 2. При этом для образцов состава 2 характерен самый низкий уровень $v_{ок}$. Вероятно, это можно объяснить отсутствием свободного кремния в их структуре: связанный в $ZrSi_2$ кремний окисляется исключительно на поверхности образцов в отличие от участков свободного кремния, которые могут окисляться на большую глубину при доступе кислорода. Скорости окисления образцов состава 3 имеют наиболее высокие значения из-за отсутствия эффективных диффузионно-барьерных пленок SiO_2 и $ZrSiO_4$. Тем не менее $v_{ок}$ этих образцов после 1 ч испытаний снижается примерно на порядок.

На рис. 9 представлена микроструктура образцов состава 1 после 30 мин и 30 ч испытаний на жаростойкость. Для некоторых участков поверхности характерно глубинное окисление. В первую очередь окисляется несвязанный кремний. «Незакрытый» кремний может окисляться по значительной глубине образца в тех участках, в которых доступ кислорода не ограничен и не перекрыт фазами ZrB_2 и $ZrSi_2$. Поэтому точно определить общую толщину приповерхностного окисленного слоя в образцах затруднительно. Связанный в $ZrSi_2$ кремний окисляется исключительно на поверхности образцов. В некоторых участках заметен неокисленный свободный кремний, доступ кислорода к которому мог быть ограничен диборидом и дисилицидом циркония (серые области, «окруженные» кольцами из частиц ZrB_2 или $ZrSi_2$). По результатам РФА образцов после испытаний на жаростойкость в течение 0,5 и 30 ч количество неокисленного кремния составляет 9 и 6 % соответственно (табл. 5). Также по данным РФА в структуре окисленных слоев этих образцов присутствует сложный оксид $ZrSiO_4$ в количестве 8 и 17 % соответственно. Определить локальность этой фазы весьма затруднительно, так как данный оксид визуально и по данным энергодисперсионной спектроскопии можно спутать со смесью оксидов ZrO_2 и SiO_2 ввиду широкой области возбуждения детектора электронного микроскопа.

Для образцов состава 2 после испытаний на жаростойкость (рис. 10) не характерно глубинное окисление ввиду отсутствия свободного кремния

в составе и низкой пористости. В первую очередь окисляется $ZrSi_2$ с образованием последовательно расположенных слоев из SiO_2 (толщиной 2,5–

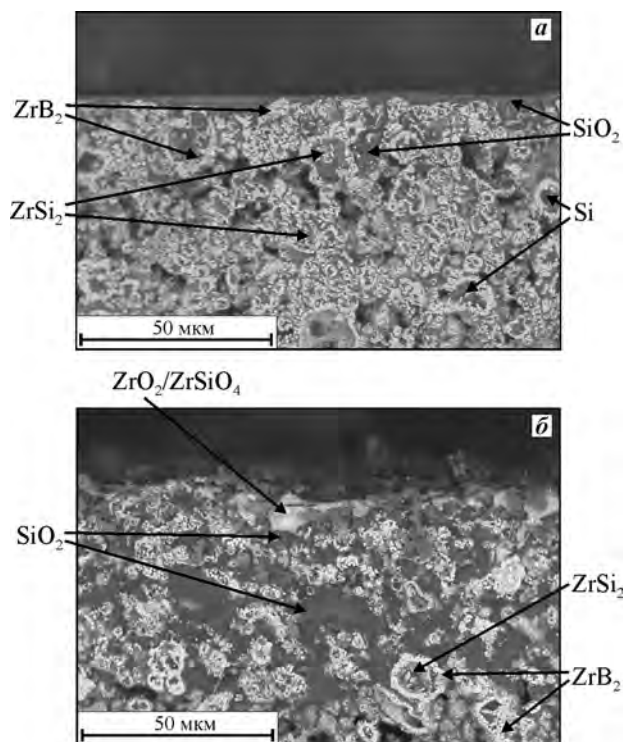


Рис. 9. Микроструктура поверхностных слоев окисленного образца состава 1 после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин (а) и 30 ч (б)

Таблица 5. Результаты РФА поверхности компактных продуктов синтеза состава 1 после испытаний на жаростойкость

Выдержка, ч	Фаза	Символ Пирсона	Доля, мас. %	Период решетки, Å
0,5	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	4	—
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	60	$a = 3,168$ $c = 3,529$
	$ZrSiO_4$	<i>tI24/3</i>	8	—
	Si	<i>cF8/1</i>	9	$a = 5,419$
	SiO_2	<i>tP12/1</i>	19	$a = 5,007$ $c = 6,966$
30	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	3	—
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	44	$a = 3,169$ $c = 3,528$
	$ZrSiO_4$	<i>tI24/3</i>	17	$a = 6,600$ $c = 5,978$
	Si	<i>cF8/1</i>	6	$a = 5,419$
	SiO_2	<i>tP12/1</i>	30	$a = 5,014$ $c = 6,906$

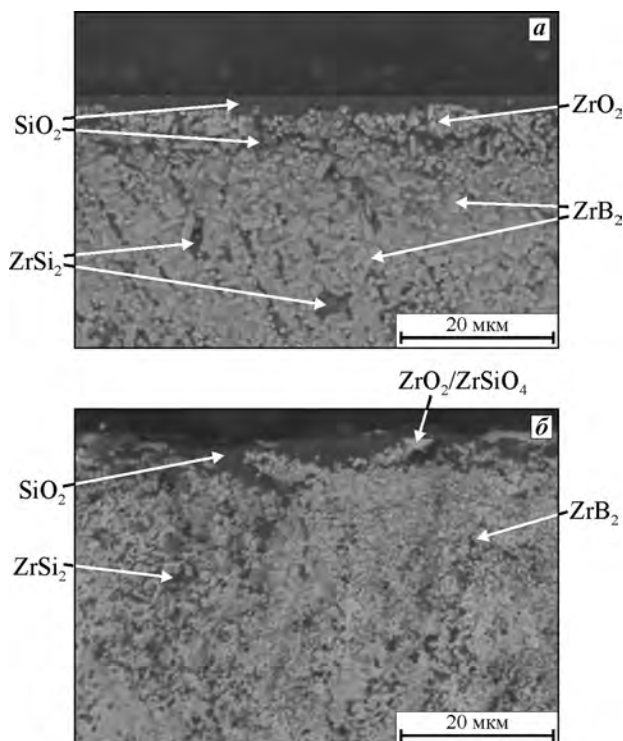


Рис. 10. Микроструктура поверхностных слоев окисленных образцов состава 2 после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин (а) и 30 ч (б)

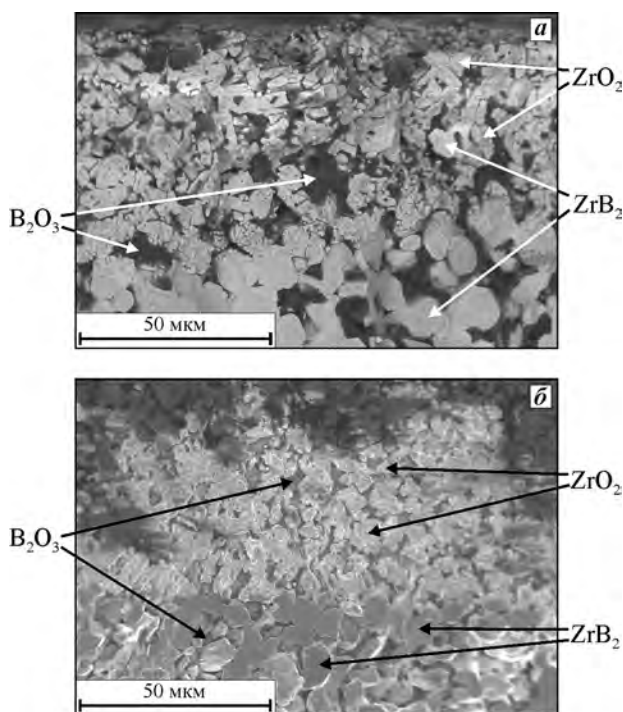


Рис. 11. Микроструктура поверхностных слоев образцов состава 3 после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин (а) и 30 ч (б)

4,0 мкм) и ZrO_2 (4–5 мкм). Связанный в дисилицид кремний окисляется исключительно на поверхности. Неокисленные участки приповерхностных слоев представлены ограниченными зернами ZrB_2 , распределенными в матрице $ZrSi_2$. Аналогично образцам состава 1 на поверхности образцов состава 2 после испытаний на жаростойкость в течение 0,5 и 30 ч (табл. 6) присутствует сложный оксид $ZrSiO_4$ в количестве 13 и 22 % соответственно. Определить локальность этой фазы также затруднительно.

На рис. 11 представлена микроструктура образцов состава 3 после высокотемпературного окисления ($t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) продолжительностью 30 мин и 30 ч. Более крупные округлые зерна ZrB_2 в структуре образцов 3 окисляются менее интенсивно, а глубинное окисление с учетом низкой пористости образцов незначительно. Кислород и оксиды сосредоточены в поверхностном слое толщиной 50–60 мкм. Темные области представляют собой фазу B_2O_3 . Из-за отсутствия сплошной пленки SiO_2 в образцах этого состава с увеличением времени выдержки от 0,5 до 30 ч концентрация кислорода в поверхностном слое повышается. Единственной

Таблица 6. Результаты РФА поверхности компактных продуктов синтеза состава 2 после испытаний на жаростойкость

Выдержка, ч	Фаза	Символ Пирсона	Доля, мас. %	Период решетки, Å
0,5	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	59	$a = 5,149$ $b = 5,196$ $c = 5,320$ $\beta = 99,153$
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	19	$a = 3,170$ $c = 3,530$
	$ZrSiO_4$	<i>tI24/3</i>	13	$a = 6,597$ $c = 6,015$
	SiO_2	<i>tP36/3</i>	9	$a = 7,459$ $c = 8,510$
30	ZrO_2	<i>mP12/3</i>	23	$a = 5,152$ $b = 5,189$ $c = 5,319$ $\beta = 98,865$
	ZrB_2	<i>hP3/4</i>	32	$a = 3,169$ $c = 3,529$
	$ZrSiO_4$	<i>tI24/3</i>	22	$a = 6,600$ $c = 5,987$
	SiO_2	<i>tP12/1</i>	23	$a = 5,023$ $c = 6,900$

Таблица 7. Физические свойства синтезированной компактной керамики Zr–B–(Si)

Состав	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %	HV , ГПа
1	4,6	2,7	14,2
2	4,9	5,2	13,2
3	4,5	5,8	9,6

фазой на поверхности окисленного образца является ZrO_2 .

В табл. 7 представлены некоторые физические свойства синтезированной компактной керамики. Можно отметить, что образцы обладают низкой остаточной пористостью и характеризуются достаточно высокой твердостью, сопоставимой с твердостью конструкционной керамики. Полученные в виде дисков керамические образцы составов Zr–Si–B и Zr–B могут найти применение в технологии магнетронного напыления износостойких защитных покрытий, при окислении которых образуются оксидные слои ZrO_2 и SiO_2 – ZrO_2 с повышенной эрозионной, коррозионной и абразивной стойкостью.

Выводы

1. Изучена кинетика процесса горения смесей Zr–Si–B. Отмечены единый механизм горения и неизменная стадийность химических превращений в широком интервале температур. Для состава 1, рассчитанного на образование 80 % ZrB_2 и 20 % свободного кремния, увеличение T_0 на 300 К приводит к незначительному росту T_r , а наиболее чувствительной характеристикой является U_r . Для состава 2, рассчитанного на образование ZrB_2 и $ZrSi_2$ в соотношении 1 : 1, повышение T_0 на 300 К обуславливает более значительный рост T_r на ~400 К, при этом скорость горения увеличивается в меньшей степени.

Определены значения эффективной энергии активации процесса горения для смесей 1 и 2, которые составили 63 и 130 кДж/моль соответственно. Полученные значения свидетельствуют о лимитирующей роли жидкофазных процессов взаимодействия.

2. С помощью метода динамической дифрактографии изучена стадийность химических превращений на примере состава 1. Первоначально образуется фаза ZrB_2 , и лишь спустя 0,5 с — фаза $ZrSi_2$. Далее кристаллизуется непрореагировавший кремний.

3. По технологии силового СВС-компактирования получена перспективная для высокотем-

пературных применений керамика. Основными структурными составляющими продуктов синтеза составов 1 и 2 являются ZrB_2 и $ZrSi_2$, в структуре образцов состава 1 также присутствует Si. Продукты синтеза состава 3, рассчитанного на образование 100 % ZrB_2 , представлены диборидом ZrB_2 и незначительным количеством бориды ZrB_{12} .

4. СВС-керамика характеризуется высокой жаростойкостью. В результате высокотемпературного окисления образцов составов 1 и 2 на их поверхности формируется боросиликатная окалина SiO_2 – ZrO_2 –(B_2O_3), а также сложный оксид $ZrSiO_4$, служащие эффективным диффузионным барьером, препятствующим проникновению кислорода в глубь материала. В случае образцов состава 3 защитные оксидные слои представлены преимущественно B_2O_3 и ZrO_2 . По кинетическим кривым окисления определены скорости окисления образцов трех составов в интервале до 30 ч. После 1 ч испытаний значения $v_{\text{ок}}$ значительно уменьшаются (на 1–2 порядка), к этому моменту на поверхности образцов уже сформированы стабильные оксидные слои, интенсивность окисления падает за счет снижения диффузии кислорода в глубь материала. Образцы состава 2 имеют наименьшую скорость окисления.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (проект № К2-2014-012).

Литература/References

1. Sha J.J., Li J., Wang S.H., Wang Y.C., Zhang Z.F., Dai J.X. Toughening effect of short carbon fibers in the ZrB_2 – $ZrSi_2$ ceramic composites. *Mater. Design*. 2015. Vol. 75. P. 160–165.
2. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E., Binner J., Vaidhyanathan B., Heaton A., Brown P., Lee W.E. UHTS composites for hypersonic applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2012. Vol. 91. P. 22–29.
3. Czelusniak T., Amorim F.L., Higa C.F., Lohregel 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.
4. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmis G.E., Elleryby D.T. Highstrength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. P. 1170–1172.
5. Sciti D., Guicciardi S., Silvestroni L. SiC chopped fibers reinforced ZrB_2 : effect of the sintering aid. *Scr. Mater.* 2011. Vol. 64. P. 769–772.
6. Sciti D., Silvestroni L., Saccone G., Alfano D. Effect of different sintering aids on thermo-mechanical properties

- and oxidation of SiC fibers-reinforce ZrB₂ composites. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 137. P. 834–842.
7. Guo S.Q., Kagawa Y., Nishimura T. Mechanical behavior of two-step hotpressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 787–794.
 8. Wang H.L., Wang C.A., Yao X.F., Fang D.N. Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 1992–1997.
 9. Pastor H. Metallic borides: preparation of solid bodies — sintering methods and properties of solid bodies. In: *Boron and refractory borides*. Ed. V.I. Matkovich. N.Y.: Springer-Verlag, 1977. P. 454–493.
 10. Silvestroni L., Sciti D. Densification of ZrB₂–TaSi₂ and HfB₂–TaSi₂ ultrahigh-temperature ceramic composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 1920–1930.
 11. Sciti D., Guicciardi S., Silvestroni L. Are short Hi-Nicalon SiC fibers a secondary or a toughening phase for ultra-high temperature ceramics. *Mater. Design.* 2014. Vol. 55. P. 821–829.
 12. Yang F.Y., Zhang X.H., Han J.C., Du S.Y. Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics. *Mater. Design.* 2008. Vol. 29. P. 1817–1820.
 13. Lin J., Zhang X.H., Wang Z., Han W.B., Jin H. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂–SiC–ZrO₂ ceramics with different sintering temperatures. *Mater. Design.* 2012. Vol. 34. P. 853–856.
 14. Sha J.J., Wei Z.Q., Li J., Zhang Z.F., Yang X.L., Zhang Y.C., Dai J.X. Mechanical properties and toughening mechanism of WC-doped ZrB₂–ZrSi₂ ceramic composites by hot pressing. *Mater. Design.* 2014. Vol. 62. P. 199–204.
 15. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂–MoSi₂ ceramic composite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 7. P. 2320–2322.
 16. Guo S.Q., Kagawa Y., Nishimura T., Tanaka H. Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive. *Scr. Mater.* 2008. Vol. 58. P. 579–582.
 17. Yu-Lei Zhang, He-Jun Li, Zhi-Xiong Hu, Jin-Cui Ren, Ke-Zhi Li. Microstructure and oxidation resistance of Si–Mo–B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 72. P. 150–155.
 18. Feng T., Li H.J., Shi X.H., Yang X., Li Y.X., Yao X.Y. Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂–CrSi₂–Si/B-modified coating for C/C composites. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 60. P. 4–9.
 19. Grigoriev O., Galanov B., Lavrenko V., Panasyuk A., Ivanov S., Koroteev A., Nickel K. Oxidation of ZrB₂–SiC–ZrSi₂ ceramics in oxygen. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2397–2405.
 20. Silvestroni L., Landi E., Bejtka K., Chiodoni A., Sciti D. Oxidation behavior and kinetics of ZrB₂ containing SiC chopped fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 4377–4387.
 21. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 83. P. 281–291.
 22. Makarov A.V., Bagarat'yan N.V., Zbezhneva S.G., Aleshko-Ozhevskaya L.A., Georgobiani T.P. Ionizatsiya i fragmentatsiya molekul B₂O₂ i BO pri elektronnom udare [The ionization and fragmentation of the molecules B₂O₂ and BO at electronic blow]. *Vestnik MGU. Ser. Khimiya.* 2000. Vol. 41. No. 4. P. 227–230.
 23. Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo–10%B mixture. *Chem. Sustain. Develop.* 2005. Vol. 13. P. 197–204.
 24. Khanraa A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder. *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 386–390.
 25. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Promissory materials and processes of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: MISIS, 2011.
 26. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 6541–6552.
 27. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. N.Y.: Taylor and Francis, 2015.
 28. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 16299–16308.
 29. Bertolino N., Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. Combustion synthesis of Zr–Si intermetallic compounds. *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 288. P. 238–248.
 30. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A., Patsera E.I., Sachkova N.V. Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti–Ta–C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 404–413.
 31. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 8885–8893.
 32. Yu Y., Luo R., Xiang Q., Zhang Y., Wanga T. Antioxidation properties of a BN/SiC/Si₃N₄–ZrO₂–SiO₂ multi-layer coating for carbon/carbon composites. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 277. P. 7–14.
 33. Liu J., Cao L.-Y., Huang J.-F., Xin Y., Yang W.-D., Fei J., Yao C.-Y. A ZrSiO₄/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 3270–3274.

УДК 621.762.242

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-42-51

Синтез керамических материалов на основе карбида титана с кобальтовой связкой для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий с антибактериальным эффектом

© 2017 г. А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, А.В. Новиков, Е.А. Левашов, Н.А. Кочетов, Н.В. Литовченко

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 10.10.16 г., подписана в печать 25.10.16 г.

Целью данной работы являлось получение биосовместимых керамических материалов в системе Ti–C–Co–Ca₃(PO₄)₂–Ag–Mg синтезом в режиме горения. Изучено влияние кобальта на параметры горения смеси, структуру и свойства получаемых продуктов. Компактная керамика состоит из связанного каркаса зерен нестехиометрического карбида титана (TiC_{0,5}–TiC_{0,6}) с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана (Ti₃PO_x) и локальными выделениями оксида кальция (CaO). При введении кобальта образуются комплексный фосфид CoTiP и интерметаллид TiCo. Легирование серебром и магнием приводит к формированию твердого раствора на основе серебра.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электродный материал, карбид титана, кобальтовая связка, антибактериальный эффект.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Научно-учебного центра НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495)-236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

Новиков А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 339-10-11. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

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

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Литовченко Н.В. – аспирант кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: litovnat@gmail.com.

Для цитирования: Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Литовченко Н.В. Синтез керамических материалов на основе карбида титана с кобальтовой связкой для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий с антибактериальным эффектом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-42-51.

Potantin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V., Levashov E.A., Kochetov N.A., Litovchenko N.V.

Synthesis of ceramic materials based on titanium carbide with cobalt binder for pulsed electrospark deposition of bioactive coatings with antibacterial effect

This work aims to produce biocompatible ceramic materials in the Ti–C–Co–Ca₃(PO₄)₂–Ag–Mg system by a combustion mode synthesis. The work studies the effect of cobalt on the parameters of mixture combustion, the structure and properties of resulting products. Compact ceramics consist of a combined non-stoichiometric titanium carbide (TiC_{0,5}–TiC_{0,6}) grain frame with a titanium phosphate phase (Ti₃PO_x) evenly distributed along the grain boundaries and local formation of calcium oxide (CaO). The introduction of cobalt leads to formation of the complex phosphide CoTiP and intermetallic TiCo. Silver and magnesium doping leads to formation of a solid silver-based solution.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, electrode material, titanium carbide, cobalt binder, antibacterial effect.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), junior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), senior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

Novikov A.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osipyana str., 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Litovchenko N.V. – postgraduate student of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: litovnat@gmail.com.

Citation: Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V., Levashov E.A., Kochetov N.A., Litovchenko N.V. Sintez keramicheskikh materialov na osnove karbida titana s kobal'tovoi svyazkoi dlya impul'snogo elektroiskrovogo osazhdeniya bioaktivnykh pokrytii s antibakterial'nym efektom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-42-51.

Введение

Титан и его сплавы широко используются в реконструктивной хирургии в качестве материалов ортопедических и зубных имплантатов, что обуславливается комплексом его полезных свойств: биосовместимостью, малым удельным весом, высокой механической прочностью, низкой токсичностью и коррозионной стойкостью [1–3]. Для функционализации поверхности металлических имплантатов применяются различные методы обработки поверхности в целях создания композиционных функционально-градиентных покрытий. Покрытия из биосовместимых материалов улучшают остеоинтеграцию, стимулируют рост новых клеток на поверхности, а также обеспечивают антибактериальный эффект [4, 5].

Перспективным направлением инженерии поверхности является технология импульсного электроискрового осаждения (ИЭО) [6], которая позволяет создать адгезионно-прочный слой в результате сплавления материалов электрода и подложки в дуге импульсного разряда. Важная задача при разработке таких покрытий состоит в получении исходных электродов с гомогенным распределением металлических и неметаллических компонентов, что обеспечит создание качественных функциональных покрытий, упростит процессы осаждения и повысит их воспроизводимость и производительность.

Широко используемым биоактивным материалом является трехкальциевый фосфат (ТКФ) — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, химический состав которого по соотношению числа атомов Ca/P близок к компонентам костной ткани [7]. Кальцийфосфатные покрытия повышают прочность сцепления имплантатов с окружающей их костью, усиливают их способность к остеоиндукции и остеокондукции [4, 8–10]. ТКФ может образовывать прямую связь с костной тканью и в дальнейшем постепенно замещаться новообразующейся тканью до полного вос-

становления кости в течение нескольких недель после имплантации [11].

В работах [12, 13] описана методика получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) керамических электродов из реакционных смесей $\text{Ti}(\text{Ta})\text{—C—}X\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при $X = 10\div 30$ мас.%, изучена структура и свойства продуктов синтеза. Структура такой керамики состоит из округлых зерен карбида титана ($\text{TiC}_{0,55}\text{—TiC}_{0,6}$), фосфата титана (Ti_3PO_x) и оксида кальция (CaO). С ростом концентрации $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ происходит уменьшение размеров структурных составляющих, снижение твердости и рост остаточной пористости получаемых СВС-продуктов.

В работе [14] отмечалось, что электродный материал $\text{TiC}_{0,5}\text{—Ti}_3\text{PO}_x\text{—CaO}$ обладает меньшим коэффициентом переноса при ИЭО по сравнению со спеченной металлокерамикой $\text{Ti—Ti}_3\text{P—CaO}$. Это привело к сравнительно низкой скорости осаждения и неравномерному распределению структурных составляющих по толщине электроискровых покрытий при использовании СВС-электрода. Повышение эрозионной способности материала возможно путем увеличения вклада расплава в процессе ИЭО в связи с большей реакционной способностью жидкости по сравнению с твердой фазой [15]. Таким образом, перспективной задачей является получение электродов, содержащих относительно легкоплавкую металлическую связку, которая хорошо смачивает зерна карбида титана и обладает биосовместимостью.

В литературе описано получение методом СВС биосовместимых материалов в системе Ti—Co для ортопедических и стоматологических имплантатов [16–19]. В работе [18] проведены исследования по СВС-наплавке композиционного материала Ti—Co на поверхность титанового сплава ВТ-1. Установлено, что в зоне контакта расплава с по-

верхностью Ti отсутствуют поры и другие дефекты, что свидетельствует о ее хорошем смачивании расплавом Ti—Co. Добавление гидроксиапатита (ГАП) в количестве 10 % на этапе приготовления реакционной смеси способствовало улучшению биосовместимости и формированию более разветвленной пористой структуры СВС-материала. Это обеспечило улучшение клеточной адгезии и интенсифицировало рост новых клеток на поверхности имплантата [20].

Придание дополнительного бактерицидного эффекта поверхности имплантата значительно уменьшает риск микробного заражения при его интеграции с живыми тканями [5, 21]. Для приобретения антибактериальных свойств объемные материалы и покрытия легируют серебром. При этом бактерицидный эффект достигается за счет разрушения клеточной мембраны и изменения функции ферментов в результате поглощения клеткой ионов Ag^+ при контакте материала с биологической средой организма [21—23]. Чем выше скорость высвобождения ионов Ag^+ в окружающую среду и чем дольше продолжается этот процесс, тем более сильным антибактериальным воздействием обладает материал. Добавка серебра в количестве 1,0—3,5 % снижает численность бактериальных колоний, уменьшает адгезию бактерий, способствует достижению значительного антибактериального и стерилизационного эффекта при сохранении биоактивных свойств объемных материалов и покрытий [24, 25]. Однако использование материалов с высоким содержанием бактерицидного компонента может привести к появлению негативного токсичного эффекта по отношению к здоровым клеткам организма.

Дополнительным требованием, предъявляемым к покрытиям, является наличие биорезорбируемости, которое предполагает постепенное растворение под воздействием среды организма. Для интенсифицирования данного процесса в работах

[26—28] катионы Ca^{2+} гидроксиапатита частично замещали катионами магния Mg^{2+} , что способствовало повышению скорости растворения. Добавление катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} в количестве 2 мол.% значительно улучшает адгезию остеобластов по сравнению с чистым ГАП. Однако более высокое содержание Mg^{2+} привело к противоположному эффекту [28].

Целью данной работы являлось получение керамико-металлических электродов из реакционных смесей Ti—C— $Ca_3(PO_4)_2$ —Co—Ag—Mg для последующего электроискрового осаждения биоактивных покрытий, обладающих антибактериальным эффектом.

Материалы и методы исследований

Были использованы порошки титана (марки ПТС), технического углерода — сажи (П804-Т), кобальта (ПК-1), серебра (ПС-3), магния (МПФ-3) и трехкальциевого фосфата β - $Ca_3(PO_4)_2$.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из уравнения $(100 - X)\%(Ti + 0,5C) + 10\%Ca_3(PO_4)_2 + X\%Co$, где X — параметр зашхтовки, равный 0, 10, 20 и 30 % (табл. 1). Для придания покрытиям антибактериального эффекта в состав реакционной смеси с параметром $X = 20$ % вводили Ag и Mg в общем количестве 4 ат.% из расчета образования эквивалентного интерметаллида AgMg.

Приготовление смесей осуществлялось в шаровой вращающейся мельнице со стальными барабанами объемом 250 мл при соотношении масс шихты и размольных тел 1 : 6 в течение 8 ч.

Температуры горения реакционных смесей измеряли на лабораторном исследовательском СВС-реакторе по стандартным методикам [12, 13]. Из реакционной шихты прессовали цилиндрические брикеты с относительной плотностью 60 %. Инициирование СВС-реакции осуществлялось

Таблица 1. Составы шихтовых смесей

X, %	Маркировка образца	Содержание исходного компонента, %					
		Ti	C	$Ca_3(PO_4)_2$	Co	Ag	Mg
0	X0	79,97	10,03	10,00	—	—	—
10	X10	71,20	8,80	10,00	10,00	—	—
20	X20	62,20	7,80	10,00	20,00	—	—
20	X20-1	51,98	6,52	10,00	20,00	9,38	2,12
30	X30	53,32	6,68	10,00	30,00	—	—

нагретой вольфрамовой спиралью. Для определения температуры горения (T_r) использовали W—Re-термопару BP5/BP20, установленную внутри брикета в отверстии глубиной ~ 5 мм. Скорость горения (U_r) измеряли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры WV-BL600 (Panasonic, Япония) с макрокопической линзой при 15-кратном увеличении изображения.

Компактные материалы были получены по технологии силового СВС- компактирования в «песчаной» пресс-форме согласно методике [12, 13, 15]. После шлифования из центральной части синтезированных заготовок на электроэрозионном станке вырезали образцы для проведения структурных исследований.

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\div 110^\circ$ с шагом съемки $0,1^\circ$ при экспозиции на каждую точку 6 с. Полученные спектры обрабатывали с использованием картотеки JCPDS. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND1 марки GR-202 (A&D, Япония) с точностью измерения 10^{-4} г. Истинную плотность компактных образцов определяли на гелиевом пикнометре марки «AccuPyc 1340» (Micromeritics, США). Остаточную пористость рассчитывали исходя из значений относительной плотности, которая определялась как отношение экспериментальной (гидростатической) к истинной плотности компактного материала. Твердость измерялась по Виккерсу на цифровом твердомере марки HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке на индентор 10 кг.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены термограммы, снятые для смесей X20 и X20-1. Профили волны горения имеют типичный характер: резкий подъем от начальной температуры (T_0) до конечной (T_r), а затем, в зоне догорания, плавное снижение. Введение инертной добавки серебра и магния не меняет характер волны горения.

В табл. 2 представлены экспериментальные

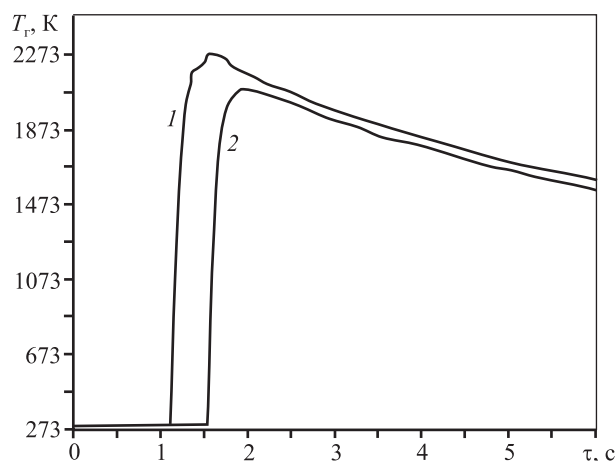


Рис. 1. Температурные профили волны горения смесей составов X20 (1) и X20-1 (2)

Таблица 2. Экспериментальные значения параметров горения реакционных смесей

Образец	T_r , К	U_r , мм/с
X0	2578	10,8
X10	2467	7,9
X20	2275	6,5
X20-1	2085	5,2
X30	2103	4,4

значения температуры (T_r) и скорости (U_r) горения исследуемых смесей (при $T_0 = 298$ К). Видно, что увеличение параметра зашихтовки X привело к снижению значений T_r и U_r , что обусловлено уменьшением вклада реакции $\text{Ti} + 0,5\text{C}$ и дополнительными тепловыми потерями на прогрев и плавление кобальта. Аналогичное снижение T_r и U_r наблюдается при введении Ag и Mg, что также объясняется тепловыми потерями на прогрев этих компонентов.

Фазовый состав продуктов синтеза приведен в табл. 3 и на рис. 2. Во всех продуктах присутствуют фазы карбида титана TiC_x и оксида кальция CaO. По расчетным значениям периода решетки TiC_x (0,4302—0,4314 нм) получаемые карбиды соответствуют стехиометрии $\text{TiC}_{0,5}$ (для $X = 0$ %) и $\text{TiC}_{0,6}$ (для $X = 30$ %) [29]. При введении кобальта часть титана реагирует с образованием интерметаллида состава TiCo , а увеличение содержания кобальта до $X = 30$ % приводит к формированию второго интерметаллида TiCo_2 кубической модификации. В результате взаимодействия титана с кобальтом и трикальцийфосфатом (ТКФ) соотношение $\text{Ti} : \text{C}$ смещается в сторону более стехиоме-

Таблица 3. Фазовый состав компактных продуктов синтеза

Образец	Фаза (символ Пирсона)													
	TiC (cF8/2)		Ti ₃ PO _x (oC20/7)		TiCo (cP2/1)		TiCo ₂ (cF24/1)		CoTiP (oP12/2)		CaO (cF8/2)		AgMg _x (cF4/1)	
	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм
X0	81	$a = 0,4302$	16	$b = 1,0087$ $c = 0,7929$	–	–	–	–	–	–	3	$a = 0,4803$	–	–
X10	81	$a = 0,4308$	8	$a = 0,3236$ $b = 1,0130$ $c = 0,7941$	8	$a = 0,2997$	–	–	–	–	3	$a = 0,4810$	–	–
X20	72	$a = 0,4314$	–	–	16	$a = 0,2990$	–	–	8	$a = 0,6041$ $b = 0,3565$ $c = 0,6879$	4	$a = 0,4813$	–	–
X20-1	61	$a = 0,4309$	–	–	20	$a = 0,2965$	–	–	10	$a = 0,6033$ $b = 0,3557$ $c = 0,6875$	2	$a = 0,4802$	7	$a = 0,4107$
X30	72	$a = 0,4312$	–	–	5	$a = 0,2969$	15	$a = 0,6711$	7	$a = 0,6018$ $b = 0,3562$ $c = 0,6870$	1	$a = 0,4811$	–	–

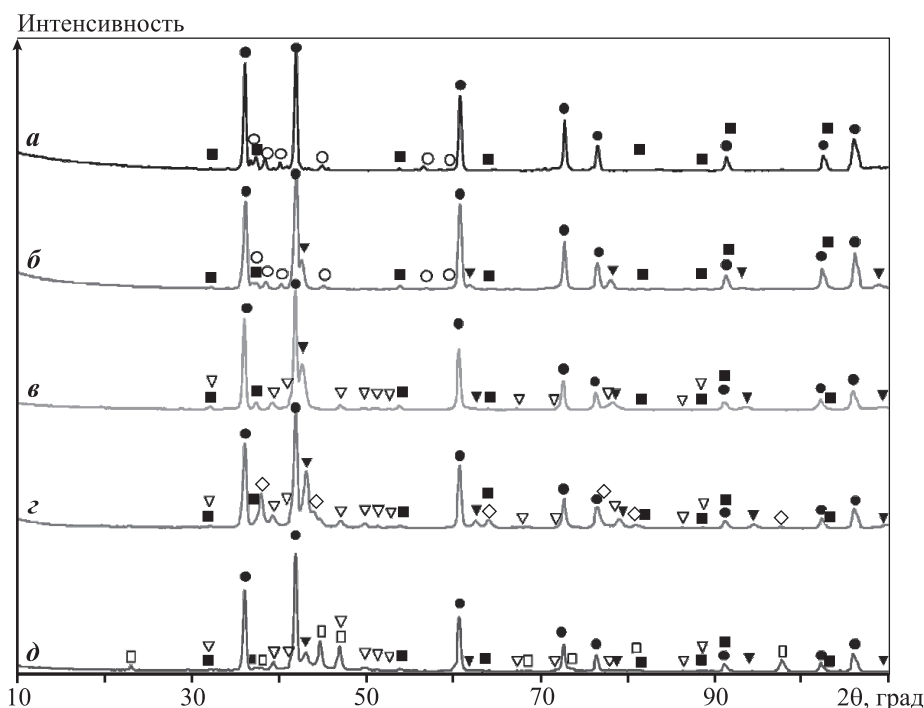


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов X0 (а), X10 (б), X20 (в), X20-1 (г) и X30 (д)
 ● – TiC, ▼ – TiCo, ■ – CaO, ○ – Ti₃PO_x, ▽ – CoTiP, □ – TiCo₂, ◇ – AgMg_x

трического карбида титана с увеличенным периодом решетки.

По своему структурному типу фосфат титана Ti₃PO_x совпадает с табличным значением для

Ti₃PO_{0,58}, хотя расчетные значения периодов решетки заметно больше табличных $a = 0,3293$ нм, $b = 0,9897$ нм, $c = 0,7714$ нм (ICDD card № 87-2178). В образцах с содержанием кобальта 20 и 30 % вме-

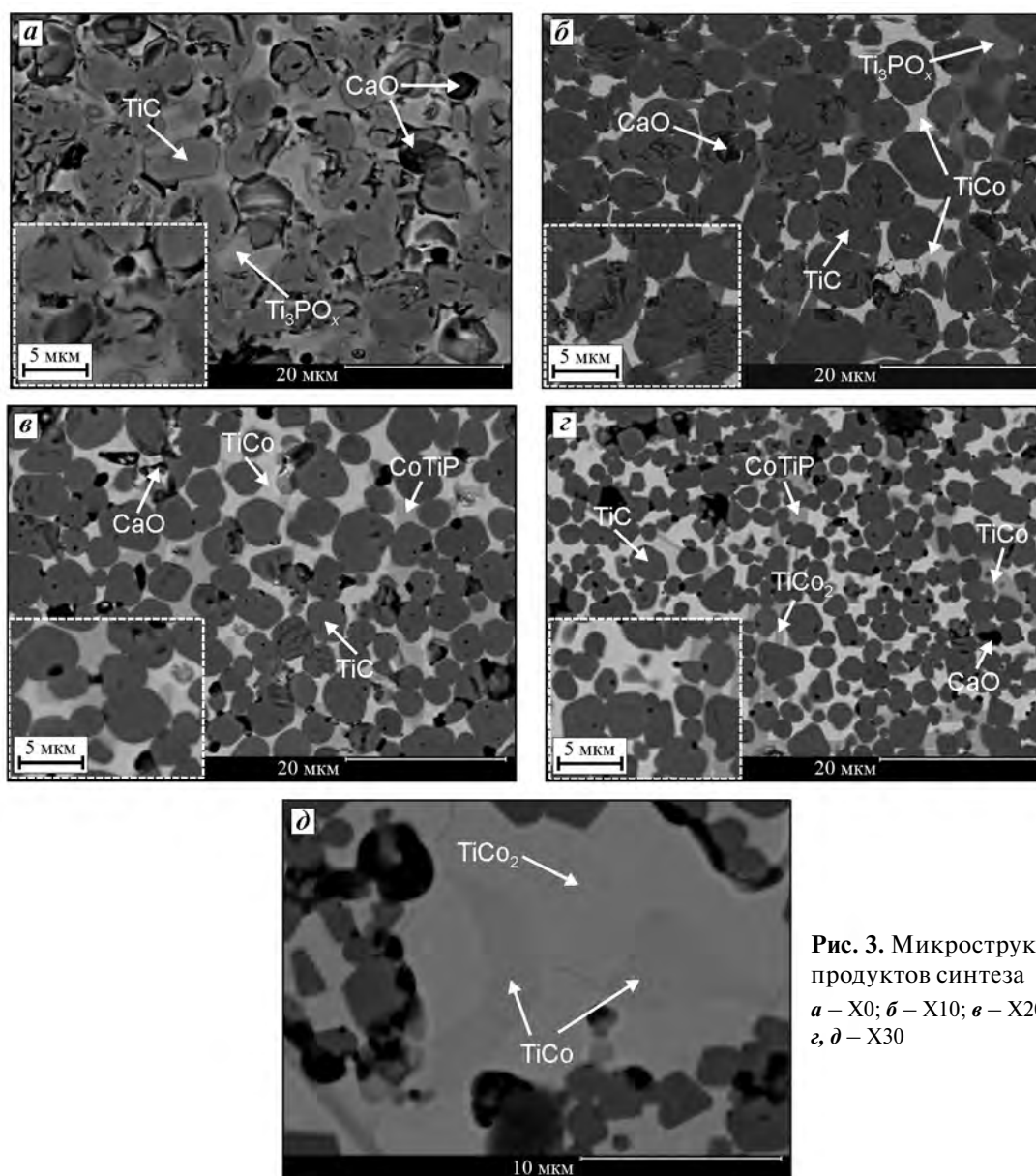


Рис. 3. Микроструктуры продуктов синтеза
 а – X0; б – X10; в – X20;
 з, д – X30

сто фазы Ti_3PO_x образуется комплексный фосфит титана и кобальта $CoTiP$. При этом содержание данной фазы практически не изменяется, но наблюдается снижение периодов решетки. Образующаяся фаза $TiCo$ обладает довольно широкой областью гомогенности, которая при температуре 873 К варьируется от 48,5 до 54,5 ат.% Co. По мере роста X соотношение $Ti : Co$ смещается в сторону большего содержания кобальта: расчетные значения периода решетки $TiCo$ при этом уменьшаются (0,3000–0,2969 нм) и соответствуют $TiCo_{0,97}$ (при $X = 10\%$) и $TiCo_{1,22}$ (при $X = 30\%$) [30]. При введении 30 % Co происходит образование промежуточного интерметаллида $TiCo_2$ с более низкой температурой плавления.

При добавлении в реакционную смесь серебра и магния (образец X20-1) в продуктах синтеза дополнительно присутствует твердый раствор замещения с кубической решеткой на основе Ag с расчетным значением периода решетки 0,4107 нм, что сильно превышает табличное значение для Ag ($a = 0,4086$ нм) [31]. Подобное увеличение параметра решетки может быть связано с растворением магния, который обладает большим атомным радиусом. При этом максимальная растворимость Mg в Ag составляет ~29,2 ат.% при эвтектической температуре 1032 К [32]. Магний характеризуется высокой упругостью пара и имеет низкую температуру кипения (1380 К) [33], что приводит к его частичному испарению при температуре горения и сме-

щению стехиометрии твердого раствора Ag—Mg в область, обогащенную серебром.

Как видно из рис. 3, СВС-продукты представляют собой связанный каркас округлых зерен карбида титана с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана Ti_3PO_x (для продуктов из смеси X0, X10) или комплексного фосфида $CoTiP$ (для образцов, содержащих кобальт, — X20, X30) и локальными выделениями оксида кальция CaO в межзеренных пространствах. В продуктах синтеза помимо фосфида $CoTiP$ в связке присутствует интерметаллид $TiCo$. При детальном исследовании микроструктуры образца X30 (см. рис. 3, д) методом микрорентгено-спектрального анализа (МРСА) в металлической связке обнаружены фазы $TiCo$ и $TiCo_2$, что подтверждается данными РФА. Ранее было показано, что в результате низкого краевого угла смачивания

(25°) расплав на основе кобальта и титана хорошо смачивает зерна карбида титана, нарушая связанность карбидного каркаса [34]. В результате каждое зерно TiC окружено прослойкой на основе кобальта.

В микроструктуре образцов с небольшим содержанием кобальта (до 10 %) видно наличие сколов и трещин внутри зерен карбида титана. Причиной таких дефектов может являться несоответствие коэффициентов термического расширения структурных составляющих, что в условиях быстрого охлаждения продуктов горения приводит к термическим напряжениям [15]. Подобный эффект наблюдался в работе [35], в которой методом СВС получали композиционный материал TiB_2-V_4C из смеси порошков титана, бора и углерода.

Увеличение концентрации кобальта в смеси до 30 % способствует релаксации напряжений и су-

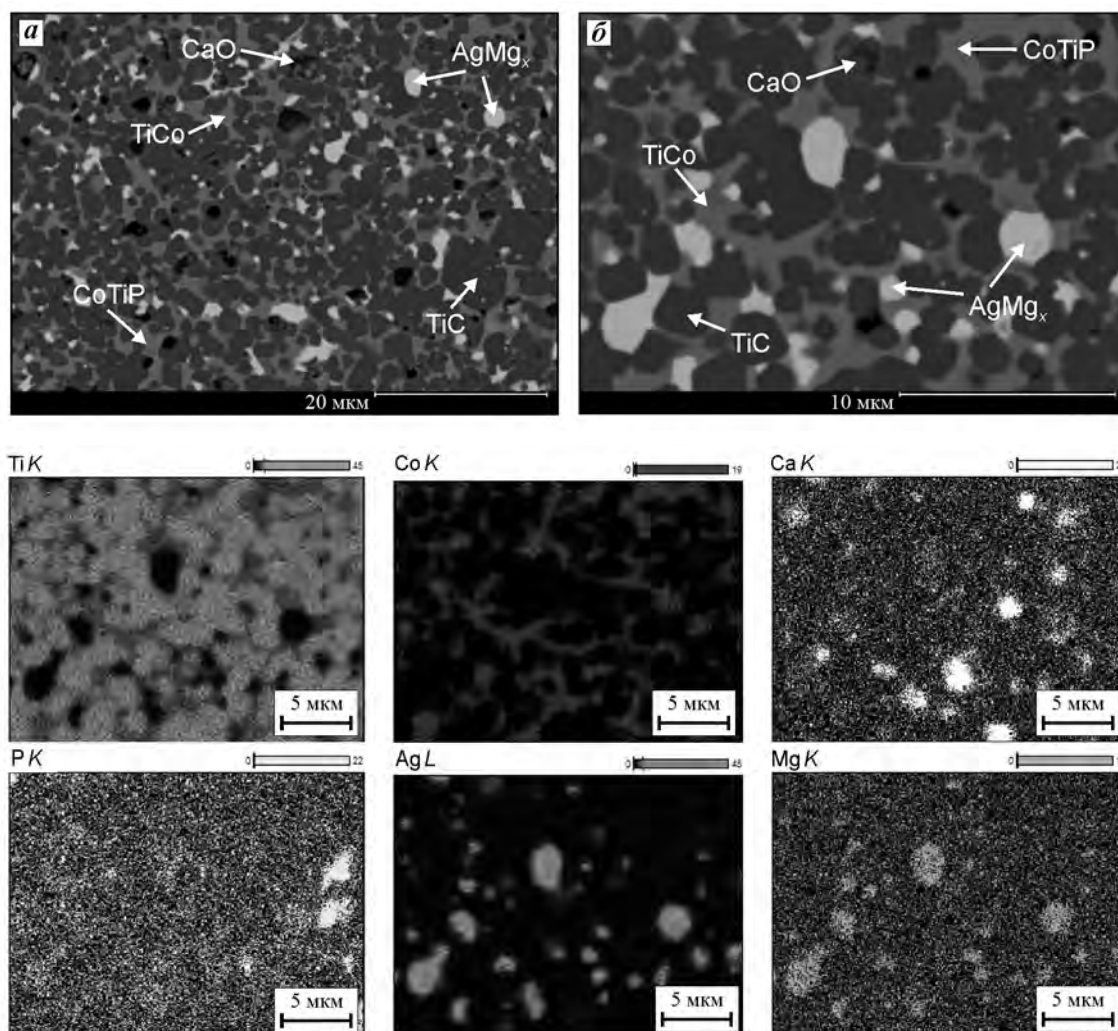


Рис. 4. Микроструктура электродного материала X20-1 (а) и увеличенного участка (б), а также карты распределения элементов

шественному измельчению структуры продуктов синтеза. Средний размер зерен карбида титана в образце из смеси X0 составляет 6,5 мкм, а при $X = 30\%$ — около 2,5 мкм. Данный эффект обусловлен снижением величины T_r и повышением температуропроводности продуктов с ростом X , что приводит к их ускоренному охлаждению. Помимо этого с ростом параметра X наблюдается увеличение стехиометрии карбида титана, что замедляет диффузионные процессы перекристаллизации карбида через расплав и рекристаллизации карбидных зерен в зоне догорания.

Дополнительное введение в шихту серебра и магния (смесь X20-1) способствует дальнейшему уменьшению среднего размера зерна карбида титана по сравнению с образцом из смеси X20. Это является результатом снижения T_r до 2085 К. На рис. 4 приведена микроструктура образца из смеси X20-1, а также показаны карты распределения элементов. Светлые участки размером до 6 мкм идентифицируются как фаза на основе серебра. Для определения ее состава был снят МРСА-спектр с 10 включений Ag-содержащей фазы размером от 4 до 6 мкм. В этой фазе установлено наличие растворенного магния в пределах 10,5–12,5 ат.%, что соответствует твердому раствору AgMg_x , где $x = 0,12 \div 0,14$ [32]. Результаты исследований подтверждаются картами распределения элементов: области, богатые серебром, совпадают с областями распределения магния.

В табл. 4 приведены некоторые физические свойства компактных продуктов синтеза: гидростатическая ($\rho_{\text{гидр}}$) и истинная ($\rho_{\text{пик}}$, измеренная с помощью гелиевого пикнометра) плотности; остаточная пористость ($P_{\text{ост}}$); средний размер зерна карбидной фазы ($D_{\text{ср}}$); твердость (HV). Продукт из смеси X20-1 имеет наименьшую остаточную пористость. Серебро и магний, как самые легко-

плавкие компоненты в системе ($T_{\text{пл}}^{\text{Ag}} = 1233$ К и $T_{\text{пл}}^{\text{Mg}} = 923$ К), улучшают жидкотекучесть расплава и деформируемость продуктов синтеза [15]. Из табл. 4 также видна закономерная тенденция снижения твердости с ростом концентрации кобальта.

Подводя итог, можно констатировать, что метод СВС является перспективным для изготовления электродов, предназначенных для импульсного электроискрового осаждения биоактивных покрытий. Результаты данной работы позволят в дальнейшем получать поверхностно-модифицированные титановые имплантаты с развитым рельефом поверхности для ортопедии, челюстно-черепно-лицевой хирургии и хирургии позвоночника с улучшенными биоактивностью и бактерицидностью. Отработка режимов нанесения покрытий, а также разработка методики оценки биосовместимости, биоактивности и бактерицидных свойств новых материалов являются актуальной задачей в области медицины, чему и будут посвящены дальнейшие исследования.

Выводы

1. Увеличение содержания кобальта в реакционной смеси привело к уменьшению температуры и скорости горения. Аналогичное снижение T_r и U_r наблюдается при введении инертной добавки Ag и Mg, при этом характер профиля волны горения не изменяется.

2. Микроструктура СВС-материалов представляет собой связанный каркас зерен нестехиометрического карбида титана TiC_x с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана Ti_3PO_x (для образцов без кобальта или с малым его содержанием) или фосфида CoTiP (для образцов с большим содержанием кобальта) и локальными выделениями оксида кальция CaO . В образцах с добавкой кобальта помимо комплексного фосфида CoTiP в составе связки присутствует интерметаллид TiCo . Введение серебра привело к образованию фазы твердого раствора на основе серебра состава AgMg_x , где $x = 0,12 \div 0,14$.

3. Из реакционных смесей $\text{Ti}-\text{C}-\text{Co}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Ag}-\text{Mg}$ по технологии силового СВС-компактирования были получены электроды, перспективные для электроискрового осаждения биосовместимых биоактивных покрытий, в том числе с антибактериальным эффектом.

Таблица 4. Свойства СВС-электродных материалов

Образец	Плотность, г/см ³		$P_{\text{ост}}$, %	$D_{\text{ср}}$, мкм	HV , ГПа
	$\rho_{\text{гидр}}$	$\rho_{\text{пик}}$			
X0	4,38	4,56	11	6,2	15,9
X10	4,14	4,67	11	5,1	11,6
X20	4,37	4,97	12	4,6	10,6
X20-1	5,02	5,38	7	2,4	9,5
X30	4,63	5,16	10	2,6	9,8

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг. (проект № К2-2016-011) в части получения электродных материалов и в рамках проекта, финансируемого РФФИ (грант № 16-08-00525), в части изучения процесса горения.

Литература/References

- Mishnaevsky L.Jr., Levashov E., Valiev R.Z., Segurado J., Sabirov I., Enikeev N., Prokoshkin S., Solov'yov A.V., Korotitskiy A., Gutmanas E., Gotman I., Rabkin E., Psakh'e S., Dluhoš L., Seefeldt M., Smolin A. Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development. *Mater. Sci. Eng. R.* 2014. Vol. 81. P. 1—19.
- Carlos Nelson Eliasa, Daniel Jogaib Fernandes, Celso R.S. Resende, Jochen Roestel. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. *Dental Materials.* 2015. Vol. 31. Iss. 2. P. e1—e13.
- Naddeo P., Laino L., La Noce M., Piattelli A., De Rosa A., Iezzi G., Lainod G., Painoa F., Papaccio G., Tirino V. Surface biocompatibility of differently textured titanium implants with mesenchymal stem cells. *Dental Materials.* 2015. Vol. 31. Iss. 3. P. 235—243.
- Bosco R., Edreira E.R.U., Wolke J.G., Leeuwenburgh S.C., van den Beucken, J.J., Jansen J.A. Instructive coatings for biological guidance of bone implants. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 233. P. 91—98.
- Cloutier M., Mantovani D., Rosei F. Special focus on materials: Review. Antibacterial coatings: Challenges, perspectives and opportunities. *Trends Biotechnol.* 2015. Vol. 33. P. 637—652.
- Gitlevich A.E., Mikhailov V.V., Parkanskii N.Ya., Revutskii V.M. Elektroiskrovoe legirovanie metallicheskih poverkhnostei [Electrospark alloying of metallic surfaces]. Ed. Yu.I. Petrov. Kishinev: Shtiintsa, 1985.
- Nikaido T., Tsuru K., Munar M., Maruta M., Matsuya S., Nakamura S., Ishikawa K. Fabrication of β -TCP foam: Effects of magnesium oxide as phase stabilizer on its properties. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 14245—14250.
- Engin N.Ö., Taş A.C. Preparation of porous $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. P. 1581—1584.
- Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis: Review. *Acta Biomater.* 2014. Vol. 10. P. 557—579.
- Zhang B.G., Myers D.E., Wallace G.G., Brandt M., Choong, P.F. Bioactive coatings for orthopaedic implants — recent trends in development of implant coatings. *Int. J. Molecular Sci.* 2014. Vol. 15. P. 11878—11921.
- Mahdieh Bashoor-Zadeh, Gamal Baroud, Marc Bohner. Simulation of the in vivo resorption rate of β -tricalcium phosphate bone graft substitutes implanted in a sheep model. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32. P. 6362—6373.
- Levashov E.A., Rogachev A.S., Epishko Yu.K., Kochetov N.A. Self propagating high-temperature synthesis of target cathodes in the system Ti—Ta—C— $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ for the ion-plasma deposition of multifunctional tissue-compatible nanostructured coatings. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. P. 496—506.
- Potantin A.Yu., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shvindina N.V., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the TiC— Ti_3PO_x —CaO system. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 6. P. 8177—8185.
- Loginov P.A., Levashov E.A., Potantin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukova I.V. Sintered Ti— Ti_3P —CaO electrodes and their application for pulsed electrospark treatment of titanium. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 6. P. 7043—7053.
- Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technology SHS]. Moscow: Izd. dom MISIS, 2011.
- Yeh C.L., Yeh C.C. Preparation of CoTi intermetallics by self-propagating combustion synthesis. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 396. P. 228—232.
- Kamynina O.K., Gotman I., Gutmanas E., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Balikhina E.N. Combustion synthesis of porous Ti—Co alloys for orthopedic applications. *Int. J. SHS.* 2009. Vol. 18. P. 102—108.
- Sytshev A.E., Kamynina O.K., Umarov L.M., Shchukin A.S., Vadchenko S.G. Porous Ti—Co alloys and their joining with titanium by SHS cladding. *Int. J. SHS.* 2015. Vol. 24. P. 171—173.
- Sychev A.E., Kamynina O.K., Umarov L.M., Schukin A.S., Zhidkov M.V. SHS of composite materials based on Ti—Co. *Mod. Probl. Sci. Educ.* 2014. Vol. 12. P. 1912—1916.
- Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Kamynina O.K., Balikhina E.N., Plashchina I.G., Krylova E.A., Grigor'yan A.S., Toporkova A.K., Konovalov A.N., Selezneva I.I. Porous materials from titanium—cobalt alloys for hybrid implants. *Cell Technol. Biol. Med.* 2009. Vol. 1. P. 160—165.
- Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications. *Nanomed.: Nanotechnol., Biol. Medicine.* 2011. Vol. 7. P. 22—39.
- Reyes-Vidal Y., Suarez-Rojas R., Ruiz C., Torres J., Stefan Ta-

- lu, Alia Méndez, Trejo G. Electrodeposition, characterization, and antibacterial activity of zinc/silver particle composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 342. P. 34—41.
23. Stevens K.N.J., Crespo-Biel O., van den Bosch E.E., Dias A.A., Knetsch M.L., Aldenhoff Y.B., van der Veen F.H., Maessen J.G., Stobberingh E.E., Koole L.H. The relationship between the antimicrobial effect of catheter coatings containing silver nanoparticles and the coagulation of contacting blood. *Biomaterials.* 2009. Vol. 30. P. 3682—3690.
24. Chena W., Liu Y., Courtney H.S., Bettenga M., Agrawal C.M., Bumgardner J.D., Ong J.L. In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. *Biomaterials.* 2006. Vol. 27. P. 5512—5517.
25. Shtansky D.V., Batenina I.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Zhitnyak I.Y., Anisimova N.Yu., Gloushankova N.A. Ag- and Cu-doped multifunctional bioactive nanostructured TiCaPCON films. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 285. P. 331—343.
26. Mróz W., Bombalska A., Burdyska S., Jedynski M., Prokopiuk A., Budner B., Ślósarczyk A., Zima A., Mena-szek E., Scisłowska-Czarnecka A., Niedzielski K. Structural studies of magnesium doped hydroxyapatite coatings after osteoblast culture. *J. Mol. Struct.* 2010. Vol. 977. P. 145—152.
27. Danielle Laurencin, Neyvis Almora-Barrios, Nora H. de Leeuw, Christel Gervais, Christian Bonhomme, Francesco Mauri, Wojciech Chrzanowski, Jonathan C. Knowles, Robert J. Newport, Alan Wong, Zhehong Gan, Mark E. Smith. Magnesium incorporation into hydroxyapatite. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32 P. 1826—1837
28. Webster T.J., Massa-Schuerer E.A., Smith J.L., Slamovich E.B. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations. *Biomaterials.* 2004. Vol. 25. P. 2111—2121.
29. Zueva L.V., Gusev A.I. Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. *Phys. Solid State.* 1999. Vol. 41. P. 1032—1038.
30. Murray J.L. The Co—Ti (cobalt—titanium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. Vol. 3. P. 74—85.
31. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: Izd. dom MISIS, 1994.
32. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B. The Ag—Mg (silver—magnesium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. Vol. 5. P. 348—358.
33. Drits M.E., Budberg P.B., Burkhanov G.S., Drits A.M., Panovko V.M. Svoistva elementov [Properties of the elements]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
34. Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Karbid titana: poluchenie, svoistva, primeneniye [Titanium carbide: production, properties and application]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
35. Ziemnicka-Sylwester M. TiB₂-based composites for ultra-high-temperature devices, fabricated by SHS, combining strong and weak exothermic reactions. *Materials.* 2013. Vol. 6. P. 1903—1919.

УДК 662.793.16; 669.18.45; 669.046.464; 621.793; 621.039.546.53
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-52-57

Опыт повышения технологических свойств полуфабрикатов и качества продукции из торированного вольфрама путем осаждения вольфрамовых покрытий восстановлением WF_6 водородом

© 2017 г. Ю.М. Королев

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.12.15 г., доработана 21.04.16 г., подписана в печать 25.04.16 г.

Осаждение вольфрама из газообразной смеси его гексафторида с водородом на поверхности пористой заготовки из торированного вольфрама позволяет скрепить между собой частицы периферийных слоев и ее сердцевину, а также создать на поверхности более пластичную оболочку, способную релаксировать возникающие при ротационной ковке напряжения, предотвращая разрушение полуфабрикатов. Описанный прием позволил произвести ротационную ковку опытно-промышленной партии недостаточно спеченных заготовок из торированного вольфрама, которые разрушались при обработке без покрытия. Достигнутое улучшение технологических свойств можно использовать при получении подобных композиций на основе вольфрама (марки ВЛ и ВИ), а также при других видах деформации. Полученные результаты могут быть применимы для: 1) уменьшения температуры спекания-сварки штабиков (и прутков) из дисперсно-упрочненных композиций на основе вольфрама, что снижает расход электроэнергии и повышает межремонтный ресурс оборудования; 2) увеличения размеров получаемых полуфабрикатов на существующем оборудовании, что повышает производительность технологического процесса и расширяет ассортимент выпускаемой продукции; 3) выпуска экологически менее опасной продукции из торированного вольфрама, многократно уменьшающей радиоактивное облучение операторов; 4) использования комбинированных катодов в дуговых ксеноновых лампах, повышающих ресурс их работы в 2–3 раза.

Ключевые слова: вольфрам, оксид тория, гексафторид вольфрама, водородное восстановление, осаждение в порах, пластичная оболочка, ротационная ковка, комбинированный катод газоразрядных ламп, ресурс работы, уменьшение радиоактивности, экология.

Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., президент Научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). Тел.: (495) 777-93-57. E-mail: stapm@mail.ru.

Для цитирования: Королев Ю.М. Опыт повышения технологических свойств полуфабрикатов и качества продукции из торированного вольфрама путем осаждения вольфрамовых покрытий восстановлением WF_6 водородом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 52–57.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-52-57.

Korolev Yu.M.

The experience of improving technological properties of semi-finished products and quality of thoriated tungsten products through deposition of tungsten coatings by WF_6 hydrogen reduction

Tungsten deposition from a gaseous mixture of tungsten hexafluoride and hydrogen on the surface of a porous preform made of thoriated tungsten makes it possible to bond particles of peripheral layers and its core against each other, and create more plastic surface coating capable of relaxing stresses occurring during rotary forging, thus preventing destruction of semi-finished products. The described method made it possible to carry out rotary forging of the pilot batch consisting of insufficiently sintered preforms of thoriated tungsten which were previously destroyed if processed uncoated. The achieved improvement of technological properties may be used in the production of similar tungsten-based compositions (grade VL and VI), as well as for other types of deformation. The results can be applicable for the following: 1) Lowering the sintering-welding temperature of bars (and rods) made of dispersion-strengthened tungsten-based compositions, thus reducing power consumption and increasing the time between equipment overhauls; 2) Increasing the size of semi-finished products produced with the existing equipment, thus increasing the process productivity and expanding the range of output products; 3) Releasing less environmentally hazardous thoriated tungsten products, thus greatly reducing radiation exposure of operators; 4) Using composite cathodes in arc xenon lamps, thus increasing their operational life by 2–3 times.

Keywords: tungsten, thorium oxide, tungsten hexafluoride, hydrogen reduction, deposition in pores, plastic sheath, rotary forging, composite cathode of gas-discharge lamps, service life, radioactivity reduction, ecology.

Korolev Yu.M. – Dr. Sci. (Tech.), prof., president Scientific-technical association «Powder Metallurgy» (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Citation: Korolev Yu.M. Opyt povysheniya tekhnologicheskikh svoystv polufabrikatov i kachestva produktsii iz torirovannogo vol'frama putem osazhdeniya vol'framovykh pokrytii vosstanovleniem WF_6 vodorodom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 52–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-52-57.

Введение

Присутствие диоксида тория (ThO_2) в вольфраме обеспечивает увеличение температуры рекристаллизации, замедление роста зерен при повышенных температурах и, как следствие, более высокие прочностные свойства материала. Кроме того, низкая работа выхода электронов, характерная для тория, предопределила использование торированного вольфрама как эмиссионно-активного материала [1; 2; 3, с. 230, 231]. Стержни из вольфрама с присадкой ThO_2 применяются в сварочном производстве для изготовления наиболее ответственных конструкций, а также в качестве катодов дуговых ксеноновых ламп для прожекторной техники и кинематографии.

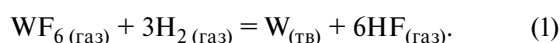
Стандартная технология изготовления стержней из торированного вольфрама марки ВТ-50 предусматривает прессование штабиков или прутков из смеси порошков вольфрама и диоксида тория, предварительное спекание для придания прессовке механической прочности и окончательное спекание-«сварка», осуществляемое путем прямого пропускания электрического тока через соответствующую заготовку, которая нагревается до температуры 2800–3000 °С [4]. Далее спеченную заготовку подвергают ротационной ковке до требуемого диаметра при $t = 1500$ °С [2, 5, 6]. При нагревании штабика пропусканием тока основной отвод тепла осуществляется излучением с его поверхности, что приводит к возникновению градиента температур по его сечению [3, с. 183; 4]. Стремление избежать перегрева в центре спекаемой заготовки может приводить к недостаточному спеканию ее поверхностных слоев (особенно в углах штабика), что создает условия для образования трещин и разрушения заготовки во время ротационнойковки. Для предотвращения трещинообразования необходимо поверхностные частицы заготовки скрепить между собой и с центральной ее частью путем осаждения слоя плотного, более чистого и пластичного вольфрама из газовой фазы [7, с. 7–60; 8; 9]. В этом случае напряжения, возникающие при ковке, будут релаксировать за счет пластической деформации вольфрамового покрытия.

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей газофазного осаждения вольфрамового покрытия путем восстановления гексафторида вольфрама водородом для повышения технологических свойств полуфабрикатов из

торированного вольфрама и улучшения качества получаемой продукции.

Методика экспериментов

В работе использовано более 200 штабиков сечением 11,5×11,5 мм и длиной ~450 мм из тех производственных партий торированного вольфрама марки ВТ-50, которые показали отрицательный результат при технологическом опробовании на первой ковке. Осаждение вольфрамовых покрытий на поверхность штабиков производили из смеси гексафторида вольфрама и водорода по реакции



Эксперименты осуществляли с использованием реакционной камеры, схема которой показана на рис. 1 [10]. Штабик 4 закрепляли в токоподводах 3 по оси камеры 1, представляющей собой вертикально расположенный цилиндр диаметром 60 мм и длиной 700 мм. Нагрев штабика до температуры 550–800 °С проводили пропусканием через него электрического тока. Герметичность камеры обеспечивалась за счет сальниковых уплотнений 5, в

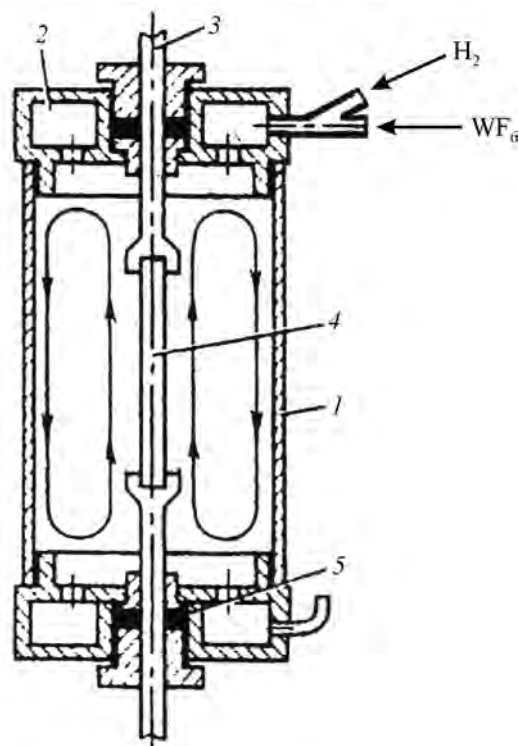


Рис. 1. Реакционная камера для осаждения вольфрамового покрытия из смеси гексафторида вольфрама с водородом на штабики и прутки

1 – корпус; 2 – газораспределительное устройство; 3 – токоподвод; 4 – штабик (пруток); 5 – уплотнение

которых закреплялись верхний и нижний токоподводы 3. Для компенсации удлинения штабика при нагреве уплотнение нижнего токоподвода позволяло ему вертикальное перемещение.

Газообразная смесь гексафторида вольфрама и водорода при атмосферном давлении подавалась в реакционную камеру сверху через газораспределительное устройство 2, обеспечивающее ее равномерное распределение по сечению камеры, и выводилась снизу через такое же устройство. Расход газовой смеси составлял ~8 моль/ч. Для измерения температуры к штабику на расстоянии ~50 мм от верхнего и нижнего концов прикреплялись термопары, показания которых фиксировались до начала процесса и во время осаждения вольфрама.

В описанной реакционной камере за счет различия температур штабика и стенок камеры (~100 °С) возникает конвекционный газовый поток (показан на рис. 1 стрелками), который более интенсивно охлаждает нижнюю часть нагреваемого штабика. В результате ее температура на ~50 °С меньше, чем у верхней части штабика. При наличии отвода тепла через токоподводы и описанного конвекционного потока максимальная температура на поверхности штабика фиксировалась на расстоянии ~150 мм от верхнего его конца. Она была на 30—40 °С выше температуры в зоне верхней термопары.

Скрепление поверхностных частиц будет эффективным, когда в процессе нанесения вольфрамового покрытия достигается его прочное сцепление с материалом покрываемой поверхности. В работах [7, с. 142; 11; 12] для получения прочно сцепленного покрытия на вольфраме при атмосферном давлении рекомендуется температура выше 700 °С. В этой связи для проведения экспериментов был выбран интервал температур 710—720 °С (в нижней части штабика), 760—770 °С (в верхней части штабика) и ~800 °С (в зоне максимальной температуры). Для образования плотных вольфрамовых покрытий из смеси гексафторида вольфрама с водородом при $t = 800$ °С необходимо поддерживать в ней содержание $WF_6 \geq 50$ мол.% [7, рис. 17]. В этом случае полнота использования WF_6 не может превышать 33 %. Поэтому после нагрева штабика до требуемой температуры подавалась газовая смесь с содержанием $WF_6 \geq 50$ мол.% для осаждения первого прочно сцепленного с основой слоя вольфрама. Одновременно сила тока, использованного для нагрева штабика, уменьшалась до величины, необходимой для поддержания его температуры 550 °С, что приводило к снижению тем-

пературы штабика до 550 °С в течение 5 мин. Через 4—5 мин после начала процесса содержание WF_6 в газовой смеси уменьшалось до ~25 мол.%, и далее процесс проходил в течение 13—15 мин при стехиометрическом соотношении компонентов [8]. За время процесса расходовалось ~140 г WF_6 . Масса штабика после осаждения вольфрама увеличивалась на 35—40 г. Полнота использования WF_6 составляла 43—45 %.

Для удобства и сокращения времени подготовки экспериментов штабики группировали сначала по сечению, а затем, внутри групп, — по массе на единицу длины (т.е. практически по плотности). Для каждой подгруппы проводили 1—2 эксперимента с измерением температур при осаждении вольфрама, в ходе которых фиксировали график изменения силы электрического тока (I) в зависимости от времени (τ). В дальнейших процессах температуру не измеряли, а повторяли данный график $I(\tau)$.

Результаты экспериментов

По описанной методике было проведено осаждение покрытий толщиной ~100 мкм на 202 штабика из некондиционных партий.

Достаточная равномерность осаждения вольфрама достигалась за счет действия двух факторов:

- при подаче исходной газовой смеси со скоростью меньшей, чем скорость конвекционного потока, она разбавляется восходящим потоком газа, содержащим, в основном, продукт реакции HF, и вытесняется в нисходящую ветвь конвекционного потока. Относительно высокие концентрации WF_6 и H_2 в верхней части нисходящей ветви конвекционного потока и низкие их концентрации в восходящей его ветви создают условия для диффузии реагирующих компонентов в направлении поверхности осаждения, которая имеет максимальную скорость вверх и замедляется при движении вниз в результате уменьшения разницы концентраций реагирующих компонентов. В нижней части камеры нисходящая и восходящая ветви конвекционного потока имеют близкий состав. Поэтому скорость диффузионной доставки реагентов к поверхности осаждения близка к нулю. Здесь скорость поступления реагентов к реакционной поверхности определяется восходящей ветвью конвекционного потока. Она снижается при движении вверх за счет расхода реагентов на осаждение вольфрама. Описанные два способа доставки реагентов к поверхности осаждения, интенсивность

которых противоположно изменяется по высоте камеры, обеспечивают относительно равномерное осаждение вольфрама по длине штабика [10].

- при нагреве штабика пропусканием через него электрического тока происходит саморегулирование скорости осаждения вольфрама. Участки, на которых сформировалась большая толщина вольфрама, имеют увеличенное сечение и меньшее электросопротивление. На этих участках выделяется меньше тепла, температура снижается и, как следствие, уменьшается скорость осаждения вольфрама. Напротив, на участках меньшего сечения повышается электросопротивление, выделяется больше тепла, растет температура и, в силу этого, увеличивается скорость осаждения вольфрама [10].

В результате толщина вольфрамового покрытия на гранях штабика изменялась от 90—100 мкм в верхней части до 70—80 мкм в нижней, а на углах штабика достигала 110—120 и 90—100 мкм соответственно. Последнее обусловлено более интенсивной доставкой реагирующих веществ за счет лучшего омывания ребер газовым потоком.

Структурные исследования показали, что поверхность штабиков состояла из частиц вольфрама и пор, различающихся по форме и размерам [13]. Характер осаждения в них вольфрама схематично изображен на рис. 2.

Поры с углом раскрытия в сторону наружной поверхности более 110° заполняются вольфрамом полностью (рис. 2, а) [14, 15]. Если их угол раскрытия составляет 90° и 60° (рис. 2, б, в), то наблюдается незаполненная узкая пора, протяженность которой увеличивается с уменьшением угла раскрытия. Полностью заполняются поры с вертикальными

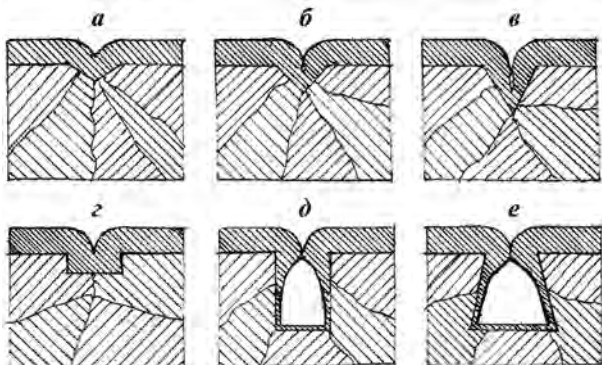


Рис. 2. Характер осаждения вольфрама (мелкая штриховка) в поверхностных порах различной конфигурации

а–в – с углом раскрытия $>110^\circ$ (а); 90° (б) и 60° (в);
г, д – с вертикальными стенками; е – с уменьшающимся сечением в сторону наружной поверхности штабика

стенками, имеющие глубину в $>2,5$ раза меньшую, чем их диаметр (рис. 2, е). В аналогичных порах большей глубины после перекрытия наружного отверстия остается пора, по форме близкая к треугольной (рис. 2, д). Примерно такая же картина после перекрытия наружного отверстия характерна для пор, диаметр которых уменьшается в направлении наружной поверхности штабика (рис. 2, е).

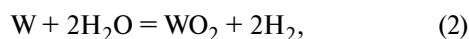
Во всех случаях первые два наружных слоя и, частично, третий слой спеченной заготовки гарантированно и надежно скрепляются между собой осажденным вольфрамом. Когда наружное отверстие поры не перекрыто, реагирующие компоненты имеют возможность проникать в низлежащие поры, осаждая и там скрепляющие слои вольфрама. Более глубоких слоев заготовки достигает меньшее количество реагентов, и образуются пленки вольфрама меньшей толщины, но нужно учитывать, что они скрепляют частицы слоев, которые во время предшествующего спекания находились при более высокой температуре. После перекрытия пор происходит осаждение плотного слоя чистого вольфрама, толщина которого определяется продолжительностью процесса.

Скрепление частиц периферийных слоев спеченной заготовки между собой и с ее центральной частью, а также создание на поверхности заготовки оболочки из более пластичного вольфрама, способной релаксировать возникающие при ротационной ковке напряжения, позволили проковать по стандартной технологии до диаметра 3 мм все обработанные описанным способом штабики без единого разрушения. Полученные прутки из торированного вольфрама имели вольфрамовое покрытие толщиной ~ 15 мкм, которое не препятствовало их использованию в качестве сварочных электродов и катодов газоразрядных ламп. Наличие на прутках более пластичного покрытия также способствует их успешному волочению при получении проволоки для прямокальных катодов. При необходимости поверхностный слой можно удалить травлением. Описанный выше эффект будет достигнут при аналогичной обработке штабиков из вольфрама с присадкой La_2O_3 и Y_2O_3 .

Возможные варианты практического использования

Снижение температуры спекания-сварки заготовки. Окончательное спекание-сварку штабиков и прутковых заготовок из торированного воль-

фрама можно проводить при температуре 2600—2700 °С, а затем недостаточно спеченные периферийные слои заготовки скреплять осаждением тонкого слоя плотного и чистого вольфрама из газовой фазы. Это техническое решение позволяет уменьшить вероятность крайне нежелательного перегрева и катастрофического роста зерен вольфрама в центральной части заготовки (особенно при получении заготовок большого сечения), а также снижает на ~20 % расход электроэнергии на наиболее энергоемкой операции. Уменьшение температуры спекания-сварки продлевает ресурс работы высокотемпературных узлов оборудования, увеличивая его межремонтный интервал времени, а также снижает испарение WO_2 , образующегося по реакции



при использовании недостаточно осушенного водорода. Последнее является следствием уменьшения интенсивности процесса испарения WO_2 и смещения равновесия в реакции (2) в сторону образования вольфрама [3, с. 184, 185].

Увеличение сечения получаемой заготовки. Разница температур между центром и поверхностью спекаемой заготовки при ее нагреве прямым пропусканием электрического тока возрастает с увеличением ее сечения. Снижение допустимой температуры наружной поверхности заготовки при спекании расширяет диапазон используемых температур и позволяет увеличить сечение заготовки, подвергаемой спеканию, повышая тем самым производительность наиболее медленной стадии технологической цепочки. Таким путем можно получать более крупные заготовки из торированного вольфрама на существующем оборудовании, поменяв лишь оснастку на операции прессования.

Создание экологически более чистой продукции. Выпускаемые в настоящее время прутки (электроды) из торированного вольфрама упаковываются в транспортную тару и отправляются потребителю. В процессе транспортировки в результате истирания соприкасающихся прутков образуется радиоактивная пыль, которая может высыпаться из негерметичной упаковки. Оператор, постоянно работающий с таким продуктом, подвергается радиоактивному облучению, исходящему от прутков и от пыли, которая может попадать ему в легкие. Нанесение на поверхность спеченной заготовки из торированного вольфрама газофазного покрытия толщиной 0,25—0,3 мм с последующей ротаци-

онной ковкой позволяет получить электроды для сварки с наружным покрытием из чистого вольфрама толщиной ≥ 50 мкм. Транспортировка таких прутков исключает образование радиоактивной пыли, а оператор не будет подвергаться опасности. Покрытие из чистого вольфрама защищает оператора от α - и β -излучений практически полностью, а от γ -излучения — более чем на 80 %.

Источником радиоактивного излучения остаются лишь торцы прутка и заточенный конус у электрода. Размеры излучающей поверхности уменьшаются в ~100 раз.

Комбинированные электроды дуговых ксеноновых ламп. При разработке мощных дуговых ксеноновых ламп (≥ 5 кВт) требовались катоды из торированного вольфрама такого диаметра, который невозможно было обеспечить изготовлением из штабиков, рассмотренных выше. Поставленная задача была решена следующим образом. На предварительно прокованный плотный прутки из торированного вольфрама диаметром 6—8 мм по описанной выше методике осаждалось вольфрамовое покрытие толщиной 3—5 мм восстановлением WF_6 водородом. Полученные прутки диаметром 14—18 мм подвергались ротационной ковке до требуемого диаметра. Из них изготавливались комбинированные катоды, внутренняя часть которых состояла из торированного вольфрама, а наружная — из чистого вольфрама. Такие катоды выполняли все необходимые функции по поддержанию электрической дуги в лампах. Наружное покрытие из чистого вольфрама в значительной степени замедляло испарение различных примесей из центральной части катода и потерю прозрачности кварцевой колбы. В результате срок службы ламп увеличивался в 2—3 раза.

Заключение

Скрепление частиц, расположенных на поверхности пористой заготовки из торированного вольфрама, осаждением вольфрамового покрытия из газообразной смеси WF_6 и водорода предотвращает зарождение трещин и разрушение полуфабрикатов при ударных нагрузках, возникающих в процессе ротационнойковки.

Использование описанного технического решения позволяет:

— уменьшить расход электроэнергии на ~20 % за счет снижения температуры на операции спекания-сварки заготовок;

- увеличить продолжительность работы тенапряженных узлов оборудования;
- увеличить размеры получаемых заготовок и повысить производительность используемого оборудования;
- производить продукцию с меньшей интенсивностью радиоактивного излучения;
- создавать композиционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов: Справочник / Под ред. Р.А. Нилендера. М.: Энергия, 1973. С. 5—38.
2. Амосов В.М., Карелин Б.А., Кубышкин В.В. Электродные материалы на основе тугоплавких металлов. М.: Metallurgia, 1976. С. 19—33.
3. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Metallurgia, 1978.
4. Зеликман А.Н. Metallurgia тугоплавких редких металлов. М.: Metallurgia, 1986. С. 197—208.
5. Коликов А.П., Крупин А.В., Полухин П.И., Потопов И.Н., Бондарев М.А., Изотов В.М. Технология и оборудование для обработки тугоплавких порошковых и композиционных материалов. М.: Metallurgia, 1989. С. 333—342.
6. Агте К., Вацек Н. Вольфрам и молибден. М.: Энергия, 1964. С. 154—165.
7. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Metallurgia, 1981. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
8. Korolev Ju.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149—154; Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 1. С. 22—27.
9. Teaford E.Q. Consolidation by chemical sintering: Pat. 3359098 (USA). 1967.
10. Королев Ю.М. Газофазное осаждение — новый технологический процесс для получения изделий и покрытий из тугоплавких металлов. Ч. 2. Технология и аппаратура // *Цвет. металлы.* 1992. No. 5. С. 41—43.
11. Гоулд Е.М. Производство пористых вольфрамовых ионизаторов методом нанесения покрытий из газообразных соединений вольфрама // *Ракетная техника и космонавтика.* 1963. No. 3. С. 191—192.
12. Shroff A.M., Hiveri A., Labbe J. Nouvelle technique de realization d'emetteurs d'ion de cesium pour propulseurs electrostatiques // *Rech. Aerosp.* 1976. No. 3. P. 149—155.
13. Jeffries Z. Sintering of tungsten // *Chem. Metal Eng.* 1916. Vol. 16. P. 503—508.
14. Wilson R.W. Chemical vapor deposition welding — below the recrystallization temperatures // *Weld. J.* 1968. Vol. 47. No. 8. P. 345—354.
15. Locke S.R. Joining of tungsten and 321 stainless steel alloys by chemical vapor deposition in vacuum (10—4 torr) // *Vacuum.* 1969. Vol. 19. No. 4. P. 179—182.

References

1. Svoistva i primenenie metallov i splavov dlya elektrovakuumnykh priborov: Spravochnik [Properties and application of metals and alloys for electronic device]. Ed. R.A. Nilender. Moscow: Energiya, 1973. P. 5—38.
2. Amosov V.M., Karelin B.A., Kubyshkin V.V. Elektrodnye materialy na osnove tugoplavkikh metallov [Electrode materials based on refractory metals]. Moscow: Metallurgia, 1976. P. 19—33.
3. Zelikman A.N., Nikitina L.S. Vol'fram [Tungsten]. Moscow: Metallurgia, 1978.
4. Zelikman A.N. Metallurgia tugoplavkikh redkikh metallov [Metallurgy of refractory rare metals]. Moscow: Metallurgia, 1986. P. 197—208.
5. Kolikov A.P., Krupin A.V., Polukhin P.I., Potapov I.N., Bondarev M.A., Izotov V.M. Tekhnologiya i oborudovanye dlya obrabotki tugoplavkikh poroshkovykh i kompozitsionnykh materialov [Technology and equipment for producing of refractory of powder and composite materials]. Moscow: Metallurgia, 1989. P. 333—342.
6. Agte K., Vasek N. Vol'fram i molibden [Tungsten and molybdenum]. Moscow: Energiya, 1964. P. 154—165.
7. Korolev Ju.M., Stolyarov V.I. Vosstanovlenie ftoridov tugoplavkikh metallov vodorodom [Hydrogen reduction of refractory metal fluorides]. Moscow: Metallurgia, 1981. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
8. Korolev Ju.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149—154; Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 1. С. 22—27.
9. Teaford E.Q. Consolidation by chemical sintering: Pat. 3359098 (USA). 1967.
10. Korolev Ju.M. Gazofaznoe osazhdenie — novyi tekhnologicheskii protsess dlya polucheniya izdelii i pokrytii iz tugoplavkikh metallov. Chast' 2. Tekhnologiya i apparatura [Vapor deposition — a new process for obtaining products and coatings of refractory metals. Part 2. Technology and equipment]. *Tsvetnye metally.* 1992. No. 5. P. 41—43.
11. Gould E.M. Proizvodstvo poristyykh vol'framovykh ionizatorov metodom naneseniya pokrytii iz gazoobraznykh soedinenii vol'frama. *Raketnaya tekhnika i kosmonavtika.* 1963. No. 3. P. 191—192.
12. Shroff A.M., Hiveri A., Labbe J. Nouvelle technique de realization d'emetteurs d'ion de cesium pour propulseurs electrostatiques. *Rech. Aerosp.* 1976. No. 3. P. 149—155.
13. Jeffries Z. Sintering of tungsten. *Chem. Metal Eng.* 1916. Vol. 16. P. 503—508.
14. Wilson R.W. Chemical vapor deposition welding — below the recrystallization temperatures. *Weld. J.* 1968. Vol. 47. No. 8. P. 345—354.
15. Locke S.R. Joining of tungsten and 321 stainless steel alloys by chemical vapor deposition in vacuum (10—4 torr). *Vacuum.* 1969. Vol. 19. No. 4. P. 179—182.

УДК 66-971; 66-914.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63

Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов

© 2017 г. П.А. Тимофеев, А.Н. Тимофеев

Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н.Э. Баумана, г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев

Статья поступила в редакцию 28.11.16 г., доработана 15.12.16 г., подписана в печать 19.12.16 г.

Представлены результаты прогнозного расчета необходимых термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, теплоемкости) силицидов бора для термодинамического анализа системы Si–B–Cl–H, проведенного с помощью программного комплекса TERRA. Рассмотрены варианты, при которых в реакционной смеси образуются конденсированные фазы SiB₄ и SiB₆. Для оценки параметров процесса (температуры, давления, соотношения исходных реагентов) химического осаждения из газовой фазы боридов кремния выполнены термодинамические расчеты системы Si–B–Cl–H, образованной посредством SiCl₄, BCl₃, H₂, для диапазонов температур 1000–2200 К и давлений 0,00001–0,1 МПа. Показано, что термодинамическая стабильность в системе Si–B–Cl высших хлоридов с понижением давления падает, увеличивается доля низших, т.е. происходит деструкция исходных хлоридов кремния и бора, но при этом конденсированные фазы SiB₄ и SiB₆ не образуются, – их появлению способствует введение водорода. Определено, что, варьируя параметрами процесса химического осаждения из газовой фазы, можно получать как однофазные, так и многофазные покрытия. Полученные в данной работе результаты представляют научный и практический интерес для разработчиков различных технологических процессов (газофазных, жидкофазных и пр.) получения боридов кремния.

Ключевые слова: силициды, бориды, термодинамические расчеты, энтропия, композиционный материал.

Тимофеев П.А. – аспирант кафедры «Ракетно-космические композитные материалы и конструкции» МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1), инженер-технолог ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: pa.timofeev@gmail.com.

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, 1-й зам. ген. директора ОАО «Композит». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Для цитирования: Тимофеев П.А., Тимофеев А.Н. Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 58–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63.

Timofeev P.A., Timofeev A.N.

Thermodynamic assessment of capability for deposition of silicon borides from their halogenides

The paper presents the results of predictive calculation of boron silicide thermodynamic properties (enthalpy, entropy, heat capacity) required for the thermodynamic analysis of the Si–B–Cl–H system conducted by means of the TERRA software. The paper considers cases of SiB₄ and SiB₆ condensed phase formation in the reaction mixture. The chemical vapor deposition parameters (temperature, pressure, the ratio of initial reagents) of silicon borides were evaluated by thermodynamic calculations of the Si–B–Cl–H system formed by the SiCl₄, BCl₃, and H₂ for a temperature range of 1000–2200 K and a pressure range of 0,00001–0,1 MPa. The paper demonstrates that thermodynamic stability of higher chlorides in the Si–B–Cl system decreases with decrease in pressure, while the proportion of lower chlorides increases, i.e. degradation of initial silicon and boron chlorides occurs, but condensed phases SiB₄ and SiB₆ do not form – their appearance is facilitated by hydrogen introduction. It was determined that both single-phase and multiphase coatings can be produced by varying the chemical vapor deposition parameters. The results obtained in this paper are of scientific and practical interest for the developers of various silicon boride production processes (gas phase, liquid phase, etc.).

Keywords: silicides, borides, thermodynamic calculations, entropy, composite material.

Timofeev P.A. – postgraduate student, Department «Rocket and space composite materials and structures», Bauman Moscow State Technology University n.a. N.E. Bauman (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 5, build 1), ingeneer of JCS «Kompozit» (141070, Russia, Moscow region, Korolev city, Pionerskaya str., 4). E-mail: pa.timofeev@gmail.com.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Tech), vice-director of JCS «Kompozit». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Citation: Timofeev P.A., Timofeev A.N. Termodinamicheskaya otsenka vozmozhnosti osazhdeniya boridov kremniya iz ikh galogenidov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 58–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63.

Введение

Силициды бора, обладающие комплексом уникальных характеристик, продолжают привлекать внимание многих ученых. Их применение в качестве защитных покрытий или керамической матрицы композита позволит расширить круг окислительно-стойких материалов для различных условий эксплуатации.

Несмотря на то, что изучению взаимодействия кремния с бором посвящено достаточно большое число работ, пока нет единого мнения о фазах, которые образуются в системе Si—B. К настоящему времени в той или иной степени описаны соединения составов Si_2B , SiB_3 , SiB_4 , SiB_6 , SiB_n ($n = 10 \div 14$). Однако, по утверждению авторов работ [1, 2], в системе Si—B (рис. 1) достоверным можно считать существование двух химических соединений — SiB_4 и SiB_6 , свойства которых представлены в табл. 1.

В работе [3] отмечается исключительно высокое сопротивление действию тепловых ударов изделий

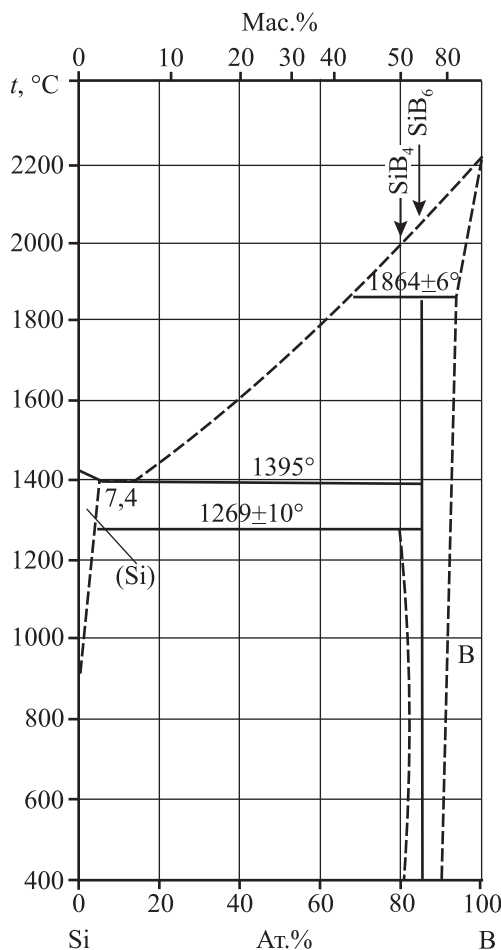


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Si—B [2]

Таблица 1. Свойства боридов кремния [2, 4, 5–8]

Характеристика	SiB_4	SiB_6
Содержание Si, мас.%	39,36	30,20
Кристаллическая решетка, нм:	Гексаг.	Ромб.
a	0,6330	1,43923
b	—	1,8267
c	1,2736	0,98852
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$:		
рентгеновская	2412	2375
пикнометрическая	2400	2430
Температура плавления, К	1543	2137
Микротвердость, ГПа	20–25	27,2–29,6
Теплопроводность при $T = 343 \text{ К}$, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	9,5	9,54
Коэффициент термического расширения (при $T = 293 \div 1273 \text{ К}$) $\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	5,8	5,1

из этих силицидов. Трещины в образцах не наблюдались после 50-кратных нагревов и охлаждений от 1373 до 293 К. Растрескивание также не происходит и при погружении в воду после нагрева до $T = 1373 \text{ К}$. Предполагается, что силициды бора по окислительной стойкости не уступают таким соединениям, как SiC , Si_3N_4 , ZrB_2 , TiB_2 , BN и B_4C .

Для формирования высокоплотных покрытий и керамических матриц композиционных материалов выбран (как один из наиболее перспективных) метод химического осаждения из газовой фазы.

Разработка процесса химического осаждения из газовой фазы начинается, как правило, с термодинамического анализа системы, образованной исходными реагентами, с целью оценки влияния параметров процесса (температуры, давления, соотношения реагентов) на равновесный состав, включающий конденсированные фазы. Для получения SiB_4 и SiB_6 предлагается использовать смесь таких исходных реагентов, как SiCl_4 , BCl_3 и H_2 . Однако отсутствие надежных и согласованных термодинамических свойств силицидов бора создает неопределенность при анализе равновесного состава. В настоящее время лишь для соединения SiB_4 проведена оценка термодинамических характеристик [4], но при этом авторы в расчетах принимали температуру плавления равной 2173 К, в то время как уже установлено [1–3], что SiB_4 плавится при $T \sim 1543 \text{ К}$.

В данной работе предпринята попытка в рам-

ках единых прогнозных методик рассчитать необходимые термодинамические характеристики силицидов бора и провести термодинамический анализ системы Si—B—Cl—H.

Методика исследований

Для оценки стандартных энтальпий образования силицидов бора был применен метод, предложенный в работе [9]. Он основан на понятии энергии образования молекулы соединения, приведенной к единице ее среднего заряда, и ее связи с числом атомов в молекуле.

Основными положениями методики являются следующие. Для бинарных (псевдобинарных) родственных соединений в системе А—В вводится понятие о среднем заряде (Z) молекулы A_xB_y :

$$Z = \frac{x}{x+y} N(A) + \frac{y}{x+y} N(B),$$

где $N(A)$, $N(B)$ — заряды атомов А и В (номера этих элементов в Периодической системе).

Для каждого соединения вводится параметр $|E|$ — средняя энергия связи, определяемая из соотношения

$$|E|_{(A_xB_y)} = \frac{\Delta_f H_{298}^0(A_xB_y)}{N_A Z(A_xB_y)} \text{ [Дж/заряд молекулы]},$$

где N_A — число Авогадро. Для каждого j -го соединения конкретной системы А—В рассчитывают величины $|E|_j$ по известным (справочным) значениям $\Delta_f H_{298}^0$. В случае, когда величины $\Delta_f H_{298}^0(A_xB_y)$ корректны, зависимость $|E|_j = f(x+y)$ является линейной вида [10]

$$|E|_j = \varphi(x+y),$$

где φ — коэффициент, характерный для каждой системы.

По рассчитанным значениям $|E|_j$ находится явный вид зависимости, т.е. численное значение φ .

Для расчета энтальпии образования родственных соединений решается обратная задача:

$$\Delta_f H_{298}^0(A_xB_y) = |E|_j Z(A_xB_y) N_A.$$

Среди известных силицидов бора только для SiB_4 в работе [11] вычислена стандартная энтальпия (–26 990 Дж/моль). В соответствии с предложенной методикой была рассчитана стандартная энтальпия образования гексаборида кремния: $\Delta_f H_{298}^0(SiB_6) \approx -32000$ Дж/моль.

Среди способов для оценочных расчетов энтро-

пии силицидов бора, требующих минимальных данных о соединениях, были выбраны два:

1) метод Г. Герцена [12], в основе которого лежит эмпирическая формула, предложенная им для неорганических соединений:

$$S_{298}^0 = K_r m (M/C_{p,298})^{1/3}.$$

Здесь M — молекулярная масса соединения, m — число атомов в молекуле, $C_{p,298}$ — изобарная теплоемкость вещества при температуре 298 К, K_r — константа, рассчитываемая по формуле

$$K_r = 33,5 \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

где $x = 42,4/M_b$; M_b — молекулярная масса бора;

2) метод Д.Ш. Цагарейшвили, в основе которого лежит формула, выведенная в [13] для вычисления стандартных энтропий интерметаллидов, карбидов, боридов и других твердых веществ, согласно которой

$$S_{298}^0(c) = \sum_{i=1}^2 n_i(k) S_{298i}^0(k) \sqrt{T_{mi}(k)/T_m(c)},$$

где $S_{298}^0(c)$ и $S_{298i}^0(k)$ — стандартные энтропии соединения и составляющих его компонентов; $n_i(k)$ — числа атомов компонентов; $T_{mi}(k)$ и $T_m(c)$ — температуры плавления каждого компонента и их соединения.

Полученные результаты и их обсуждение

В качестве тестовых соединений выбраны карбиды кремния, титана, циркония, гафния и бориды титана, циркония, гафния.

В табл. 2 представлены результаты расчета стандартных энтропий выбранных соединений в сравнении со справочными данными.

Анализ результатов расчетов методами Герцена и Цагарейшвили показывает, что более приемлемым является второй, дающий меньшую погрешность.

С использованием справочных значений энтропии кремния и бора [14] получено:

$$S_{298}^0(SiB_4) = 49,08 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$S_{298}^0(SiB_6) = 54,16 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Известно, что теплоемкость связана с характеристической температурой Дебая и температурой плавления соединения, что позволило в работе

Таблица 2. Результаты расчета стандартных энтропий

Соединение	$S_{298}^0(c)$, Дж/(моль·К) [4]	$S_{298}^0(c)$, Дж/(моль·К)			
		Метод Герцена	Погрешность, %	Метод Цагарейшвили	Погрешность, %
β -SiC	16,61	30,4	83	20,4	22,8
TiC	24,23	32,6	35	30,9	27,5
ZrC	33,30	37,2	12	35,04	5,2
HfC	40,08	44,66	11,5	38,98	2,7
TiB ₂	28,83	38,34	33	34,29	17,4
ZrB ₂	35,94	43,44	21	40,16	13,6
HfB ₂	42,68	52,13	22	46,20	11,5

Таблица 3. Расчетные термодинамические характеристики силицидов бора

Соединение	$\Delta_f H_{298}^0$, Дж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_p(T)$, Дж/(моль·К)	$H_{298}^0 - H_0^0$, Дж/моль
SiB ₄	-26990	49,08	$115,15 + 19,45 \cdot 10^{-3} T - 47,25 \cdot 10^5 T^{-2}$	8665,02
SiB ₆	-32000	54,16	$161,21 + 27,23 \cdot 10^{-3} T - 66,15 \cdot 10^5 T^{-2}$	12214,32

[11] вычислить атомарную теплоемкость SiB₄ и, соответственно, молярную теплоемкость данного соединения. Предполагая линейную зависимость теплоемкости боридов кремния от содержания бора в соединении, получаем следующие температурные зависимости теплоемкости для SiB₄ и SiB₆:

$$C_p(\text{SiB}_4) = 115,15 + 19,45 \cdot 10^{-3} T - 47,25 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ [Дж/(моль·К)],}$$

$$C_p(\text{SiB}_6) = 161,21 + 27,23 \cdot 10^{-3} T - 66,15 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ [Дж/(моль·К)].}$$

Значения $H_{298}^0 - H_0^0$, которые также вводятся в базу данных индивидуальных веществ программы термодинамического расчета состава фаз гетерогенных систем (программа TERRA, разработчик — МГТУ им. Н.Э. Баумана), рассчитывали по методу автора работы [15]:

$$H_{298}^0 - H_0^0 = \alpha_0(T - T_1) + 1/2 \alpha_1(T^2 - T_1^2) - \alpha_2(T^{-1} - T_1^{-1}),$$

где коэффициенты являются коэффициентами уравнения теплоемкости

$$C_p = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^{-2}.$$

В табл. 3 приведены расчетные значения термодинамических характеристик силицидов бора, которые были введены в базу данных программного комплекса TERRA. Термодинамические расчеты в

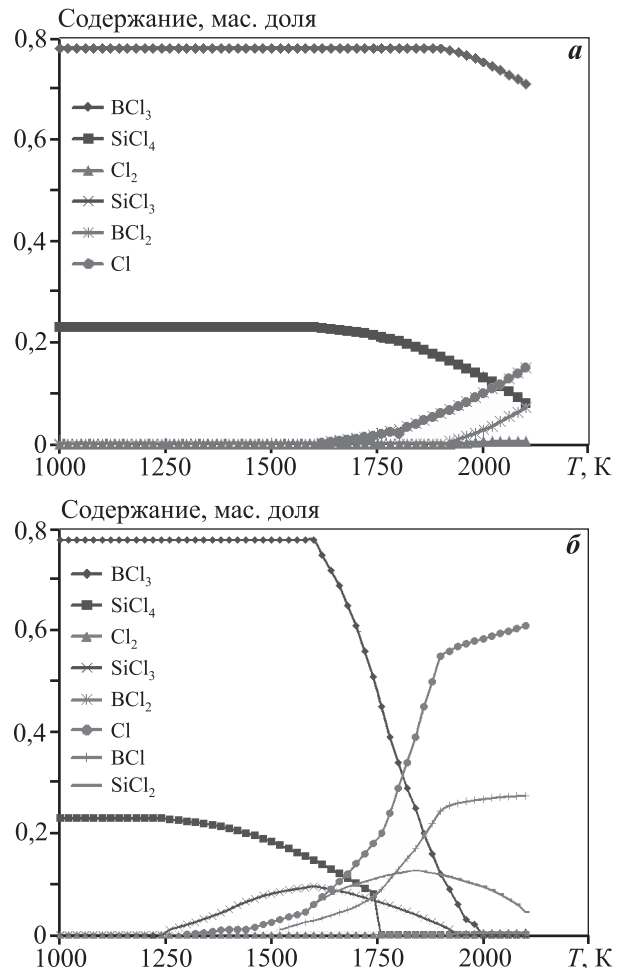


Рис. 2. Равновесный состав системы Si–B–Cl, образованной реагентами 2SiCl₄ + 10BCl₃
 а – P = 10⁻² МПа; б – 10⁻⁵ МПа

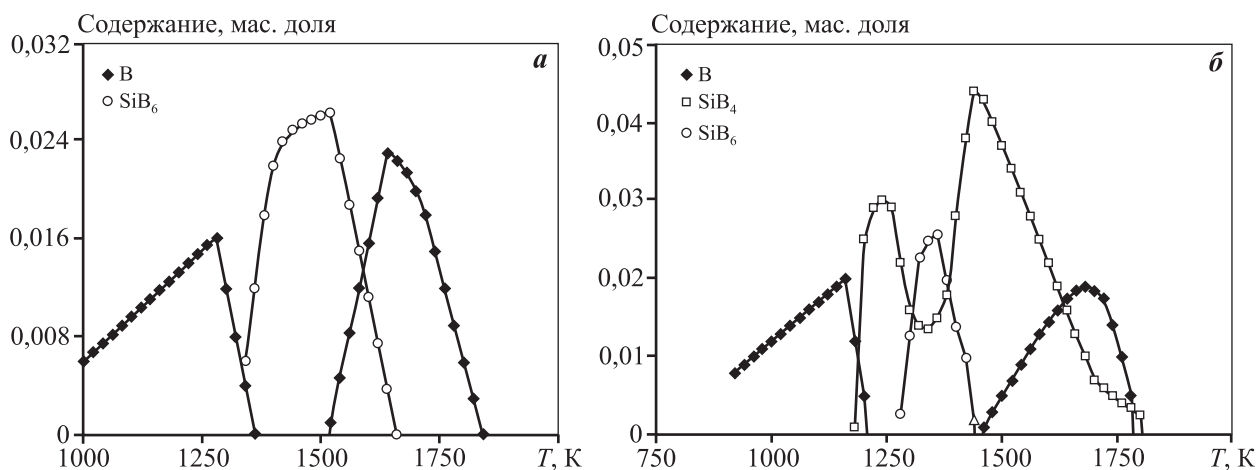


Рис. 3. Изменение содержания конденсированных фаз в системе Si–B–Cl–H, образованной реагентами $2\text{SiCl}_4 + 10\text{BCl}_3 + 25\text{H}_2$ (а) и $2\text{SiCl}_4 + 10\text{BCl}_3 + 50\text{H}_2$ (б), при $P = 10^{-2}$ МПа

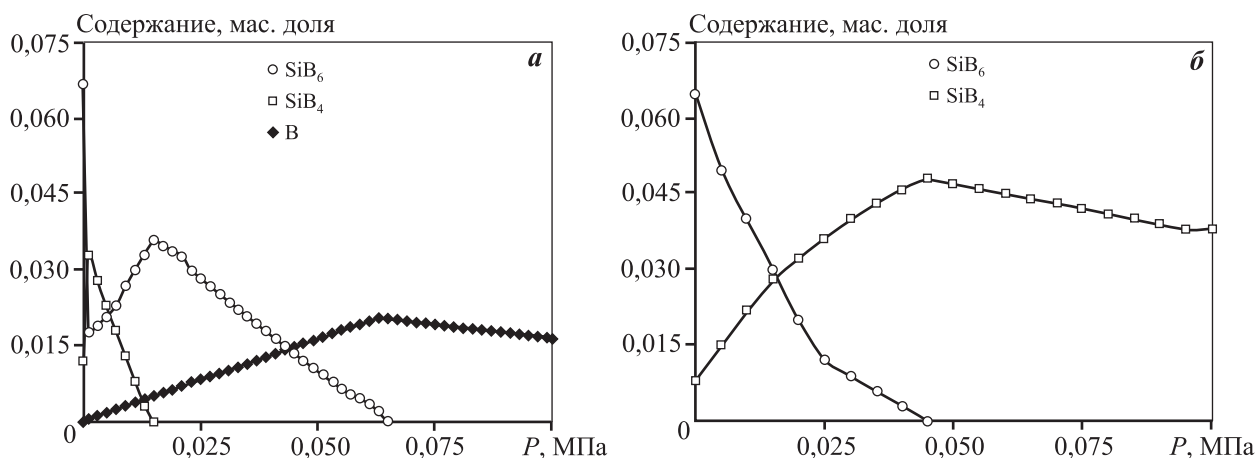


Рис. 4. Содержание конденсированных фаз в системе Si–B–Cl–H, образованной реагентами $2\text{SiCl}_4 + 10\text{BCl}_3 + 200\text{H}_2$ при $T = 1250$ К (а) и 1500 К (б)

системе Si–B–Cl–H проводились в температурном интервале 1000–2200 К и диапазоне давлений 0,00001–0,1 МПа.

На рис. 2 представлен равновесный состав системы Si–B–Cl, образованной реагентами $2\text{SiCl}_4 + 10\text{BCl}_3$, при $P = 10^{-2}$ и 10^{-5} МПа в зависимости от температуры (1000–2200 К).

Показано, что термодинамическая стабильность высших хлоридов с уменьшением давления падает, увеличивается доля низших, т.е. происходит деструкция исходных хлоридов кремния и бора, но при этом конденсированные фазы SiB_4 и SiB_6 не образуются.

Введение в систему водорода приводит к образованию конденсированных фаз SiB_4 , SiB_6 в том или ином соотношении (рис. 3).

На рис. 4 показано влияние давления на содержание конденсированных фаз. Видно, что сниже-

ние давления при 1250 и 1500 К приводит к росту содержания SiB_6 в системе Si–B–Cl–H, образованной исходными реагентами $2\text{SiCl}_4 + 10\text{BCl}_3 + 200\text{H}_2$.

Анализ рис. 3 и 4 показывает, что варьированием параметров процесса химического осаждения из газовой фазы (температуры, давления, соотношения исходных реагентов $\text{SiCl}_4 : \text{BCl}_3 : \text{H}_2$) можно получать покрытия как однофазные, так и многофазные.

Заключение

Таким образом, расчетная оценка термодинамических свойств боридов кремния позволила с помощью программного комплекса TERRA провести анализ влияния температуры, давления, соотношения исходных реагентов SiCl_4 , BCl_3 , H_2 на теоретический выход конденсированных фаз SiB_4 ,

SiB₆ в процессе химического осаждения из газовой фазы. Несмотря на то что термодинамические свойства боридов кремния оценены приближенными методами, результаты расчетов равновесных составов в системе Si—B—C—H представляют важный практический интерес для исследователей и разработчиков процессов, так как позволяют сделать принципиальные выводы о возможных диапазонах технологических параметров процесса химического осаждения из газовой фазы, при которых могут образовываться указанные бориды кремния.

Литература

1. *Dr. Vlado I. Matkovich*. Boron and refractory borides. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
2. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
3. *Косолапова Т.Я.* Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Metallurgiya, 1985.
4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Metallurgiya, 1986.
5. *Самсонов Г.В.* Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgizdat, 1963.
6. *Tanaka S., Fukushima N., Matsushita J., Akatsu T., Niihara K., Yasuda E.* Mechanical properties of SiB₆ addition of carbon sintered body // Proc. SPIE. 2001. Vol. 4234. P. 346—354.
7. *Tremblay R., Angers R.* Mechanical characterization of dense silicon tetraboride (SiB₄) // Ceram. Int. 1992. Vol. 18. Iss. 2. P. 113—117.
8. *Wu J.J., Ma W.H., Yang B., Liu D.C., Dai Y.N.* Phase equilibria of boron in metallurgical grade silicon at 1300 °C // Mater. Sci. Forum. 2011. Vol. 675—677. P. 85—88.
9. *Моисеев Г.К., Ивановский А.Л.* Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл—бор // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2005. No. 3. С. 5—9.
10. *Моисеев Г.К., Ильиных Н.Н., Куликова Т.В.* Определение термодинамических свойств конденсированных фаз NiB, Ni₂B, Ni₃B, Ni₄B расчетными методами // Металлы. 2005. No. 1. С. 28—33.
11. *Чубинидзе Т.А., Оклей А.Л., Журули М.А.* Об энергии взаимодействия в системе Si—B // Металлы. Изв. АН СССР. 1982. No. 3. С. 199—201.
12. *Нечаев В.В., Елманов Г.Н.* Термодинамические расчеты металлургических процессов: Учеб. пос. М.: МИФИ, 2001.
13. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
14. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г.* Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под общ. ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
15. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.

References

1. *Dr. Vlado I. Matkovich*. Boron and refractory borides. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
2. *Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A.* Boridy [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975.
3. *Kosolapova T.Ya.* Nemetallicheskie tugoplavkie soedineniya [Nonmetallic refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
4. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii* [Properties, design and applications of refractory compounds]. Ed. T.Ya. Kosolapova. Moscow: Metallurgiya, 1986.
5. *Samsonov G.V.* Tugoplavkie soedineniya [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgizdat, 1963.
6. *Tanaka S., Fukushima N., Matsushita J., Akatsu T., Niihara K., Yasuda E.* Mechanical properties of SiB₆ addition of carbon sintered body. Proc. SPIE. 2001. Vol. 4234. P. 346—354.
7. *Tremblay R., Angers R.* Mechanical characterization of dense silicon tetraboride (SiB₄). Ceram. Int. 1992. Vol. 18. Iss. 2. P. 113—117.
8. *Wu J.J., Ma W.H., Yang B., Liu D.C., Dai Y.N.* Phase equilibria of boron in metallurgical grade silicon at 1300 °C. Mater. Sci. Forum. 2011. Vol. 675—677. P. 85—88.
9. *Moiseev G.K., Ivanovskii A.L.* Standartnye entalpii obrazovaniya rodstvennykh soedinenii v sistemakh metall—bor [Regular enthalpy of creation compounds at metal-boron systems]. Izvestiya ChNTs UrO RAN. 2005. No. 3. P. 5—9.
10. *Moiseev G.K., Il'inykh N.N., Kulikova T.V.* Opredeleniye termodinamicheskikh svoistv kondensirovannykh faz NiB, Ni₂B, Ni₃B, Ni₄B raschetnymi metodami [Determination of thermodynamic properties NiB, Ni₂B, Ni₃B, Ni₄B by calculation methods]. Metally. 2005. No. 1. P. 28—33.
11. *Chubinidze T.A., Oklei A.L., Zhuruli M.A.* Ob energii vzaimodeistviya v sisteme Si—B [Interaction energy in Si—B system]. Metally. 1982. No. 3. P. 199—201.
12. *Nechaev V.V., Elmanov G.N.* Termodinamicheskie raschety metallurgicheskikh protsessov [Thermodynamic calculations of metallurgy processes]. Moscow: MIFI, 2001.
13. *Tsagareishvili D.Sh.* Metody rascheta termicheskikh i uprugikh svoistv kristallicheskikh neorganicheskikh veshchestv [Methods for calculation the thermal and elastic properties of the crystalline inorganic materials]. Tbilisi: Metsniereba, 1977.
14. *Veryatin U.D., Mashirev V.P., Ryabtsev N.G.* Termodinamicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv: Spravochnik [Inorganic substances thermodynamic properties: Directory]. Ed. A.P. Zefirov. Moscow: Atomizdat, 1965.
15. *Kireev V.A.* Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktcii [Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions]. Moscow: Khimiya, 1975.

УДК 621.762 : 620.22-419 : 669.25

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-64-75

Разработка нового поколения режущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной связкой для обработки стали и чугуна

© 2017 г. П.А. Логинов, Д.А. Сидоренко, Е.А. Левашов, В.А. Андреев

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

Статья поступила в редакцию 19.09.16 г., доработана 21.11.16 г., подписана в печать 23.11.16 г.

Показана возможность использования связок типа Next100, легированных никелем и модифицированных наночастицами WC, ZrO₂ и hBN, для изготовления режущего инструмента на основе сверхтвердых материалов, предназначенного для обработки стали и чугуна. Установлено, что легирование связки никелем позволяет увеличить ее ударную вязкость в 2,5 раза и существенно улучшить стойкость сегментов инструмента при эксплуатации. Благодаря введению в связку наночастиц WC, ZrO₂ и hBN обеспечивается повышение ее прочности на 100–150 МПа и твердости на 5–7 HRB. В присутствии наночастиц WC возрастает адгезия кубического нитрида бора к связке. Определено оптимальное соотношение монокристаллов алмаза и кубического нитрида бора в рабочем слое, при котором достигаются максимальные служебные характеристики инструмента, – 75 : 25. Выявлены формирование нанокластеров аморфного бора на границе раздела кубического нитрида бора и связки и растворение небольшого количества азота в компонентах связки при горячем прессовании.

Ключевые слова: алмазный инструмент, режущий инструмент, сверхтвердые материалы, наночастицы, механические свойства, композиционный материал.

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

Сидоренко Д.А. – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Андреев В.А. – канд. физ.-мат. наук, ген. директор ЗАО «Кермет» (109316, г. Москва, Остаповский пр-д, 13). Тел.: (495) 662-54-54. E-mail: vandreev@kermet-m.ru.

Для цитирования: Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Андреев В.А. Разработка нового поколения режущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной связкой для обработки стали и чугуна // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 64–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-64-75.

Loginov P.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Andreev V.A.

Development of next generation diamond tools based on superhard materials with nanomodified binder for steel and cast iron machining

The paper demonstrates the possibility of using Next100 type binders alloyed with nickel and modified with WC, ZrO₂ and hBN nanoparticles for the manufacture of cutting tools based on superhard materials intended for steel and cast iron machining. It was found that nickel alloying of the binder makes it possible to increase its impact strength by 2,5 times and significantly improve the life of tool segments while in operation. Introduction of WC, ZrO₂ and hBN nanoparticles into the binder increases its strength by 100–150 MPa and hardness by 5–7 HRB. In the presence of WC nanoparticles, the adhesion of cubic boron nitride to the binder increases. The optimal ratio of diamond to CBN grains in the coating is determined for better tool performance – 75 : 25. The paper reveals the formation of amorphous boron nanoclusters at the at CBN-binder interface, and dissolution of a small amount of nitrogen in the binder components during hot pressing.

Keywords: diamond impregnated tool, cutting tool, superhard materials, nanoparticles, mechanical properties, composite material.

Loginov P.A. – Cand. Sci. (Tech.), junior researcher of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Sidorenko D.A. – Cand. Sci. (Tech.), researcher of Scientific-educational Centre SHS MISIS–ISMAN. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of powder metallurgy and functional coatings of National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), head of Scientific-educational Centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Andreev V.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), executive general manager of CJSC «Kermet» (109316, Russia, Moscow, Ostapovskii proezd, 13). E-mail: vandreev@kermet-m.ru.

Citation: Loginov P.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Andreev V.A. Razrabotka novogo pokoleniya rezhushchego instrumenta iz sverkhтвердых materialov s nanomodifitsirovannoi svyazkoi dlya obrabotki stali i chuguna. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 64–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-64-75.

Введение

В ряде задач по утилизации крупных металлических конструкций необходимо предварительно разрезать их на фрагменты, пригодные для дальнейшей транспортировки. Традиционно для таких работ применяются газовая, электродуговая или плазменная резка. Неудобство этих способов связано, прежде всего, с необходимостью присутствия оператора непосредственно в зоне высокотемпературного воздействия на металлоконструкцию. Альтернативным методом демонтажа крупных стальных конструкций является резка алмазным инструментом — канатными пилами и отрезными сегментными кругами (ОСК) [1]. Такой класс инструментов характеризуется простотой сборки машины и инструмента, возможностью удаленного управления и автоматизации процесса. В ходе резки алмазным инструментом не нарушаются структура и химический состав поверхности резания.

При производстве режущего инструмента из сверхтвердых материалов (СТМ) в основном применяются металлические связки [2]. По способу изготовления они делятся на гальванические и спеченные (горячепрессованные). В инструментах со связками, нанесенными гальваническим методом, алмазы располагаются в одном слое [3–6], из-за чего такой инструмент демонстрирует высокую производительность на начальном этапе работы, но быстро утрачивает режущую способность. Инструмент со спеченным (или горячепрессованным) рабочим слоем характеризуется более высокой продолжительностью работы и стабильной производительностью в процессе всего цикла резания при условии синхронизированного износа связки и экспозиции новых алмазов взамен разрушенных алмазных зерен [7–9].

Для создания высококачественного инструмента для резания сталей и чугунов со спеченной связкой необходимо решить две задачи: увеличить твердость, прочность и ударную вязкость связки

[10–12], а также при слабом износе связки обеспечить ее способность прочно удерживать зерно алмаза или других видов СТМ.

Ранее было показано [13–16], что упрочнение металлических связок наночастицами является перспективным направлением усовершенствования служебных характеристик (ресурс, алмазоудержание) режущего инструмента при незначительном изменении состава и технологической схемы производства. Упрочнение связки при наномодифицировании объясняется блокированием движения единичных дислокаций или мощных дислокационных образований (границ зерен и субзерен). Границы зерен и субзерен, блокируемые дисперсными частицами, сами по себе также служат препятствиями к движению дислокаций. Значительный эффект дисперсного упрочнения связок на основе никеля, железа и меди достигается при введении наночастиц WC, ZrO₂ и hBN [13,17].

Как известно, алмазы при взаимодействии с металлами группы железа подвержены графитизации. Однако алмаз имеет значительное преимущество перед аналогами по статической и динамической прочности [18], из-за чего его полная замена в инструменте нежелательна [19, 20]. Перспективна частичная замена алмаза на кубический нитрид бора (cBN), который обладает высокой термостойкостью и химически инертен по отношению к материалам группы железа [21].

В данной работе предпринята попытка одновременного решения следующих задач:

— увеличение механических свойств связки на основе меди путем легирования ее никелем для повышения ударной вязкости, а также наночастицами WC, ZrO₂ и гексагонального нитрида бора hBN для повышения прочности и твердости;

— поиск оптимального соотношения алмаза и кубического нитрида бора cBN в инструменте для резания сталей и чугунов.

Методика исследований

В качестве исходных компонентов связки использовали порошок марки Next100 (производство фирмы «Eurotungstene», Франция) состава (мас.%) 50Cu—26Co—24Fe со средним размером частиц 5 мкм, а также порошок карбонильного никеля марки ПНК-УТЗ (ОАО «Кольская ГМК», Россия) со средним размером частиц 10 мкм. Содержание примесей в данных порошках не превышало 1 мас.%. Модификаторами выбраны нанопорошки WC (ООО «Плазмотерм», Россия) и ZrO₂ (ОАО «Сибирский химический комбинат», Россия) дисперсностью 20—40 и 20—100 нм соответственно, а также порошок hBN (ОАО «Метсинтез», Россия) со средним размером частиц ~10 мкм и содержанием примесей <2 мас.%.

Для изготовления перлин для канатных пил и сегментов для ОСК были использованы порошки алмаза марки SDB 1100 и cBN марки ABN 605 (рис. 1) производства «Element Six» (Люксембург) крупностью 40/50 меш со статической прочностью 320 и 80 Н соответственно. Данная марка порошков алмаза выбрана с учетом его высокой термостойкости (до 1100 °С) и способности работать с широким спектром материалов. Порошок cBN марки ABN 605 применяется для изготовления металлообрабатывающего инструмента, прежде всего на гальванических металлических связках.

Смешивание компонентов связки, а также введение наномодификаторов осуществляли в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) МПП-1 (ООО «ТТД», Россия) по следующему режиму: скорость вращения водила и барабанов составляла 360 и 620 об/мин соответственно, соотношение масс порошка и размольных тел — 1 : 15, продолжительность обработки — 3 мин. В таких условиях достигается равномерное распределение компонентов по всему объему смеси.

Холодное прессование (брикетирование) перлин для канатных пил и сегментов ОСК выполняли на прессах КР-3 и РР-35 («Dr. Fritsch», Германия). Пресс-формы для заготовок перлин и сегментов, массы навесок выбирались с учетом геометрических параметров инструмента.

Горячее прессование предварительно брикетированных заготовок проводили на установке DSP-475 («Dr. Fritsch», Германия) с использованием графитовых пресс-форм, задающих геометрию готового сегмента. Горячее прессование образцов осуществляли при максимальной температуре 850 °С, максимальном давлении 35 МПа, продолжительности изотермической выдержки 3 мин.

Остаточную пористость горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах фирмы A&D (Япония) с точностью 10⁻⁴ г. Твердость по Роквеллу (HRB) измеряли на твердомере «Rockwell 600-MRD» («Wolpert Wilson Instruments», Германия). Испытания на трехточечный изгиб проводили на универсальной сервогидравлической машине LF-100 фирмы «Walter + bai» (Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC). Предел прочности на изгиб ($\sigma_{изг}$) устанавливали с помощью программного обеспечения, позволяющего автоматически регистрировать и проводить статистическую обработку результатов испытания (программа «DIONPro»).

Фазовый состав был определен методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием CoK_α-излучения в геометрии Брега—Брентано.

Микроструктуру связок, сегментов и перлин изучали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Информацию о составе фаз или структурных составляющих получали методом рентге-

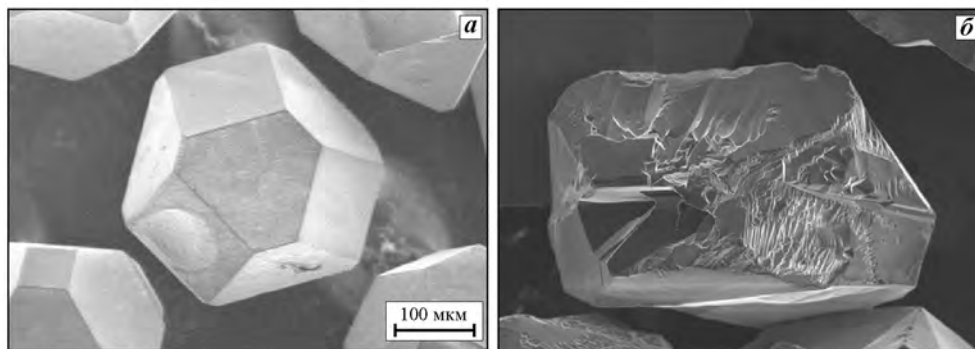


Рис. 1. Морфология зерен алмаза марки SDB 1100 (а) и cBN марки ABN 605 (б)

новского микроанализа при ускоряющих напряжениях 5–20 кВ.

Характер взаимодействия связки с зернами СТМ изучали на установке локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 («Jobin Yvon», США) и детектора «CCD Spec-10» (2KBUV, 2048×512) («Princeton Instruments», США) с notch-фильтрами для подавления возбуждающих лазерных линий.

Взаимодействие зерен cBN со связкой и наночастицами исследовали на Оже-электронном спектрометре модели PHI-680 (Auger nano probe) фирмы «Physical Electronics» (США) при следующих параметрах: энергия первичного пучка $E = 1 \pm 10$ кэВ, ток первичного пучка $j = 10$ нА, диаметр первичного пучка 40 нм, глубина анализа $t = 20$ Å.

Выбор оптимального соотношения содержания алмаза и cBN проводился по результатам испытаний перлин при резке стали на экспериментальной установке (рис. 2). Ее основными узлами являются два электродвигателя, один из которых неподвижно закреплен на раме. Частота вращения его выходного вала — 250 об/мин. К выходному валу первого электродвигателя крепится обрабатываемое изделие — диск из стали марки Сталь 3. Второй электродвигатель прикреплен к подвижной раме, скорость вращения его вала 60 об/мин. Резбовым соединением к данному электродвигателю присоединена шпилька с закрепленной на ней перлиной. Перед началом испытания по-

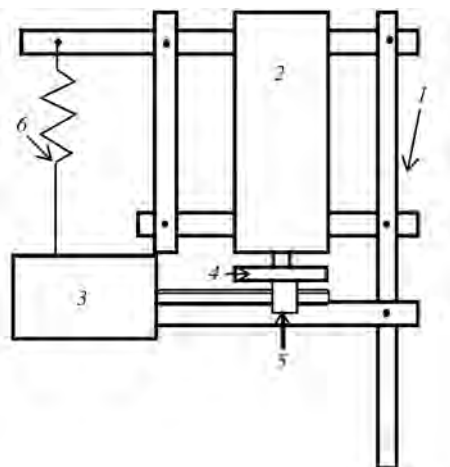


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для резки стального диска перлиной

1 — рама; 2 — первый электродвигатель с закрепленным на роторе диском обрабатываемого материала; 3 — второй электродвигатель; 4 — стальной диск; 5 — шпилька с перлиной; 6 — пружина

ложение второго электродвигателя фиксируется с помощью пружины, за счет чего осуществляется прижим шпильки с перлиной к диску. Данная установка имеет водяную систему охлаждения с максимальным расходом воды 1 л/мин. Каждая перлина испытывалась в течение 90 мин. Так как при обработке перлиной стального диска невозможно прорезать его насквозь (из-за малых габаритов перлины), в качестве основного параметра, определяющего производительность, была взята убыль массы диска, а не площадь обработанной поверхности. По окончании времени испытания стальной диск и перлина снимались с установки и взвешивались на весах. По результатам взвешиваний рассчитывались удельный ресурс (R , г/г) и производительность (S , г/ч) перлин:

$$R = M/m, \quad (1)$$

где M — убыль массы диска, г; m — убыль массы перлины, г;

$$S = M/\tau, \quad (2)$$

где M — убыль массы диска за время резания τ , г; τ — время резания, ч.

После завершения испытаний также определялось количество целых, вырванных и разрушенных зерен СТМ в рабочем слое перлины.

Для изготовления ОСК диаметром 500 мм к стальному корпусу с помощью установки СВМ-200 фирмы «Dr. Fritsch» припаивались сегменты размером 40×4,2×9 мм, изготовленные по описанной выше технологии. Испытания ОСК проводили на мостовом отрезном станке «Алмаз-3» (Россия) с водяным охлаждением (10 л/мин) (рис. 3). В качестве обрабатываемого материала были использованы отливки из чугуна марки СЧ20. Скорость вращения ОСК составляла 3000 об/мин. Каждые 60 мин во время испытаний измерялись средние



Рис. 3. Станок для алмазной резки «Алмаз-3»

значения высот сегментов и рассчитывалась площадь реза, проделанного ОСК.

Производительность инструмента была определена по площади обработанной поверхности (см²):

$$S = V\tau, \quad (3)$$

где V — скорость резания, см²/ч; τ — время резания, ч.

Результаты и их обсуждение

Выбор базового состава связки

Легирование стандартной связки Next100 никелем проводилось с целью повышения ударной вязкости. Так как порошки никеля и Next100 имели близкую дисперсность, то при смешивании в ПЦМ удалось достичь их равномерного распределения, а после горячего прессования — однородной структуры.

Для подбора оптимального состава базовой связки были получены горячепрессованные образцы с содержанием никеля (X) от 15 до 75 мас.% и определены их физико-механические свойства (табл. 1). Максимальными значениями прочности и твердости обладали образцы сплава Next100. Введение никеля приводило к пропорциональному снижению данных характеристик. Пористость всех образцов после горячего прессования изменялась в пределах 2,5–5,0 %.

Введение никеля в состав связки приводит к почти линейному повышению ударной вязкости. Изменение характеристик пластичности рассматриваемых горячепрессованных сплавов можно наблюдать из сопоставления величин стрелы прогиба (f) на деформационных кривых при

изгибе (рис. 4). У образцов составов Next100 и Next100+15%Ni разрушение имеет хрупкий характер. Кривые деформации составов с концентрацией никеля ≥ 25 мас.% имеют участки, характерные для диаграмм изгиба пластически деформирующихся материалов, что указывает на их высокую пластичность.

Исходя из полученных результатов, в качестве базовой связки был выбран состав Next100—30%Ni (обозначается N'), который по сравнению с Next100 имеет в 2,5 раза большую ударную вязкость при снижении прочности менее чем на 10 %.

Исследование фазового состава образца горячепрессованной связки N' показало наличие в нем двух фаз (рис. 5, табл. 2). Первая фаза имеет гранцентрированную кубическую решетку — такую же, как у меди и никеля. Период данной решетки — 3,582 Å, что меньше, чем у меди (3,615 Å), но больше, чем у никеля (3,524 Å). Так как данные элементы неограниченно растворяются друг в друге, было сделано предположение, что обнаруженная фаза является твердым раствором меди в никеле — (Ni), образованным в результате взаимной диффузии компонентов при горячем прессовании. Вторая фаза имеет объемно-центрированную кубическую решетку с периодом 2,855 Å, что немного меньше, чем у чистого α -Fe (2,870 Å). Такое уменьшение периода решетки α -Fe характерно для растворения в нем кобальта [13]. Поэтому данная фаза является твердым раствором кобальта в железе — (Fe). Фаза (Fe) присутствует в исходном порошке Next100 [13] и остается в образцах после горячего прессования.

Таблица 1. Физико-механические свойства связок Next100 + Ni в зависимости от содержания никеля

Ni, мас.%	Π , %	HRB	$\sigma_{изг}$ МПа	KCU, Дж/мм ²
0	3,8	100	1200±20	2,0±0,3
15	3,7	96	1160±30	3,6±0,3
25	2,5	95	1120±40	4,5±0,5
30	3,5	95	1100±20	5,0±0,5
35	3,5	91	1090±10	5,6±0,3
45	2,9	89	1040±20	7,2±0,4
55	2,6	84	950±40	8,8±0,7
65	3,0	81	910±20	10,4±0,8
75	4,9	75	850±10	12,5±1,7

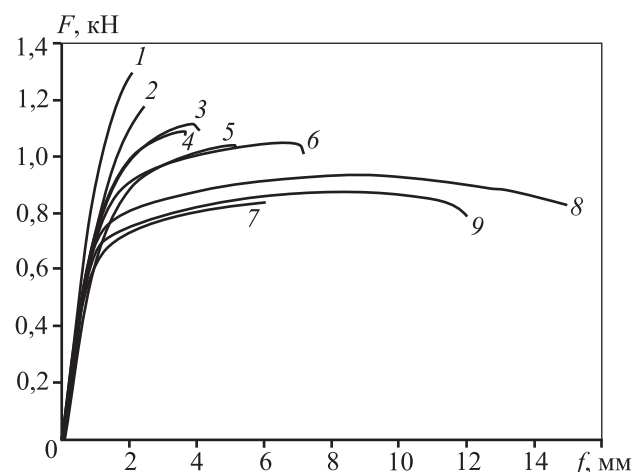


Рис. 4. Деформационные кривые горячепрессованных образцов из сплава Next100—X%Ni X, мас.% — 0 (1), 15 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5), 45 (6), 55 (7), 65 (8), 75 (9)

Таблица 2. Фазовый состав образца горячепрессованной связки N'

Фаза	Структурный тип	Период, Å	Доля, мас. %
(Ni)	cF4/1	3,582	82
(Fe)	cI2/1	2,855	18

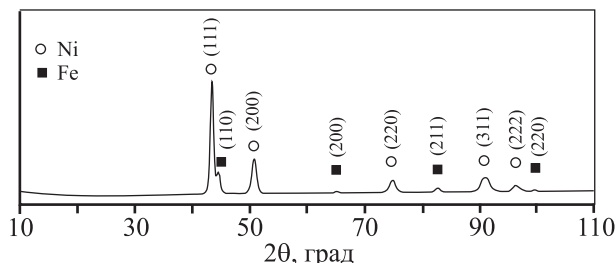


Рис. 5. Рентгенограмма образца горячепрессованной связки N'

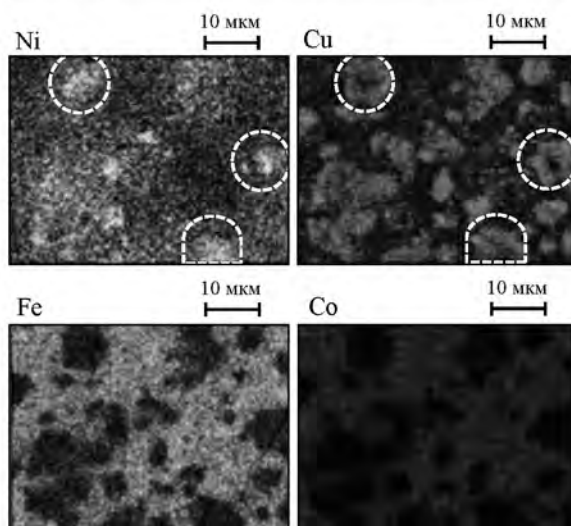
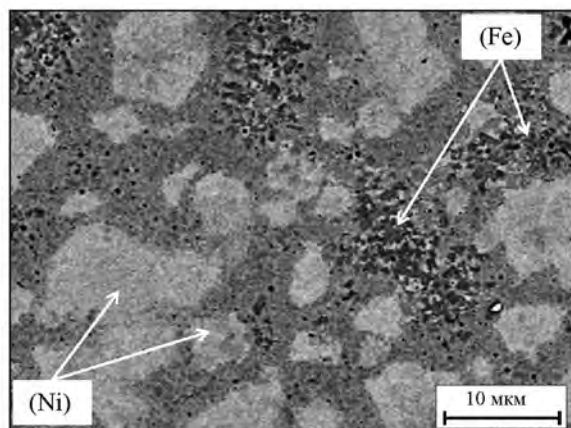


Рис. 6. Структура горячепрессованной связки N' и карты распределения элементов

Белым штрихом выделены зерна с центральной частью, обогащенной никелем, и периферийной частью, обогащенной медью

Исследования структуры показали, что зерна фазы (Ni) равномерно распределены в матрице, состоящей из фазы (Fe) (рис. 6). Зерна (Ni) наследуют форму и размеры исходных частиц порошка никеля и являются неоднородными по химическому составу — их центр обогащен никелем, а периферийная часть — медью (области, выделенные белым штрихом на рис. 6).

Наномодифицирование связки N'

Наночастицы ZrO_2 и hBN являются химически инертными модификаторами по отношению к компонентам связки Next100+30%Ni вплоть до температур горячего прессования сегментов и перлин. Карбид вольфрама не взаимодействует с медью, но может в небольших концентрациях растворяться в кобальте, железе и никеле при температуре 850 °C [22]. С целью оптимизации концентраций вводимых наночастиц были изготовлены компактные образцы, содержавшие 1,7–6,8 мас.% WC (1–4 об.%), 0,32–2,56 мас.% ZrO_2 (0,5–4 об.%). Положительный эффект введения в сплав частиц hBN был обнаружен при значительно меньших его концентрациях: 0,01–1,0 мас.%.

Зависимости предела прочности при изгибе от концентраций наномодификаторов имели экстремальный характер. Лучшим сочетанием физико-механических свойств обладали образцы, содержащие 5,1 мас.% WC, 0,64 мас.% ZrO_2 , 0,1 мас.% hBN (табл. 3, выделено жирным шрифтом).

Как показано в работах [13, 17] на примере связок на основе никеля, железа и меди, упрочнение сплавов наночастицами WC и ZrO_2 происходит по механизму Орована. При этом наночастицы располагаются преимущественно по границам зерен, на тройных стыках и в некоторых случаях оказываются внутри тела зерна [22].

Возможной причиной роста механических свойств связки N' при введении hBN является уменьшение размера ее зерна. Согласно [13], в процессе обработки в ПЦМ частицы hBN существенно измельчаются и приобретают чешуйчатую форму с длиной чешуек менее 100 нм и толщиной около 10 нм. Они блокируют часть поверхности частиц Next100 и Ni, а также препятствуют движению большеугловых границ зерен при горячем прессовании и способствуют межзеренному проскальзыванию [23].

По результатам испытаний физико-механических свойств также можно сделать вывод о том, что предварительное механическое активиро-

Таблица 3. Механические свойства связки Next100+30%Ni, модифицированной различными наночастицами

Состав, мас. %	<i>P</i> , %	<i>HRB</i>	$\sigma_{изг}$, МПа	<i>KCU</i> , Дж/мм ²
N'	2,4	95	1080±30	4,4±0,5
N' _{МА}	3,5	95	1100±20	5,0±0,5
N'-1,7%WC	4,5	98	1080±60	4,3±0,4
N'-3,4%WC	4,9	99	1120±20	4,2±0,5
N'-5,1%WC	5,0	99	1180±20	4,5±0,6
N'-6,8%WC	5,4	99	1100±50	3,7±0,8
N'-0,32%ZrO ₂	3,8	100	1150±40	4,8±0,4
N'-0,64%ZrO₂	3,6	102	1160±50	4,6±0,5
N'-1,28%ZrO ₂	4,3	102	1110±30	3,6±0,9
N'-2,56%ZrO ₂	4,2	103	960±140	2,8±1,0
N'-0,01%hBN	3,1	102	1160±30	4,8±0,4
N'-0,1%hBN	3,0	102	1260±10	5,2±0,5
N'-0,5%hBN	3,6	100	1140±30	4,4±0,8
N'-1%hBN	4,0	98	1040±30	3,5±0,8

вание (МА) порошковой смеси в ПЦМ (образец N'_{МА}) оказывает меньшее влияние на механические свойства связки, чем введение в состав связки наночастиц.

Определение оптимального соотношения алмаза и cBN в инструменте

Для определения оптимального соотношения алмаза и cBN в рабочем слое инструмента была изготовлена и испытана опытная партия перлин. В качестве связки был использован базовый состав N', в который вводились СТМ в следующих соотношениях «алмаз + cBN», мас. %: 100 + 0; 75 + 25; 50 + 50; 25 + 75. Результаты испытаний представлены на рис. 7.

Максимальной производительностью до момента полной потери режущих свойств обладали перлины, в которых алмаз на 25 % заменен зернами cBN. Прирост производительности в данном случае составил 20 % по сравнению с перлинами, содержащими только алмаз. Дальнейшее повышение содержания cBN приводит к снижению эксплуатационных характеристик.

Зависимость удельного ресурса от содержания cBN в рабочем слое в целом повторяет зависимость производительности. Это связано с тем, что износ перлин не превышал высоты одного зерна СТМ и составлял около 300 мкм. Следовательно, убыль массы всех вариантов перлин в процессе испытаний почти совпадала.

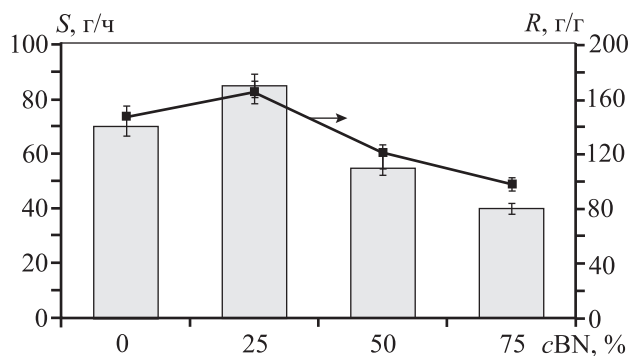


Рис. 7. Производительность (*S*) и удельный ресурс (*R*) перлин с разным соотношением алмаз/cBN при резке стали

Такой характер зависимости производительности резания от содержания cBN связан с особенностями износа зерен алмаза и cBN и их закрепления в связке. Используемый в работе порошок алмаза имеет правильную кубооктаэдрическую форму и хуже удерживается связкой за счет механического зацепления, в отличие от зерен cBN, имеющих сложную форму и большое количество сколов на гранях (см. рис. 1). На рис. 8, а приведен снимок перлины с соотношением алмаз/cBN = 75/25 после испытаний по резке стали. Как видно, cBN сохраняется в рабочем слое, тогда как на месте зерен алмаза обнаруживаются кратеры, поверхность которых повторяет их кубооктаэдрическую огранку (рис. 8, б). По мере увеличения содержания cBN количество следов от выпадения СТМ уменьшается.

Однако полная замена алмаза на cBN в инструменте, предназначенном для обработки стали и чугуна, не является целесообразной. Зерна cBN из-за невысокой прочности разрушались в результате многочисленных сколов при контакте с обрабатываемым материалом, в то время как частицы алмаза дольше сохраняли целостность (см. рис. 8, в, г). Алмаз, помимо своей основной задачи (резания), принимает на себя большую часть нагрузки, приходящейся на СТМ при работе инструмента, и, тем самым, обеспечивает более высокую работоспособность cBN.

Исследование взаимодействия cBN со связкой

Взаимодействие алмаза с элементами, входящими в состав известных связок для режущего инструмента, достаточно хорошо изучено [24, 25]. Контакт с такими элементами, как железо, хром, никель и кобальт, при горячем прессовании приводит к частичной деградации поверхности алмаза вследствие графитизации. Известно, что cBN хими-

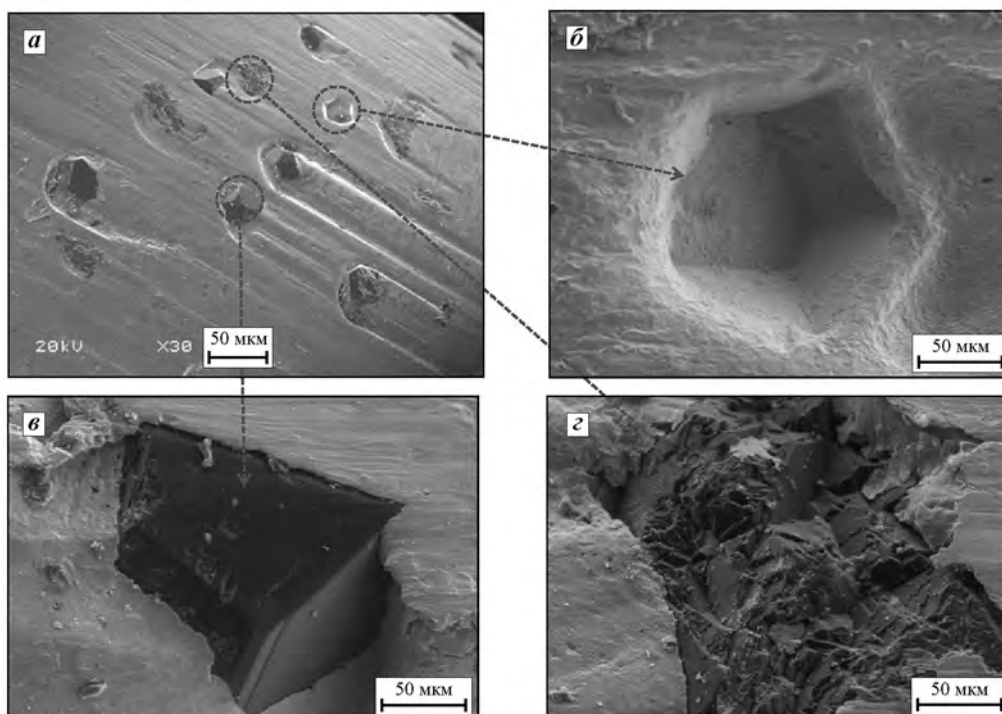


Рис. 8. Поверхность перлины после испытаний по резке стали (*а*) со следами от вырывов алмаза (*б*) и изношенными зернами алмаза (*в*) и *cBN* (*г*)

чески инертен по отношению к большинству элементов связок. Тем не менее закрепление зерен *cBN* в связке происходит не только за счет механического зацепления, но и в результате химического взаимодействия с некоторыми компонентами связки. Для исследования процессов, происходящих на границе *cBN*—связка, были сняты рамановские спектры с поверхности зерен *cBN* на изломах горячепрессованных перлин. Также для сравнения был снят спектр из центра хрупко разрушенного зерна (рис. 9). Базовая связка *N'* характеризуется высокой адгезией к зернам *cBN*, поэтому при разрушении перлины трещины проходят не только по границе раздела со связкой, но и через зерна *cBN*.

Исследования зерен *cBN* показали их химическую неоднородность в зависимости от удаленности от границы раздела со связкой. На спектре, снятом из центра хрупко разрушенного зерна, присутствуют два явных пика — 1050 и 1305 см^{-1} , соответствующие чистому *cBN*. Линии, которые могли бы относиться к боридам или нитридам из-за взаимодействия СТМ со связкой, отсутствуют. Также, судя по полученному спектру, в центре зерна *cBN* после горячего прессования не происходит перехода из кубической модификации в гексагональную.

Для анализа участка *cBN* на границе раздела со связкой было выбрано неразрушенное зерно на из-

ломе перлины. В спектре, снятом с этой области, также присутствуют пики 1050 и 1305 см^{-1} , однако они имеют большую ширину. Это может быть связано с повышенной дефектностью кристалла *cBN* [26].

Наличие широких пиков в области малых волновых чисел k (350 и 770 см^{-1}) указывает на то, что химический состав зерна *cBN* не является стехиометрическим и данные области богаты бором [27, 28]. Происхождение этих пиков связано с разрушением коротких и средних связей в наноклстерах бора или с частичной аморфизацией *cBN*, так как обычно они встречаются в спектрах аморфного бора [27]. На присутствие в поверхности зерен *cBN* отдельных нанокластеров бора указывает небольшой пик при $k = 1020\text{ см}^{-1}$. Этот пик отображает связь В—В в поликристаллических материалах на основе бора [29]. Таким образом, можно предположить, что свободный бор образуется на поверхности зерен *cBN* в результате их химического взаимодействия с металлической связкой (при растворении в ней азота).

Исследование поверхностных слоев зерен *cBN* и их взаимодействия со связкой также проводили методом Оже-спектроскопии, так как данный метод позволяет получить информацию о составе тонкого (до 2 нм) поверхностного слоя. Анализ участка поверхности, находящегося на границе

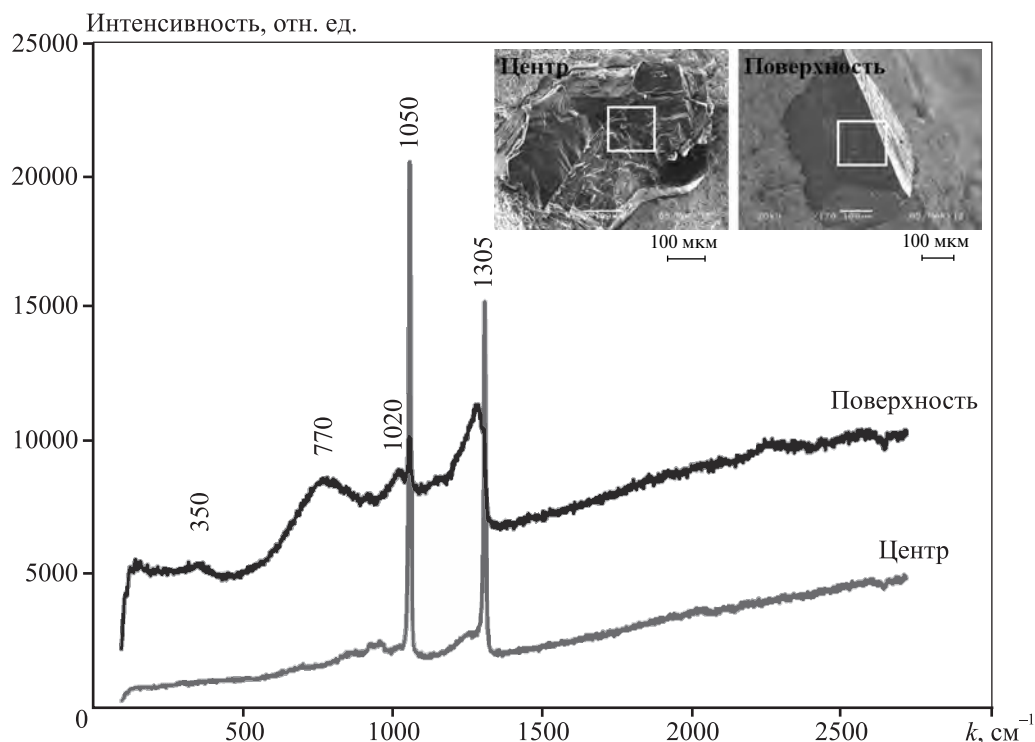


Рис. 9. Рамановский спектр, снятый с центра хрупко разрушенного зерна cBN и с границы раздела зерна со связкой

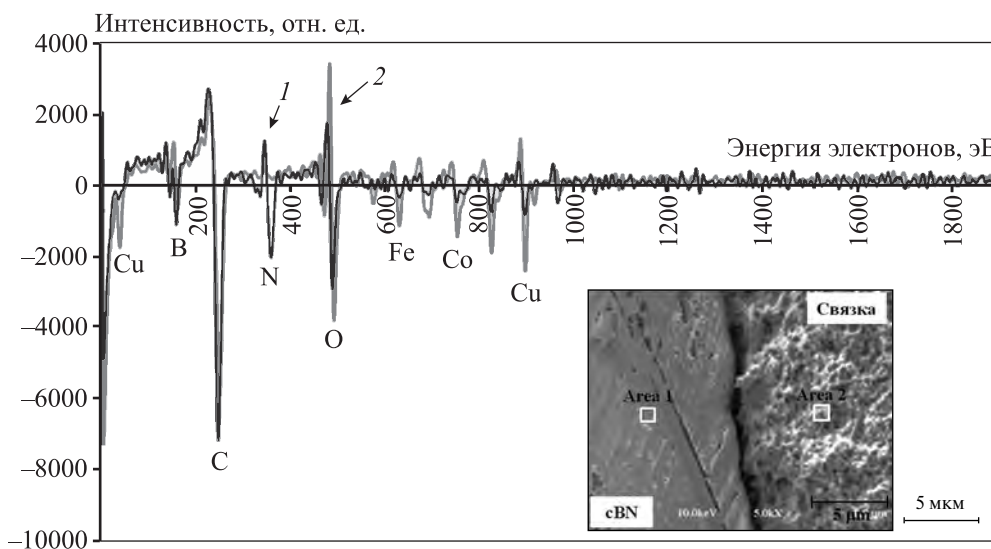


Рис. 10. Оже-спектры, снятые с поверхности cBN (обл. 1) и связки (обл. 2)

cBN—связка, показал, что зерно СТМ практически целиком покрыто тонким слоем металлов, входивших в состав связки (обл. 1 на рис. 10). В спектре присутствуют не только линии, соответствующие связке, но и линии В и N, что свидетельствует о формировании очень тонкого слоя из компонентов связки (1–2 нм) на грани кристалла cBN или его несплошности.

Для изучения влияния наночастиц на взаимо-

действие зерен cBN со связкой по аналогичным режимам были изготовлены перлины со связками N'—5,1мас.%WC, N'—0,64мас.% ZrO₂ и N'—0,1мас.%hBN. Границы раздела cBN/связка исследовались на изломах данных перлин. Влияние наномодификаторов на взаимодействие cBN со связкой обнаружено только при введении WC. На рис. 11 приведены карты распределения элементов с поверхности зерна cBN на изломе сегмента. На не-

которых участках кристалла *c*BN слой связки толще (рис. 11, *a*, светло-серые области). Данные о химическом составе этих областей, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии, указывают на повышенное содержание железа и вольфрама. Следовательно, трещина при разрушении сегментов проходила по связке, а не по границам раздела «*c*BN—наночастица» или «наночастица—связка», что свидетельствует о повышении адгезии в присутствии WC. Вероятно, это связано с тем, что наночастицы WC химически взаимодействуют со связкой и зерном *c*BN, формируя промежуточный адгезионный слой. С одной стороны, они частично растворяются в компонентах связки в процессе горячего прессования (в Co и Fe — до

5 мас.%, в Ni — до 7 мас.%) [30]. С другой стороны, происходит взаимодействие содержащегося в наночастицах в качестве примеси металлического вольфрама с нанокластерами бора на поверхности зерен *c*BN с образованием боридов вольфрама, что возможно при температуре 850 °C [31].

Испытания ОСК по резке стали и чугуна

На рис. 12 показаны результаты испытаний экспериментальных ОСК диаметром 500 мм со связками Next100, и Next100—30%Ni (N'), в том числе модифицированными наночастицами WC, ZrO₂ и *h*BN. Общая концентрация СТМ в инструментах составляла 20 об.%, соотношение алмаза к *c*BN — 3 : 1. Для сравнения их эксплуатационных

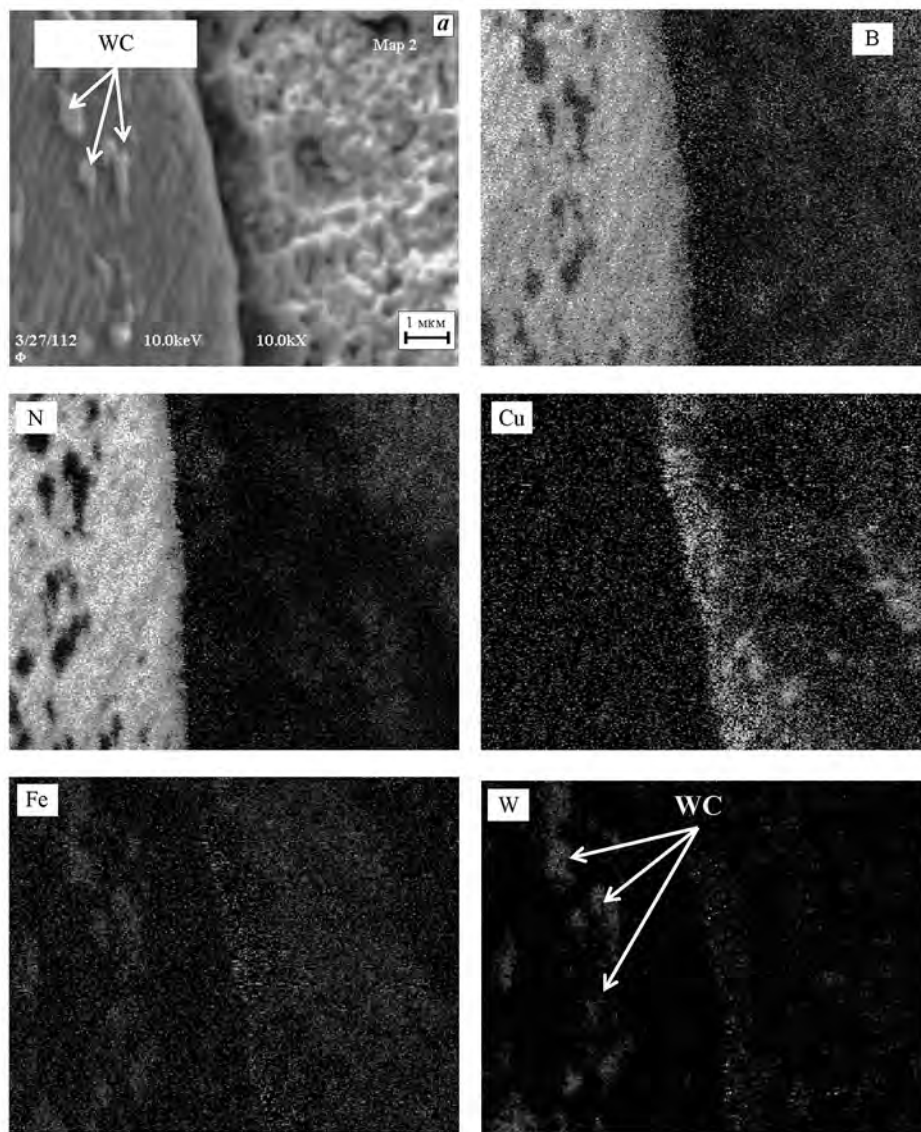


Рис. 11. Общий вид границы раздела кристалла *c*BN со связкой (*a*) и карты распределения элементов в характеристических излучениях (K_{α})

характеристик с известными мировыми аналогами, в тех же условиях проведены испытания ОСК «Boomrad» (Франция) того же диаметра.

Среди испытанных образцов инструмента меньшей производительностью и скоростью резания обладал ОСК со связкой Next100. Его сегменты были самыми хрупкими и частично откалывались в процессе резания, что связано с низкой ударной вязкостью сплава Next100. Легирование этого сплава никелем позволяет увеличить пластичность связки и избежать быстрого разрушения сегментов. Введение наномодификаторов дополнительно повышает производительность инструмента. Оксид циркония является химически инертной добавкой как к связке, так и к зернам СТМ. Поэтому данные наночастицы оказывают влияние на служебные характеристики инструмента только путем повышения механических свойств связки — благодаря увеличению ее сопротивления пластической деформации в областях, окружающих зерна СТМ. Это приводит к более надежному удержанию алмаза или *cBN* в рабочем слое и, следовательно, сохранению режущих свойств.

При введении наночастиц WC также реализуется механизм дисперсного упрочнения связки. Кроме того, как показано выше (см. рис. 11), благодаря химическому взаимодействию с компонентами базовой связки и зернами *cBN* наночастицы WC способствуют более прочному удержанию СТМ в рабочем слое. Это становится крайне важным в том случае, если инструмент не работает в режиме самозатачивания.

Лучшими эксплуатационными свойствами обладал ОСК со связкой, модифицированной нано-

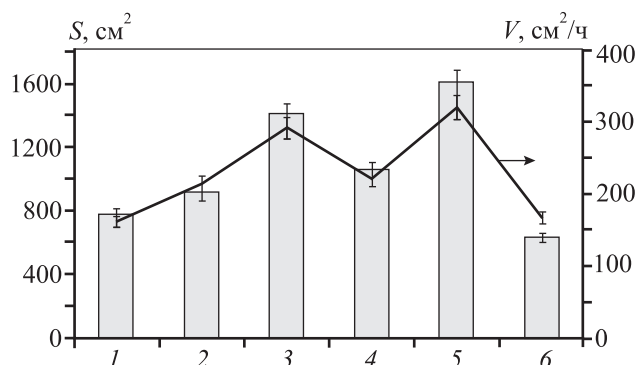


Рис. 12. Результаты испытаний ОСК по резке чугуна марки СЧ20

S — производительность, *V* — скорость резания
Связки — Next100 (1), N' (2), N'–5,1%WC (3), N'–0,64%ZrO₂ (4), N'–0,1%hBN (5), ОСК «Boomrad» (6)

частицами *hBN*. Это может быть обусловлено рядом причин и связано с особенностями строения *hBN* и его свойствами как сухой смазки. Благодаря введению *hBN* в меньшей степени изнашивается связка на границе раздела с зёрнами СТМ, предотвращается схватывание связки с обрабатываемым материалом в зоне контакта при высоких температурах. Частицы *hBN* могут покрывать часть поверхности алмазов, предохраняя их от контакта с металлами — катализаторами перехода в гексагональную модификацию (железом, кобальтом, никелем) и, таким образом, от графитизации при горячем прессовании.

ОСК марки «Boomrad» обладал самой низкой производительностью среди испытанных инструментов. Исследование поверхности его рабочего слоя после испытаний показало значительное количество следов от выбитых алмазов в рабочем слое, что указывает на слабую удерживающую способность его связки.

Выводы

1. Легирование стандартных связок Next100 никелем позволяет в 2,5 раза повысить их ударную вязкость при сохранении прочности и твердости, благодаря чему увеличивается стойкость сегментов ОСК при обработке стали и чугуна.

2. Модифицирование связки Next100–30%Ni наночастицами WC, ZrO₂ и *hBN* приводит к возрастанию ее прочности на 100–150 МПа и твердости на 5–7 HRB. Образцы режущих инструментов с такими связками продемонстрировали лучшее сочетание производительности и скорости резания при обработке серого чугуна СЧ20.

3. Замена 25 % алмаза на *cBN* в рабочем слое режущего инструмента позволяет достичь повышения его производительности благодаря более надежному механическому удержанию монокристаллов данного вида СТМ связкой.

4. Установлено формирование нанокластеров аморфного бора на границе раздела *cBN*/связка и растворение небольшого количества азота в компонентах связки при горячем прессовании. Связка Next100–30%Ni характеризуется хорошей адгезионной прочностью по отношению к зёрнам *cBN*. Адгезия повышается при наличии в связке наночастиц WC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70019 «мол_а_мос».

Литература/References

1. Sung C.-M. Brazed diamond grid: a revolutionary design for diamond saws. *Diamond Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. Iss. 8—9. P. 1540—1543.
2. Konstanty J. Powder metallurgy diamond tools. Oxford: Elsevier, 2005.
3. Bakori A., Szymariski A. Practical uses of diamond. Warsaw: Ellis Horwood & Polish Scientific Publishers, 1993.
4. Sato K., Yokoyama T., Suzuki K. Production of electro-deposited diamond wheels and grinding performance for hard metals and ceramics. *J. Mater. Process. Technol.* 1996. Vol. 62. P. 303—308.
5. Li Y., Li G., Jiang H., He Y. New type of matrix material for the manufacture of electroplated diamond tools. *Ind. Diamond Rev.* 2002. Vol. 62. P. 259—262.
6. De Resende L.W., Corat E.J., Trava-Airoldi V.J., Leite N.F. Multi-layer structure for chemical vapor deposition diamond on electroplated diamond tools. *Diamond Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 332—336.
7. Denkena B., Köhler J., Ermisch A. Wire cutting tool concepts for steel machining. *Adv. Mat. Res.* 2011. Vol. 325. P. 238—243.
8. Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H. Diamond tools for wire sawing metal components. *Diamond Relat. Mater.* 2002. Vol. 11. Iss. 3—6. P. 742—748.
9. Köhler J., Ermisch A., Denkena B. Tool concepts for wire cutting of reinforced concrete. In: *1-st Int. conf. on stone and concrete machining*. Hannover, 2011. P. 6.
10. Amaral P.M., Coelho A., Anjinho C.A., Fernandes J.C., Rosa L.G. Evaluation of the relationship between diamond tool wear performance and the mechanical properties of the individual metallic binders. *Adv. Mater. Forum V.* 2010. Vol. 636—637. P. 1467—1474.
11. Kononov V.A., Aleksandrov V.A., Levin M.D. Influence of the strength of diamond containment and the rate of abrasive wear of a binder on the serviceability of a diamond-abrasive stone-cutting tool. *Sintech. Almaz.* 1975. P. 26—28.
12. Bogatyreva G.P., Nevstruev G.F., Il'nitskaya G.D., Kononov V.A., Tkach V.N. The possibilities for improvement of the strength of diamond grit retention in a binder. *Sverkh-tverdye Materialy.* 2001. Iss. 2. P. 20—25.
13. Loginov P.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A., Sidorenko D.A. Evolution of the microstructure of Cu—Fe—Co—Ni powder mixtures upon mechanical alloying. *Powder Technol.* 2015. Vol. 276. P. 166—174.
14. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. The features of influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. Iss. 2. P. 186—190.
15. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Rupasov S.I., Andreev V.A. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal—matrix composites as studied by Raman spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 59—62.
16. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sevast'yanov P.I., Rupasov S.I. Modification of the Fe—Cu—Co—Sn—P metal matrix with various forms of carbon nanomaterials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 55. Iss. 6. P. 639—644.
17. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V. Development and application of the Cu—Ni—Fe—Sn-based dispersion-hardened bond for cutting tools of superhard materials. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. Iss. 4. P. 270—280.
18. Monteiro S.N., Skury A.L.D., de Azevedo M.G., Bobrovnichii G.S. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material — an overview. *J. Mater. Res. Technol.* 2013. Vol. 2. Iss. 1. P. 68—74.
19. Song Y., Nezu K., Park C.-H., Moriwaki T. Tool wear control in single-crystal diamond cutting of steel by using the ultra-intermittent cutting method. *Int. J. Machine Tools Manufact.* 2009. Vol. 49. Iss. 3—4. P. 339—343.
20. Lane B.M., Shi M., Dow T.A., Scattergood R. Diamond tool wear when machining Al6061 and 1215 steel. *Wear.* 2010. Vol. 268. Iss. 11—12. P. 1434—1441.
21. Neo K.S., Rahman M., Li X.P., Khoo H.H., Sawa M., Maeda Y. Performance evaluation of pure CBN tools for machining of steel. *J. Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 140. Iss. 1—3. P. 326—331.
22. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete. *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 32. No. 6. P. 423—431.
23. Loginov P., Mishnaevsky Jr.L., Levashov E., Petrzhik M. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modeling. *Mater. Design.* 2015. Vol. 88. P. 310—319.
24. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in diamond—metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
25. De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
26. Werninghaus T., Hahn J., Richter F., Zahn D.R.T. Raman spectroscopy investigation of size effects in cubic boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70. P. 958—960.
27. Sachdev H. Influence of impurities on the morphology and Raman spectra of cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. Iss. 8. P. 1275—1286.
28. Kutsay O., Yan C., Chong Y.M., Ye Q., Bello I., Zhang W.J., Zapien J.A., Zhou Z.F., Li Y.K., Garashchenko V., Gontar A.G., Novikov N.V., Lee S.T. Studying cubic boron nitride by Raman and infrared spectroscopies. *Diamond Relat. Mater.* 2010. Vol. 19. Iss. 7—9. P. 968—971.
29. Mermoux M., Jomard F., Tavarès C., Omnès F., Bustarret E. Raman characterization of boron-doped {111} homoepitaxial diamond layers. *Diamond Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. Iss. 4—8. P. 572—576.
30. Panov V.S., Chuvilin A.M. Tekhnologiya i svoistva spetschennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and their products]. Moscow: MISIS, 2001.
31. Itoh H., Matsudaira T., Naka S., Hamamoto H., Obayashi M. Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron. *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. P. 2811—2815.

Андрею Ивановичу Рудскому – 60 лет

19 февраля 2017 г. исполнилось 60 лет ректору Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого академику РАН Андрею Ивановичу Рудскому.

А.И. Рудской — известный ученый в области термомеханической обработки металлов, порошковых материалов, синтеза металломатричных композиционных материалов и материалов для аддитивных технологий. Результаты исследований научной школы А.И. Рудского «Новые

функциональные материалы, технологии их получения и обработки» получили широкое признание не только в Российской Федерации, но и за рубежом.

Основные научные достижения А.И. Рудского связаны с развитием теоретических основ и созданием высокоэффективных технологий получения конструкционных материалов со специальными физико-механическими свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками. Он автор более 250 научных работ, в том числе 15 монографий и 8 авторских свидетельств и патентов.

Разработанные А.И. Рудским технологические процессы широко используются на предприятиях различных отраслей промышленности (металлургия, машиностроение, приборостроение, химическая промышленность, специальная техника, судостроительная и авиационная промышленность, медицинское приборостроение).

Благодаря стараниям ректора и ученым вуза университет занимает лидирующие позиции в мировом научно-образовательном сообществе (к примеру, СПбПУ является единственным вузом в России, имеющим свое представительство в Шанхае). Под руководством А.И. Рудского в СПбПУ открыты лаборатории с уникальным оборудованием, успешно работают научные центры, созданные совместно с ведущими зарубежными компаниями, осуществляется подготовка студентов по новым направлениям, выполнен ряд крупных проектов в рамках федеральных целевых программ.

Под руководством ректора и при его непосредственном участии были созданы научно-образо-



вательные кластеры с ведущими вузами и научными центрами РФ и зарубежных стран в области биомедицины, новых материалов и технологий.

Андрей Иванович является членом Президиума Совета при Президенте РФ по модернизации экономики и инновационному развитию России, членом Совета при Президенте РФ по науке и образованию, председателем Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских

ученых и государственной поддержки ведущих научных школ РФ, членом Президиума ВАК, членом Комиссии по кадровым вопросам Совета при Президенте РФ по науке и образованию.

А.И. Рудской — видный организатор научно-образовательной и инновационной деятельности. Он является сопредседателем Координационного совета в области образования «Инженерное дело, технологии и технические науки» при Минобрнауки РФ, членом ряда общественных академий РФ, членом редакционного совета ведущих научных журналов в области металлургии и машиностроения, председателем и членом программных и организационных комитетов многих международных конференций, регулярно выступает на них в качестве приглашенного докладчика.

За успехи в научно-педагогической и общественной деятельности А.И. Рудской удостоен ряда государственных и ведомственных наград: премия Правительства РФ в области науки и техники, премия Правительства РФ в области образования, медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» I степени, медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени, медаль им. Д.К. Чернова, медаль им. В.Е. Грум-Гржимайло, медаль им. И. Ньютона (ФРГ), нагрудный знак «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации».

Редколлегия журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» от всей души поздравляет Андрея Ивановича с круглой датой и желает ему крепкого здоровья, семейного счастья и дальнейших творческих успехов!

Станиславу Степановичу Набойченко – 75 лет

25 марта 2017 г. исполнилось 75 лет профессору, докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, заведующему кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) Уральского федерального университета (УрФУ) Станиславу Степановичу Набойченко.

С.С. Набойченко родился в 1942 г. в г. Евпатория (Крымская обл.). Его отец, призванный на фронт в начале войны, погиб осенью 1942 г. под Сталинградом. Мама и сестра, которые провели в оккупации почти два года, после освобождения Крыма от немецких захватчиков скитались



по родственникам, проживавшим в Донецкой области. В 1947 г. остатки семьи были эвакуированы на Урал в г. Свердловск.

В 1954 г. после 7 классов железнодорожной школы № 10 (пос. Сортировка) Станислав Степанович поступил в Свердловский горно-металлургический техникум, который с отличием закончил в 1958 г., получив квалификацию «техник-металлург по цветным металлам». Далее была учеба в Уральском политехническом институте (УПИ) на кафедре МТЦМ, которой заведовал академик АН Каз ССР проф. В.И. Смирнов.

В студенческие годы С.С. Набойченко успешно занимался спортом (волейбол), выступая за сборные института, города, области, состоял в студенческом научном обществе, являлся Ленинским стипендиатом и был оставлен на кафедре для обучения в аспирантуре. В 1966 г. он защитил кандидатскую диссертацию, посвященную автоклавной аммиачной технологии переработки никелевых штейнов.

По окончании аспирантуры Станислав Степанович был приглашен в институт «Унипромедь» на должность руководителя сектора (а через 5 лет — лаборатории автоклавных процессов). В течение 10-летней работы в этой организации (1967—1976 гг.) по его инициативе была создана оснащенная база для лабораторных и полупромышленных испытаний, на которой совместно с кафедрой МТЦМ УПИ проводились представительные испытания по автоклавной переработке медно-цинковых кон-

центратов, низкосортного медного вторичного сырья, по водородному осаждению меди. Полученные результаты исследований обобщены в докторской диссертации «Исследование физико-химических закономерностей автоклавных процессов и разработка на их основе схем комплексного использования сырья в металлургии меди», успешно защищенной в 1978 г.

В 1976 г. по конкурсу С.С. Набойченко избран на должность доцента кафедры МТЦМ, в 1980 г. получил звание профессора, в 1981 г. стал деканом металлургического факультета. Полтора года (1985—1986 гг.) он возглавлял партийную организацию института, а в конце 1986 г. избран ректором УПИ, в должности которого проработал более 21 года, и еще 5 лет был президентом вуза.

За эти годы в вузе открыты 3 института, 11 филиалов с дневным обучением, 70 новых кафедр, вуз стал университетом, а в 2010 г. — базой созданного Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина. Контингент студентов всех форм обучения возрос с 22 тыс. до 43 тыс., сохранены все социальные объекты вуза, построены 2 общежития, 2 учебных корпуса, 4 жилых дома для сотрудников. По организации внеучебной работы со студентами вуз всегда был ведущим в стране.

В 1988 г. Станислав Степанович был избран (а затем 5 раз переизбран) на должность заведующего кафедрой МТЦМ, сменив на этом посту проф. И.Ф. Худякова — заслуженного деятеля науки и техники РФ, бывшего проректора по научной работе УПИ, лауреата премии Правительства РФ.

С.С. Набойченко — известный ученый в области автоклавной гидрометаллургии для переработки медного, цинкового, никель-кобальтового сырья, автор признанных работ по кинетике автоклавного окисления сульфидов, растворения металлов, водородного осаждения меди с использованием ПАВ. Он почетный профессор (доктор) ряда университетов, заслуженный деятель науки и техники РФ, член-корреспондент РАН. При его

участии подготовлено более 900 инженеров, бакалавров, магистров, 39 кандидатов и 9 докторов наук по направлению «Металлургия».

Станислав Степанович является автором более 300 статей в центральных журналах (в их числе и наш журнал), 49 изобретений, 44 книг, среди которых:

— монографии по цветной металлургии: «Гидрометаллургия меди» (1974), «Рафинирование меди» (1992), «Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов» в 3 т. (2002 и 2009), «Порошки цветных металлов: Справочник» (1997, переиздан в Англии в 2007 г.), «Извлечение цинка из рудного сырья» (2009), «ПАВ в автоклавной гидрометаллургии цветных металлов» (2014);

— учебники: «Металлургия меди, никеля и кобальта» в 2 т. (1976), «Практикум по гидрометаллургии» (1992), «Расчеты по гидрометаллургии» (1995), «Процессы и аппараты цветной металлургии» (2005, 2013), более 30 учебно-методических пособий;

— книги по истории цветной металлургии: «Металлург В.И. Смирнов» (1999), «Заводы цветной металлургии Урала» (1998, 2005), «Металлург Н.Н. Барабошкин» (2002), «Металлургия благородных металлов на Урале: от Н.Н. Барабошкина до наших дней» (2016);

— ряд проблемных статей по подготовке инженерных кадров и воспитанию студенчества в журналах «Студенчество: диалоги о воспитании», «Университетское управление», «Высшее образование в России» (являясь членом их редколлегий).

Со дня основания нашего журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» Станислав Степанович является активным членом его редколлегии.

В 1988—2009 гг. С.С. Набойченко входил в состав учебно-методического совета по металлургии при Министерстве образования.

Известна активная гражданская позиция Ста-

нислава Степановича. Он был доверенным лицом на выборах Президента РФ (2003 г.), губернатора Свердловской области (2005 г.), партии «Единая Россия» (2003, 2005, 2016 г.), членом ряда комиссий и советов при губернаторе и правительстве Свердловской области, с 2010 г. является председателем областной общественной палаты.

С.С. Набойченко 20 лет возглавлял Совет ректоров вузов Свердловской области, избирался вице-президентом Российского союза ректоров. Под его руководством регулярно проводили межвузовские студенческие фестивали, конкурсы, церемонии вручения именных стипендий губернатора аспирантам и студентам. В 2001—2010 гг. он руководил Советом ректоров вузов УрФО, созданным по его инициативе региональным центром по профилактике наркомании, курировал ежегодные межвузовские спартакиады сотрудников вузов «Бодрость и здоровье», выступал в качестве координатора и инициатора многих межвузовских программ, в том числе и мегапроекта «Большой Уральский Университет», трансформированный в Уральский федеральный университет.

Профессионализм, заметный вклад в развитие металлургической науки, значительные успехи в подготовке инженерных и научных кадров, активная организаторская и общественная деятельность Станислава Степановича вызывают уважение и признание в научных кругах.

С.С. Набойченко отмечен орденами «Знак Почета», «За заслуги перед Отечеством» (III и IV ст.), «Полярная звезда» (Монголия), многочисленными медалями, почетными знаками ряда отраслевых министерств, металлургических предприятий, почетными грамотами федерального и регионального уровней, является почетным гражданином Свердловской области, ряда других городов.

Редколлегия журнала поздравляет юбиляра и желает ему крепкого здоровья, оптимизма, новых творческих успехов.