

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

3 - 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) ВИНТИ.

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 ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

ООО «Калвис» (издатель)

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

Редакция журнала

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

Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,25

Сдано в набор 15.08.2017 г. Подписано в печать 14.09.2017 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

Алымов 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
Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
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
Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghausen, Germany
Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ИТА «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
Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical Univ. of Denmark, Roskilde, Denmark
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
Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул
Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург
Rustichelli F. – Prof., Dr., Univ. of Marches, Ancona, Italy
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
Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

3 - 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 Kudina A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10,25

Signed print 14.09.2017 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПИ и ФП, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

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

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

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., 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

Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

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

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

Komlev V.S. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia

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

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

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

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

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

Lysak V.I. – Prof., Dr. Sci., 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

Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark

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

Polyakov V.V. – Prof., Dr. Sci., Altai State University, Barnaul, Russia

Popovich A.A. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia

Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marche, Ancona, Italy

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

Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

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

Содержание

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.

Влияние гранулирования, механической активации, термовакuumной обработки и давления окружающего газа на закономерности синтеза системы Ti–0,5C 4

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Левашов Е.А., Панов В.С., Коняшин И.Ю.

История отечественных твердых сплавов 14

Жиляев В.А., Патраков Е.И.

Закономерности металлургических реакций карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^{V}C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом 22

Попович А.А., Разумов Н.Г., Григорьев А.В., Самохин А.В., Суфияров В.Ш., Гончаров И.С., Фадеев А.А., Синайский М.А.

Получение порошка сплава Nb–16Si методом механического легирования и сфероидизации в термической плазме электродугового разряда для аддитивных технологий 32

Васенев В.В., Мироненко В.Н., Бутрим В.Н., Осинцев О.Е., Бецофен С.Я.

Разработка алюминиевого порошкового композиционного материала на основе системы Al–Si–Ni и технологии получения из него заготовок 41

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Терентьева В.С., Астапов А.Н.

Концептуальная модель защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа 51

Аборкин А.В., Ваганов В.Е., Алымов М.И., Елкин А.И., Букарев И.М.

Физико-механические свойства и износостойкость покрытий системы CrN/AlN, полученных магнетронным распылением 65

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Коновалов С.В., Кормышев В.Е., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Капралов Е.В.

Микродифракционный анализ фазового состава слоя, наплавленного проволокой на сталь Hardox 450 75

Contents

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Kochetov N.A., Seplyarskii B.S.

Effect of granulation, mechanical activation, thermovacuum treatment and ambient gas pressure on Ti–0,5C system synthesis regularities 4

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Levashov E.A., Panov V.S., Konyashin I.Yu.

History of domestic cemented carbides 14

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Regularities of $Ti_{1-n}Me_n^{V}C_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride metallurgical reactions with Ni–Mo melt 22

Popovich A.A., Razumov N.G., Grigoriev A.V., Samokhin A.V., Sufiiarov V.Sh., Goncharov I.S., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A.

Preparation of spherical Nb–16Si alloy powders for additive technologies by mechanical alloying and spheroidization in electric arc thermal plasma 32

Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N., Osintsev O.E., Betsofen S.Ya.

Development of powder composite based on Al–Si–Ni system and technology for making billets of this composite 41

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Terentieva V.S., Astapov A.N.

Conceptual protection model for strongly heat-resistant materials in hypersonic oxidizing jet flows 51

Aborkin A.V., Vaganov V.E., Alymov M.I., Elkin A.I., Bukarev I.M.

Physical and mechanical properties and wear resistance of CrN/AlN system coatings deposited by magnetron sputtering 65

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Konovalev S.V., Kormyshev V.E., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kapralov E.V.

Microdiffraction phase composition analysis of layer deposited on Hardox 450 steel by wire 75

УДК 536.46

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-4-13

Влияние гранулирования, механической активации, термовакuumной обработки и давления окружающего газа на закономерности синтеза системы Ti–0,5C

© 2017 г. Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский

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

Статья поступила в редакцию 23.09.16 г., доработана 11.11.16 г., подписана в печать 22.11.16 г.

В работе исследованы зависимости скорости горения и изменения относительной длины образцов в процессе горения от давления окружающей атмосферы и времени термовакuumной обработки (ТВО) для смеси Ti + 0,5C. Показано, что ТВО смеси Ti + 0,5C значительно (двукратно) увеличивает скорость горения, а также величину усадки образцов. Усадка образцов происходит под действием сил поверхностного натяжения из-за наличия достаточного количества жидкой фазы в продуктах, обеспечивающих их низкую вязкость. Ранее не удавалось получить прессованные образцы из механически активированной (МА) смеси Ti + C из-за их низкой прочности, а следовательно, не было возможности изучить закономерности их горения. Для решения этой проблемы было использовано предварительное гранулирование исходной смеси Ti + 0,5C перед МА и в результате впервые получены зависимости скорости горения и изменения длины образцов после горения от времени МА. Показано, что механическая активация уменьшает скорость горения смеси и вызывает значительный (трехкратный) рост длины образцов после горения. После ТВО скорость горения МА-смесей приближается к скорости горения исходных смесей при том же времени ТВО. После ТВО сохраняется небольшой рост (в пределах 8 %) образцов конденсированных продуктов реакции из МА-смеси. По результатам рентгенофазового анализа образования продуктов реакции в ходе МА не выявлено. В продуктах горения всех смесей (исходной, активированной и из активированных гранул) присутствуют фаза Ti₂C и следы Ti. Рентгенограммы исходной и МА-смесей показывают уширение пиков интенсивности и уменьшение отношения интенсивностей пиков и фона после МА, что свидетельствует о повышении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей. Этот эффект усиливается с увеличением времени активации. На основании конвективно-кондуктивной модели распространения волны реакции дано объяснение полученным в работе результатам.

Ключевые слова: СВС, скорость горения, усадка, давление окружающей атмосферы, термовакuumная обработка, механическая активация, конвективно-кондуктивная модель горения.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Сеплярский Б.С. – канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией горения дисперсных систем ИСМАН. E-mail: seplb1@mail.ru.

Для цитирования: Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. Влияние гранулирования, механической активации, термовакuumной обработки и давления окружающего газа на закономерности синтеза системы Ti–0,5C // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-4-13.

Kochetov N.A., Seplyarskii B.S.

Effect of granulation, mechanical activation, thermovacuum treatment and ambient gas pressure on Ti–0,5C system synthesis regularities

This paper studies dependences of combustion velocities and changes in sample relative lengths from ambient pressure and thermovacuum degassing (TVD) time for the Ti + 0,5C mixture. It was shown that Ti + 0,5C mixture TVD significantly (doubly) increase combustion velocity as well as sample shrinkage. Sample shrinkage occurs under the influence of surface tension due the sufficient quantity of a liquid phase in combustion products that ensure their low viscosity. It was not possible before to obtain pressed samples from the mechanically activated (MA) Ti + C mixture because of their low strength, and therefore to investigate their combustion regularities. To solve this problem, the authors used preliminary granulation of the initial Ti + 0,5C mixture before MA. As a result, dependences of combustion velocity and post-combustion changes in sample lengths from MA time were obtained for the first time ever for the Ti + 0,5C preliminary granulated mixture. It was found that mechanical activation decreases mixture combustion velocity and significantly (triply) increases sample elongation after combustion. Combustion velocity after MA mixture TVD reaches combustion velocity of initial mixtures at the same TVD time. The samples of condensed reaction products from the MA mixture retained a slight elongation (within 8 %) after TVD. X-ray phase analysis revealed no reaction products formed during MA. Combustion products of all mixtures (initial, activated mixture and activated granules) contain the Ti₂C phase and Ti traces. X-ray analysis of the initial and MA mixtures shows peaks intensity broadening and reduction of peak intensity to the

background intensity ratio after MA thus indicating a higher defect rate in the crystal structure of the components of mixtures. This effect intensifies with an increase in activation time. The study results are interpreted based on the conduction – convection model of reaction wave propagation.

Keywords: SHS, combustion velocity, shrinkage, ambient pressure, thermovacuum treatment, mechanical activation, conduction-convection combustion model.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (143432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Septyarskii B.S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of combustion of dispersed systems, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS. E-mail: seplb1@mail.ru.

Citation: Kochetov N.A., Septyarskii B.S. Vliyanie granulirovaniya, mekhanicheskoi aktivatsii, termovakuumnoi obrabotki i davleniya okruzhayushchego gaza na zakonornosti sinteza sistemy Ti–0,5C. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. C. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-4-13.

Введение

Опубликованные до сих пор исследования горения порошков переходных металлов с неметаллами, и в частности системы Ti–0,5C, осуществлялись при высоких значениях давления инертного газа (десятки атмосфер) [1, 2]. В таких условиях примесные газы, выделяющиеся при горении, имеют небольшой объем. При малых значениях давления инертного газа и существенных количествах примесных газов горение порошковой смеси экспериментально не изучалось. Было не ясно, как изменятся закономерности горения системы Ti–0,5C в области пониженных давлений и, соответственно, при значительном количестве выделяющихся примесных газов. Оставался открытым вопрос — возможно ли реализовать горение этой системы при таких условиях?

Синтез карбида титана при пониженных давлениях инертного газа (в вакууме) имеет и практическую значимость, поскольку в этих условиях в ходе горения будет происходить более полное очищение продуктов реакции от примесных газов [3]. В еще большей степени это относится к механически активированным (МА) смесям, поскольку известно, что после такой обработки в смеси возрастает содержание примесных газов [4, 5]. До настоящего времени данные о закономерностях горения МА-смесей при низких значениях давления инертного газа не публиковались.

В работе [6] исследователи не смогли спрессовать образцы из активированной смеси Ti + C, так как они не обладали достаточной прочностью. В нашей работе эта проблема была решена с помощью гранулирования порошковой смеси перед активированием. Предполагалось, что это может привести к увеличению стабильности характери-

стик МА-смесей, так как размеры гранул отличаются всего в 2 раза по сравнению с порошками. Кроме этого, ожидалось, что в ходе активирования гранулированной смеси, из-за разложения поливинилбутирала, используемого как связка при изготовлении гранул, будут выделяться газы, препятствующие окислению активированных смесей кислородом, содержащимся в воздухе, так как они создадут защитную атмосферу.

Целью данной работы являлось доказательство возможности получения компактных образцов из смесей Ti + C, подвергнутых механической активации. Кроме этого, были изучены закономерности горения системы Ti–0,5C из активированной смеси при низких значениях давления инертного газа и рассмотрено влияние предварительной термовакуумной обработки на процесс горения.

Методика исследований

В экспериментах использовали порошок титана марки ПТМ (дисперсностью $d = 2 \div 100$ мкм), сажу марки П-803 ($1 \div 2$ мкм), поливинилбутираль ($1 \div 2$ мкм), технический 95 %-ный этиловый спирт и дистиллированную воду.

Исходные порошки в требуемых весовых пропорциях для получения смеси Ti + 0,5C перемешивались сухим смешением в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей. Механоактивация приготовленной смеси осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе в течение 1, 3 и 5 мин. В барабан помещалось 10 г смеси и 200 г шаров, т.е. соотношение их масс составляло 1 : 20. После механической

активации цилиндрические прессованные образцы из смеси не получились, так как они рассыпались. Факт ухудшения прессуемости смеси $Ti + C$ после МА также был отмечен в работе [6]. Поэтому было проведено гранулирование исходной смеси.

Процесс осуществлялся следующим образом. В смесителе типа «пьяная бочка» исходная смесь перемешивалась в течение 1 ч, после чего к ней добавлялось 4 мас.% раствора поливинилбутирала в этиловом техническом спирте. Полученная после смешения масса пропусклась через сито. Размер ячейки сита составлял 1,25 мм. В результате образовывались продолговатые цилиндрические частицы. Для придания им сферической формы они окатывались на вращающейся горизонтальной поверхности. После этого частицы высушивались в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. Окончательный размер использованных в данной работе гранул составил 0,63–1,6 мм.

Из исходной, а также из гранулированной, а затем дополнительно активированной смесей методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 1,5–1,7 см и 1,3–1,6 см соответственно. Их масса варьировалась в диапазоне 2,3–2,6 г, относительная плотность для образцов из исходной смеси составляла 48–52 %, из активированных гранул — 53–63 %. Давление, используемое для прессования образцов из исходной смеси, было $105 \cdot 10^5$ Па, а из гранул — $140 \cdot 10^5$ Па. Таким образом, относительная плотность и давление прессования образцов из активированных гранул были выше, чем из исходной порошковой смеси.

Для уменьшения содержания примесных газов спрессованные образцы подвергались термовакуумной обработке (ТВО) при давлении $0,5 \cdot 10^{-4}$ – $0,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Температура ТВО составляла 600 °С для образцов из исходной смеси и 550 °С — из активированных гранул, так как при нагреве до 600 °С они воспламенялись. Нагрев до температуры ТВО осуществлялся в течение 45 мин. Для изучения зависимости закономерностей горения от длительности ТВО она варьировалась в пределах $\tau_{ТВО} = 1$ –4 ч.

Горение спрессованных образцов производилось в реакционной камере постоянного давления в инертной атмосфере аргона, давление которого изменялось в интервале 0,01–760 мм рт. ст. В целях обеспечения стабильных условий зажигания процесс горения инициировался с верхнего торца образца нагретой вольфрамовой спиралью через

поджигающую таблетку состава $Ti + 2B$. Образцы конденсированных продуктов реакции измерялись для оценки изменения их длины. Процесс горения фиксировался на видеокамеру через смотровое стекло. Скорость горения (U_r) образцов определялась покадровой обработкой полученных видеозаписей, при этом для исключения влияния краевых эффектов скорость горения оценивалась в центральной части образца. Погрешность измерения величины U_r не превышала 10 %.

Съемка рентгенограмм исходной смеси, активированных гранул и продуктов горения проводилась на дифрактометре ДРОН 3М в CuK_{α} -излучении в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ$ – 80° .

Микроструктура исходных и активированных смесей исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного сканирующего автоэмиссионного микроскопа сверхвысокого разрешения Ultra Plus (производства фирмы «Carl Zeiss», Германия).

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размерам определялись по стандартной методике на приборе MicroSizer 201. Погрешность измерений не превышала 1,2 %.

Результаты и их обсуждение

Зависимость скорости горения исходных смесей (спрессованные образцы) от продолжительности ТВО представлена на рис. 1, а. Каждой точке на графике соответствует среднее значение, рассчитанное по результатам 2–3 экспериментов. Величине $\tau_{ТВО} = 0$ соответствует U_r исходной смеси, не подвергнутой ТВО. Можно сделать вывод о том, что увеличение скорости горения от 1 до 1,8 см/с происходит благодаря уменьшению содержания примесных газов в смеси с помощью ТВО в течение 1 ч. После ТВО большей продолжительности из смеси удаляется большее количество примесных газов и возрастает U_r . Увеличение скорости горения в 2 раза (от 2,3 до 5,1 см/с) после ТВО системы $Ti-C$ отмечено в работе [7].

При горении образцов наблюдалась их усадка, т.е. уменьшение длины. Рис. 1, б иллюстрирует зависимость относительного изменения длины образцов (Δl) от времени ТВО. Силы поверхностного натяжения вызывают возникновение усадки образцов из-за присутствия значительного количества жидкой фазы в продуктах, что обуславливает их низкую вязкость [8]. Из-за ТВО происходит уменьшение содержания примесных газов, кото-

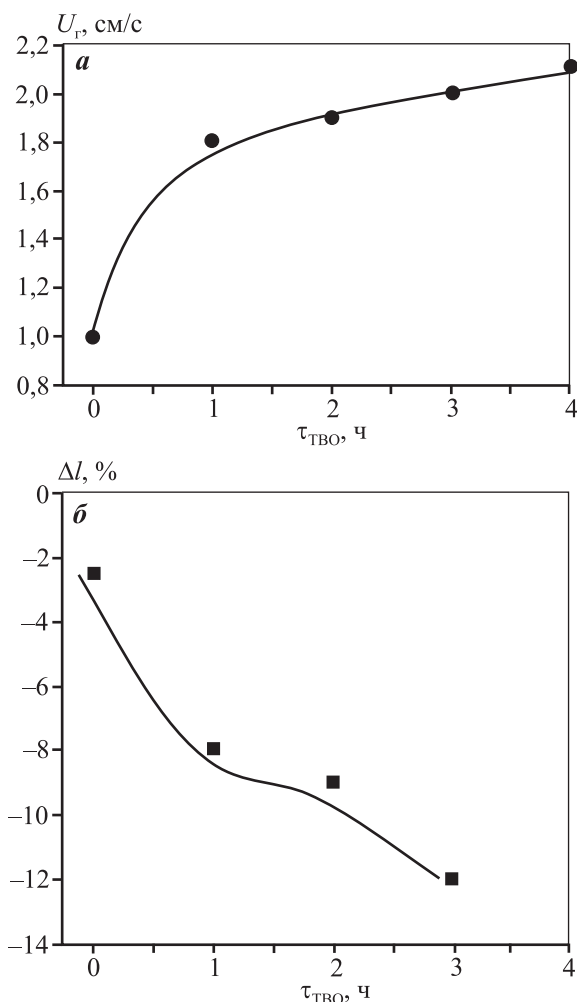


Рис. 1. Зависимости скорости горения (а) и относительного изменения длины образцов после горения (б) от времени ТВО при давлении аргона 760 мм рт. ст.

рые, выделяясь в процессе горения, препятствуют усадке. Таким образом, с возрастанием времени термовакуумной обработки величина усадки повышается (см. рис. 1, б).

На рис. 2 представлены зависимости изменения длины образцов и скоростей горения от давления аргона для исходных смесей и их же после ТВО при температуре 600 °С в течение 1 ч. Каждой точке соответствует среднее значение по результатам 2—3 экспериментов. Давление окружающей атмосферы аргона (P_{Ar}) варьировалось в диапазоне 0,01—760 мм рт. ст. Из рисунка видно, скорость горения значительно (в разы) возрастает после ТВО благодаря удалению примесных газов. Следует отметить, что ТВО удаляет не все примесные газы, часть их остается в образце. При этом отклонение величины U_r от среднего значения не превышает

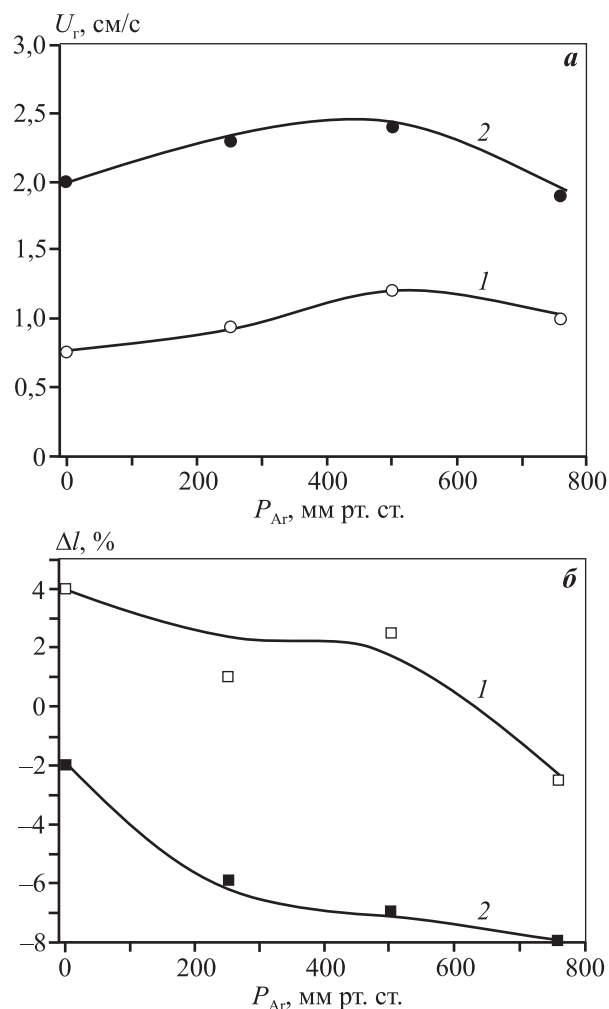


Рис. 2. Зависимости скорости горения (а) и относительного изменения длины образцов после горения (б) от давления окружающей атмосферы аргона до (1) и после (2) ТВО

точности измерений, так как количество примесных газов существенно уменьшается.

Для объяснения характера зависимости $U_r(P_{\text{Ar}})$ рассмотрим влияние изменения давления аргона на процесс выделения примесных газов. Часть их выделяется перед фронтом горения, что в соответствии с конвективно-кондуктивной моделью горения [9] приводит к уменьшению величины U_r . Об этом свидетельствует факт увеличения скорости горения после удаления примесных газов посредством ТВО. Однако оставшаяся их часть выделяется за фронтом горения. Таким образом, уменьшение давления аргона обуславливает два фактора, по-разному влияющих на скорость горения:

— становится меньше затруднений для удаления примесных газов из образца, следовательно, это увеличивает скорость горения;

— примесные газы начинают выделяться при более низкой температуре, что должно приводить к повышению давления примесных газов перед фронтом реакции, а это снижает скорость горения.

Конкуренцией этих двух факторов и объясняется немонотонная зависимость $U_T(P_{Ar})$ для образцов, не прошедших ТВО. В диапазоне давлений от 500 до 0,01 мм рт. ст. преобладает действие второго фактора, и с уменьшением давления аргона скорость горения падает. В интервале $P_{Ar} = 760 \div 500$ мм рт. ст. начинает преобладать первый фактор, и снижение давления приводит к возрастанию величины U_T .

Зависимости изменения длины образца от давления аргона подобны для обеих смесей (см. рис. 2, б): с повышением P_{Ar} уменьшается Δl . Для образцов, спрессованных из исходной смеси без ТВО, увеличение длины образца сменяется усадкой с ростом P_{Ar} до 760 мм рт. ст. Термовакuumная обработка, уменьшая количество примесных газов, вызывает существенное снижение изменения размера образца, и при всех значениях давления окружающей атмосферы аргона имеет место усадка образца (отрицательное изменение длины).

На рис. 3 представлены зависимости относительного изменения длины образцов и скорости горения от времени механоактивации ($\tau_{МА}$) без ТВО и после нее в течение 2 ч при температуре 550 °С.

Напомним, что перед МА исходную смесь гранулировали. Каждому значению на графике соответствует средняя величина, рассчитанная по результатам 2–3 экспериментов. Видно, что после МА без ТВО величина U_T стала значительно меньше (0,15 см/с после 1 мин МА и 0,6 см/с после 3 и 5 мин МА), чем у исходной смеси (1 см/с). Возрастание содержания примесных газов в смеси в процессе МА [4, 5] снижает ее скорость горения. Кроме того, примесные газы образуются из-за разложения поливинилбутираля, который используется при гранулировании смеси. Более высокая относительная плотность образцов из МА-смеси затрудняет отвод примесных газов, что, согласно конвективно-кондуктивной теории горения [9], также приводит к уменьшению U_T . После термовакuumной обработки величина скорости горения образцов из активированных смесей изменяется от 1,3 до 1,6 см/с, а образцов из исходной смеси имеет значение 1,9 см/с после такой же продолжительности ТВО. Из этого можно сделать вывод о

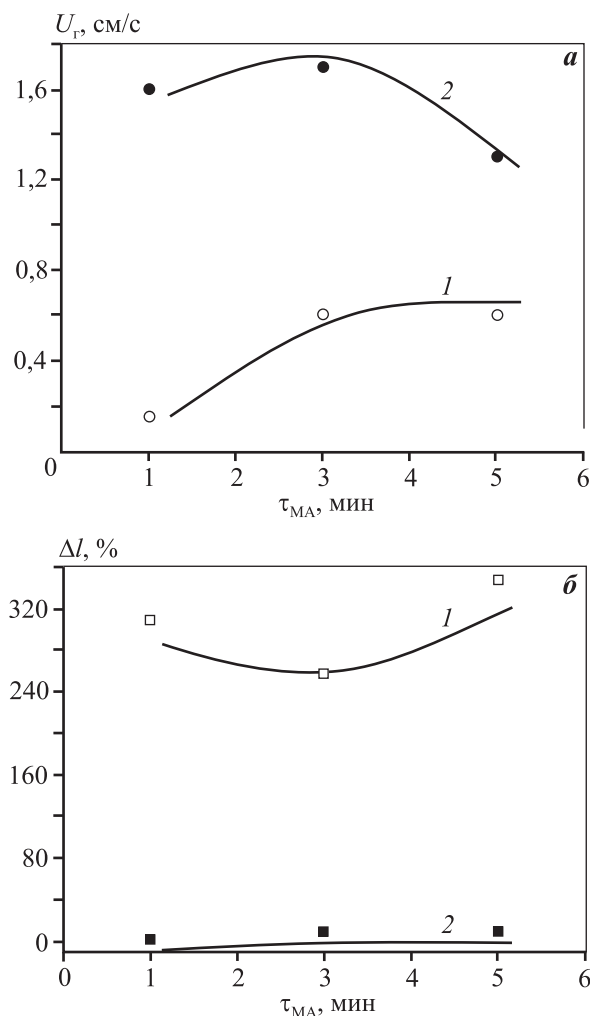


Рис. 3. Зависимости скорости горения (а) и относительного изменения длины образцов после горения (б) от времени МА для образцов, спрессованных из МА-гранул, до (1) и после (2) ТВО при $P_{Ar} = 760$ мм рт. ст.

решающем вкладе примесных газов в снижение U_T образцов из активированных смесей.

Как известно, МА способствует повышению скорости горения [10–22] за счет удаления диффузионных затруднений между реагентами из-за их агломерирования в процессе МА, повышения дефектности кристаллической структуры и т.д. При увеличении времени МА от 1 до 3 мин влияние факторов, увеличивающих U_T , становится преобладающим, и скорость горения активированных смесей до и после ТВО возрастает.

Возможно и другое объяснение зависимости скорости горения от времени МА. Можно предположить, что основное количество примесных газов попадает в смесь при небольшой длительности МА (меньше 1 мин), а при ее увеличении объем

газов может даже уменьшиться, что было показано в работе [4]. Следует отметить, что после ТВО у МА-смесей отклонение скорости горения от среднего значения при изменении времени МА не превышает погрешности эксперимента.

Существенное (трехкратное) возрастание длины образцов происходит из-за примесных газов, попадающих в смесь в ходе гранулирования и активирования (см. рис. 3, б). Термовакuumная обработка смесей после МА удаляет их большую часть, но небольшое их количество все-таки остается. Увеличение длины образцов из активированных смесей после ТВО становится значительно (более чем на порядок) меньше и не выходит за рамки 8 %, тем не менее, наблюдается рост, а не усадка, как это отмечалось в случае исходной смеси после термовакuumной обработки.

По результатам рентгенофазового анализа образования продуктов реакции в ходе МА не выявлено. В продуктах горения всех смесей (исходной, активированной и из активированных гранул)

присутствуют фаза Ti_2C и следы Ti . Рентгенограммы исходной и МА-смесей показывают уширение пиков интенсивности и уменьшение отношения интенсивности пиков к интенсивности фона после МА, что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей. Этот эффект усиливается с увеличением времени активации. На рентгенограммах исходных и МА-смесей кроме пиков Ti присутствуют следы TiH_2 . Однако после ТВО на рентгенограммах этих же образцов они уже не обнаруживаются, полуширина пиков Ti уменьшается, а отношение интенсивностей пиков и фона возрастает, что свидетельствует об уменьшении дефектности кристаллической структуры.

Микроструктуры исходной смеси, гранул, МА-смеси и МА-гранул представлены на рис. 4. У исходной смеси (рис. 4, а) она состоит из крупных частицы титана дендритной формы и мелких частиц сажи. На фотографии микроструктуры гранул (рис. 4, б) представлен фрагмент крупного

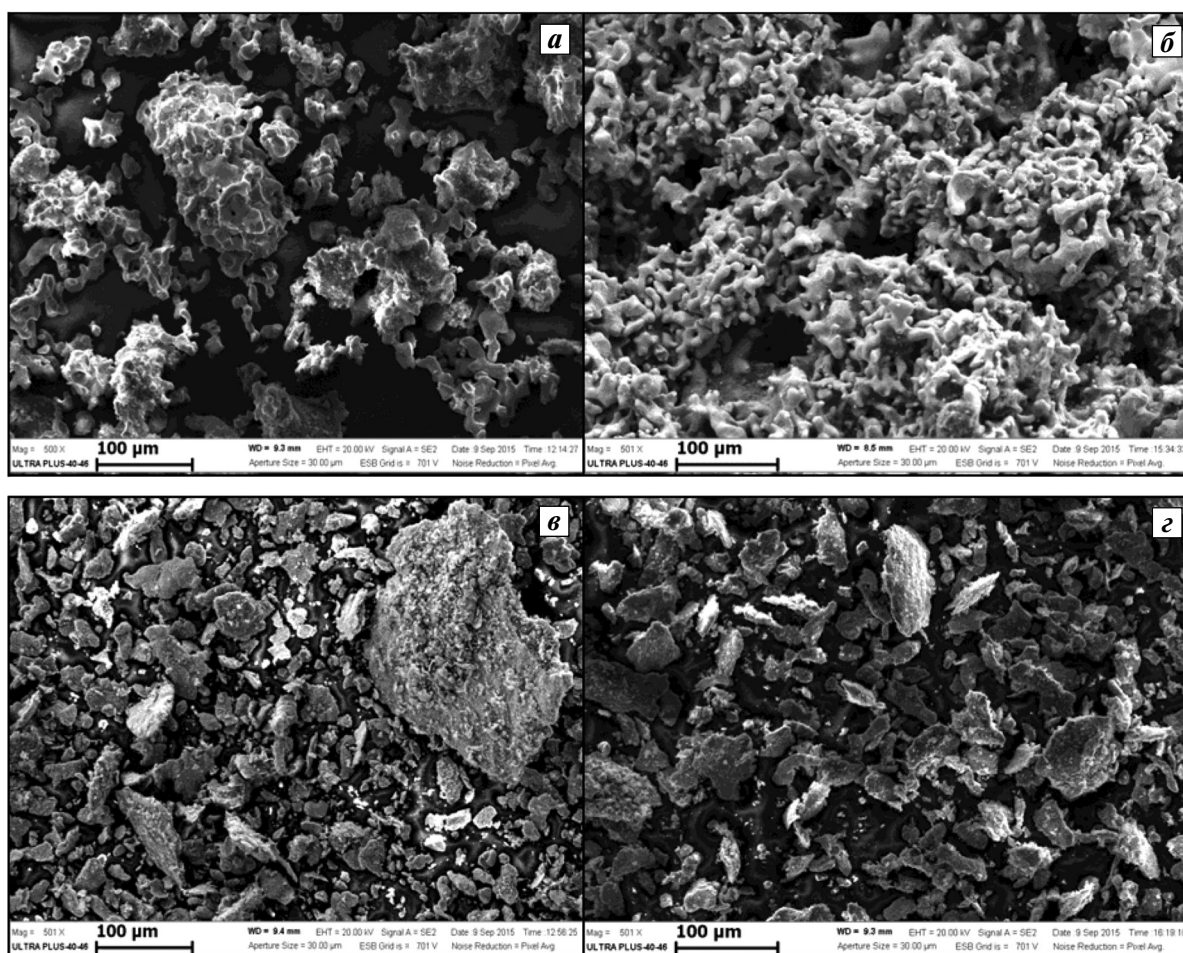


Рис. 4. Фотографии микроструктуры исходной смеси (а), гранул (б), МА-смеси (в) и МА-гранул (г)

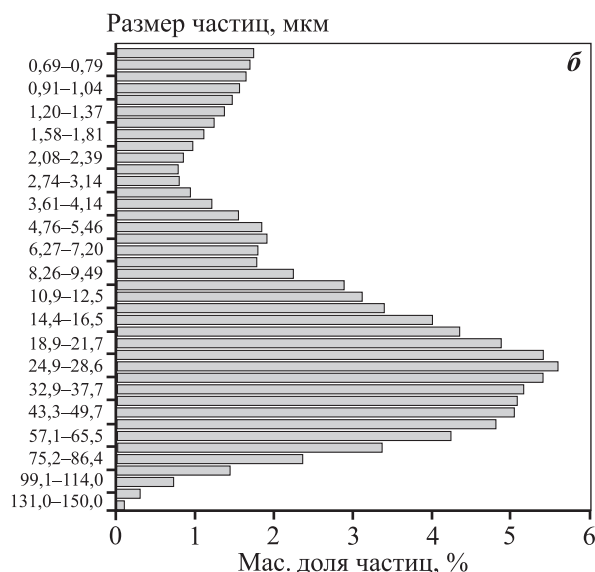
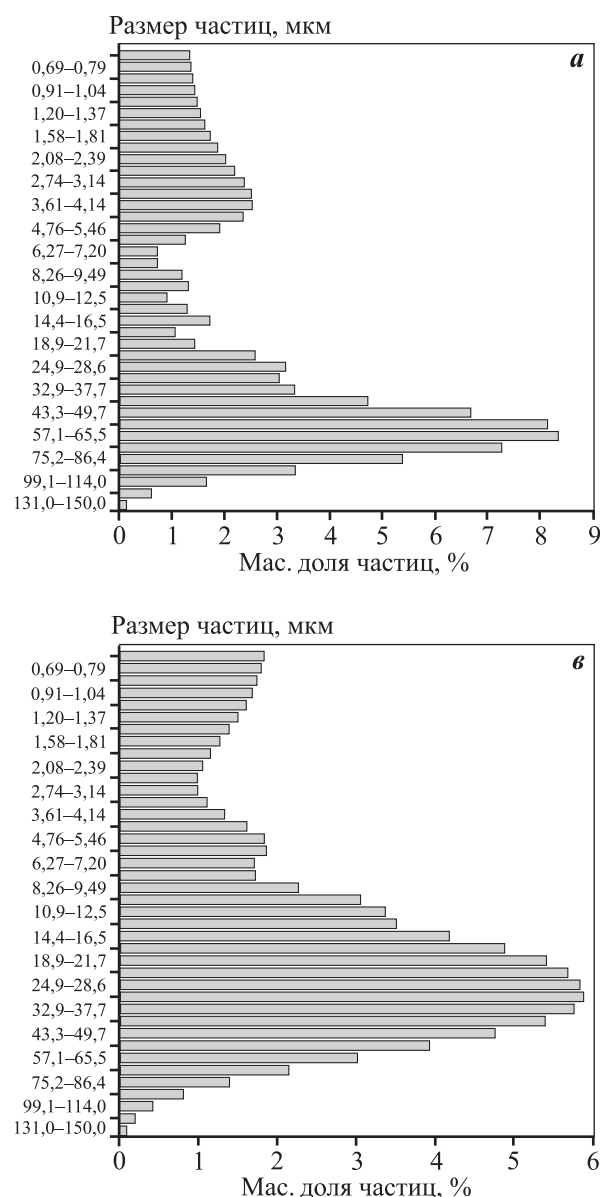
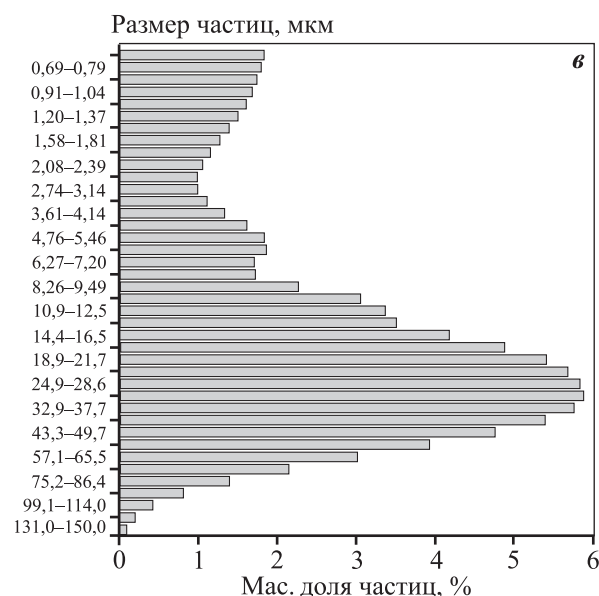


Рис. 5. Распределение по размерам частиц исходной смеси (а), МА-смеси (б) и МА-гранул (в)



пористого агломерата (гранулы) частиц титана с сажей. Как видно из сравнения рис. 4, а и б, микроструктура исходной шихты после грануляции стала более однородной. Из рис. 4, в следует, что в процессе МА происходит расплющивание частиц титана, они теряют дендритную и приобретают более плоскую форму, а кроме того, происходит агломерация частиц титана и сажи. Микроструктуры частиц, получившихся после МА гранул (см. рис. 4, в и г) и образовавшихся после МА исходной смеси, похожи: также наблюдаются расплющенные, потерявшие дендритную форму частицы титана, агломерированные с частицами сажи.

Распределение по размерам частиц исход-

ной шихты, МА-смеси и МА-гранул представлено на рис. 5. Распределение частиц исходной смеси (рис. 5, а) является бимодальным. Максимум в интервале $d = 2,0 \div 5,5$ мкм соответствует частицам сажи, а около 60 мкм — частицам титана. Для МА-смеси (рис. 5, б) на графике имеется один максимум в районе $d = 30$ мкм, соответствующий расплющенным частицам титана. Большинство частиц сажи агломерируются в ходе МА с частицами титана и не идентифицируются как отдельные частицы. После МА становится значительно меньше мелких частиц. В исходной смеси размер в интервале 2,08–5,46 мкм имеют 15,94 мас.% частиц, после МА этот же диаметр имеют уже 7,9 мас.% частиц, а после МА гранул (см. рис. 5, в) мелких частиц в интервале $d = 2,08 \div 5,46$ мкм становится 8,9 мас.%, что меньше, чем в исходной смеси, но больше, чем после ее механоактивации.

Можно сделать вывод о том, что после активации частицы титана образуют агломераты с частицами сажи. Из-за этого поверхность частиц титана оказывается покрытой сажей, что препятствует получению прессованного образца из этой смеси. В качестве проверки данного предположения мы попытались спрессовать образец из сажи, что закончилось неудачей. После активирования гранулированной смеси меньшее количество сажи входит в состав агломератов с титаном, а следовательно, и их поверхность покрывается сажей

меньше. Таким образом, после активирования исходной смеси получить прессованный образец не удалось, а после МА гранул он был получен.

Выводы

1. Термовакuumная обработка смеси $Ti + 0,5C$ значительно (двукратно) повышает ее скорость горения. С увеличением времени ТВО возрастают как усадка образцов, так и их скорость горения.

2. На зависимости скорости горения от давления окружающей атмосферы для исходной смеси наблюдается максимум. Увеличение длины образца сменяется усадкой после ТВО, а отклонение значения скорости горения от средней величины не превышает погрешность измерений.

3. В ходе активации частицы титана агломерируются с сажей, что является препятствием для получения прессованных образцов. Предварительное гранулирование смеси, подвергаемой активации, устраняет это препятствие и позволяет исследовать закономерности горения прессованных образцов. Этот результат имеет принципиальное значение для технологии силового СВС-компактирования.

4. Механоактивирование уменьшает скорость горения смеси и вызывает значительное (трехкратное) увеличение длины образцов после горения. После термовакuumной обработки скорость горения активированных смесей становится близкой к скорости горения исходных смесей при том же времени ТВО. На образцах конденсированных продуктов реакции из активированной смеси сохраняется небольшое (8 %) увеличение длины после ТВО.

5. Конвективно-кондуктивная модель горения позволяет объяснить экспериментальные данные, полученные в данной работе.

Авторы выражают благодарность своим коллегам М.Л. Бусуриной за проведение работ на приборе MicroSizer 201, И.Д. Ковалеву за выполнение рентгенофазовых исследований, Н.В. Сачковой за анализ микроструктуры смесей на микроскопе Zeiss Ultra Plus, Р.А. Кочеткову за предоставление гранулированной смеси.

Литература

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН. 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.

2. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // Процессы горения в химической технологии и металлургии: Сб. ст. Черноголовка: Отд-ние Института химической физики АН СССР, 1975. С. 253—258.
3. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. О механизме дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. No. 4. С. 55—61.
4. Vadchenko S.G. Gas release during combustion of $Ti + 2B$ films: Influence of mechanical alloying // Inter. J. SHS. 2015. Vol. 24. No. 2. P. 90—93. DOI: 10.3103/S1061386215020107.
5. Еремина Е.Н., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Розачев А.С., Кочетов Н.А. Получение композиционного материала MoV методом силового СВС-компактирования с применением предварительного механического активирования исходной смеси $Mo-10\%V$ // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. No. 2. С. 197—204.
6. Вьюшков Б.В., Левашов Е.А., Ермилов А.Г., Питюлин А.Н., Боровинская И.П., Егорычев К.Н. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5 // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. No. 5. С. 63—67.
7. Найборошенко Ю.С., Касацкий Н.Г., Лавренчук Г.В., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Матер. VI Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 1980. С. 74—77.
8. Смоляков В.К. Микроструктурные превращения в процессе безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. No. 3. С. 55—61.
9. Сеплярский Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. РАН. 2004. Т. 396. No. 5. С. 640—643.
10. Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
11. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Mechanically activated SHS of NiAl: Effect of Ni morphology and mechano-activation conditions // Inter. J. SHS. 2012. Vol. 21. No. 1. P. 55—58. DOI: 10.3103/S1061386212010086.
12. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС смесей на основе титана // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2000. No. 6. С. 61—67.

13. Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // *Inter. J. SHS*. 2000. Vol. 9. No. 3. P. 307—320.
14. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5227—5230.
15. Корчагин М.А., Ляхов Н.З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // *Хим. физика*. 2008. Т. 27. No. 1. С. 73—78.
16. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N.V., Boyarchenko O.D. Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nano structures // *Inter. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 4. P. 210—216. DOI: 10.3103/S1061386213040067.
17. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in the SHS research // *Inter. J. SHS*. 2001. Vol. 10. No. 2. P. 109—132.
18. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // *KONA*. 2002. No. 20. P. 144—158.
19. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. No. 3. С. 3—30.
20. Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Пономарев В.И. Критерии критического состояния системы Ni—Al при механоактивации // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. No. 4. С. 99—106.
21. Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Гринчук П.С., Рабинович О.С., Сачкова Н.В., Бернар Ф. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al // *Физика горения и взрыва*. 2006. Т. 42. No. 4. С. 61—70.
22. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Chassagnon R. Reactivity of mechanoactivated Ni—Al blends // *Inter. J. SHS*. 2012. Vol. 21. No. 2. P. 104—109. DOI: 10.3103/S1061386212020100.
3. Shcherbakov V.A., Sychev A.E., Shteinberg A.S. Outgassing macrokinetics in SPS. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1986. Vol. 22. No. 4. P. 437—443. DOI 10.1007/BF00862888.
4. Vadchenko S.G. Gas release during combustion of Ti + 2B films: Influence of mechanical alloying. *Inter. J. SHS*. 2015. Vol. 24. No. 2. P. 90—93. DOI: 10.3103/S1061386215020107.
5. 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. Development*. 2005. Vol. 13. No. 2. P. 197—204.
6. Vyushkov B.V., Levashov E.A., Ermilov A.G., Pityulin A.N., Borovinskaya I.P., Egorychev K.N. Characteristics of the effect preliminary mechanical activation of a batch on parameters of the self-propagating high-temperature synthesis process, structure, and properties of multicomponent cermet SHTM-5. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1994. Vol. 30. No. 5. P. 630—634. DOI: 10.1007/BF00755828.
7. Naiborodenko Yu.S., Kasatskii N.G., Lavrenchuk G.V., Kashporov L.Ya., Malinin L.A. Vliyanie termicheskoi obrabotki v vakuume na gorenie besgasovyyh system. In: *Gorenie kondensirovannyh i geterogennyh system: Materialy VI Vsesoyusnogo simposiuma po goreniyu i vzryvu* [Influence of thermal treatment on combustion of gasless systems: Proc. VI All-Union Symp. on Combustion and Explosion]. Chernogolovka (Russia), 1980. P. 74—77.
8. Smolyakov V.K. Macrostructural transformation in gasless combustion processes. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1990. Vol. 26. No. 3. P. 301—307. DOI: 10.1007/BF00751368.
9. Seplyarskii B.S. The nature of the anomalous dependence of the velocity of combustion of «gasless» systems on sample diameter. *Dokl. Phys. Chem.* 2004. Vol. 396. No. 4-6. P. 130—133.
10. Avvakumov E.G. Fundamental'nye osnovy mekhanicheskoi aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanolhimiicheskikh tekhnologii [Basic principles of mechanical activation, mechanosynthesis, and mechanochemical processing]. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 2009.
11. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Mechanically activated SHS of NiAl: Effect of Ni morphology and mechanoac-

References

- tivation conditions. *Intern. J. SHS*. 2012. Vol. 21. No. 1. P. 55—58. DOI: 10.3103/S1061386212010086.
12. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kolesnichenko K.V. Zakonernosti vliyaniya predvaritel'nogo mehanicheskogo aktivirovaniya na reakcionnuyu sposobnost' SVS smesei na osnove titana [Peculiarities of the preliminary mechanical activation influence on the SHS titanium based mixtures reactivity]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2000. No. 6. C. 61—67.
13. Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes. *Inter. J. SHS*. 2000. Vol. 9. No. 3. P. 307—320.
14. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *J. Mater. Sci*. 2004. Vol. 39. P. 5227—5230.
15. Korchagin M.A., Lyakhov N.Z. Self Propagating high temperature synthesis in mechanoactivated compositions. *Russ. J. Phys. Chem., Ser. B*. 2008. Vol. 2. No. 1. P. 77—82.
16. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N.V., Boyarchenko O.D. Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nano structures. *Inter. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 4. P. 210—216. DOI 10.3103/S1061386213040067.
17. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in the SHS research *Inter. J. SHS*. 2001. Vol. 10. No. 2. P. 109—132.
18. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies. *KONA*. 2002. No. 20. P. 144—158.
19. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (review). *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2010. Vol. 46. No. 3. P. 243—266. DOI:10.1007/s10573-010-0036-2.
20. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I. Criteria of the critical state of the Ni—Al system during mechanical activation. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2010. Vol. 46. No. 4. P. 457—463. DOI:10.1007/s10573-010-0060-2.
21. Rogachev A. S., Kochetov N. A., Kurbatkina V. V., Levashov E. A., Grinchuk P. S., Rabinovich O. S., Sachkova N. V., Bernard F. Microstructural aspects of gasless combustion of mechanically activated mixtures. I. High-speed microvideorecording of the Ni-Al composition. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2006. Vol. 42. No. 4. P. 421—429. DOI: 10.1007/s10573-006-0071-1.
22. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Chassagnon R. Reactivity of mechanoactivated Ni-Al blends. *Inter. J. SHS*. 2012. Vol. 21. No. 2. P. 104—109. DOI: 10.3103/S1061386212020100.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21

История отечественных твердых сплавов

© 2017 г. **Е.А. Левашов, В.С. Панов, И.Ю. Коняшин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 10.02.17 г., доработана 28.02.17 г., подписана в печать 13.03.17 г.

В современной технике спеченные твердые сплавы имеют очень большое значение. Трудно назвать отрасль промышленности, в которой в той или иной мере не использовались бы твердые сплавы. Уникальные свойства по твердости, прочности, износостойкости, окислительной и жаропрочности, коррозионной стойкости позволяют применять твердосплавные изделия в качестве режущего инструмента, при бурении нефтяных скважин, в горно-обрабатывающей промышленности, при бесстружковой обработке металлов, в военной, атомной и космической технике, измерительном инструменте, вакуумной и электротехнической технике, для получения синтетических алмазов и др. В настоящей работе представлен обзор этапов появления и развития производства отечественных твердых сплавов. Показан вклад отечественных ученых в разработку различных марок твердых сплавов и становление их производства. Отмечена выдающаяся роль проф. Г.А. Меерсона в вопросе развития твердосплавной промышленности. Приведены результаты исследований многих ученых из России и стран СНГ из таких институтов, как Всероссийский научно-исследовательский институт твердых сплавов (г. Москва), Украинский институт материаловедения (г. Киев), Институт сверхтвердых материалов (г. Киев), Уральский филиал РАН (г. Кировоград), Уральский политехнический институт (г. Екатеринбург), Томский политехнический институт (г. Томск), Белорусский институт порошковой металлургии (г. Минск), Институт металлургии и материаловедения (г. Москва), Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черногловка, Московская обл.).

Ключевые слова: твердый сплав, порошковая металлургия, состав, структура, свойства, технология, производство, инструмент, покрытие, наносплавы.

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

Панов В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры ПМИФП НИТУ «МИСиС». E-mail: zeinalova@rambler.ru.

Коняшин И.Ю. – канд. техн. наук, директор по исследованиям и разработкам компании «Element Six GmbH» (Staedeweg 18, 36151, Burghaun, Germany), вед. эксперт кафедры ПМИФП НИТУ «МИСиС». E-mail: igor.konyashin@e6.com.

Для цитирования: Левашов Е.А., Панов В.С., Коняшин И.Ю. История отечественных твердых сплавов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. № 3. С. 14–21.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21.

Levashov E.A., Panov V.S., Konyashin I.Yu.

History of domestic cemented carbides

Sintered cemented carbides are very important for modern engineering. It is difficult to point out an industry having no interest in cemented carbides. Their unique properties – hardness, strength, wear resistance, scale resistance, high temperature strength, corrosive resistance – make them suitable for different applications such as metal working, oil-well drilling, mining industry, chipless machining, arms industry, nuclear, space, vacuum and electric engineering, instrumentation, synthetic diamond fabrication process, etc. This paper provides an overview of domestic cemented carbide evolution and fabrication stages. The contribution of national researchers to the development of various cemented carbide grades and their fabrication progress is shown. The outstanding role of Professor G.A. Meerson in the cemented carbide industry development is mentioned. The paper cites the results of many Russian and CIS researchers from such leading institutes as the Russian National Cemented Carbide Research Institute (Moscow, Russia), Ukrainian Institute of Materials Science (Kiev, Ukraine), Institute for Superhard Materials (Kiev, Ukraine), Ural Branch of the Russian Academy of Science (Kirovograd, Russia), Ural Polytechnic Institute (Ekaterinburg, Russia), Tomsk Polytechnic Institute (Tomsk, Russia), Belarusian Institute of Powder Metallurgy (Minsk, Belarus), Institute of Metallurgy and Materials Science (Moscow, Russia), Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Chernogolovka, Russia).

Keywords: cemented carbide, powder metallurgy, composition, structure, properties, technology, fabrication, tool, coating, nanomaterials.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of RANS, Director of the Scientific-educational center SHS MISIS-ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: levashov@shs.misis.ru.

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

Konyashin I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Manager of Research and Development, Element Six GmbH (Staedeweg 18, 36151, Burghaun, Germany), Head expert of the Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: igor.konyashin@e6.com.

Citation: Levashov E.A., Panov V.S., Konyashin I.Yu. Istoriya otechestvennykh tverdykh splavov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 14–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21.

Введение

Анализ отечественных публикаций, посвященных твердым сплавам (ТС), позволил сделать вывод о растущем интересе фундаментальной и прикладной науки к данной области. В настоящее время трудно представить многие отрасли экономики без их применения. Уникальные показатели твердости, прочности, износостойкости, окалинстойкости, коррозионной стойкости позволяют использовать твердосплавные изделия в различных отраслях, таких как металлообработка, горнодобывающая промышленность, машиностроение, химическая и атомная отрасли и др.

В данной статье рассмотрены некоторые аспекты методологии и подходы к разработке технологий производства твердых сплавов с учетом областей их применения. Целью обзора является отражение состояния отечественной твердосплавной промышленности в течение многих десятилетий и вклада ученых в развитие производства отечественных твердых сплавов.

Историческая справка

Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы особого класса, обладающие высокими твердостью, износостойкостью и прочностью, которые сохраняются до температуры 600–800 °С, а также повышенной окалино- и коррозионной стойкостью. Эти материалы состоят из зерен тугоплавкого соединения (карбида, нитрида, карбонитрида) и сравнительно легкоплавкого связующего металла на основе кобальта и/или никеля, легированного в некоторых марках твердых сплавов хромом, молибденом, ванадием, танталом и другими элементами. Получают ТС методом порошковой металлургии [1].

Свойства ТС существенно зависят не только от состава, но и от размера зерна карбидной фазы. Поэтому эти сплавы принято классифицировать на наноразмерные, ультрадисперсные, особомелкозернистые, мелкозернистые, среднезернистые, крупнозернистые и особокрупнозернистые.

В создание спеченных ТС значительный вклад внес Х. Шретер, по патентам которого в 1923 г. немецкой фирмой «Osram» впервые был получен сплав на основе карбида вольфрама с кобальтом. В 1926 г. фирма «Krupp» (Германия) осуществила промышленный выпуск твердого сплава под торговой маркой Widia (Widia-N, WC–6%Co), режущий инструмент из которого на Лейпцигской ярмарке произвел фурор, переворот в металлообрабатывающей промышленности, позволив увеличить скорость резания в 10–20 раз (в зависимости от обрабатываемого материала).

Появление и становление спеченных твердых сплавов в нашей стране связано с именем Г.А. Меерсона — родоначальника технологий редких металлов, а также тугоплавких металлов и их карбидов. В 1929 г. после его командировки в Германию совместно с Л.П. Мальковым на электроламповом заводе («Лампочка», Москва) были получены первые образцы отечественного ТС, а затем налажен опытный выпуск изделий из твердого сплава, получившего название «Победит» [1]. Сплав, содержащий 90 % карбида вольфрама и 10 % кобальта, использовался для изготовления режущих пластин, волок для протяжки проволоки и вставок для буровых коронок [1–5]. С этого момента по разработанной технологии [3, 4] начинается бурное развитие отечественной твердосплавной промышленности.

В начале 1930-х годов производство ТС было переведено на завод редких элементов (с 1936 г. — Московский комбинат твердых сплавов (МКТС)), где под руководством Л.П. Малькова и В.Я. Рискина по усовершенствованной технологии [1] был организован выпуск твердого сплава марки РЭ8 (состава 92%WC–8%Co), послуживший основой производства широкой гаммы ТС, содержащих 6–15 % Co), а также сплавов Альфа (TiC–WC–Co). С 1934 г. завод стал выпускать ТС марок РЭ6, РЭ12, РЭ15 (6–15 % Co) взамен Победита. В послевоенные годы эти ТС производились под марками ВК6, ВК8, ВК15 (WC–Co) и Т14К8, Т15К6, Т5К10 (WC–TiC–Co) на МКТС [1]. Сплавы РЭ12 и РЭ15

впервые в мире применили для ударно-вращательного бурения горных пород средней крепости.

В 1939 г. на МКТС под руководством В.И. Третьякова была разработана и внедрена технология получения сплава WC—Ni (Рэникс), из которого наряду с РЭБ в годы Великой Отечественной войны изготавливали сердечники для бронебойных снарядов [4].

Во время войны часть оборудования и сама технология твердых сплавов с МКТС были переведены в г. Кировоград Свердловской обл. (впоследствии — Кировоградский комбинат твердых сплавов), где под руководством Г.С. Креймера и А.Н. Зеликмана осуществлялся выпуск изделий из ТС для фронта.

В 1948 г. в Москве был организован головной институт по твердым сплавам — Всесоюзный научно-исследовательский институт твердых сплавов (ВНИИТС). Здесь ассортимент ТС пополнился новыми марками (Т30К4, Т60К6, ТМЗ) и сериями (М, В, ОМ, ХОМ, В253, К, С, КС) [1, 4].

В конце 1940-х годов, находясь в командировке в Австрии и Германии, молодой инженер В.С. Раковский — впоследствии крупнейший ученый в области порошковой металлургии — приобрел резец из твердого сплава для высокоскоростной обработки стальных деталей с большим срезом стружки. В нашей стране на тот момент подобных изделий не было. Резец был передан во ВНИИТС, где в начале 1950-х годов [6, 7] Г.С. Креймером с сотр. был создан аналог и разработана технология первого отечественного Та-содержащего твердого сплава под маркой ТТ7К12 (81%WC—4%TiC—3%TaC—12%Co). В это же время Г.С. Креймер с сотр. разработали [1, 4] серию специализированных крупнозернистых WC—Co-сплавов группы В (4—11 % Co) для перфораторного бурения горных пород и шарошечного бурения скважин.

В 1970-е годы под руководством В.А. Фальковского и В.А. Ивенсена были созданы особокрупнозернистые твердые сплавы WC—Co с индексами С, К и КС [8] для оснащения высадочного и штампового инструмента и особомелкозернистые сплавы WC—Co [1]. Одновременно под руководством Г.С. Креймера и В.И. Третьякова были разработаны отечественные танталсодержащие ТС марок ТТ20К9, ТТ8К6, ТТ10К8-Б, ТТ10К8А и др. [1].

Большой вклад в развитие твердосплавной промышленности в 60-е и 70-е годы прошлого века вновь внес Г.А. Меерсон. Им впервые была доказана целесообразность введения небольших добавок

карбида тантала (несмотря на его дороговизну) в WC—Co-сплавы [9].

В производственных условиях МКТС был апробирован метод получения сплавов ВК8Та и ВК12Та и налажен их выпуск для Электростальского машиностроительного завода. Позже была предпринята попытка замены дефицитного карбида тантала на карбид ниобия [9].

На МКТС под руководством Г.А. Меерсона и при активном участии В.С. Панова и В.Н. Глушкова была внедрена технология получения твердого сплава Т15К6 со знаком качества [10] за счет использования порошка вольфрама, полученного «прямоточным» восстановлением WO₃ в одну стадию (подача водорода осуществлялась по ходу движения лодочек, а не против, как было принято в производстве).

Видная роль в развитии отечественной твердосплавной промышленности принадлежит В.И. Третьякову. Под его руководством появились усовершенствованные методы получения порошковых полуфабрикатов, внедрена технология вакуумного спекания твердых сплавов, разработаны новые марки ТС, в том числе безвольфрамовые, освоено производство режущего инструмента с износостойким покрытием [1, 4]. В 1980-е годы им совместно с Л.И. Клячко, Т.А. Емельяновой и И.В. Кобицким созданы технологии производства особомелкозернистых и ультрадисперсных твердых сплавов марок ВХ, НС и НСТ взамен сплавов М и ОМ для сверл, разверток, метчиков, дисковых фрез и другого инструмента [11—13].

В это же время появились новые разработки по твердым сплавам:

- сушка распылением (МКТС им. С.П. Соловьева, г. Москва);
- спекание твердых сплавов в печах с контролируемой газовой средой (Украинский институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля, г. Киев);
- непрерывный процесс получения твердосплавных смесей во вращающейся печи (ВНИИТС);
- технология упрочнения твердосплавного породоразрушающего инструмента путем его облучения малыми дозами гамма-квантов (Томский политехнический институт);
- получение твердосплавных изделий при высоких гидростатических давлениях (Институт физики высоких давлений, г. Троицк);
- технология получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) наноразмерного и субмикронного порошков

карбида вольфрама и изделий из ультрадисперсных ТС (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Московская обл.);

— способ изготовления зубков для перфораторного бурения сплавами WC—Co (ОАО Волгобурмаш, г. Самара);

— производство ТС и керамики (ЗАО «АЛГ» (г. Москва) и ОАО «Серпуховский инструментальный завод» «ТВИНТОС») и др.

С целью экономии дефицитного и дорогостоящего вольфрама в филиале ВНИИТС — Узбекском комбинате тугоплавких и жаропрочных металлов (УзКТЖиМ) (г. Чирчик, Ташкентская обл.) — продолжены работы по безвольфрамовым твердым сплавам и в 1986 г. был выпущен ГОСТ 226530 на их марки ТН20 и КНТ16 [14]. Дальнейшее развитие по созданию и усовершенствованию эти сплавы получили на Кировоградском комбинате твердых сплавов и в МИСиС на кафедре металлургии редких металлов и порошковой металлургии [1, 14–16].

Сотрудники этой кафедры под руководством В.С. Панова предложили новые составы и разработали метод получения жаростойких и жаропрочных марок твердых сплавов ТА и ВА [16, 17], в которых кобальт был заменен алюминидом никеля (NiAl и Ni_3Al). Новая технология прошла опытно-промышленную проверку на МКТС им. С.П. Соловьева, а инструмент из сплава ВА8 на ряде операций точения труднообрабатываемых материалов показал стойкость, в 1,7–2,2 раза более высокую по сравнению со сплавами WC—Co. Этими же учеными была разработана технология нанесения на твердосплавный инструмент покрытий из нитрида кремния Si_3N_4 , а также исследовано влияние различных пластификаторов на свойства ТС.

В 1990-е годы, в период экономического хаоса, твердосплавное производство удалось сохранить, во многом благодаря усилиям Л.И. Клячко — генерального директора «Союзтвердосплав» и директора ВНИИТС. С его именем связано заметное развитие всей отечественной твердосплавной промышленности и взаимодействие отраслевой науки с производством. Как производственник и руководитель крупнейшего производственного объединения страны, он уделял большое внимание решению проблем института и предприятий.

Важный вклад в развитие твердосплавной промышленности внесли А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Ратников, А.Н. Питюлин, Е.А. Ле-

вахов и др., которые с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получили безвольфрамовые твердые сплавы СТИМ (синтетические твердые инструментальные материалы) [18–21]. Ими создан целый ряд сплавов для различных применений (резцы, штамповый и прокатный инструмент, окалино- и жаростойкие изделия, износостойкие защитные покрытия). Данные разработки используются во многих отраслях промышленности.

С учетом экспериментальных данных, полученных в работе [22], на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС проводятся исследования по созданию способа спекания с двумя и более последовательно образующимися жидкими фазами.

В.Н. Шуменко впервые предложил способ «мокрого» прессования с лиофобной жидкостью, который в начале 2000-х годов получил развитие в технологии ТС [23]. Данное техническое решение позволило существенно снизить потери давления на внешнее трение при прессовании в стальной пресс-форме, а также увеличить равноплотность по объему брикетов, практически сохранив размер частиц карбидной фазы.

В последние годы появилось много работ, посвященных наноструктурным твердым сплавам, к которым проявляют большой интерес и отечественные ученые [24, 25].

Необходимо отметить выдающийся вклад Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва). С использованием созданной под руководством Ю.В. Цветкова плазмохимической технологии [26, 27] были получены ультрадисперсные порошки вольфрама, из которых на УзКТЖиМ изготовили наноструктурированные твердые сплавы типа ВК6 [28]. При участии Ю.В. Благовещенского методом плазмохимического синтеза впервые были получены нанопорошки WC и сплавов WC—Co для производства ТС нового поколения [29]. Данные порошки нашли применение в СВС-технологии получения наномодифицированных сплавов [20, 21]. Кроме того, путем электроискрового плазменного спекания нанопорошков WC—Co с различным содержанием кобальта были получены сплавы с превосходными свойствами [30], определившими перспективу дальнейшего развития отечественных ТС для лезвийного инструмента.

Несомненно, важную роль в развитии материаловедения и технологии твердых сплавов играет

И.Ю. Коняшин. Проведенные им в 1990-е годы исследования послужили основой для создания новых технологий нанесения износостойких покрытий на вольфрамкобальтовые и безвольфрамовые твердые сплавы, оригинального метода получения карбидохромовых покрытий за счет взаимодействия паров металлического хрома с безвольфрамовыми ТС в вакууме [31–35], а также плазмохимической газофазной технологии осаждения алмазных покрытий на твердые сплавы с использованием специальных промежуточных слоев [36–38]. Совместно с сотрудниками кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС и учеными из ИСМАН им выполнен цикл работ по созданию твердых WC–Co-сплавов с использованием в качестве исходного сырья мелкозернистых и субмикронных СВС-порошков карбида вольфрама [39–41], в которых показано, что данные порошки значительно расширяют сырьевую базу твердосплавной промышленности. Несколько позже были разработаны материаловедческие основы и технология производства специальных марок твердых сплавов для породо-разрушающего инструмента и дорожных резцов из особокрупнозернистых порошков карбида вольфрама с наноструктурированной связкой на основе кобальта [42, 43].

Заслуживают внимания работы по совершенствованию технологии получения твердых сплавов, подбору их оптимального состава, нанесению износостойких покрытий на твердосплавные изделия, а также исследования, посвященные вопросам материаловедения, проведенные в последние годы в АО «КЗТС» (г. Кировоград, Свердловская обл.), ОАО «Победит» (г. Владикавказ) и ВНИИТС (г. Москва) [47].

Заметный вклад в разработку сплавов СТИМ и СИГМА, применяющихся для изготовления различного твердосплавного инструмента, износостойких покрытий, порошков карбидов для приготовления твердосплавных смесей внесли сотрудники ИСМАН (г. Черноголовка, Московская обл.) под руководством А.Г. Мержанова и Е.А. Левашова.

Следует отметить работы кафедры порошкового металловедения под руководством акад. РАН В.Н. Анциферова Пермского национального исследовательского политехнического университета в области порошковой металлургии, материаловедения различных материалов, в том числе твердых сплавов.

Кафедрой порошковой металлургии (зав. кафедрой А.П. Амосов) Самарского государственного технического университета совместно с ОАО «Волгобурмаш» проведены работы по совершенствованию состава, структуры, технологии и применению зубков буровых и шарошечных долот из новых марок твердых сплавов [44–46].

По технологии плазмохимического синтеза в ИМЕТ им. А.А. Байкова впервые были получены нанопорошки WC и сплавов WC–Co для производства нового поколения твердых сплавов. Данные порошки нашли применение в СВС-технологии получения наномодифицированных сплавов. За счет использования плазмохимического WC, введения ингибиторов и оптимизации технологии получения смеси WC–Co авторы получили ультрадисперсные сплавы. Методом электроискрового плазменного спекания порошков WC–Co с различным содержанием кобальта были получены сплавы с повышенными, по мнению авторов, свойствами, которые должны определить перспективу дальнейшего развития отечественных твердых сплавов [29, 30].

Заключение

Рассмотрен вклад отечественных ученых в вопросах появления и развития производства твердых сплавов. Отмечена роль Г.А. Меерсона в становлении спеченных твердых сплавов. Показано, что благодаря своим уникальным свойствам ТС находят применение во многих отраслях народного хозяйства.

Приведенные материалы могут быть использованы для последующих исследований в области твердых сплавов.

Авторы приносят извинения за то, что из-за недостатка объема статьи не удалось отметить вклад всех исследователей, определивших устойчивое развитие отечественных твердых сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг., Соглашение № 02.А03.21.0004 от 27 августа 2013 года (проект No. K2-2015-058).

Литература/References

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976; *Tret'yakov V.I. Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh*

- splavov [Fundamentals of metallurgy and technology of manufactured carbide]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
2. Раковский В.С. Металлокерамические твердые сплавы и их свойства. М.: Оборонгиз, 1944; *Rakovskii V.S. Metallokeramicheskie tverdye splavy i ikh svoistva* [Cermets of hard alloy and their properties]. Moscow: Oborongiz, 1944.
 3. Раковский В.С., Самсонов Г.В., Ольхов И.И. Основы производства твердых сплавов. М.: Metallurgizdat, 1960; *Rakovskii V.S., Samsonov G.V., Ol'khov I.I. Osnovy proizvodstva tverdykh splavov* [The basis for the production of hard alloys]. Moscow: Metallurgizdat, 1960.
 4. Третьяков В.И., Клячко Л.И. К истории твердых сплавов. М.: Визави, 1998; *Tret'yakov V.I., Klyachko L.I. K istorii tverdykh splavov* [To the history of hard alloys]. Moscow: Vizavi, 1998.
 5. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К. Современное состояние и перспектива развития твердых сплавов. Киев: Наук. думка, 1971; *Samsonov G.V., Vitryanyuk V.K. Sovremennoe sostoyanie i perspektiva razvitiya tverdykh splavov* [Current condition and perspective development of hard alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1971.
 6. Креймер Г.С. Новые марки твердых сплавов. Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. Т. 4. С. 10—15; *Kreimer G.S. Novye marki tverdykh splavov* [A new marks of hard alloys]. Izv. AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo. 1960. Vol. 4. P. 10—15
 7. Каменская Д.С. Производство твердых сплавов новых марок. М.: ГОСИНТИ, 1960; *Kamenskaya D.S. Proizvodstvo tverdykh splavov novykh marok* [The production of hard alloys new marks]. Moscow: GOSINTI, 1960.
 8. Фальковский В.А. Теоретические основы разработки твердых сплавов для бесстружковой обработки металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 1997; *Fal'kovskii V.A. Teoreticheskie osnovy razrabotki tverdykh splavov dlya besstruzhkovo obrabotki metallov* [The theoretical basis for the development of hard alloys for metal processing without chip]: Abstr. Diss. Grand PhD. Moscow: MISIS, 1997.
 9. Меерсон Г.А., Панов В.С. Улучшенные марки твердых сплавов. М.: ГОСИНТИ, 1969; *Meerson G.A., Panov V.S. Uluchshennye marki tverdykh splavov* [Superior marks of hard alloys]. Moscow: GOSINTI, 1969.
 10. Панов В.С., Глушков В.Н. Высокопроизводительный метод получения порошка мелкозернистого вольфрама. Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1971. No. 8. С. 35—39; *Panov V.S., Glushkov V.N. Vysokoproizvoditel'nyi metod polucheniya poroshka melkozernistogo vol'frama* [High-performance method of obtaining fine-grained powder of tungsten]. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgia. 1971. No. 8. P. 35—39.
 11. Кобицкой И.В., Емельянова Т.А., Клячко Л.И. Исследование особомелкозернистых твердых сплавов, легированных карбидами тугоплавких металлов. Цвет. металлы. 1998. No. 8. С. 58—60; *Kobitskoi I.V., Emel'yanova T.A., Klyachko L.I. Issledovanie osobomelkozernistykh tverdykh splavov, legirovannykh karbidami tugoplavkikh metallov*. Tsvet. metall. 1998. No. 8. P. 58—60.
 12. Клячко Л.И. Multicarbide WC—Co hard alloys. In: *Proc. 15-th Plansee Seminar*. Austria. 2001. Vol. 56. No. 11. P. 24—27.
 13. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005; *Fal'kovskii V.A., Klyachko L.I. Tverdye splavy* [Hard alloys]. Moscow: Ruda i metally, 2005.
 14. Третьяков В.И., Клячко Л.И. Твердые сплавы, тугоплавкие металлы, сверхтвердые материалы. М.: Руда и металлы, 1999; *Tret'yakov V.I., Klyachko L.I. Tverdye splavy, tugoplavkie metally, sverkhтвердые материалы* [Hard alloys, refractory metals, super hard materials]. Moscow: Ruda i metally, 1999.
 15. Плаксин Е.К. Исследование и разработка технологии твердых сплавов на основе карбонитрида титана: Дис. ... канд. техн. наук М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1977; *Plaksin E.K. Issledovanie i razrabotka tekhnologii tverdykh splavov na osnove karbonitrida titana* [Research and development of technology of hard alloys based on titanium carbonitride]: Abstr. Diss. PhD. Moscow: MITKhT, 1977.
 16. Музыкант Я.А., Самойлов В.С. Режущий инструмент с пластинами из безвольфрамовых твердых сплавов. М.: ВНИИМАШ, 1984. С. 56—58; *Muzykant Ya.A., Samoilov V.S. Rezhushchii instrument s plastinami iz bezvol'framovykh tverdykh splavov* [Cutting tools with plates of without tungsten hard alloys]. Moscow: VNIIMASh, 1984. P. 56—58.
 17. Панов В.С., Туманов А.В. Физико-механические свойства твердого сплава ТА-20. Цвет. металлы. 1982. No. 10. С. 11—13; *Panov V.S., Tumanov A.V. Fiziko-mekhanicheskie svoistva tverdogo splava TA-20* [Physico-mechanical properties of hard alloy TA-20]. Tsvet. metall. 1982. No. 10. P. 11—13.
 18. Панов В.С., Коц Ю.Ф., Филимонова А.А. Формирование структуры композиционного материала системы WC—Ni₃Al при жидкофазном спекании. Цвет. металлы. 1993. No. 4. С. 55—57; *Panov V.S., Kots Yu.F., Filimonova A.A. Formirovanie struktury*

- kompozitsionnogo materiala sistemy WC—Ni₃Al pri zhidkofaznom spekanii [Formation of structure of composite material systems WC—Ni₃Al liquid-phase sintering]. *Tsvet. metall.* 1993. No. 4. P. 55—57.
19. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд-во МИСиС, 2011; *Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: MISIS, 2011.
 20. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S. SHS of TiC—TiNi composites: effect of initial temperature and nanosized refractory additives. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2012. Vol. 21. No. 4. P. 202—211.
 21. Loginov P., Mishnaevsky L., Jr., Levashov E., Petrzhik M. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performances: Development, testing and modelling. *Mater. and Design.* 2015. Vol. 88. P. 310—319.
 22. Froschauer L., Fulrath R.M. Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide—cobalt: Report No LBL-3189. Lawrence Berkeley Laboratory. University of California. Berkeley. October, 1974.
 23. Панов В.С., Шуменко В.Н. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2013; *Panov V.S., Shumenko V.N. Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov* [Technology and properties of sintered hard alloys]. Moscow: MISIS, 2013.
 24. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005; *Andrievskii R.A., Ragulya A.V. Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow: Akademiya, 2005.
 25. Фальковский В.А. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры. М.: МИТХТ, 2008; *Fal'kovskii V.A. Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov* [Innovations in the technology of hard alloys: nano- and ultradisperse structures]. Moscow: MITKhT, 2008.
 26. Цветков Ю.В., Николаев А.В., Самохин А.В. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. *Автоматическая сварка.* 2013. No. 10-11. С. 112—118; *Tsvetkov Yu.V., Nikolaev A.V., Samokhin A.V. Plazmennye protsessy v metallurgii i tekhnologii neorganicheskikh materialov* [Plasma processes in metallurgy and technology of inorganic materials]. *Avtomaticheskaya svarka.* 2013. No. 10-11. P. 112—118.
 27. Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма: Плазменная металлургия. Новосибирск: Наука, 1992; *Tsvetkov Yu.V., Nikolaev A.V., Panfilov S.A. Nizkotemperaturnaya plazma: Plazmennaya metallurgiya* [Low-temperature plasma: Plasma metallurgy]. Novosibirsk: Nauka, 1992.
 28. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988; *Kalamazov R.U., Tsvetkov Yu.V., Kal'kov A.A. Vysokodispersnye poroshki vol'frama i molibdena* [Highly dispersed powders of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgiya, 1988.
 29. Blagoveshchenskiy Yu.V., Isayev N.V., Blagoveshchenskaya N.V. Methods of compacting nanostructured tungsten—cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2015. Vol. 6. No. 5. P. 415—426.
 30. Chuvildeev V.N., Moskvicheva A.V., Lopatin Y.G. Sintering of WC and WC—Co nanopowders with different inhibitors additions by SPS method. In: *Proc. 17-th Plansee Seminar: Int. Conf. on High Performance P/M Materials Reutte.* Austria, 2009. Vol. 2. No. 53.
 31. Konyashin I. A vacuum technology for coating TiCN—Based cermets. *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 1995. Vol. 3. P. 1208—1212.
 32. Konyashin I., Anikeev A., Senchihin V. Development, production and application of novel grades of coated hardmetals in Russia. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1996. Vol. 14. P. 41—48.
 33. Konyashin I. PVD/CVD Technology for coating cemented carbides. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 71. P. 277—283.
 34. Konyashin I. Thin TiC_x films chemically vapor deposited onto cemented carbides from the TiC₁₄—CH₄—H₂ mixture. *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 278. P. 37—44.
 35. Konyashin I. Healing of surface defects in hard materials by thin coatings. *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 1996. Vol. 2. P. 447—452.
 37. Konyashin I., Guseva M. Thin films comparable with WC—Co cemented carbides as underlayers for hard and superhard coatings: the state of the art. *Diam. Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 575—579.
 37. Guseva M., Babaev V., Khvostov V. High quality diamond films on WC—Co surfaces. *Diam. Relat. Mater.* 1997. Vol. 6. P. 89—94.
 38. Konyashin I., Guseva M., Babaev V. Diamond films deposited on WC—Co substrates by use of barrier interlayers and nano-grained diamond seeds. *Thin Solid Films.* 1997. Vol. 300. P. 18—24.
 39. Zaitsev A.A., Vershinnikov V.I., Konyashin I. High-quality cemented carbides on the basis of near-nano and coarse-grain WC powders obtained by self-propagating high-

- temperature synthesis (SHS). *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 22. P. 152—160.
40. Zaitsev A.A., Vershinnikov V.I., Konyashin I. Cemented carbides from WC powders obtained by the SHS method. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 158. P. 329—332.
 41. Zaitsev A.A., Vershinnikov V.I., Konyashin I. Near-nano and coarse-grain WC powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis and cemented carbides on their basis. Part I: Structure, composition and properties of WC powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 50. P. 146—151.
 42. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 583—588.
 43. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Novel hardmetal with nano-strengthened binder. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2011. Vol. 2. No. 1. P. 19—21.
 44. Ахметсагиров С.М. Технологическое обеспечение стабильности циклической ударной стойкости твердосплавных зубков буровых шарошечных долот: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Самара: СамГТУ, 2009; Akhmetzagirov S.M. Tekhnologicheskoe obespechenie stabil'nosti tsiklicheskoj udarnoi stoikosti tverdospлавnykh zubkov burovyykh sharoshechnyykh dolot [Engineering support of periodic toughness consistency of cemented carbide rock cutter drill bit]: Abstr. Diss. PhD. Samara State Technical University, 2009.
 45. Сальников М.А. Разработка буровых твердых сплавов с повышенными характеристиками пластичности и трещиностойкости на основе карбида вольфрама: Автореф. ... дис. канд. тех. наук. Самара: СамГТУ, 2009; Salnikov M.A. Razrabotka burovyykh tverdykh splavov s povyshennymi kharakteristikami plastichnosti i treshchinostoikosti na osnove karbida vol'frama [Designing of cemented carbides based on tungsten carbide for drilling with enhanced properties of plasticity and fracture strength]: Abstr. Diss. PhD. Samara State Technical University, 2009.
 46. Захаров Д.А. Совершенствование состава, структуры, технологии и применения твердых сплавов в производстве буровых шарошечных долот: Автореф. ... дис. канд. тех. наук. Самара: СамГТУ, 2014; Zakharov D.A. Sovershenstvovanie sostava, struktury, tekhnologii i primeneniya tverdykh splavov v proizvodstve burovyykh sharoshechnyykh dolot [Upgrading of composition, structure technology and application of cemented carbides for rock cutter drill bit production]: Abstr. Diss. PhD. Samara State Technical University, 2014.
 47. Твердые сплавы. *Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник*. Под ред. Левинского Ю.В. М.: Экомет, 2005. С. 262—380; Levinskii Yu.V. (Ed.). Tverдые splavy. In: *Metallicheskie poroshki i poroshkovye materialy: Spravochnik* [Hard alloys. In: *Metal powders and powder materials: Handbook*]. Moscow: Ekomet, 2005. P. 262—380.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-22-31

Закономерности металлургических реакций карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом

© 2017 г. В.А. Жилыев, Е.И. Патраков

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

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

Статья поступила в редакцию 03.11.16 г., подписана в печать 23.12.16 г.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии впервые систематически изучено влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами V группы (V, Nb, Ta) на механизм контактного взаимодействия с расплавом Ni–25%Mo ($T = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па). Установлено, что процесс растворения однотипных карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ ($n = 0,05$) является инконгруэнтным (в расплав преимущественно переходят легирующий металл и углерод), при этом в ряду легирующих металлов V – Nb – Ta относительная скорость и степень инконгруэнтности процесса растворения карбонитридов изменяются немонотонно. Предложено объяснение обнаруженных эффектов. Проанализирована причинно-следственная связь между исходным составом карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5}N_{0,5}$ (сортом легирующего металла) и составом K-фазы $Ti_{1-n-m}Mo_nMe_m^V C_x$, осаждающейся из расплава при охлаждении системы. Показано, что фактором, определяющим состав образующейся K-фазы, является ΔT -фактор (степень превышения температур кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC над температурой кристаллизации наиболее легкоплавкой в этих системах эвтектики Ni/Mo₂C). Аргументирован вывод о том, что обнаруженная взаимосвязь между исходным составом карбонитрида и составом образующейся K-фазы является следствием микронеоднородного строения металлических расплавов. Показано, что эта взаимосвязь носит достаточно общий характер и проявляется во всех исследованных системах независимо от сорта легирующего металла V группы и присутствия или отсутствия молибдена в расплаве.

Ключевые слова: карбонитрид $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$, никель–молибден, контактное взаимодействие, реакции, микроструктура.

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

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

Для цитирования: Жилыев В.А., Патраков Е.И. Закономерности металлургических реакций карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 22–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-22-31.

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Regularities of $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride metallurgical reactions with Ni–Mo melt

Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy are used for the first time to systematically study the effect of $TiC_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride doping with V group transition metals (V, Nb, Ta) on the mechanism of contact interaction with the Ni–25%Mo melt ($T = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ h, vacuum $5 \cdot 10^{-2}$ Pa). It is found that the dissolution of similar $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ ($n = 0,05$) carbonitrides is an incongruent process (alloying metal and carbon predominantly transfer to the melt) with non-monotonic changes in relative velocity and incongruence of carbonitride dissolution for the V–Nb–Ta alloying metal series. The paper suggests an explanation of the effects identified. The causal relationship between the initial composition of $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride (kind of alloying metal) and the composition of K phase ($Ti_{1-n-m}Mo_nMe_m^V C_x$) precipitated from the melt during the system cooling is analyzed. It is shown that the factor determining the composition of the produced K phase is the ΔT factor (the difference between the crystallization temperatures of Ni/Me^VC carbide eutectics and Ni/Mo₂C, the most easily-fusible eutectic in these systems). The paper rationalizes the conclusion that the found relationship between the initial carbonitride composition and the composition of K phase formed is a consequence of the microheterogeneous structure of the metal melts. It is demonstrated that this relationship has a relatively general nature and appears in all the studied systems whatever the Group V alloying metal grade and whether the melt contains molybdenum or not.

Keywords: carbonitride $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$, nickel-molybdenum, contact interaction, reactions, microstructure.

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

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

Citation: Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti metallurgicheskikh reaktsii karbonitridov $Ti_{1-n}Me_n^VC_{0,5}N_{0,5}$ s Ni–Mo–rasplavom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 22–31.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-22-31.

Введение

Керметы на основе карбонитрида титана (базовая система $TiC_{1-x}N_x/Ni-Mo$) широко используются в качестве инструментальных материалов различного назначения [1–5]. По комплексу служебных свойств (твердость, износостойкость, стойкость к окислению, схватываемость со сталями и др.) они намного превосходят классические твердые сплавы на основе карбида вольфрама (базовая система $WC-Co$), заметно уступая последним только по уровню прочностно-пластических свойств (трещиностойкость, стойкость к ударным нагрузкам).

Многолетние попытки минимизировать этот недостаток путем введения в исходную смесь добавок различных карбидов и нитридов переходных металлов (включая наноразмерные) пока не увенчались успехом (см. последние обзоры [6, 7]). Дело в том, что в процессе спекания многофазных керметов трудно избежать появления дефектов различного рода (прежде всего, избыточных пор), неоднородностей химического происхождения и остаточных напряжений.

Более перспективным для достижения поставленной цели является, по нашему мнению, альтернативный подход [8], суть которого сводится к усложнению исходного химического состава тугоплавкой составляющей композита без изменения числа входящих в него фаз. Эксперименты [4, 9–15] подтвердили, что керметы на основе твердого раствора тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) — кубических (типа $NaCl$) карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп — по сравнению с их аналогами, спеченными из смеси индивидуальных ТФВ, характеризуются, как правило, более высоким уровнем и стабильностью прочностно-пластических и эксплуатационных свойств.

Чтобы глубже разобраться в причинах этого обстоятельства, прежде всего нужно изучить основные механизмы и закономерности проявления химической (металлургической) активности ТФВ и их взаимных твердых растворов в расплавах на основе никеля. Это тем более необходимо, если учесть, что ТФВ в отличие от других тугоплавких

соединений являются по своей природе твердыми растворами [16, 17] (метастабильность, протяженные области однофазного существования, конкурентный характер $Me-Me$ - и $Me-X$ -связей, относительная автономность подрешеток металла и неметалла). Однако именно это важнейшее обстоятельство до сих пор игнорируется большинством исследователей [18].

В предыдущей статье [19] подробно изложены результаты изучения механизма контактного взаимодействия Zr -содержащего карбонитрида титана (состава $Ti_{1-n}Zr_nC_{0,5}N_{0,5}$, где $n = 0,05$ и $0,20$) с $Ni-25\%Mo$ -расплавом, обсуждены основные эффекты модифицирующего влияния циркония на процессы растворения, фазо- и структурообразования, проанализированы причины их проявления. Установлено, в частности, что модифицирующая роль малых ($n = 0,05$) добавок циркония во многих отношениях подобна роли азота. Показано, что результирующий эффект совместного (синергетического) влияния циркония и азота на изучаемые процессы сводится к инициированию уникальных механизмов самодиспергирования зерен ТФВ в процессе жидкофазного спекания композита и самоармирования его металлической связки тонкими (порядка $0,1$ мкм) ответвлениями K -фазы (метастабильный твердый раствор состава $Ti_{1-n}Mo_nC_x$, где $n \leq 0,65$, $x = 0,7 \pm 0,1$ [20]). Экспериментально подтвержден вывод о том, что реализация этих механизмов на практике позволяет существенно повысить эксплуатационную прочность $TiCN$ -керметов, их антифрикционные и режущие свойства.

Цель настоящей статьи — изучение влияния легирующих металлов V группы (V, Nb, Ta) на механизм и закономерности протекания металлургических реакций в однотипных системах $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$. При этом основное внимание уделяется установлению взаимосвязи исходного состава карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ (сорта легирующего металла) и состава K -фазы, образующейся в процессе взаимодействия с $Ni-Mo$ -расплавом. Важность

этого вопроса определяется тем обстоятельством, что именно К-фаза является фактической основой (>50 об.%) современных TiCN-керметов с Ni—Mo-связующей фазой. Какие-либо сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Объекты и методы исследования

Исходные карбонитриды $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ получали методом карботермического восстановления брикетированных смесей соответствующих оксидов (TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) в токе азота марки «Ч» при температуре 1700 °С в течение 16—20 ч. Синтезированные однофазные препараты крупностью 5—10 мкм подвергали горячему прессованию в атмосфере азота ($p \sim 1,5$ атм) при температуре 2700 °С, давлении 30 МПа и продолжительности не более 10 мин. Остаточная пористость компактных образцов не превышала 3 %.

Некоторые характеристики синтезированных образцов, включая исходный карбонитрид титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$, приведены в табл. 1.

Методические особенности экспериментов сводились к следующему.

Горячепрессованные образцы карбонитридов $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ ($\varnothing$ 10 мм, $h = 5$ мм) помещали в предварительно отожженные при 1200 °С алундовые тигли на таблетку сплава Ni—25%Mo с теми же формой и размерами. Термообработку образцов осуществляли в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ Па по следующему режиму: нагрев со скоростью 50 град/мин до температуры 1450 °С — изотермическая выдержка в течение 1 ч — охлаждение до 800 °С со средней скоростью 150 град/мин, далее — с печью. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными абразивами.

Элементный состав фаз и структурные особенности области контактного взаимодействия изучали в основном методами растровой элек-

тронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на установке JCXA-733.

Для описания металлургических процессов на химическом языке (с целью повышения их наглядности и информационной ёмкости) была разработана оригинальная система условных обозначений [21]. В данной статье использованы следующие из них:

--> — растворение карбонитрида в расплаве на основе никеля;

<--> — взаимное растворение компонентов ТФВ и расплава;

→ — кристаллизация расплава при охлаждении системы;

Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;

⌘ — эвтектика.

Результаты исследования и их обсуждение

1. Системы $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

Обобщенные результаты РСМА процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих в системах $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ (включая для сравнения аналогичные результаты изучения базовой системы $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ [20]), приведены ниже:

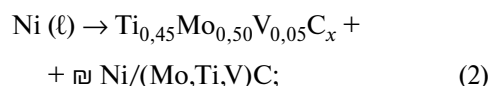
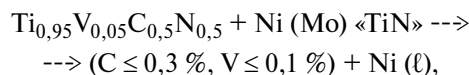
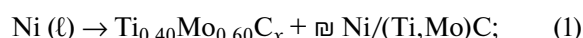
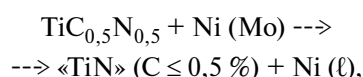


Таблица 1. Химический состав и параметры решетки карбонитридных фаз системы Ti—Me^V—C—N

Фаза	Химический состав *, мас.%				Параметр решетки a , Å ($\Delta a = \pm 0,001$ Å)
	Ti	Me ^V	C	N	
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	79,1	—	9,7	11,1	4,282
$Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	74,6	4,2	9,6	11,3	4,278
$Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	72,1	7,4	9,4	10,9	4,286
$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	67,4	13,2	8,9	10,3	4,285

*Свободный углерод во всех образцах отсутствует, содержание кислорода не превышает 0,3 %.

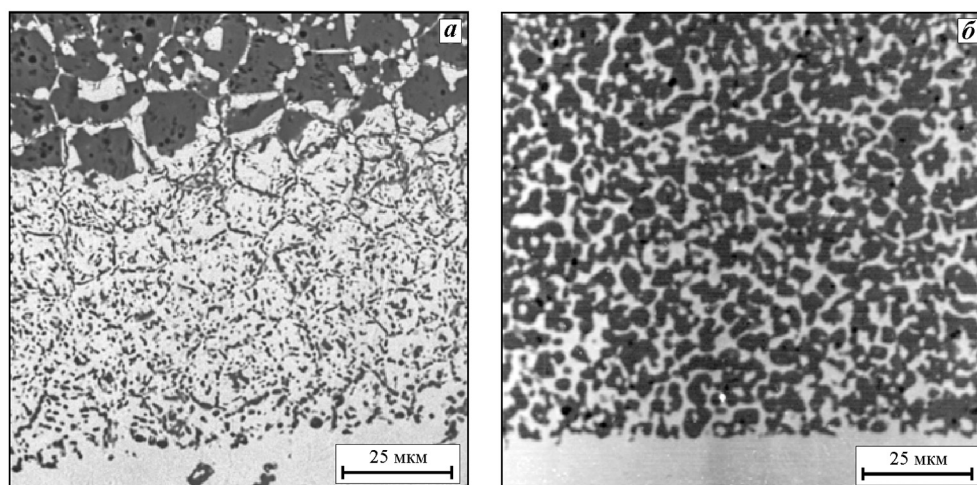


Рис. 1. РЭМ-изображения области контактного взаимодействия образцов $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ (а) и $\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ (б) с Ni–Мо-расплавом
 $T = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

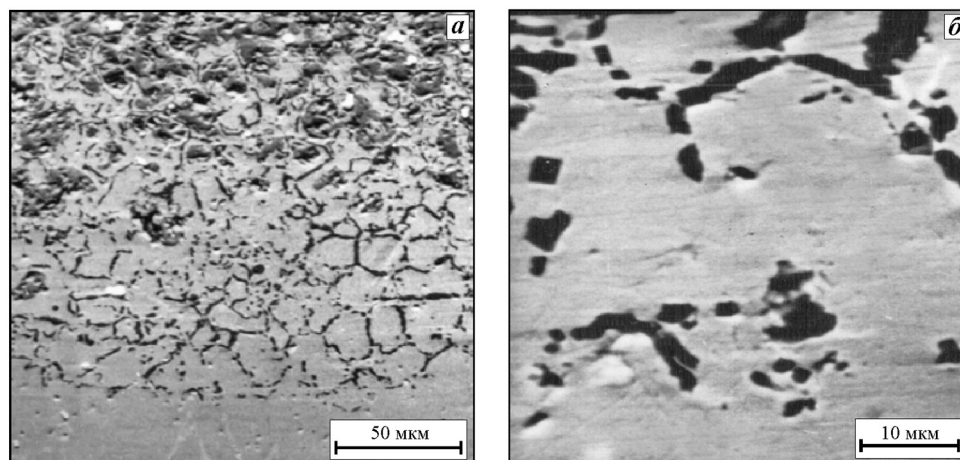
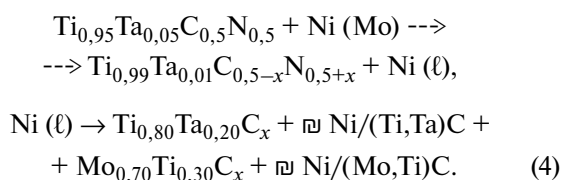
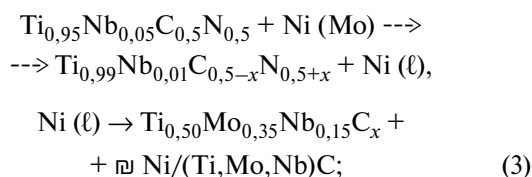


Рис. 2. РЭМ-изображения области контактного взаимодействия образца $\text{Ti}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с Ni–Мо-расплавом
 $T = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па
 а — общий вид; б — выделения фаз $\text{Ti}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{C}_x$ и $\text{Mo}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{C}_x$ (светлые области) на отслоениях «нитридной» фазы (темные)



Электронные изображения области контактного взаимодействия этих же карбонитридов с Ni—

Мо-расплавом показаны на рис. 1 и 2. Из представленных результатов видно, что легирующие металлы V группы весьма существенно и, что важно подчеркнуть, по-разному влияют на кинетические особенности и механизм протекания изучаемых процессов. Поэтому системы с их участием удобнее анализировать по отдельности для каждого легирующего металла.

1.1. Система $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ /Ni–25%Mo

Анализ процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии карбонитрида $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с Ni—Мо-расплавом (см. реакции (1), (2) и рис. 1, а), позволяет констатировать следующее.

Во-первых, относительная скорость и степень инконгруэнтности процесса растворения карбонитрида $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ в Ni—Mo-расплаве существенно выше, чем исходного карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$, о чем свидетельствуют как увеличение степени обеднения карбонитрида по ванадию и углероду, так и рост глубины проникновения расплава по его межзеренным границам.

Во-вторых, из сравнения реакций (1) и (2) видно, что ванадий при кристаллизации К-фазы ($Ti_{1-n}Mo_nC_x$) преимущественно замещает в ее решетке молибден, несмотря на то, что размерный фактор ΔR (разность атомных радиусов карбидообразующих металлов в расплаве), казалось бы, более благоприятен для преимущественного замещения в ней атомов титана ($R_V = 1,34 \text{ \AA}$, $R_{Mo} = 1,39 \text{ \AA}$, $R_{Ti} = 1,46 \text{ \AA}$ [22]). Эту нелогичность можно объяснить, если принять во внимание микрон неоднородное строение металлических расплавов [23, 24] и, следовательно, учесть возможность существования в расплаве на основе никеля лабильных микрогруппировок ($d \leq 20 \text{ \AA}$), ближний порядок которых соответствует карбидным эвтектикам Ni/VC, Ni/TiC и Ni/Mo₂C. А если это так, то фактором, способствующим проявлению эффекта взаимного предпочтения пары V/Ti в составе образующейся К-фазы, следует признать ΔT -фактор, т.е. благоприятное соотношение температур кристаллизации эвтектик Ni/VC, Ni/TiC и Ni/Mo₂C (1300, 1280 и 1260 °C соответственно [25]). Именно в этом направлении следует ожидать снижения вероятности совместного вхождения карбидообразующих металлов расплава в состав кристаллизующейся К-фазы по мере охлаждения системы.

1.2. Система $Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ /Ni—25%Mo

Сравнение реакций (1) и (3) показывает, что легирование карбонитрида титана ниобием (в отличие от ванадия) заметно снижает относительную скорость и степень инконгруэнтности процесса его растворения в Ni—Mo-расплаве. Наиболее вероятные причины такой трансформации — меньшая растворимость и диффузионная подвижность ниобия в расплавах на основе никеля по сравнению с ванадием [26, 27]. Можно предположить в связи с этим, что упругие напряжения, возникающие в поверхностных слоях растворяющихся зерен карбонитрида $Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ по мере обогащения их азотом, успевают релаксировать, и процесс растворения приобретает черты объемного характера

(см. рис. 1, б), отсюда — отсутствие типичных отслоений обогащенной азотом «TiN»-фазы, которые характерны для V-содержащей системы (см. рис. 1, а и б).

С другой стороны, из сравнения этих же реакций видно, что ниобий, также как и ванадий (реакция (2)), при образовании К-фазы преимущественно замещает в ее решетке молибден, предпочитая кристаллизироваться совместно с титаном. Однако эффект взаимного предпочтения пары Nb/Ti в составе К-фазы по сравнению с аналогичным эффектом для пары V/Ti в V-содержащей системе выражен намного сильнее (ср. реакции (2) и (3)). А поскольку при этом и содержание ниобия в К-фазе намного (в 3 раза) превышает его концентрацию в исходном карбонитриде, можно утверждать, что и здесь решающую роль в проявлении эффекта взаимного предпочтения пары Nb/Ti в составе К-фазы играет благоприятное влияние ΔT -фактора, т.е. более высокая температура кристаллизации карбидных эвтектик Ni/NbC (1330 °C) и Ni/TiC (1280 °C) по сравнению с наиболее легкоплавкой в этой системе эвтектикой Ni/Mo₂C (1260 °C).

1.3. Система $Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ /Ni—Mo

Процессы фазо- и структурообразования, протекающие в Ta-содержащей системе $Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ /Ni—25%Mo, уже качественно отличаются от аналогичных процессов, происходящих в V- и Nb-содержащих системах (см. реакцию (4) и рис. 2). Действительно, при охлаждении этой системы наблюдается последовательная кристаллизация двух отдельных карбидных фаз — сначала двойного карбида $Ti_{0,8}Ta_{0,2}C_x$, который практически не содержит в своем составе молибдена (его концентрация не превышает 0,01 ат.%), а затем и очень богатой по молибдену К-фазы $Mo_{0,7}Ti_{0,3}C_x$ (содержание тантала в ней меньше 0,01 ат.%). При этом выделения обеих карбидных фаз, незначительно отличающихся по фазовому контрасту, осаждаются как на зернах исходного карбонитрида, так и на его «нитридных» отслоениях (см. рис. 2, а и б).

Не вызывает сомнений, что причиной раздельной кристаллизации из расплава Ta- и Mo-содержащих карбидных фаз в этой системе является очень большое, близкое к критическому различие в температурах кристаллизации карбидных эвтектик Ni/TaC (1350 °C) и Ni/Mo₂C (1260 °C).

Обобщенные результаты изучения причин-

Таблица 2. Взаимосвязь состава исходного карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$, состава К-фазы и температуры кристаллизации эвтектик Ni/Me^VC в системах $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

Состав исходного карбонитрида	Состав К-фазы, ат. доли			Температура кристаллизации эвтектики Ni/Me^VC , °C
	Ti	Me ^V	Mo	
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	0,40	—	0,60	1260*
$Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,45	0,05	0,50	1300
$Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,50	0,15	0,35	1330
$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,80	0,20	<0,01	1350

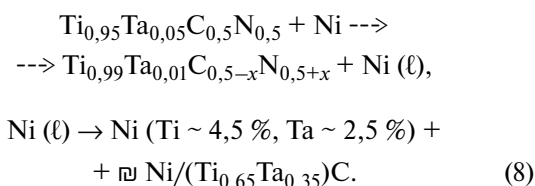
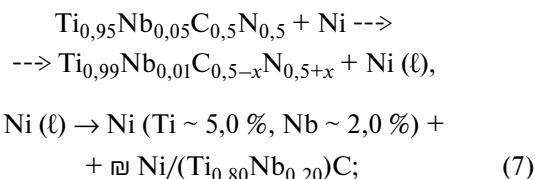
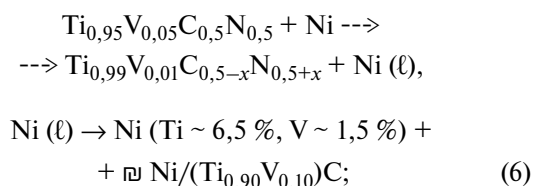
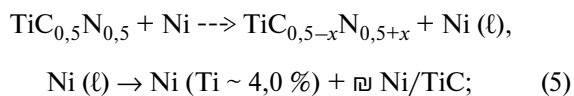
*Температура кристаллизации эвтектики Ni/Mo_2C .

но-следственной связи между составами исходного карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ и первичных выделений К-фазы, а также температурой кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC в системах $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ представлены в табл. 2. Из этих данных видно, что чем выше температура кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC по сравнению с эвтектикой Ni/Mo_2C , тем больше легирующего металла V группы входит в состав К-фазы и тем меньше остается в ней молибдена.

Чтобы убедиться в неслучайном характере обнаруженной закономерности, сравним результаты настоящего исследования с результатами изучения аналогичных, но не содержащих молибден систем $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}-Ni$ [28]. Для этого проанализируем взаимосвязь исходного состава тех же легированных карбонитридов титана $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ и состава эвтектических выделений двойной карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^VC$ в металлической матрице.

2. Системы $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni$

Согласно результатам работы [28] механизм взаимодействия карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ и его легированных аналогов $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ ($Me = V, Nb, Ta$) с расплавом никеля ($T = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па) может быть описан следующими реакционными схемами:



Из сравнения реакций (5)—(8) видно, что легирование карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами V группы существенно увеличивает относительную скорость его растворения в расплаве никеля. Однако в отличие от аналогичных Mo-содержащих систем степень инконгруэнтности этого процесса (преимущественный переход в расплав легирующего металла и углерода) практически не зависит от сорта легирующего металла.

В то же время в ряду легирующих металлов $V - Nb - Ta$ относительная скорость растворения карбонитрида, оцениваемая по объему перешедшего в расплав титана, снижается, а количество легирующего металла в составе эвтектических выделений карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^VC$ растет. При этом наблюдается очень большое (от 2 до 7 раз) превышение концентрации легирующего металла в эвтектических выделениях карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^VC$ над его содержанием в исходном карбонитриде. Эти факты однозначно свидетельствуют об определяющем влиянии на указанные процессы того же ΔT -фактора: чем выше температура кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC (1300, 1330 и $1350^\circ C$ в системах $VC-Ni$, $NbC-Ni$ и $TaC-Ni$ соответственно [25]) по сравнению с наи-

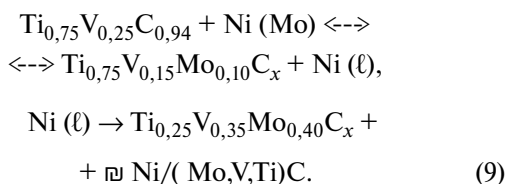
Таблица 3. Взаимосвязь состава исходного карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$, состава эвтектических выделений карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^VC$ и температуры кристаллизации эвтектик Ni/Me^VC в системе $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}/Ni$

Состав исходного карбонитрида	Состав эвтектических выделений карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^VC$, ат. доли		Температура кристаллизации эвтектики Ni/Me^VC , °C
	Ti	Me ^V	
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	1,0	—	1280*
$Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,90	0,10	1300
$Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,80	0,20	1330
$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,65	0,35	1350

* Температура кристаллизации эвтектики Ni/TiC .

более легкоплавкой в этих системах эвтектикой Ni/TiC (1280 °C), тем большее количество легирующего металла входит в состав эвтектических выделений карбида $Ti_{1-n}Me_n^VC$ и тем меньше его остается в твердом растворе на основе никеля (см. реакции (6)—(8) и табл. 3).

Для полноты картины отметим, что определяющее влияние ΔT -фактора на эффект взаимного предпочтения пары V/Ti в составе кристаллизующейся К-фазы проявляется и в чисто карбидной системе $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$ [29], несмотря на то, что процесс взаимодействия в этой системе осложнен взаимным растворением компонентов твердой и жидкой фаз. Однако, с другой стороны, именно это обстоятельство позволяет конкретизировать условия, при которых влияние ΔR - или ΔT -фактора становится определяющим. Действительно, если молибден непосредственно диффундирует из расплава в исходный карбид, то он замещает в нем преимущественно ванадий (определяющее влияние ΔR -фактора), при осаждении же К-фазы из расплава он замещает в ее решетке преимущественно титан (определяющее влияние ΔT -фактора):



Резюмируя изложенный выше материал, можно утверждать, что установленные закономерности протекания металлургических реакций карбонитридов $Ti_{0,95}Me_{0,05}^VC_{0,5}N_{0,5}$ с Ni - или $Ni-Mo$ -расплавами носят достаточно общий характер. Об

этом свидетельствует тот факт, что независимо от сорта легирующего металла V группы, присутствия или отсутствия молибдена в системе особенности перераспределения карбидообразующих металлов между исходным карбонитридом и образующимися при затвердевании расплава карбидными фазами контролируются преимущественно ΔT -фактором. Не вызывает сомнения, что определяющее влияние ΔT -фактора на анализируемые процессы является следствием микронеоднородного строения металлических расплавов.

Выводы

Впервые систематически изучено влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами V группы (V , Nb , Ta) на механизм взаимодействия с $Ni-25\%Mo$ -расплавом, проанализирована взаимосвязь исходного состава карбонитрида и состава образующейся в процессе взаимодействия К-фазы ($Ti_{1-n}Mo_nC_x$), предложено объяснение обнаруженных закономерностей. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что ванадий и ниобий при вхождении в состав образующейся К-фазы преимущественно замещают в ней молибден, предпочитая кристаллизоваться совместно с титаном. Показано, что основным фактором, способствующим проявлению эффекта взаимной толерантности пар V/Ti и Nb/Ti в составе К-фазы, является ΔT -фактор — существенное превышение температур кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC над температурой кристаллизации наиболее легкоплавкой в этих системах эвтектики Ni/Mo_2C .

2. Выявлено, что в отличие от ванадия и ниобия тантал практически не участвует в формировании К-фазы. При охлаждении системы из расплава последовательно осаждаются две фазы — сначала двойной карбид состава $Ti_{0,8}Ta_{0,2}C_x$, а затем К-фаза состава $Mo_{0,7}Ti_{0,3}C_x$. Показано, что основной причиной раздельной кристаллизации Та- и Мо-содержащих карбидных фаз является очень большое, близкое к критическому различие в температурах кристаллизации карбидных эвтектик Ni/TaC и Ni/Mo₂C.

3. Констатируется, что обнаруженная взаимосвязь между исходным составом карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5}N_{0,5}$ и составом кристаллизующихся из расплава карбидных фаз является следствием микронеоднородного строения металлических расплавов. Показано, что эта взаимосвязь носит достаточно общий характер и проявляется во всех исследованных системах независимо от сорта легирующего металла V группы, присутствия или отсутствия молибдена в расплаве.

Литература

1. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1992. Vol. 11. P. 23—33.
2. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 343—351.
3. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138-140. P. 521—543.
4. Xiao J.H., Xiong W.H., Lin S.J., Qu J., Zhou M. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite // Mater. Rev. 2010. Vol. 24. P. 21—27.
5. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 78—89.
6. Kang S. Cermets // Comprehensive Hard Materials / Ed. V.K. Sarin. UK. Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139—181.
7. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermets: A review // J. Mater. Design. 2015. Vol. 67. P. 95—106.
8. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys // Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd., 1986. P. 1063—1073.
9. Lindahl P., Mainer T., Jonsson H., Andren H.-O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti, W, Ta, Mo) (C, N)-(Co, Ni) type cermet // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1993. Vol. 4. P. 187—204.
10. Zhang S., Qin C.D., Lim L.C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1993—1994. Vol. 12. P. 329—333.
11. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 129—133.
12. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermets // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 224—228.
13. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. Vol. 29. P. 104—107.
14. Chen X., Xiong W., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C-xMo-Ni cermets // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 31. P. 56—61.
15. Chicardi E., Torres Y., Córdoba J.M., Hvizdoš P., Gotor F.J. Effect of tantalum content on the microstructure and mechanical behavior of cermets based on $(Ti_xTa_{1-x})C_{0,5}N_{0,5}$ solid solutions // Mater. Design. 2014. Vol. 53. P. 435—444.
16. Жильев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Часть I. Физическое обоснование // Материаловедение. 2012. No. 3. С. 3—9.
17. Жильев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Часть II. Химическое обоснование // Материаловедение. 2012. No. 4. С. 3—12.
18. Жильев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и свойств тугоплавких фаз внедрения // Г.В. Самсонов — ученый, учитель, друг / Под ред. П.С. Кислого. Киев: Наук. думка. 2012. С. 167—180.
19. Жильев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni—Мо-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 31—42.
20. Жильев В.А., Патраков Е.И. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni—Мо-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 2. С. 30—37.
21. Жильев В.А. Порошковые материалы на основе тугоплавких фаз внедрения: Дис. ... докт. техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2010.
22. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов: Учеб. пос. Самара: Универс-групп, 2005.

23. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979.
24. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: Владимирский гос. ун-т, 2000.
25. Жилыев В.А., Патраков Е.И. Механизм жидкофазного взаимодействия двойных карбидов (Ti,Me)C с никелем // Конструкции из композиционных материалов. 2006. No. 4. С. 199—201.
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. В 3 т. М.: Машиностроение, 1996.
27. Еришов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлургических расплавах. Киев: Наук. думка, 1990.
28. Жилыев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида титана переходными металлами IV—VI групп на взаимодействие с расплавом никеля // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 4. С. 30—36.
29. Жилыев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ с Ni—Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 25—35.
30. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1992. Vol. 11. P. 23—33.
31. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P. 343—351.
32. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application. *Key Eng. Mater.* 1998. Vol. 138-140. P. 521—543.
33. Xiao J.H., Xiong W.H., Lin S.J., Qu J., Zhou M. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite. *Mater. Rev.* 2010. Vol. 24. P. 21—27.
34. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78—89.
35. Kang S. Cermets. In: *Comprehensive Hard Materials* (Ed. V.K. Sarin). UK. Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139—181.
36. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermets: A review. *J. Mater. Design.* 2015. Vol. 67. P. 95—106.
37. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys. In: *Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984)*. Bristol, Boston: A Hilger Ltd., 1986. P. 1063—1073.
38. Lindahl P., Mainer T., Jonsson H., Andrén H.-O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti, W, Ta, Mo) (C, N)-(Co, Ni) type cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
39. Zhang S., Qin C.D., Lim L.C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993—1994. Vol. 12. P. 329—333.
40. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129-133.
41. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
42. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 104—107.
43. Chen X., Xiong W., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C-xMo-Ni cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 56—61.
44. Chicardi E., Torres Y., Córdoba J.M., Hvizdoš P., Gotor F.J. Effect of tantalum content on the microstructure and mechanical behavior of cermets based on $(Ti_xTa_{1-x})(C_{0.5}N_{0.5})$ solid solutions. *Mater. Design.* 2014. Vol. 53. P. 435—444.
45. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' I. Fizicheskoe obosnovanie [Solid solution's nature of refractory interstitial phases. Part I. Physical Justification]. *Materialovedenie.* 2012. No. 3. P. 3—9.
46. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' II. Khimicheskoe obosnovanie [Solid Solution's Nature of Refractory Interstitial Phases. Part II. Chemical Justification]. *Materialovedenie.* 2012. No. 4. P. 3—12.
47. Zhilyaev V.A. Vzaimosvyaz' sostava, struktury i svoystv tugoplavkikh faz vnedreniya. In: *G.V. Samsonov — uchenyi, uchitel', drug* [The relationship of composition, structure and properties of refractory interstitial phases. In: *G.V. Samsonov — a scientist, a teacher, a friend*]. Ed. P. Kislyi. Kiev: Naukova dumka. 2012. P. 167—180.
48. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida $TiC_{0.5}N_{0.5}$ tsirkoniem na mekhanizm vzaimodeistviya s Ni—Mo-raspлавом [Effect of doping carbonitride $TiC_{0.5}N_{0.5}$ with zirconium on mechanism of interaction with the Ni—Mo-melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 3. P. 31—42.

20. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Kinetika i mekhanizm kontaktnogo vzaimodeistviya karbonitrida titana s Ni—Mo-rasplavom [Kinetics and mechanism of the contact interaction of titanium carbonitride with Ni—Mo-melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 2. P. 30—37.
21. Zhilyaev V.A. Poroshkovye materialy na osnove tugoplavkikh faz vnedreniya [Powder materials based on refractory interstitial phases]: Diss. of Dr. Sci. Perm': PSTU, 2010.
22. Serezhkin V.N., Pushkin D.V. Kristallokhimicheskie radiusy i koordinatsionnye chisla atomov [Crystal-radii and coordination numbers of atoms]. Samara: Univers-Group, 2005.
23. Baum B.A. Metallicheskie zhidkosti [Metal liquids]. Moscow: Nauka, 1979.
24. Gavrilin I.V. Plavlenie i kristallizatsiya metallov i splavov [The melting and crystallization of metals and alloys]. Vladimir: Vladimirkii gos. univ., 2000.
25. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Mekhanizm zhidkofaznogo vzaimodeistviya dvoynykh karbidov (Ti,Me)C s nikel'm [The mechanism of liquid-phase interaction of double carbides (Ti,Me) with nickel]. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2006. No. 4. P. 199—201.
26. Ljakishev N.P. (Ed.). Diagrammy sostojaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [The diagrams of binary metallic systems: Handbook] (Ed. Lyakishev N.P.) Moscow: Mashinostroenie, 1996.
27. Ershov G.S., Maiboroda V.P. Diffuziya v metallurgicheskikh rasplavakh [Diffusion in metallurgical melts]. Kiev: Naukova dumka, 1990.
28. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida titana perekhodnymi metallami IV—VI grupp na vzaimodeistvie s rasplavom nikelya [Effect of IV—VI groups transition metal doped titanium carbonitride to interaction with the melt of nickel]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 4. P. 30—36.
29. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeistviya dvoynykh karbidov $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ s Ni—Mo-rasplavom [Regularities of contact interaction of double carbides $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ with Ni—Mo-melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 3. P. 25—35.

УДК 621.762.2 : 621.926

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-32-40

Получение порошка сплава Nb–16Si методом механического легирования и сфероидизации в термической плазме электродугового разряда для аддитивных технологий

© 2017 г. А.А. Попович, Н.Г. Разумов, А.В. Григорьев, А.В. Самохин, В.Ш. Суфияров,
И.С. Гончаров, А.А. Фадеев, М.А. Синайский

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (СПбПУ)

ОАО «Климов», г. Санкт-Петербург

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.08.16 г., доработана 22.11.16 г., подписана в печать 30.11.16 г.

Создание новых более тугоплавких жаропрочных материалов для газотурбинных двигателей является одной из важнейших задач современного материаловедения. Это связано с тем, что используемые в настоящее время для этих целей никелевые суперсплавы имеют низкую температуру плавления ~ 1400 °С, которая ограничивает их собственную максимальную рабочую температуру интервалом 1100–1150 °С. Заменой Ni-сплавам могут стать естественные композиты, в которых матрицей являются тугоплавкие металлы, а интерметаллидными упрочнителями – их силициды. Среди бинарных систем «тугоплавкий металл–кремний» только три из них проявляют стабильность к силициду Me_5Si_3 : Nb_5Si_3 , Re_5Si_3 и W_5Si_3 . С точки зрения сочетания высокой температуры плавления и низкой плотности соединение Nb_5Si_3 является оптимальным среди остальных силицидов. Значительный интерес представляет использование сплавов системы Nb–Si в машинах аддитивного производства. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по обработке порошка сплава Nb–16ат.-%Si, полученного с помощью механического легирования элементарных порошков Nb и Si, в потоке термической плазмы. Порошок сплава Nb–16Si был получен механическим легированием порошков чистых элементов в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4. Процесс сфероидизации порошка проводился в плазменной установке на базе электродугового генератора термической плазмы с вихревой стабилизацией разряда. На основе результатов комплекса выполненных экспериментальных исследований показана принципиальная возможность процесса плазменной сфероидизации частиц порошка сплава Nb–16Si, полученных механическим легированием. Показано, что поверхность частиц после сфероидизации является неровной и отображает литую структуру материала. На микрошлифах выявлены три фазовые составляющие Nb_5Si_3 , Nb_3Si и $\text{Nb}_{\text{тв.р-р}}$, имеющие различный оптический контраст, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: механическое легирование, сфероидизация, термическая плазма, жаропрочный сплав, сферический порошок.

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

Разумов Н.Г. – канд. техн. наук, вед. инженер лаборатории функциональных материалов СПбПУ. E-mail: n.razumov@onti.spbstu.ru.

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

Самохин А.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке металлов (№ 16) ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). E-mail: andrey.samokhin@gmail.com.

Суфияров В.Ш. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории функциональных материалов СПбПУ. E-mail: vadim.spbstu@yandex.ru.

Гончаров И.С. – аспирант кафедры ТИМ СПбПУ. E-mail: fm@onti.spbstu.ru.

Фадеев А.А. – мл. науч. сотрудник ИМЕТ РАН. E-mail: fadeevandrei@gmail.com.

Синайский М.А. – мл. науч. сотрудник ИМЕТ РАН. E-mail: sinaisky@imet.ac.ru.

Для цитирования: Попович А.А., Разумов Н.Г., Григорьев А.В., Самохин А.В., Суфияров В.Ш., Гончаров И.С., Фадеев А.А., Синайский М.А. Получение порошка сплава Nb–16Si методом механического легирования и сфероидизации в термической плазме электродугового разряда для аддитивных технологий // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. № 3. С. 32–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-32-40.

Popovich A.A., Razumov N.G., Grigoriev A.V., Samokhin A.V., Sufiiarov V.Sh., Goncharov I.S., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A.

Preparation of spherical Nb-16Si alloy powders for additive technologies by mechanical alloying and spheroidization in electric arc thermal plasma

The creation of new higher melting temperature materials for gas turbine engines is one of the most important tasks of modern materials. This is due to the fact that nickel superalloys currently used for these purposes have a low melting point about 1400 °C which limits their own maximum working temperature to 1100–1150 °C. Ni alloys can be replaced by natural composites with refractory metals as a matrix and their silicides as intermetallic hardeners. Only three of refractory metal – silicon binary systems exhibit stability to the Me_5Si_3 silicide, namely Nb_5Si_3 , Re_5Si_3 and W_5Si_3 . Nb_5Si_3 is the best compound among other silicides with regard to the combination of high melting point and low density. The use of Nb–Si alloys in additive manufacturing machines is of considerable interest. The paper presents the results of experimental studies on the thermal plasma processing of Nb–16Si alloy powder prepared by mechanical alloying of Nb and Si elemental powders. Nb–16Si (at.%) alloy powder was prepared by mechanical alloying of pure element powders using the Fritsch Pulverisette 4 planetary mill. Spheroidization was carried out on a plasma unit based on vortex-stabilized arc thermal plasma generator. The results of experimental studies conducted confirmed the possibility to perform plasma spheroidization of Nb–16Si alloy powder particles obtained by mechanical alloying. It is shown that the particle surface after spheroidization is rough and reflects the cast structure of the material. Three phase components having different optical contrast are revealed on microsections: Nb_5Si_3 , Nb_3Si and Nbss, which is confirmed by X-ray diffraction.

Keywords: mechanical alloying, spheroidization, thermal plasma, heat resistant alloy, spherical powder.

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

Razumov N.G. – Cand. Sci. (Tech.), Leading engineer, Laboratory of functional materials, SPbPU. E-mail: n.razumov@onti.spbstu.ru.

Grigoriev A.V. – Post-graduate student, SPbPU, Chief designer, JSC «Klimov» (194100, Russia, St. Petersburg, Kantemirovskaya str., 11). E-mail: klimov@klimov.ru.

Samokhin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Laboratory of plasma processes in metallurgy and metal processing (№ 16), Institute of Metallurgy and Materials A.A. Baikova (IMET RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 49). E-mail: andrey.samokhin@gmail.com.

Sufiiarov V.Sh. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Laboratory of Functional materials, SPbPU. E-mail: vadim.spbstu@yandex.ru.

Goncharov I.S. – Post-graduate student, SPbPU. E-mail: fm@onti.spbstu.ru.

Fadeev A.A. – Junior researcher, IMET RAS. E-mail: fadeevandrei@gmail.com.

Sinaiskii M.A. – Junior researcher, IMET RAS. E-mail: sinaisky@imet.ac.ru.

Citation: Popovich A.A., Razumov N.G., Grigoriev A.V., Samokhin A.V., Sufiiarov V.Sh., Goncharov I.S., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A. Poluchenie poroshka splava Nb–16Si metodom mekhanicheskogo legirovaniya i sferoidizatsii v termicheskoi plazme elektrodugovogo razryada dlya additivnykh tekhnologii. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 32–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-32-40.

Введение

Современные жаропрочные сплавы на основе никеля имеют рабочие температуры порядка 1100–1150 °C, что составляет 0,8–0,85 $T_{пл}$. Дальнейшее усовершенствование никелевых сплавов не позволит существенно повысить рабочую температуру в связи с относительно низкой температурой плавления никеля. Заменой Ni-сплавам могут стать естественные композиты, в которых матрицей являются тугоплавкие металлы, а интерметаллидными упрочнителями — их силициды [1, 2]. Среди бинарных систем «тугоплавкий металл — кремний» только три из них проявляют стабильность к силициду Me_5Si_3 : Nb_5Si_3 , Re_5Si_3 и W_5Si_3 . С точки зрения сочетания высокой температуры

плавления и низкой плотности соединение Nb_5Si_3 является оптимальным среди остальных силицидов [3]. Композиты на основе системы Nb—Si имеют плотность $\rho = 6,5 \div 7,0$ г/см³, высокую температуру плавления ($T_{пл} = 2000$ К), термохимическую и морфологическую стабильность до 1500 °C. Таким образом, использование жаропрочных материалов на основе системы Nb—Si может позволить повысить рабочую температуру на 150–200 °C [2, 4].

В настоящее время применяются два подхода к получению материалов на основе сплавов Nb—Si: — с помощью литейных технологий [3, 5–7]; — с использованием методов порошковой металлургии [8–11].

Основными недостатками первого из них являются усадочные дефекты, неоднородность структуры, а также высокая сложность изготовления инертных стержней, форм и оснастки, устойчивых к температурам выше 1700 °С. Главное препятствие широкого применения технологий направленной кристаллизации — низкая производительность процесса (оптимальная скорость выращивания составляет 5 мм/ч) [6, 7].

Значительный интерес для получения сплавов системы Nb—Si представляют методы порошковой металлургии, в частности механическое легирование (МЛ). Его основой является импульсная механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. Применение МЛ позволяет получать однородные по составу и структуре частицы порошка с одновременным формированием мелкозернистой структуры, в том числе нанокристаллической [12—14]. Однако на данный момент существуют сложности получения порошков со сферической формой частиц, что затрудняет их использование в аддитивных технологиях.

Порошки со сферическими частицами обладают рядом преимуществ перед порошками, частицы которых выражены неравноосной формой (осколочной, игольчатой, чешуйчатой, губчатой и т.д.) — это высокие плотность и текучесть, а также низкая внутренняя пористость [15]. Такие характеристики являются важными критериями использования порошков для аддитивных процессов.

Получение порошков, состоящих из сферических частиц керамических материалов и тугоплавких соединений, с помощью атомизации из расплава затруднительно, поэтому могут применяться различные методы сфероидизации — процесса преобразования исходного порошкового материала неравноосной формы с целью получения шарообразных частиц. Один из них — термическое воздействие на порошок потока плазмы [16, 17]. Высокая температура, достигающая 10000 °С в струе плазмы, позволяет расплавлять и испарять даже самые тугоплавкие соединения. Контролируя такие параметры, как скорость подачи и траектория движения порошка, а также расход плазмообразующего газа и мощность плазменного потока, можно подобрать оптимальный режим получения сферической формы частиц соединений заданного состава [18—22].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по обработке

порошка сплава Nb—16 ат. % Si¹, полученного с помощью механического легирования элементарных порошков Nb и Si, в потоке термической плазмы.

Методика исследований

Порошок сплава Nb—16Si был получен механическим легированием порошков чистых (99,5 %) ниобия и кремния в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4. Скорость вращения стаканов составляла 200 об/мин, соотношение массы загружаемого порошка к массе шаров — 1 : 10, время синтеза — 6 ч. Подготовка порошков для МЛ и загрузка в стакан мельницы проводились в атмосфере аргона в герметичной перчаточной камере.

Для исследования процесса сфероидизации порошка сплава Nb—16Si использовалась плазменная установка ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова на базе электродугового генератора термической плазмы с вихревой стабилизацией разряда [11, 13], схема которой представлена на рис. 1.

Сфероидизация металлических порошков в плазменной установке основана на нагреве и расплавлении исходных металлических частиц, вводимых в плазменный поток транспортирующим газом. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация металлических частиц в виде сфер. Получаемый порошок осаждается на внутренних стенках реактора, в коническом днище реактора, частично выносятся на рукавный фильтр и собирается в приемных бункерах целевого продукта. Экспериментальные исследования сфероидизации порошка сплава Nb—16Si в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне, выполнены при следующих значениях параметров процесса:

- мощность плазмотрона 18 кВт;
- расход плазмообразующего газа (аргон, аргонородные смеси) 2 м³/ч;
- энтальпия плазменной струи 9 МДж/м³;
- расход порошка 3 г/мин.

Фазовый состав изучался методом рентгенофазового анализа на установке Brucker D8 Advance в CuK_α-излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Дальнейшая обработка дифракционных данных осуществлялась по методу Ритвельда с использованием програм-

¹ Здесь и далее содержание кремния приводится в ат. %.

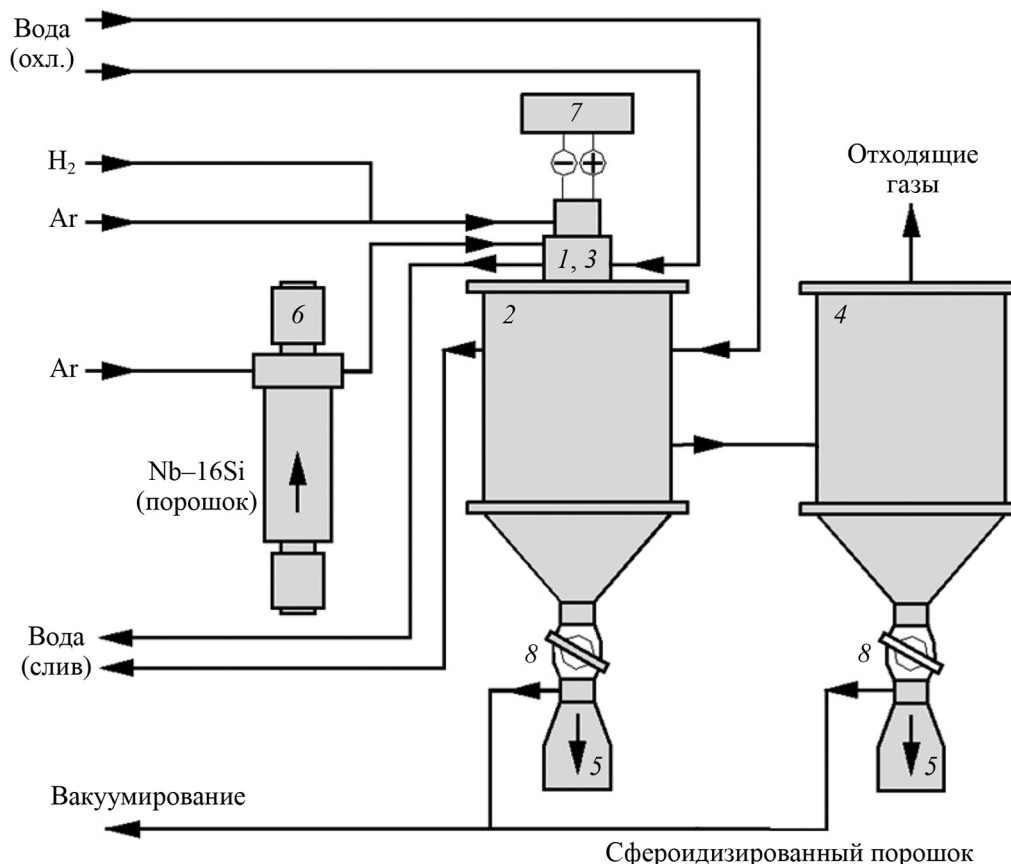


Рис. 1. Схема установки для сфероидизации порошка состава Nb—16Si в термической плазме электродугового разряда

1 – электродуговой плазмотрон; 2 – камера плазменной обработки порошков; 3 – камера смешения дисперсного сырья с плазменным потоком; 4 – аппарат фильтрации; 5 – сборники целевого продукта; 6 – поршневой дозатор дисперсного сырья; 7 – источник питания плазмотрона; 8 – запорные краны выгрузки целевого продукта

мы Diffrac Plus Topas фирмы «Bruker». Исследование морфологии частиц и структуры полученных сплавов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 Tescan. Распределение элементов по объему частицы порошка определялось на шлифах методом рентгеновского микроанализа с помощью приставки Oxford INCA Wave 500 к сканирующему электронному микроскопу.

Результаты и их обсуждение

В ходе механического легирования порошков исходных компонентов был получен порошок сплава Nb—16Si с частицами осколочной формы размером до 100 мкм (рис. 2). При его детальном исследовании установлено, что частицы представляют собой агломераты микронных и субмикронных частиц (рис. 2, б) с довольно равномерным распределением исходных компонентов по объему (рис. 2, в).

В результате комплекса выполненных экспериментов установлено, что в потоке термической плазмы аргона с добавками водорода, генерируемой в электродуговом плазмотроне, могут быть синтезированы порошки сплава Nb—16Si с высокой степенью сфероидизации частиц (рис. 3). Ввиду того, что частицы были получены бестигельным способом, их поверхность (рис. 3, б и в) неровная и отображает литую структуру материала.

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных методом МЛ, показал наличие пиков твердого раствора ниобия ($\text{Nb}_{\text{ТВ.Р-Р}}$), а также его силицидов — Nb_5Si_3 , Nb_3Si (рис. 4). Основные пики на рентгенограмме отвечают твердому раствору ниобия с кубической решеткой и ее параметром $a = 3,33 \text{ \AA}$, а также силициду ниобия Nb_5Si_3 с гексагональной решеткой ($P63/m$) с $a = 7,536 \text{ \AA}$ и $c = 5,249 \text{ \AA}$. Широкие пики указывают на сильное искажение кристаллической решетки, обусловленное интенсивным механическим воздействием.

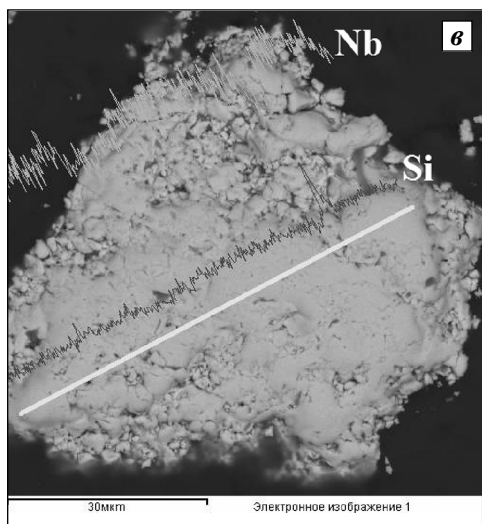
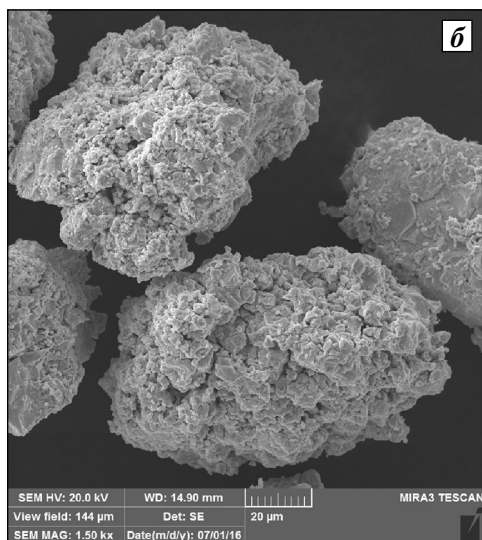
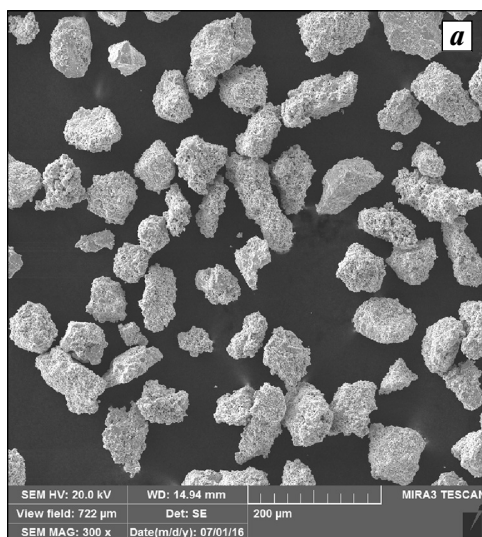


Рис. 2. Морфология частиц порошка сплава Nb–16Si после механического легирования

а, б – морфология частиц;
в – распределение элементов по объему частицы

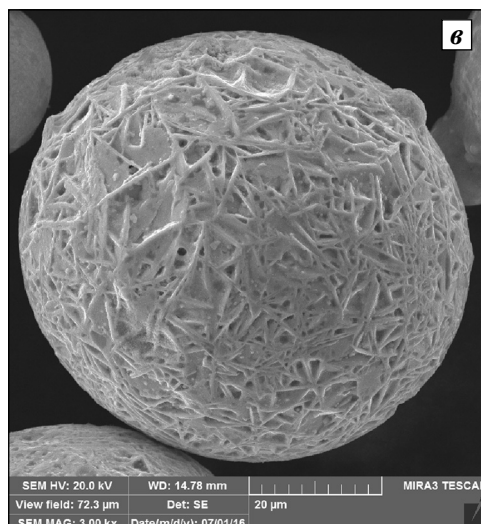


Рис. 3. Морфология частиц порошка сплава Nb–16Si после плазменной сфероидизации

а – общее изображение частиц;
б, в – особенности морфологии их поверхности

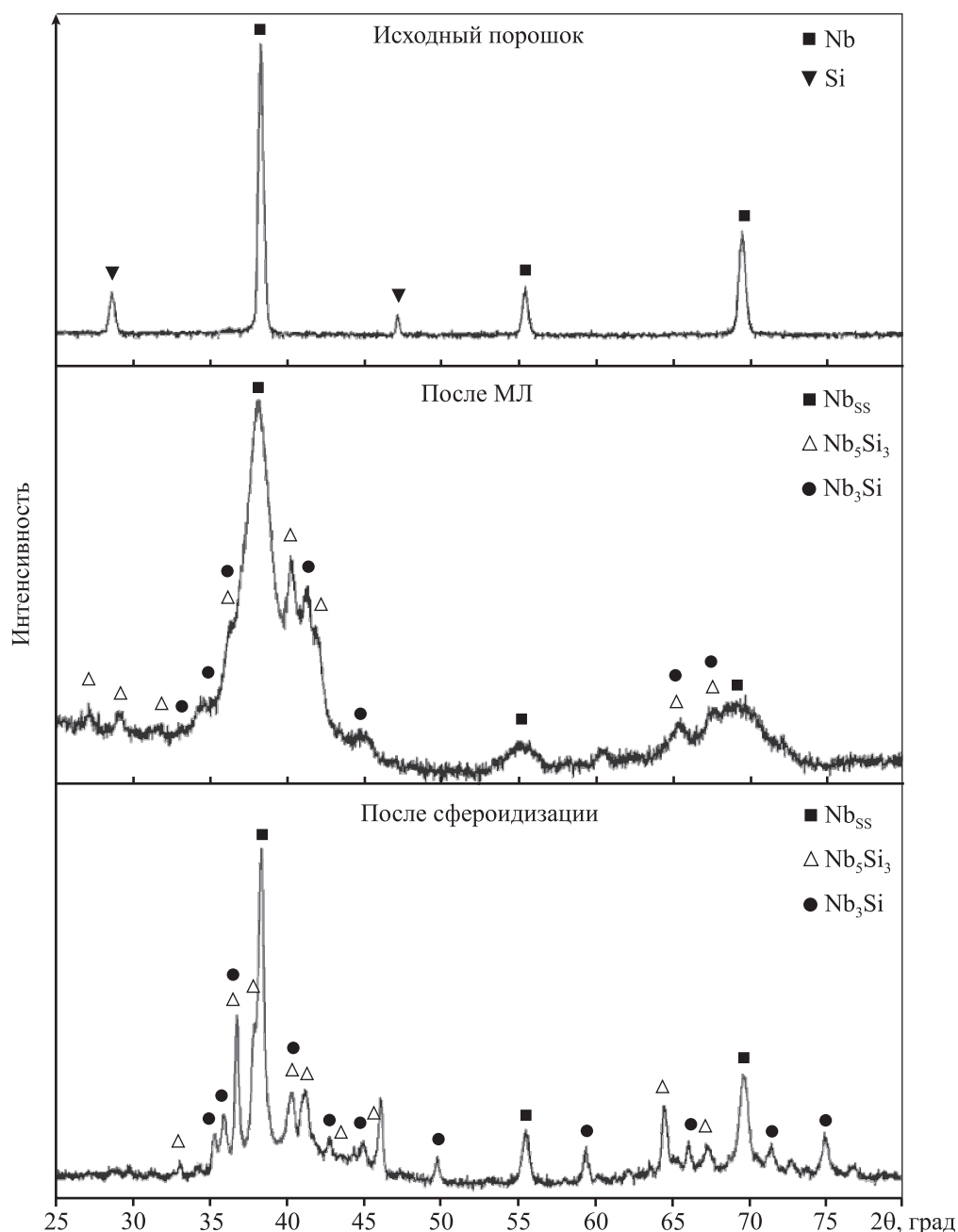


Рис. 4. Изменение фазового состава в порошке сплава Nb–16Si после механического легирования и сфероидизации

После сфероидизации порошка гексагональная решетка силицида ниобия Nb_5Si_3 трансформируется в тетрагональную решетку ($I4/m$) с параметрами $a = 6,557 \text{ \AA}$ и $c = 11,86 \text{ \AA}$. Остальные фазовые составляющие остаются неизменными.

Исследование микрошлифов показало, что сферические частицы имеют структуру, состоящую из равноосных дендритов (рис. 5), размеры которых на периферии частиц мало отличаются от центральных областей. Порядок осей подобных ден-

дритов сложно определить, поскольку направление роста не всегда можно отчетливо проследить. С увеличением размера частиц расстояние между дендритными ветвями увеличивается, поскольку повышение продолжительности затвердевания интенсифицирует процесс коалесценции, вызывая растворение тонких ветвей с расширением междудендритных промежутков.

Визуально определяемые периодические изменения на поверхности частицы (см. рис. 3), вы-

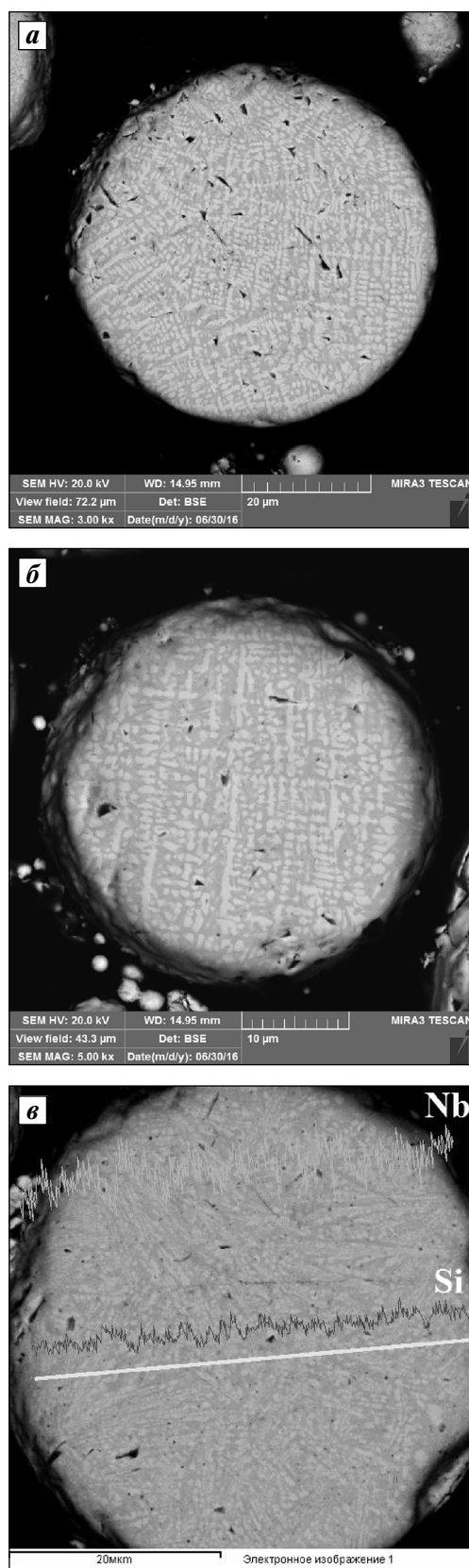


Рис. 5. Микроструктура частиц (а, б) порошка сплава Nb—16Si и распределение элементов в объеме частицы (в) после плазменной сфероидизации

званные кристаллизационными процессами, происходят с интервалом в 4 ± 1 мкм, что приблизительно соответствует поперечным размерам ячеисто-дендритных кристаллитов, которые образуются в объеме капли (рис. 5). Их вершины в процессе радиального роста достигают поверхности частицы, где вследствие объемной усадки остаточного расплава при затвердевании возникают оконтуривающие их канавки.

На микрошлифах выявлены три фазовых составляющих, имеющих различный оптический контраст: темно-серая, серая и светло-серая (см. рис. 5). Наиболее темная фаза с минимальной плотностью соответствует интерметаллиду Nb_5Si_3 , серая — Nb_3Si , а светлая — $Nb_{\text{тв.р-р}}$. На рис. 5, в показано распределение легирующих элементов в плоскости шлифа. Ниобий — основа исследуемого сплава, поэтому согласно закону сохранения массы в междендритных областях его содержание будет меньше, чем в областях, соответствующих осям (ветвям) дендритов, что подтверждается кривой распределения элементов. Наличие пор микронного и субмикронного размеров во внутренней структуре сферических частиц может быть связано либо с недостаточной степенью проплавления исходных высокопористых частиц, либо с образованием водяных паров в результате водородного восстановления оксидов металлов.

Заключение

Выполненные работы показали принципиальную возможность процесса плазменной сфероидизации порошка сплава Nb—16Si и перспективность работ в данном направлении. Поверхность полученных частиц является неровной и отображает литую структуру материала. Рентгенофазовый анализ порошков показал наличие пиков твердого раствора ниобия ($Nb_{\text{тв.р-р}}$), а также силицидов ниобия Nb_5Si_3 , Nb_3Si , что подтверждается результатами исследований микрошлифов. Вопросы, требующие привлечения особого внимания при продолжении работ, следующие:

- элементный и фазовый составы исходного сырья;
- присутствие примесей;
- фракционный состав исходного сырья;
- механическая прочность гранул исходного сырья.

Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда (проект №15-13-00062).

Литература

1. Светлов И.Л. Високотемпературные Nb—Si-компози́ты // Материаловедение. 2010. No. 9. С. 29—38.
2. Карпов М.И. Современные направления исследований и достижения в области создания новых жаропрочных материалов на основе тугоплавких металлов с интерметаллидным и карбидным упрочнением // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16): Тр. междунар. науч.-техн. конф. (г. Санкт-Петербург, 21—25 июня 2016 г.). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2016. С. 350—354.
3. Drawin S., Justin J.F. Advanced lightweight silicide and nitride based materials for turbo-engine applications // Aerospace Lab. 2011. Vol. 3. P. 1—13.
4. Zhao J.-C., Bewlay B.P., Jackson M.R. Determination of Nb—Hf—Si phase equilibria // Intermet. 2001. Vol. 9. No. 8. P. 681—689.
5. Drawin S. Ultra high temperature materials for turbines // European framework programme fp6 — specific targeted research project (STREP) Priority T4 — Aeronautics and space: Final activity report. 2008.
6. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Строганова Т.С., Желтякова И.С., Прохоров Д.В., Гнесин И.Б., Кийко В.М., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Некрасов А.Н. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb—Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации // Деформация и разрушение материалов. 2012. No. 12. С. 2—8.
7. Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Нейман А.В., Исходжанова И.В., Карпов М.И., Строганова Т.С., Коржов В.П., Внуков В.И. Влияние скорости кристаллизации на микроструктуру, фазовый состав и прочность in-situ-компози́та Nb/Nb₅Si₃ // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. No. 9. С. 1294—1297.
8. Drawin S., Monchoux J.P., Raviart J.L., Couret A. Microstructural properties of Nb—Si based alloys manufactured by powder metallurgy // Adv. Mater. Res. 2011. Vol. 278. No. 4. P. 533—538.
9. Drawin S. P/M manufacturing of niobium silicide based materials // Proceedings — 18 Plansee Seminar 2013 — Inter. Conf. on refractory metals and hard materials (Reutte/Austria, 3—7 June, 2013). RM105.
10. Wang X.L., Wang G.F., Zhang K.F. Effect of mechanical alloying on microstructure and mechanical properties of hot-pressed Nb—16Si alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2010. Vol. 527. P. 3253—3258.
11. Wang X.L., Zhang K.F. Mechanical alloying, microstructure and properties of Nb—16Si alloy // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 490. P. 677—683.
12. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 1031—1043.
13. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46. P. 1—184.
14. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. No. 3. С. 203—216.
15. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review // J. Mater. Eng. Perform. 2014. Vol. 23. No. 6. P. 1917—1928.
16. Зверев С.Г. Разработка и исследование высокочастотной плазменной установки для обработки тугоплавких дисперсных материалов: Дис. ... канд. тех. наук. С.-Петербург: СПбГПУ, 2002.
17. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков: Пат. 2311225 (РФ). 2007.
18. Kumar S., Selvarajan V. Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet // Mater. Characterization. 2008. Vol. 59. No. 6. P. 781—785.
19. Chaturvedi V., Ananthapadmanabhan P. V., Chakravarthy Y., Bhandari S., Tiwari N., Pragatheeswaran A., Das A.K. Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. No. 6. P. 8273—8279.
20. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. No. 2. С. 120—125.
21. Zhu H.L., Tong H.H., Yang F.Z., Wang Q., Cheng C.M. A comparative study on radio-frequency thermal plasma spheroidization for two types of alumina ceramic powder // Adv. Mater. Res. 2014. Vol. 1058. P. 221—225.
22. Tong J.B., Lu X., Liu C.C., Wang L.N., Qu X.H. Fabrication of micro-fine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization // Powder Technol. 2015. Vol. 283. P. 9—15.

References

1. Svetlov I.L. High-temperature Nb—Si composites. Pt. 1. Inorg. Mater.: Appl. Res. 2011. Vol. 2. No. 4. P. 307—315.
2. Karpov M.I. Sovremennye napravleniya issledovaniy i dostizheniya v oblasti sozdaniya novykh zharoprochnykh materialov na osnove tugoplavkikh metallov s intermetallidnym i karbidnym uprochneniem. In: Nanotehnologii funktsional'nykh materialov (NFM'16): Trudy mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferencii [Modern research directions and achievements in the field of creation of new

- heat-resistant materials on the basis of refractory metals and intermetallic carbide hardening. In: *Proc. of International scientific and technical conference Nanotechnologies of functional materials (NFM'16)* (Sankt-Peterburg, 21–25 June 2016)]. Sankt-Peterburg: SPbSTU, 2016. P. 350–354.
3. Drawin S., Justin J.F. Advanced lightweight silicide and nitride based materials for turbo-engine applications. *Aerospace Lab.* 2011. Vol. 3. P. 1–13.
 4. Zhao J.-C., Bewlay B.P., Jackson M.R. Determination of Nb–Hf–Si phase equilibria. *Intermet.* 2001. Vol. 9. No. 8. P. 681–689.
 5. Drawin S. Ultra High temperature materials for turbines. European Framework programme FP6 — specific targeted research project (STREP) priority T4 — Aeronautics and Space: Final activity report. 2008.
 6. Karpov M.I., Vnukov V.I., Korzhov V.P., Stroganova T.S., Zhelezyakova I.S., Prokhorov D.V., Gnesin I.B., Kiiko V.M., Kolobov Y.R., Golosov E.V., Nekrasov A.N. Structure and mechanical properties of a eutectic high-temperature Nb–Si alloy grown by directional solidification. *Russ. Metal. (Metally).* 2014. No. 4. P. 267–274.
 7. Svetlov I.L., Kuzmina N.A., Neiman A.V., Ishadzhanova I.V., Karpov M.I., Stroganova T.S., Korzhov V.P., Vnukov V.I. Effect of the rate of solidification on the microstructure, phase composition, and strength of Nb/Nb₅Si₃ in-situ composites. *B. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. Vol. 79. No. 9. P. 1146–1150.
 8. Drawin S., Monchoux J.P., Raviart J.L., Couret A. Microstructural properties of Nb–Si based alloys manufactured by powder metallurgy. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 278. No. 4. P. 533–538.
 9. Drawin S. P/M manufacturing of niobium silicide based materials. In: *Proc. of 18 Plansee Seminar 2013 — Int. Conf. on refractory metals and hard materials* (Reutte/Austria, 3–7 June, 2013). RM105.
 10. Wang X.L., Wang G.F., Zhang K.F. Effect of mechanical alloying on microstructure and mechanical properties of hot-pressed Nb–16Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527. P. 3253–3258.
 11. Wang X.L., Zhang K.F. Mechanical alloying, microstructure and properties of Nb–16Si alloy. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490. P. 677–683.
 12. Butyagin P.Yu. Problems in mechanochemistry and prospects for its development. *Russ. Chem. Rev.* Vol. 63. Iss. 12. P. 965–976.
 13. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. P. 1–184.
 14. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russ. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. Iss. 3. P. 177–189.
 15. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. No. 6. P. 1917–1928.
 16. Zverev S.G. Razrabotka i issledovanie vysokochastotnoy plazmennoy ustanovki dlya obrabotki tugoplavkikh dispersnykh materialov [Research and development of high-frequency plasma systems for the treatment of refractory dispersed materials]: Abstr. Dis. of PhD. Sankt-Peterburg: SPbSTU, 2002.
 17. Alekseev N.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov [Plasma installation for obtaining nanopowders]. Pat: 2311225 (RF). 2007.
 18. Kumar S., Selvarajan V. Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet. *Mater. Characterization.* 2008. Vol. 59. No. 6. P. 781–785.
 19. Chaturvedi V., Ananthapadmanabhan P. V., Chakravarthy Y., Bhandari S., Tiwari N., Pragatheeswaran A., Das A.K. Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. No. 6. P. 8273–8279.
 20. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. Plasma-assisted processes for manufacturing nanosized powder materials. *High Energy Chemistry.* 2006. Vol. 40. Iss. 2. P. 93–97.
 21. Zhu H.L., Tong H.H., Yang F.Z., Wang Q., Cheng C.M. A comparative study on radio-frequency thermal plasmaspheroidization for two types of alumina ceramic powder. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1058. P. 221–225.
 22. Tong J.B., Lu X., Liu C.C., Wang L.N., Qu X.H. Fabrication of micro-fine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization. *Powder Technol.* 2015. Vol. 283. P. 9–15.

УДК 669.971'788'24 : 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-41-50

Разработка алюминиевого порошкового композиционного материала на основе системы Al–Si–Ni и технологии получения из него заготовок

© 2017 г. **В.В. Васенев, В.Н. Мироненко, В.Н. Бутрим, О.Е. Осинцев, С.Я. Бецофен**

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

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
(МАИ (НИУ))

Статья поступила в редакцию 06.07.16 г., доработана 31.10.16 г., подписана в печать 21.11.16 г.

Приведены результаты исследования по разработке состава и технологии получения компактированных заготовок из алюминиевого порошкового композиционного материала на основе системы Al–Si–Ni для изделий ракетно-космической техники. Получение композиционного материала осуществлялось следующим образом: сначала методом газового распыления готовили порошок матричного сплава, далее смесь порошка матричного сплава и легирующих дисперсных добавок подвергали механическому легированию в высокоэнергетических аппаратах. На имеющемся в ОАО «Композит» (г. Королев, Московская обл.) уникальном оборудовании – вакуумном прессе – разработан метод дегазации механически легированной композиции в тонком слое (чтобы исключить выброс материала из контейнера при дегазации большого объема порошка) и отработаны технологические режимы компактирования композиции. По данной технологии были получены цилиндрические брикеты диаметром до 100 мм, высотой до 120 мм. Созданный и запатентованный композиционный материал Компал-301 имеет существенные преимущества перед применяющимся для аналогичных целей порошковым сплавом САС-1-50: его температурный коэффициент линейного расширения в 1,5 раз ниже, прецизионный предел упругости в 2–3 раза выше при близких показателях прочности. Конечная структура компактного брикета является матричной, в которой на фоне алюминиевого твердого раствора достаточно равномерно распределены дисперсные частицы избыточного кремния. В отдельных областях структуры встречаются более крупные изолированные частицы кремния. К сожалению, они являются причиной низкой пластичности брикетов, что препятствует получению полуфабрикатов путем пластической деформации, однако непосредственно на изготовлении самих брикетов столь низкая пластичность отрицательно не сказывается.

Ключевые слова: быстрая кристаллизация, механически легированный порошковый алюминиевый сплав системы Al–Si–Ni, вакуумная дегазация на прессе, фазовый состав и структура, физические и механические свойства.

Васенев В.В. – начальник сектора легких сплавов Института новых металлургических технологий (ИНМТ) ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: info@kompozit-mv.ru.

Мироненко В.Н. – канд. техн. наук, главный специалист того же сектора ИНМТ ОАО «Композит».

Бутрим В.Н. – канд. техн. наук, директор ИНМТ ОАО «Композит».

Осинцев О.Е. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материала МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4).

Бецофен С.Я. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры МАИ (НИУ). E-mail: s.betsofen@gmail.com.

Для цитирования: Васенев В.В., Мироненко В.Н., Бутрим В.Н., Осинцев О.Е., Бецофен С.Я. Разработка алюминиевого порошкового композиционного материала на основе системы Al–Si–Ni и технологии получения из него заготовок // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 41–50.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-41-50.

Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N., Osintsev O.E., Betsofen S.Ya.

Development of powder composite based on Al–Si–Ni system and technology for making billets of this composite

The paper provides the results of alloy development investigation and technology of making compact billets of the Al–Si–Ni-based composite for aerospace equipment components. Composite production included several stages: first, matrix powder was produced by gas atomization and then matrix powder with disperse alloying additives was mechanically alloyed in high-energy machines. The vacuum press, unique equipment located at OJSC «Kompozit» (Korolyov, Moscow region, Russia), was used to develop and test the technology of mechanically alloyed composite degassing in a thin layer (to eliminate material ejection from the container when degassing a large volume of powder) as well as to tryout composite compaction process modes. Cylindrical billets up to 100 mm in diameter and up to 120 mm in height were obtained based on this technology. Kompal-301, a newly developed and

patented composite, has significant advantages compared to the SAS-1-50 sintered aluminum alloy due to 1,5 times lower thermal coefficient of linear expansion and 2–3 times higher precision elastic limit with the same density values. The compacted billet has a resulting matrix structure with disperse silicon excess particles distributed quite uniformly over the aluminum solid solution. There are some larger isolated silicon particles in certain structure areas. Unfortunately, they cause lower billet ductility so it is impossible to produce semi-finished products by plastic deformation. However, such a low ductility has no negative effect on the billet production itself.

Keywords: rapid solidification, mechanically alloyed Al–Si–Ni system aluminum powder alloy, vacuum press degassing, phase composition and structure, physical and mechanical properties.

Vasenev V.V. – Head of Light alloys sector, Institute of New Metallurgy Technologies (INMT), JSC «Kompozit» (141070, Russia, Moscow reg., Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: info@kompozit-mv.ru.

Mironenko V.N. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher of Light alloys sector, INMT, JSC «Kompozit».

Butrim V.N. – Cand. Sci. (Tech.), Director of INMT, JSC «Kompozit».

Osintsev O.E. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of material science and material treatment technology (MSMTT), Moscow Aviation Institute (National Research University) (125993, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4).

Betsofen S.Y. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MSMTT, MAI (NRU). E-mail: s.betsofen@gmail.com.

Citation: Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N., Osintsev O.E., Betsofen S.Ya. Razrabotka alyuminievogo poroshkovogo kompozitsionnogo materiala na osnove sistemy Al–Si–Ni i tekhnologii polucheniya iz nego zagotovok. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 41–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-41-50.

Введение

Развитие современной техники требует материалы со специальными свойствами, которые получают с использованием новых эффективных технологий [1–3]. Потребность в новых материалах обусловлена задачами по улучшению характеристик изделий, расширению температурного диапазона их работы, защите объектов техники от воздействия дестабилизирующих факторов при эксплуатации и др.

Особый интерес для авиакосмической техники представляют композиционные материалы (КМ) на алюминиевой основе с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) для прецизионных приборов ориентации и навигации космических объектов. Такое к ним внимание обусловлено, в частности, тем, что доля ошибки определения координат навигационных источников из-за нестабильности размеров деталей может составить 20–50 % от общей погрешности прибора.

Одним из перспективных направлений создания легких коррозионно-стойких материалов с низким ТКЛР является использование заэвтектических сплавов системы Al–Si — так называемых силуминов [4–9]. Это связано с тем, что ТКЛР снижается практически пропорционально концентрации в сплаве кремния, у которого ТКЛР в 6 раз меньше, чем у алюминия [10]. Уровень свойств заэвтектических силуминов зависит от структурного состояния кремниевой фазы, и чем она дисперснее, тем выше показатели. Поэтому для дис-

пергирования структуры в работе использован метод быстрой кристаллизации [1]. Он позволяет получить сплавы на основе системы Al–Si с другими добавками с широким диапазоном физико-механических свойств: пониженным ТКЛР, достаточно хорошими прочностными характеристиками, повышенным модулем упругости, высокой размерной стабильностью и т.д.

Цель настоящей работы состояла в разработке нового композиционного материала, по прецизионным характеристикам превышающего широко используемый для точного приборостроения на сегодняшний день сплав SAS-1-50, а также в создании технологии получения из него компактных заготовок.

Материалы, способы их получения и методика эксперимента

В прецизионном приборостроении при создании малогабаритных, легких и жестких конструкций востребованы порошковые алюминиевые сплавы с низкой плотностью, достаточно высоким модулем упругости и небольшим ТКЛР. Известный порошковый сплав марки SAS-1 (Al–25÷30Si–5÷7Ni), получивший широкое распространение в точном прецизионном приборостроении [1, 2], имеет ТКЛР $14–16 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Для работы сопрягаемых деталей в приборе важно соответствие их материалов по ТКЛР. Например, для работы материала в контакте со сталью необходим

ТКЛР около $12 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. При сочетании других пар сопрягаемых деталей этот показатель должен быть еще ниже. Поэтому сплав САС-1 уже не удовлетворяет в полной мере данному требованию.

Для снижения ТКЛР алюминиевых сплавов их дополнительно легируют кремнием или вводят в состав другие добавки — нитриды, карбиды, оксиды или интерметаллиды [11, 12]. К таким элементам также относятся никель, железо и хром. Однако плотность этих металлов достаточно высока, поэтому вводить их можно только в небольших количествах, чтобы чрезмерно не повысить плотность сплава [13, 14]. Предварительные исследования показали, что наибольший эффект получается от легирования кремнием.

Сплав САС-1 содержит 25–30 % Si — это тот максимум, который можно ввести, используя известные методы быстрой кристаллизации, при получении порошков и гранул для диспергирования частиц избыточных фаз, а следовательно, его ТКЛР недостаточно низкий. Однако его можно уменьшить путем смешивания или механического легирования (МЛ) дисперсных порошков матричного сплава и легирующей добавки. При этом их соотношение практически не ограничено.

Для исследования в настоящей работе выбраны композиции с содержанием от 35 до 50 % Si, поскольку с точки зрения снижения ТКЛР и получения меньшей плотности кремний предпочтительнее ряда карбидов, нитридов и оксидов.

Базовая технология компактирования и получения заготовок осуществлялась на вакуумном прессе с усилием 500 МН. Порошки получали газовым распылением, что обеспечивало скорость охлаждения $2 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$ °С/с. Средний размер быстрозакристаллизованных частиц составлял 0,3–50 мкм.

Механическому легированию подвергали смесь порошков матричного сплава и легирующих дисперсных добавок в высокоэнергетических аппаратах: планетарных мельницах или атриторах. Объектом исследования являлись быстрозакристаллизованные порошки и механически легированные композиции, а также заготовки из них — брикеты, компактированные в вакуумном прессе, т.е. брикетирование было совмещено с вакуумированием.

Структуру полуфабрикатов исследовали на цифровом инвертируемом металлографическом микроскопе Olympus-GX-51. Фазовый состав изучали посредством рентгеноструктурного анализа

и электронной микроскопии на сканирующем микроскопе Supra V50 с приставкой для рентгеновского микроанализа. Плотность оценивали методом гидростатического взвешивания на лабораторных весах. Механические испытания проводили на машине Schenck-Trebel RMC-100 с механическим приводом подвижной траверсы. Прецизионный предел упругости ($\sigma_{0,002}$) определяли по величине напряжения, при котором остаточная деформация материала не превышала заданной величины. Деформацию измеряли тензометрическим датчиком Schenk DSA 25/10 с базой 25 мм.

О релаксационной стойкости материала судили по величине прецизионного предела упругости. В отечественной практике размерная стабильность оценивается по релаксационной стойкости. В работе [15] показана хорошая корреляция между этими двумя характеристиками: чем выше прецизионный предел упругости, тем лучше релаксационная стойкость материала.

Результаты исследования и их обсуждение

При разработке новых материалов с более низкими, чем у САС-1-50, значениями ТКЛР был выбран метод дополнительного легирования матричного сплава путем МЛ компонентов с хорошей температурой плавления и, следовательно, с высокой прочностью связей между атомами. Анализ научной и справочной литературы [16, 17] показал, что такими компонентами, помимо кремния, могут являться частицы соединений Si_3N_4 , SiC_4 и Al_2O_3 .

В табл. 1 приведены их физические свойства, а также теоретические данные по возможному понижению плотности (γ) и ТКЛР при дополнительном легировании базовой композиции при различной концентрации кремния в сплаве. В расчетах было принято, что изменение величин ТКЛР и γ подчиняется правилу аддитивности при варьировании содержания компонента, а исходные значения плотности и ТКЛР сплава САС-1-50 приняты равными 2700 кг/м^3 и $15 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ соответственно.

Из табл. 1 видно, что кремний во всех отношениях превосходит керамические компоненты (Si_3N_4 , SiC_4 , Al_2O_3): он имеет самую низкую плотность и наименьшие значения ТКЛР. Расчеты показали, что для получения ТКЛР = $(9 \div 11) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ необходимо дополнительно ввести порядка 15–30 % дисперсных частиц.

Таблица 1. Физические свойства композиции САС-1-50 с упрочняющей фазой

Упрочняющая фаза	Физические свойства			Содержание упр. фазы, %	Расчетные свойства	
	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\gamma, \text{кг/м}^3$	$\text{ТКЛР} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$		$\text{ТКЛР} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	$\gamma, \text{кг/м}^3$
Si	1414	2390	2,54	15	12,88	2640
				20	11,53	2600
				40	9,57	2540
Si_3N_4	1900	3200	3,4	20	12,98	2790
				30	11,92	2830
				40	10,82	2890
SiC	2560	3220	3,8	20	12,98	2790
				30	11,92	2830
				40	10,82	2880
Al_2O_3	2040	3500	7,0	30	13,01	2900
				40	12,20	2970

Таблица 2. Состав и физико-механические свойства механически легированных материалов в сравнении с образцом САС-1-50

№ обр.	Состав, %	$\gamma, \text{кг/м}^3$	$\text{ТКЛР} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$, при $t = 20 \div 150 ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,002}, \text{МПа}$	$\sigma_{0,005}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
1	Al–35Si	2550	14,0–14,5	198–245	38,5–57,0	42,75–62,4	0,13–0,25
2	Al–40,7Si	2530	13,5–14,0	194–287	47,0–57,5	–	0,19–0,35
3	Al–44Si	2520	11,0–11,5	214–284	52,0–64,0	–	0,11–0,25
4	Al–45Si–3Ni	2570	9,5–11,5	200–240	48,7–56,1	60,5–118,7	0,20–0,24
САС-1-50	Al–30Si–7Ni	2700	14,0–16,0	216–275	–	14,0	0,50–1,00

Для проверки теоретических расчетов были приготовлены 4 состава сплавов, в которых матрицей был непосредственно порошок САС-1-50, а легирующей добавкой в первом образце был только порошок кремния в количестве 30 %, а в остальных составах совместно с кремнием вводились дисперсные порошки керамических частиц, так что суммарное содержание легирующих компонентов составляло 5–29 %, из них 5 % Si_3N_4 , 5 % SiC_4 и 10 % Al_2O_3 , остальное — кремний.

Все композиции, полученные механическим легированием в высокоэнергетических аппаратах, компактировались на вакуумном прессе в виде экспериментальных брикетов с целью определения оптимального состава. Исследования плотности брикетов КМ показали, что наилучший результат (99 % от теоретической величины γ) получен при использовании кремния в качестве легирующей добавки. Все остальные сплавы, содержащие в своем составе керамические частицы, отличались пониженной плотностью по сравнению с теоретическим расчетом, имели повышенную хрупкость,

и из них не удалось изготовить образцы для механических испытаний.

Поэтому в дальнейших экспериментах в качестве легирующей добавки при механическом легировании использовали только дисперсный порошок кремния. Для сравнения был приготовлен порошковый сплав САС-1-50. Составы исследованных материалов и их свойства приведены в табл. 2. Из ее данных следует, что ТКЛР снижается по мере повышения концентрации кремния в механически легированных композиционных материалах и имеет минимальные значения на уровне $9,5 \div 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ у сплава Al–45%Si–3%Ni. Следствием высокой дисперсности кремния в изучаемых композициях является существенное повышение прецизионного предела упругости ($\sigma_{0,005}$). Так, его величина у образца КМ по сравнению с САС-1-50 увеличивается почти на порядок (значение $\sigma_{0,002}$ последнего ввиду незначительной величины вообще определить не удалось). Прочность исследуемых КМ независимо от содержания кремния близка к таковой САС-1-50. Однако недо-

статком всех изучаемых образцов является низкое относительное удлинение (см. табл. 2).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что наилучшее сочетание физических и механических свойств имеет порошковый сплав состава Al—45%Si—3%Ni.

Поскольку задачей данного исследования являлось создание материала, у которого ТКЛР снижен до уровня значений, присущих работающей с ним в контакте сталью, было необходимо определить предельные концентрации компонентов, чтобы КМ в целом отвечал этому условию. Кроме того, требовалось достичь повышения релаксационной стойкости материала, которая в данной работе оценивалась по значениям характеристики прецизионного предела упругости ($\sigma_{0,002}$).

Для уточнения содержания основных компонентов (кремния, никеля, углерода и др.) было приготовлено 5 составов опытных механически легированных порошковых сплавов. Для сравнения выбран сплав марки АКП-1М. Образцы сплавов для экспериментов получали путем приготовления расплава, содержащего алюминий, кремний и никель, и его распыления с осаждением порошка. Затем осуществляли механическое легирование в атриторе, добавляя в полученный быстрозакристаллизованный порошок кремний марки Кр00, предварительно размолотый до фракции менее 2 мкм. Концентрацию Si в материале доводили до 35—46 % в азотно-кислородной смеси, которая позволила повысить содержание оксида алюминия в материале до 3,5 % (табл. 3).

В начале исследования в качестве поверхностно-активной добавки были опробованы трансформаторное масло и стеарин. Однако эти вещества показали неудовлетворительные результаты по причине их разложения в процессе МЛ с образованием водорода. Поэтому технология МЛ была

отработана с использованием добавки углерода. Нижний предел его содержания определялся необходимым смазывающим эффектом при МЛ, предотвращающим комкование и налипание порошка, и составлял 1 %, а верхний — определялся требованиями обеспечения необходимых физико-механических свойств, в частности ТКЛР, и составлял 2,5 %. Играя роль смазки при МЛ, углерод в больших концентрациях вступает во взаимодействие с алюминием и кремнием с образованием тонких дисперсных карбидов, способствуя снижению ТКЛР материала. Появление структурно-свободного углерода нежелательно, так как в этом случае он приводит к повышению ТКЛР.

На основании проведенных исследований был определен оптимальный состав нового порошкового композиционного материала, мас. %:

Si	35,0—46,0
Ni	2,0—5,0
Be	0,001—0,049
Al ₂ O ₃	0,1—0,3
C	0,5—2,0
Al	Основа

На этот сплав был получен патент РФ [18]. В дальнейшем ему было присвоено название «Компал-301».

Метод механического легирования используется для получения КМ из крупных шихтовых составляющих, потому что он обладает непревзойденными возможностями влиять на структуру и способствует получению материала с уникальными физическими свойствами.

На основании микроструктурных исследований поверхности и внутреннего строения гранул на разных этапах МЛ можно отметить следующую

Таблица 3. Химический состав и свойства опытных сплавов

№ обр.	Содержание компонентов, %						Свойства		
	Si	Ni	Be	Al ₂ O ₃	C	Al	ТКЛР·10 ⁶ , град ⁻¹ , при $t = 20 \div 150$ °C	γ , кг/м ³	$\sigma_{0,002}$, МПа
1	45,8	5,0	0,045	2,9	2,0	Осн.	9,94—10,75	2570	39—57
2	42,8	3,0	0,001	1,0	1,0	Осн.	10,44—10,46	2600	51—57
3	35,7	2,0	0,0001	0,11	0,5	Осн.	11,24—11,52	2570	45—59
4	46,5	5,5	0,06	3,5	2,5	Осн.	13,60—13,62	2560	38—55
5	34,5	1,0	0,0001	0,05	2,8	Осн.	14,16—14,44	2660	38—56
АКП-1М	44,5	4,0	0,03	2,0	—	Осн.	12,3—12,4	2640	7,6—58

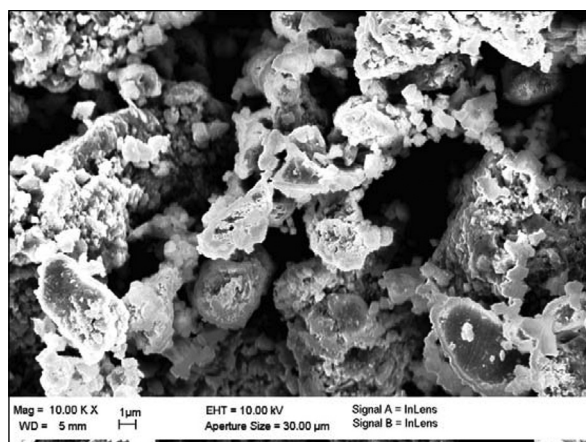


Рис. 1. Микроструктура поверхности порошковой композиции Компал-301 после механического легирования

последовательность формирования структуры КМ. В начальный период процесса, который длится 10–15 мин, происходит постепенное измельчение частиц кремния до размера менее $4\div5$ мкм, а матричных частиц — до $30\div50$ мкм (рис. 1).

Данные по элементному составу и распределению элементов на поверхности частиц порошковой композиции свидетельствуют о присутствии Al, Ni, Si и O (рис. 2). Состав сильно зависит от выбора области анализа. В ряде случаев в характеристическом спектре анализируемого участка отмечено присутствие углерода (рис. 3). Это связано с тем, что он входит в состав материала в качестве основного компонента как смазывающая добавка.

Изображение поверхности Компал-301 в характеристических излучениях подтверждает наличие основных фаз α_{Al} и Si, а также небольшого количества дисперсных частиц фазы Al_3Ni (рис. 4).

Вследствие наличия оксида алюминия на поверхности частиц было зафиксировано присутствие кислорода. На этом этапе в основном наблюдается автономное поведение компонентов шихты — постепенное внедрение упрочняющих частиц в поверхность гранул. Под действием мелющих тел частицы кремния проникают в гранулу, где подвергаются дополнительному измельчению, а освободившееся место занимает другая частица упрочняющего элемента. В объем матрицы упрочняющие частицы кремния попадают в результате сварки гранул между собой. В работах [19, 20] обсуждаются два механизма захвата упрочняющих частиц гранулами:

— путем множественного наслаивания сплюснутыми мелющими элементами гранул и их

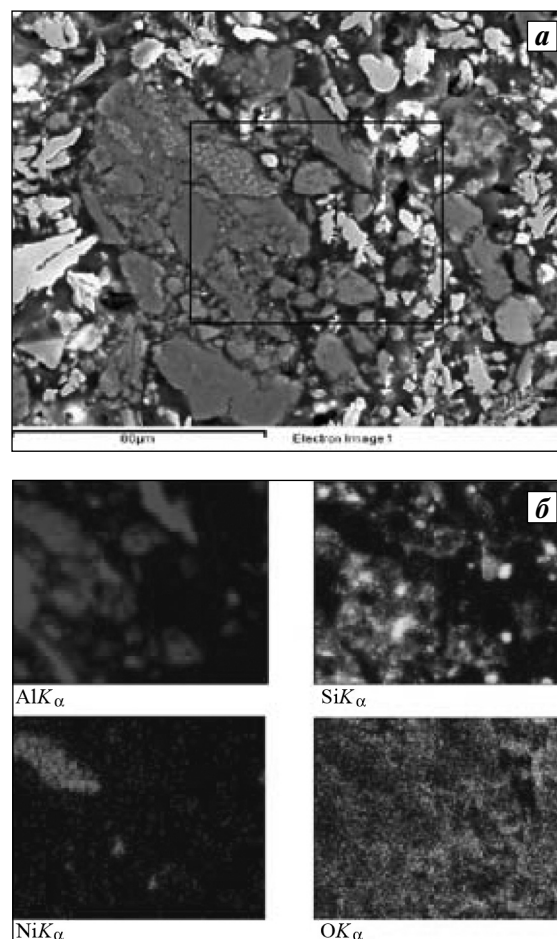
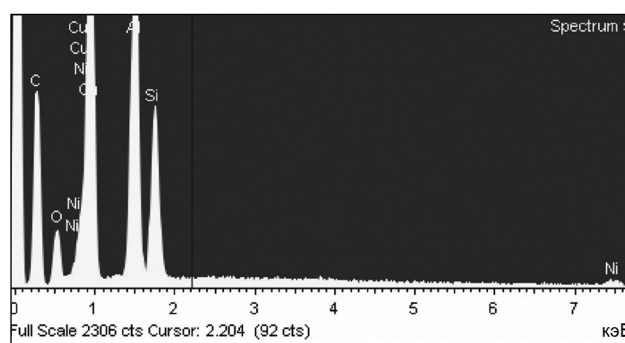


Рис. 2. Микроструктура сечения порошковой композиции Компал-301 во вторичных электронах (а) и характеристических излучениях (б)



Элемент	Содержание, ат.%
C	34,54
Si	16,84
Ni	0,80
O	19,62
Al	28,2

Рис. 3. Рентгеновские спектры и элементный состав в сечении порошковой композиции Компал-301

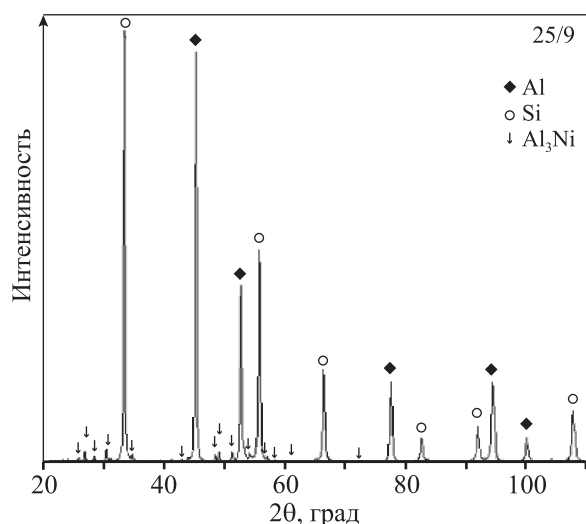


Рис. 4. Рентгеновские спектры и элементный состав на поверхности частиц порошковой композиции Компал-301

сварки между собой с захваченными частицами упрочняющих компонентов;

— когда крупные частицы сминаются, изгибаются и захватывают в образовавшуюся полость частицы кремния, а гранулы затем складываются и свариваются.

С увеличением времени обработки ($\tau_{\text{мл}}$) порошкового КМ в атриторе более 30 мин слоистый характер структуры постепенно пропадает, а гранулы превращаются в монолитные образования с равномерно распределенными в них дисперсными частицами кремния. Дальнейшее измельчение последних возможно только в результате пластической деформации гранул при компактировании КМ в брикет.

На рис. 5 показана микроструктура порошка на различных этапах изготовления КМ. После 15 мин механического легирования, когда многие частицы кремния находятся уже на поверхности частиц матрицы, последние сминаются, изгибаются и захватывают в образующиеся полости свободный кремний, однако имеется еще много автономно расположенных частиц кремния гранной формы. Увеличение времени МЛ приводит к свариванию изогнутых, а также сплюснутых соседних матричных частиц, и все частицы кремния, находящиеся между соседними частицами матрицы, оказываются внутри этой матрицы. Таким образом формируется структура механически легированного КМ, в которой в матричной составляющей равномерно распределяются дисперсные частицы кремния (см. рис. 5, б). Затем следуют дегазация

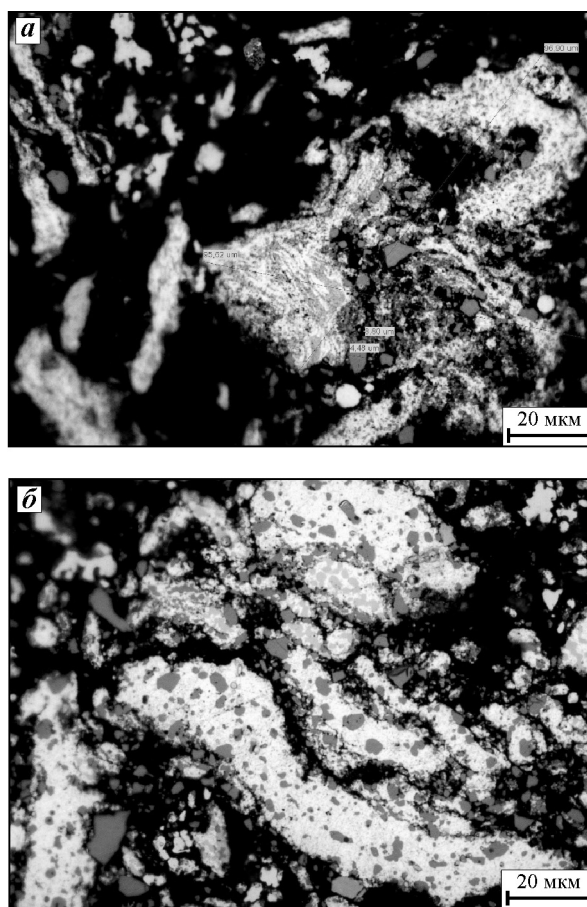


Рис. 5. Микроструктура порошковой композиции после 15 мин (а) и 60 мин (б) механического легирования в атриторе

Светлые области — эвтектики ($\alpha_{\text{Al}} + \text{Si}$) и ($\alpha_{\text{Al}} + \text{Si} + \text{Ni}$); темные — первичные кристаллы Si

МЛ-композиции в вакуумном прессе с длительным ступенчатым нагревом и компактирование в том же прессе.

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ содержания кремния на поверхности частиц и в центральной их части свидетельствует о непрерывном уменьшении его концентрации на поверхности по мере увеличения времени механической обработки шихты в атриторе (рис. 6).

Так, например, после 10 мин измельчения шихты в атриторе концентрация кремния на поверхности частиц более чем в 2 раза превышает его содержание в центре гранул. Увеличение длительности процесса переводит кремний по рассмотренному механизму с поверхности внутрь частиц, и уже после 75 мин механического легирования его концентрация на поверхности превышает внутреннюю всего в 1,4 раза. Согласно расчету состав КМ по содержанию Si полностью усредняется по-

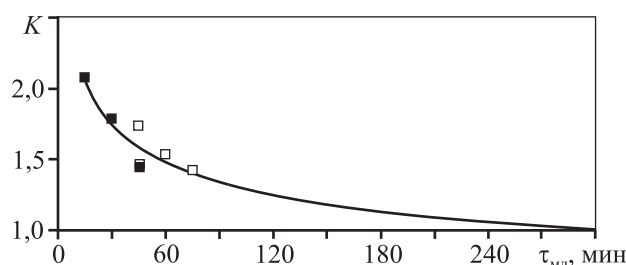


Рис. 6. Характер распределения кремния на поверхности гранулы относительно центральной части в зависимости от времени механической обработки в атриторе

сле 300 мин механоактивации. По результатам исследования время механического легирования при получении КМ было выбрано равным 120 мин. Увеличение длительности МЛ приводит к резкому повышению энерго- и трудозатрат и становится экономически невыгодным.

Таким образом, получение брикетов из КМ Компал-301 включает следующие технологические операции:

- приготовление порошков матричного алюминиевого сплава газовым распылением расплава, что обеспечивает скорость кристаллизации $2 \cdot 10^4$ — $1 \cdot 10^5$ °C/с;
- смешивание всех компонентов шихты и осуществление механического легирования в атриторе в течение 120 мин;
- дегазация МЛ-композиции в тонком слое (5—10 мм) в камере пресса и засыпка порошка в контейнер для получения брикетов, так что опера-

Таблица 4. Содержание газовых примесей в исследуемых материалах до и после дегазации

Марка	Состояние материала	Водород, ppm	Кислород, %
САС-1-50 (матричный сплав)	Порошок	62,3	0,38
	Брикет	1,92	0,23
Компал-301	Порошок	129,3	1,99
	Брикет	34,4	1,7

Таблица 5. Физические и механические свойства порошковых сплавов системы Al—Si—Ni

Материал*	σ_B , МПа	$\sigma_{0,002}$, МПа	δ , %	ТКЛР $\cdot 10^6$, град $^{-1}$, при $t = 20 \div 120$ °C
САС-1-50	214—249	23—45	0,7—1,2	14,7—15,9
Компал-301	217—224	70—86	$\approx 0,1$	10,7—10,9

* Брикет, $\varnothing 70$ мм.

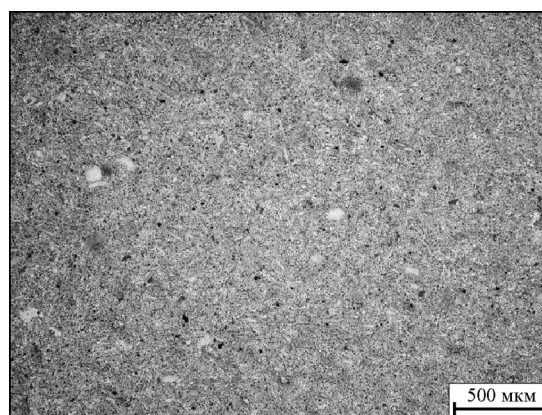


Рис. 7. Микроструктура брикета Компал-301, полученная с помощью оптического микроскопа. Серый фон (основа) — эвтектики ($\alpha_{Al} + Si$) и ($\alpha_{Al} + Si + Ni$); белые включения — первичные кристаллы Si

ции дегазации и компактирования совмещаются в одном технологическом цикле;

— компактирование при температуре, близкой к температуре солидуса сплава, — 535 °C.

По такой технологии были получены цилиндрические брикеты диаметром до 100 мм, высотой до 120 мм.

Отметим, что дегазация по режиму, отработанному для матричного сплава, на порядок снижает содержание водорода в брикетах из материала Компал-301 (табл. 4).

Конечная структура компактного брикета (рис. 7) является матричной, в которой на фоне алюминиевого твердого раствора достаточно равномерно распределены дисперсные (менее 1 мкм) частицы избыточного кремния. Лишь в отдельных областях структуры встречаются более крупные изолированные частицы кремния гранной формы. К сожалению, они являются причиной низкой пластичности брикетов, что препятствует получению полуфабрикатов путем пластической деформации. Поэтому все изделия из этого материала в настоящее время изготавливают из брикетов.

Физико-механические свойства порошкового КМ Компал-301 свидетельствуют о его существенном преимуществе по сравнению со сплавом САС-1-50: ТКЛР в 1,5 раза ниже, а прецизионный

предел упругости $\sigma_{0,002}$ в 2–3 раза выше при близких значениях плотности (табл. 5)

Недостатком материала Компал-301 можно считать пониженное относительное удлинение, однако при получении заготовок в виде брикетов, компактированных на вакуумном прессе, это не имеет особого значения.

Выводы

1. Рассмотрены отдельные этапы формирования структуры при механическом легировании кремнием алюминиевого порошкового сплава системы Al–Si–Ni.

2. Разработан оптимальный состав механически легированного порошкового сплава системы Al–Si–Ni Компал-301 [14].

3. Создана технология получения заготовок (брикетов) из сплава Компал-301, включающая следующие этапы:

- производство порошка матричного сплава;
- механическое легирование шихтовой смеси в аттриторе;
- последующие дегазация и компактирование в вакуумном прессе (причем обе эти операции объединялись в одном технологическом цикле).

4. Изготовлены и исследованы опытные партии заготовок. При равной с материалом САС-1-50 плотности и близких значениях прочности заготовки из КМ Компал-301 имеют ТКЛР в 1,5 раза меньше, а прецизионный предел упругости в 2–3 раза выше, чем в матричном сплаве.

Литература

1. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстро-закристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995.
2. Фридляндер И.Н. Создание, исследование и применение алюминиевых сплавов: Избранные труды к 100-летию со дня рождения / Под общ. ред. акад. РАН Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2013.
3. Бондарев Б.Н., Шмаков Ю.В., Зенина М.В. Износостойкие сплавы системы Al–Si с пониженным ТКЛР // Технология обработки легких сплавов. М.: ВИЛС, 1994. С. 202–204.
4. Zuo M., Zhao D., Teng X., Geng H., Zhang Zh. Effect of P and Sr complex modification on Si phase in hypereutectic Al–30Si alloys // Mater. and Design. 2013. Vol. 47. P. 857–864.
5. Gao B., Hu L., Li Sh., Hao Y., Zhang Y., Tu G., Grosdidier Th. Study on the nanostructure formation mechanism of hypereutectic Al–17,5Si alloy induced by high current pulsed electron beam // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 15. P. 147–157.
6. Rao A.G., Deshmukh V.P., Prabhu N., Kashyap B.P. Ductilizing of a brittle as-cast hypereutectic Al–Si alloy by friction stir processing // Mater. Lett. 2015. Vol. 159. P. 417–419.
7. Kotadia H.R., Das A. Modification of solidification microstructure in hypo- and hyper-eutectic Al–Si alloys under high-intensity ultrasonic irradiation // J. Alloys and Compnd. 2015. Vol. 620. P. 1–4.
8. Li Q., Xia T., Lan Y., Li P., Fan L. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al–20% Si alloy // Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 588. P. 97–102.
9. Cui C., Schulz A., Schimanski K., Zoch H.-W. Spray forming of hypereutectic Al–Si alloys // J. Mater. Proces. Technol. 2009. Vol. 209. P. 5220–5228.
10. Свойства элементов: Спр. изд. / Под ред. Дрида М.Е. М.: Металлургия, 1993.
11. Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A. Multicomponent phase diagrams: Application for commercial aluminum alloys. Elsevier, 2005.
12. Belov N.A., Eskin D.G., Avxentieva N.N. Constituent phase diagrams of the Al–Cu–Fe–Mg–Ni–Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys // Acta Mater. 2005. No. 53. P. 4709–4712.
13. Aluminium. Properties and physical metallurgy / Ed. J.E. Hatch. Ohio: ASM, 1984.
14. Belov N.A., Aksenov A.A., Eskin D.G. Iron in aluminum alloys: Impurity and alloying element. CSR Press, 2002.
15. Васенев В.В., Квитка Е.В., Мироненко В.Н., Попов А.В., Шмаков Ю.В. Сопротивление микропластической деформации порошковых композиционных материалов системы Al–Si // Деформация и разрушение материалов. 2008. No. 8. С. 41–44.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
17. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справ. изд. Челябинск: Металлургия, 1988.
18. Мироненко В.Н., Петрович С.Ю., Черепанов В.П., Окунев С.А., Васенев В.В. Порошковый композиционный материал и способ его получения: Пат. 2353689 (РФ). 2006.
19. Аксенов А.А. Оптимизация состава и структуры композиционных материалов на алюминиевой и медной основе, получаемых жидкофазными методами

и механическим легированием: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2007.

20. Аксенов А.А., Солонин А.Н., Истомин-Кастровский В.В. Структура и свойства композиционных материалов на основе алюминия, полученные методом механического легирования в воздушной атмосфере // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2004. No. 4. С. 58—66.

References

1. Dobatkin V.I., Elagin V.I., Fedorov V.M. Bystrozakristallizovannye alyuminievye splavy [Rapidly quenched aluminum alloys]. Moscow: VILS, 1995.
2. Fridlyander I.N., Kablov E.N. (Ed.). Sozdanie, issledovanie i primeneniye alyuminievykh splavov. Izbrannyye trudy k 100-letiyu so dnya rozhdeniya [Development, investigation and appliance of aluminum alloys: Selected manuscripts for 100 anniversary]. Moscow: Nauka, 2013.
3. Bondarev B.N., Shmakov Y.V., Zenina M.V. Iznosostoikiye splavy sistemy Al—Si s ponizhennym TKLR. In: *Tekhnologiya obrabotki legkikh splavov* [Wear-resistant alloys based on Al—Si system powder aluminum with reduced TCLE. In: *Technology of processing light alloys*]. 1994. P. 202—204.
4. Zuo M., Zhao D., Teng X., Geng H., Zhang Zh. Effect of P and Sr complex modification on Si phase in hypereutectic Al—30Si alloys. *Mater. and Design*. 2013. Vol. 47. P. 857—864.
5. Gao B., Hu L., Li Sh., Hao Y., Zhang Y., Tu G., Grosdidier Th. Study on the nanostructure formation mechanism of hypereutectic Al—17,5Si alloy induced by high current pulsed electron beam. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 15. P. 147—157.
6. Rao A.G., Deshmukh V.P., Prabhu N., Kashyap B.P. Ductilizing of a brittle as-cast hypereutectic Al—Si alloy by friction stir processing. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 159. P. 417—419.
7. Kotadia H.R., Das A. Modification of solidification microstructure in hypo- and hyper-eutectic Al—Si alloys under high-intensity ultrasonic irradiation. *J. Alloys and Compnd.* 2015. Vol. 620. P. 1—4.
8. Li Q., Xia T., Lan Y., Li P., Fan L. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—20% Si alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 588. P. 97—102.
9. Cui C., Schulz A., Schimanski K., Zoch H.-W. Spray forming of hypereutectic Al—Si alloys. *J. Mater. Proces. Technol.* 2009. Vol. 209. P. 5220—5228.
10. Drid M.E. (Ed.). Svoistva elementov [Properties of elements]. Moscow: Metallurgiya, 1993.
11. Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A. Multicomponent phase diagrams: Application for commercial aluminum alloys. Elsevier, 2005.
12. Belov N.A., Eskin D.G., Avxentieva N.N. Constituent phase diagrams of the Al—Cu—Fe—Mg—Ni—Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys. *Acta Mater.* 2005. No. 53. P. 4709—4712.
13. Aluminium. Properties and physical metallurgy (Ed. J.E. Hatch). Ohio: ASM, 1984.
14. Belov N.A., Aksenov A.A., Eskin D.G. Iron in aluminum alloys: Impurity and alloying element. CSR Press, 2002.
15. Vasenev V.V., Kvitka E.V., Mironenko V.N., Popov A.V., Shmakov Y.V. Soprotivleniye mikroplasticheskoi deformatsii poroshkovykh kompozitsionnykh materialov sistemy Al—Si [Microplastic deformation resistance of Al—Si powder composites]. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*. 2008. No. 8. P. 41—44.
16. Lyakishev N.P. (Ed.). Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system: Spravochnik [Phase diagrams of double metallic systems. Vol. 1]. Moscow: Metallurgiya, 1996.
17. Kulikov I.S. Termodinamika karbidov i nitridov. Spravochnoe izdanie [Carbides and nitrides thermodynamics: Reference edition]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1988.
18. Mironenko V.N., Petrovich S.Y., Cherepanov V.P., Okunev S.A., Vasenev V.V. Poroshkovyi kompozitsionnyi material i sposob ego polycheniya [Powder composite and its production method]: Pat. 2353689 (RF). 2006.
19. Aksenov A.A. Optimizatsiya sostava i struktury kompozitsionnykh materialov na alyuminievoi i mednoi osnove, poluchaemykh zhidkofaznymi metodami i mekhanicheskim legirovaniem [Composition and structure optimization of Al and Cu-based composites, produced with liquid-phase process methods and mechanical alloying]: Abstr. diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2007.
20. Aksenov A.A., Solonin A.N., Istomin-Kastrovskii V.V. Struktura i svoistva kompozitsionnykh materialov na osnove alyuminiya, poluchennyye metodom mekhanicheskogo legirovaniya v vozduшной атмосфере [Structure and properties of composites, produced with mechanical alloying in air environment]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2004. Vol. 4. P. 58—66.

УДК 621.793 + 629.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-51-64

Концептуальная модель защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа

© 2017 г. В.С. Терентьева, А.Н. Астапов

Московский авиационный институт (МАИ) (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 01.06.16 г., доработана 09.03.17 г., подписана в печать 22.03.17 г.

Статья является продолжением цикла публикаций авторов по тематике «Многofункциональные защитные покрытия для особонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем». Предложена концептуальная физико-химическая модель работы жаростойкого защитного покрытия в высокоскоростном высокоэнтальпийном окислительном потоке газа, учитывающая и нивелирующая основные источники разрушения поверхности газовым потоком. Модель успешно реализована при создании целого ряда сплавов системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$, предназначенных для формирования из них тонкослойных покрытий любым из методов наложенного нанесения, обеспечивающих воспроизведение в покрытии структуры, фазового состава и морфологических особенностей наносимого материала. В ходе нанесения покрытий обеспечивается формирование микрокомпозиционного слоя, представляющего собой каркас из тугоплавких силицидных фаз, ячейки которого заполнены легкоплавкой (относительно температуры плавления каркасообразующих фаз) эвтектической структурной составляющей. При высокотемпературном взаимодействии с кислородсодержащими средами происходит трансформация этого слоя (синергетический эффект) в многослойную систему с рядом функциональных слоев (антикаталитическим, переизлучающим, антиэрозионным, жаростойким, барьерно-компенсационным) микро- и субмикронных толщин. Защитная способность обеспечивается образованием самовосстанавливающейся оксидной стеклообразной пленки на основе легированного кремнезема. Эффект самозалечивания заключается в быстром заполнении случайных дефектов вязкопластичной эвтектической составляющей и ускоренным, по сравнению с известными покрытиями, формированием защитной пленки. Высокая стойкость к эрозионному уносу обеспечивается наличием разветвленного дендритно-ячеистого тугоплавкого каркаса. Созданные в рамках предлагаемой концепции покрытия МАИ Д5 и МАИ Д5У успешно апробированы в высокоскоростных высокоэнтальпийных кислородсодержащих газовых потоках на образцах и элементах конструкций из особожаропрочных материалов различных классов (ниобиевые сплавы, углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы, углеграфитовые материалы). Защитная способность покрытий толщиной 80–100 мкм в потоках с числом Маха 5–7, энтальпией 30–40 МДж/кг составляет не менее 600 с при $T_w = 1800^\circ\text{C}$, 200 с при 1900°C и 60 с при 2000°C , в том числе на конструктивных элементах с острыми кромками.

Ключевые слова: жаропрочный материал, жаростойкость, высокотемпературная газовая коррозия, защитное покрытие, эрозия, скоростной поток, гиперзвук, газодинамические испытания.

Терентьева В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения МАИ (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: k903ter@mai.ru.

Астапов А.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: Lexxa1985@inbox.ru.

Для цитирования: Терентьева В.С., Астапов А.Н. Концептуальная модель защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 51–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-51-64.

Terentieva V.S., Astapov A.N.

Conceptual protection model for strongly heat-resistant materials in hypersonic oxidizing jet flows

The article is a continuation of authors' publications in the field of multi-function protective coatings for strongly heat loaded structural elements of hypersonic systems. The paper suggests a new physical and chemical model of heat-proof coating operation in a high-enthalpy oxidizing gas jet flow. The model considers and eliminates the main causes of surface destruction by the gas flow. The concept is efficiently used to produce a number of $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$ system alloys intended for thin-layer coating formation using any layer deposition method capable of reconstituting the structure, phase composition and morphology of the deposited material. Deposition involves forming a microcomposite layer constructed from the refractory silicide framework with cells filled with a fusible (as compared with the framework phase) eutectic component. This layer transforms into a multilayer system during the high-temperature interaction with oxidizing media (synergetic effect). This multilayer structure contains anti-catalytic, reradiative, anti-erosion, heat-proof, barrier compensating function layers of micron and sub-micron thicknesses. Protection is ensured by a self-healing oxide glassy film formed based on alloyed silica. The self-healing effect consists in the rapid filling of incidental defects by the viscous plastic eutectics and faster (as compared with the known coatings) protection film forming. The branched dendrite cellular refractory framework ensures high resistance to erosion mass loss. The MAI D5 and MAI D5U protective coatings created as part of the presented concept were tested successfully in high-enthalpy oxygen-containing gas flows. The various specimens made of strongly heat-resistant materials were used to deposit the coating such as niobium alloys, carbon-carbon and carbon-

ceramic composites as well as graphitized carbon materials. The 80–100 μm thick coatings subjected to jet flows with $M = 5\div 7$ and enthalpy 30–40 MJ/kg have shown the protection capacity above 600 s ($T_w = 1800^\circ\text{C}$), 200 s ($T_w = 1900^\circ\text{C}$), and 60 s ($T_w = 2000^\circ\text{C}$) for structural components with sharp edges as well.

Keywords: high-temperature material, heat resistance, high-temperature gas corrosion, protective coating, erosion, jet flow, hyper-sonics, gas dynamics tests.

Terentieva V.S. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of material sciences, Moscow Aviation Institute (National Research University) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: k903ter@mai.ru.

Astapov A.N. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of material sciences, Moscow Aviation Institute (National Research University). E-mail: Lexxa1985@inbox.ru.

Citation: Terentieva V.S., Astapov A.N. Kontseptual'naya model' zashchity osobo zharoprochnykh materialov v giperzvukovykh potokakh okislitel'nogo gaza. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 51–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-51-64.

Введение

Первая статья [1] из цикла публикаций по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем» была посвящена обзору наиболее значимых программ и разработок в области гиперзвуковых технологий. Результаты собственных теоретических и экспериментальных исследований и практических наработок в этом направлении позволили авторам рекомендовать для изготовления горячих элементов неохлаждаемых конструкций сплавы на основе тугоплавких металлов (Nb, Mo, W), углерод-углеродные (УУКМ) и углерод-керамические (УККМ) композиционные материалы. Широкое использование этих материалов до сих пор существенно сдерживается их крайне низкой либо недостаточной жаростойкостью в кислородсодержащих средах. Показано, что создание надежной защиты от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии может существенно расширить температурно-временные интервалы их применения, а в большинстве случаев является единственно возможным способом реализации их жаропрочных характеристик и функциональных свойств.

Во второй статье [2] цикла проанализированы современные отечественные подходы к созданию одно- и многослойных высокотемпературных покрытий различных классов применительно к защите жаропрочных углеродсодержащих материалов, как наиболее перспективных для рассматриваемой области техники. Показано, что большинство исследований ведутся в направлениях совершенствования известных покрытий путем модификации их рецептурного состава и разработки новых способов формирования, в основе которых лежит использование многочисленных вариаций технологических приемов, обеспечивающих получение более качественных диффузи-

онных или диффузионно-наслоенных защитных слоев. Это накладывает существенные ограничения на процедуру конструирования многокомпонентных гетерофазных покрытий, сводя ее преимущественно к модели слоистых материалов типа «сэндвича». Кроме того, практически не учитывается роль структурного фактора в обеспечении работоспособности и эффективности защитного действия покрытий в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов.

Особое место в обзоре [2] отведено микрокомпозиционным покрытиям синергетического типа, разработанным в рамках оригинального концептуального подхода к созданию многоуровневой системы защиты горячих элементов гиперзвуковых летательных аппаратов и их двигательных установок. Подход базируется на выборе рациональной физико-химической модели работы покрытий, учитывающей и нивелирующей основные источники разрушения поверхности газовым потоком. При этом при «конструировании» таких покрытий расстановка акцентов осуществляется не только на химический состав, но и на морфологические особенности их структуры, которые в комплексе должны обеспечить требуемые свойства поверхности защищаемого материала.

Целью настоящей публикации является изложение предлагаемой авторами физико-химической модели защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках кислородсодержащих газов и путей ее реализации на примере создания покрытий системы $\text{Si}-\text{TiSi}_2-\text{MoSi}_2-\text{B}-\text{Y}$. Статья продолжает цикл публикаций [1, 2] по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем».

Работоспособность материалов с покрытиями в скоростных потоках

Изучение состояния вопроса в области защиты особожаропрочных материалов от высокотемпературной газовой коррозии [2—9 и др.] показало, что традиционная модель самозалечивающихся жаростойких покрытий строится на использовании в их структуре стеклофазы или, чаще всего, неокисленных соединений и компонентов, способных к стеклообразованию в процессе эксплуатации. В условиях спокойной окислительной газовой среды, низких характеристик конвективных потоков, малых размеров случайных дефектов в покрытиях такая модель работает, обеспечивая залечивание дефектов вплоть до исчерпания номинального запаса окисляющихся компонентов в поверхностных слоях покрытий. В скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительного газа резко увеличивается количество поступающего к поверхности кислорода и, соответственно, тепловых эффектов реакций окисления, в первую очередь в зонах образования ударных волн и скачков уплотнений газового потока, на острых кромках, а также вблизи различного рода технологических и эксплуатационных дефектов покрытий. В таких условиях традиционный механизм самозалечивания не срабатывает. Это приводит к испарению, уносу оксидных пленок, взрывообразному их разрушению с переходом в режим либо самоподдерживающегося горения (характерного, например, для ниобиевых сплавов), либо интенсивной сублимации (типичной для углеродсодержащих материалов) защищаемого материала.

Локальное возгорание при значениях коэффициента тепломассообмена газа с конструкционной стенкой¹ (α/C_p) и продольного градиента давления (dp/dx) выше критических [10] сопровождается образованием газообразных продуктов разрушения материалов покрытия и подложки. Здесь α — коэффициент теплоотдачи от газа к поверхности стенки, C_p — теплоемкость газа, p — давление в потоке, x — единица длины. Теоретически про-

цессы вдува этих газообразных продуктов в пограничный слой могут несколько снизить тепловой поток на поверхности [11], но в штатных условиях работы конструкционной стенки влияние вдува невелико, так как газификация далеко не полная и расход образующихся газов мал по сравнению со значениями α/C_p .

Блокировать возникающий процесс горения и/или сублимации, в том числе и на острой кромке, возможно при рациональном выборе физико-химической модели работы покрытия. Одним из таких путей является затупление острой кромки образующимся расплавом, например оксида или эвтектики. В этом случае используется эффект снижения теплового потока q за счет существенного увеличения радиуса затупления R ($q \sim 1/R$) и вклада процессов вдува образующихся продуктов газификации в пограничный слой.

Для достижения позитивного эффекта недостаточно просто подобрать химический состав расплава, необходимо создать специальную структуру покрытия, позволяющую, с одной стороны, непрерывно подпитывать расплавом поверхность, а с другой, обеспечивать достаточное сопротивление эрозионному воздействию потока. Морфологически такая структура может быть представлена в виде разветвленного дендритно-ячеистого каркаса (остова) из тугоплавких фаз, в ячейках которого находится относительно легкоплавкая составляющая, способная быстро залечивать образующиеся дефекты.

Физико-химическая модель работы покрытия в скоростных высокоэнтальпийных окислительных потоках также должна учитывать необходимость подавления негативных каталитических процессов гетерогенной рекомбинации атомов из газовой фазы, имеющих место в тонких пограничных слоях. В диссоциированных газовых потоках эти процессы резко возрастают, поскольку открывается более энергетически выгодная возможность для осуществления энергоемких реакций типа $2A \leftrightarrow A_2$, приводящих к значительному увеличению конвективного теплового потока к поверхности конструкционной стенки через серию элементарных реакций с меньшей энергией активации каждой из них. Это связано с тем, что гетерогенные реакции атомов диссоциированного газового потока происходят на активных центрах поверхности стенки (на гранях и узлах кристаллической решетки, ее дефектах, местах нарушения кристаллической однородности).

¹ Под конструкционной стенкой понимается система, состоящая из n слоев, один из которых представляет собой защищаемый конструкционный материал, а остальные — многослойное защитное покрытие, в котором каждый слой предназначен для выполнения одной или нескольких функций, диктуемых условиями эксплуатации.

В работе [12] показано, что до 30 % энтальпии потока связано с теплотой термической диссоциации продуктов сгорания. Отсюда становится ясной необходимость придания антикаталитических свойств поверхностным слоям покрытий для снижения величины конвективного теплового потока и равновесной температуры от гетерогенных реакций. Для справки, согласно данным, изложенным в монографии [13], использование низкокatalитических покрытий приводит к уменьшению максимального теплового потока к поверхности в 2–3 раза, а ее равновесной температуры на 300–400 °C и более.

Концептуальная физико-химическая модель покрытия

С учетом вышеизложенного предлагаемая физико-химическая модель покрытия основана на получении в поверхностных слоях разветвленной микроструктуры, представляющей собой тугоплавкий каркас из жаростойких фаз с наличием относительно легкоплавкой составляющей. В состав последней должны входить элементы, способные к образованию самовосстанавливающейся при окислении защитной оксидной пленки. Чтобы материал с покрытием при экстремальных перегревах в окрестности дефектов и острых кромок не успевал нагреться до температуры испарения его оксидов, желательно иметь в качестве заживляющей фазы подвижные расплавы, хорошо смачивающие все структурные составляющие покрытия и защищаемого материала. Для удержания этого расплава необходима объемно-сетчатая или объемно-дендритная структура тугоплавкого каркаса с характерным размером ячейки от нескольких до десятков микрометров, препятствующая эрозионному уносу вязкопластичной или жидкотекучей фазы, обеспечивающей в этом агрегатном состоянии наиболее быстродействующий механизм самозалечивания дефектов.

Концептуальная схема такого покрытия и ее конкретизация приме-

нительно к выбранной для реализации химической системе $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$ представлены на рис. 1.

Ответственным за формирование защитных и самозалечивающих свойств покрытия служит гетерофазный материал с микроаркасной структурой, из которого формируется тонкослойное покрытие (зона 1). В его состав входят элементы, быстро образующие при высокотемпературном взаимодействии с кислородом окружающей среды самовосстанавливающийся при повреждениях оксидный слой (зона 2), ограничивающий дальнейший доступ кислорода к защищаемому материалу. При взаимодействии основного слоя 1 с материалом подложки 12, если нет дополнительно созданных барьеров (зона 7), образуется легированный диффузионный слой (зона 3), препятствующий возникновению локальных очагов горения или газообразных выделений в тот короткий период времени, когда происходит заживление технологических или эксплуатационных дефектов в по-

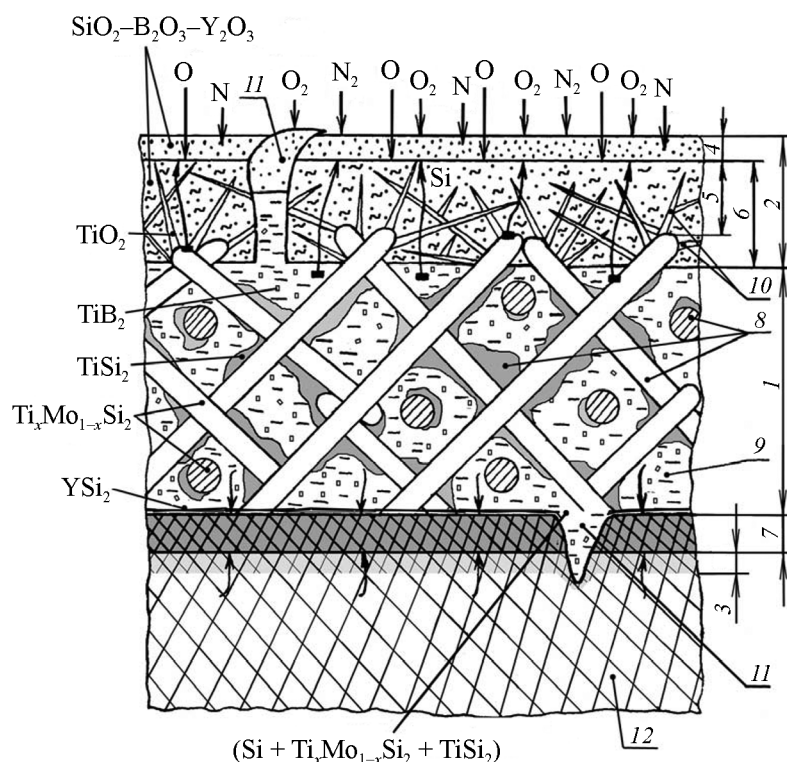


Рис. 1. Структурная модель работы жаростойкого покрытия

1 – основная зона; 2 – оксидная зона; 3 – легированная зона защищаемого материала; 4–7 – функциональные слои: 4 – антикаталитический слой, 5 – слой, обеспечивающий излучательные свойства, 6 – антиэрозионная зона, 7 – барьерно-компенсационная зона; 8–10 – структурные составляющие основной зоны: 8, 10 – структурные составляющие, образующие каркас; 9 – вязкопластичная эвтектика; 11 – самозалечивание случайных дефектов в поверхностном слое и защищаемом материале 12

крытии. Последнее обстоятельство также снижает риск отслаивания покрытия на начальных этапах его функционирования.

В зависимости от функционального назначения покрытия оксидный слой (зона 2) может состоять из нескольких зон. Так, для снижения нагрева поверхности от высокоэнтальпийных потоков служит тонкий наружный самовосстанавливающийся в процессе работы слой (зона 4) с низкими характеристиками каталитической активности и реакционной способности по отношению к агрессивным компонентам газового потока. Согласно теории гетерогенного катализа [13] наименьшей каталитичностью и реакционной способностью обладают тонкослойные аморфные оксидные пленки. Для отвода тепла с поверхности инфракрасным излучением в оксидном слое создается зона с высокой степенью черноты ϵ (коэффициентом эмиссии). Она может быть самостоятельной (зона 5) либо морфологически совпадать с другими зонами оксидного слоя (зона 2). Повышение сопротивления эрозионному уносу оксидного слоя, вероятность которого увеличивается с нарастанием его толщины, обеспечивается образованием естественно армированной зоны 6, прилегающей к основному гетерофазному слою (зона 1) покрытия. Она формируется в результате избирательного окисления структурных составляющих основного слоя 1.

Для уменьшения диффузионных процессов между покрытием и защищаемым материалом, а также компенсации тепловых напряжений, возникающих из-за различий в истинных коэффициентах температурного линейного расширения, служат один или несколько барьерно-компенсационных слоев (зона 7). Они создаются либо естественным (диффузионным) путем и тогда являются легированной зоной 3 защищаемого материала, либо искусственным нанесением (зона 7). При высокотемпературном взаимодействии элементов барьерно-компенсационных слоев 7 с материалом основы 12 также может образоваться легированная зона 3. Легирование приповерхностных слоев (зона 3) элементами, способными выполнять роль антипиренов, увеличивает надежность защищаемого конструкционного материала 12.

С точки зрения изыскания приемов построения архитектуры покрытий, на наш взгляд, наиболее рациональным является путь создания специальных сплавов с требуемой структурой, которые затем наносятся в виде защитных сло-

ев практически на любой из рассматриваемых жаропрочных материалов одним из способов наслоенного нанесения (шликерно-обжиговое наплавление, газотермическое напыление). Указанные методы формирования наилучшим образом обеспечивают сохранение в покрытии морфологических особенностей структуры и фазового состава наносимого материала. Обеспечив наличие на границе раздела «подложка — покрытие» барьерно-компенсационных слоев, такой подход открывает широкие материаловедческие возможности рецептурной разработки практически универсального материала для покрытий, так как позволяет на этом этапе абстрагироваться как от характера защищаемого материала, так и от особенностей, присущих тому или иному методу нанесения покрытий.

Привязка к конкретному конструкционному материалу осуществляется на следующей стадии — при разработке технологического процесса нанесения созданного материала в виде защитного покрытия с формированием необходимого количества функциональных слоев.

Разработка жаростойких материалов для защитных покрытий на примере системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$

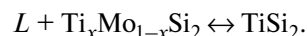
Учитывая мировой опыт в области создания жаростойких покрытий [14–20 и др.], выбор химической системы для реализации предложенного концептуального подхода к разработке специальных жаростойких материалов для покрытий проводился среди силицидных систем с избытком кремния. Это позволило учесть основные факторы, определяющие превосходство в защитной способности силицидных систем:

- образование первично аморфных оксидных пленок SiO_2 , обладающих низкой каталитической активностью;
- низкие коэффициенты диффузии кислорода и атомов металлов в этих пленках;
- свойства самозалечивания, присущие стекловидным оксидным пленкам SiO_2 ;
- способность образовывать модифицированные стекла или силикаты в результате поглощения элементов из подоксидных слоев или загрязнений из окружающей среды;
- инертность кремния к образованию соединений с серой, всегда присутствующей в продуктах сгорания авиационных топлив.

Поиск перспективных гетерофазных сплавов с требуемой структурой и прогнозирование их функциональных свойств осуществлялись с привлечением диаграмм состояния равновесных систем. Предварительный выбор был остановлен на системах Si—Ti—Mo и Si—Ti—Cr в области составов с кремнийсодержащей эвтектикой. Обобщенные данные по фазовым равновесиям в сплавах указанных систем, поверхностям ликвидуса и солидуса, изотермическим сечениям диаграмм при разных температурах и пр. содержатся в обзорах [21, 22]. На основании собственных результатов исследований влияния содержания компонентов на структуру, фазовый состав и характеристики жаростойкости сплавов этих систем предпочтение было отдано области составов в пределах кремниевых угла системы Si—Ti—Mo [23]. Проекция поверхности ликвидуса системы Si—TiSi₂—MoSi₂ приведена на рис. 2 [21].

Наилучшим образом требованиям предлагаемой физико-химической модели отвечает область диаграммы с фазовым составом TiSi₂ + Si + Ti_xMo_{1-x}Si₂. Первично кристаллизующей фазой является сложный тугоплавкий дисилицид Ti_xMo_{1-x}Si₂ с очень широкой областью гомогенности (0,1 < x < 0,75 [24] или 0,1 < x < 0,87 [25]). Концентрационная гомогенность фазы может быть в дальнейшем использована для аккумуляции в ней диффундирующих (из подложки в покрытие) или

модифицирующих (в случае функционального легирования покрытия) элементов. Фаза TiSi₂ формируется по перитектической реакции при температуре 1510±10 °C [21]:



Наличие свободного кремния обуславливает образование при 1320 °C эвтектической структурной составляющей, содержащей обе дисилицидные фазы, мол. %:



Типичная микроструктура сплава из выбранной области фазового состава представлена на рис. 3.

Термодинамически устойчивые дисилицидные фазы гетерофазной структуры являются скелетными, кремнийсодержащая эвтектика находится внутри своеобразного дендритно-ячеистого каркаса, формирующегося металлургическим путем. К морфологическим преимуществам следует отнести следующие:

- статистическую равномерность распределения последовательно образующихся фаз в каркасной структуре;
- высокую чистоту фазовых границ и отсутствие на них микродефектов в связи с естественностью образования поверхностей раздела;
- малый характерный размер (от нескольких до десятков микрон) и разветвленность периметра ячеек, заполненных вязкопластичной при высоких температурах и хорошо смачивающей каркас эвтектикой.

Последний фактор, обусловленный перитектическим механизмом образования TiSi₂, призван внести позитивный вклад в сопротивление эрозийному уносу эвтектической составляющей при температурах эксплуатации, значительно превышающих ее ликвидус.

Присутствие TiSi₂ в тугоплавком каркасе, а также Si и TiSi₂ в эвтектике делает его «дышащим» при высокотемпературной эксплуатации — непрерывно меняющим характерный размер (в пределах нескольких микрон) ячейки и ее конфигурацию. В результате существенно увеличивается разветвленность границ вследствие постепенного вырождения эвтектики и растворения TiSi₂ по перитектической реакции в Ti_xMo_{1-x}Si₂. Эти процессы идут с поглощением тепла, благоприятно регулируют вязкость эвтектической составляющей и способствуют за счет физической и химической

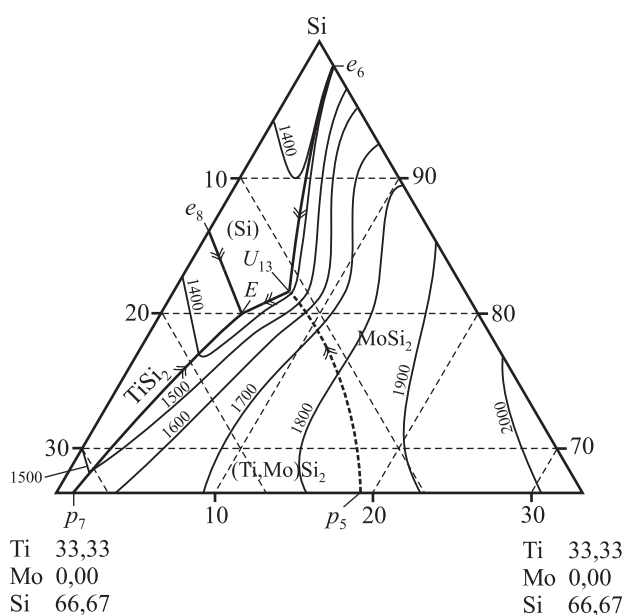


Рис. 2. Проекция поверхности ликвидуса системы Si—TiSi₂—MoSi₂

Химический состав, ат. %; температура на изотермах, °C

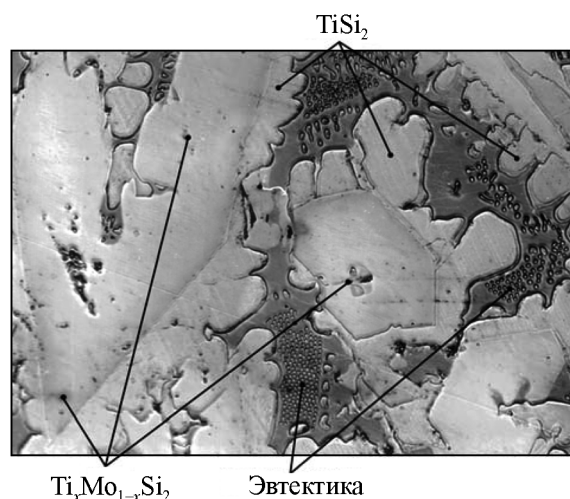
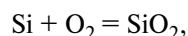


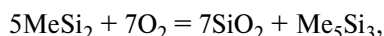
Рис. 3. Типичная микроструктура сплава системы Si—TiSi₂—MoSi₂ из выбранной области фазового состава (×1000)

совместимости компонентов системы удержанию ее в ячейках каркаса из дисилицидных фаз при кратковременном забросе температур вплоть до его механической устойчивости.

Наличие кремния во всех структурных составляющих, его преобладающие количества и наибольшее сродство к кислороду по сравнению с другими компонентами сплава гарантированно обеспечивают образование на поверхности при высокотемпературном окислении первичной оксидной пленки кремнезема. Присутствие свободного кремния в эвтектике не только ускоряет этот процесс на начальных стадиях окисления, но и обеспечивает запас этого компонента под оксидной пленкой, восполняя кремний по мере его выработки в процессе окисления из дисилицидов. В разработанной модели предусмотрено участие свободного кремния в образовании защитной окалины как непосредственно — при взаимодействии с кислородом окислительной среды:



так и опосредственно — путем восстановления образующихся в подокалинных слоях низших силицидов (в результате расхода кремния из высших силицидов) до более жаростойких высших:



Поиск рационального химического состава сплава для нанесения покрытий с заданной струк-

турой и высокими жаростойкими характеристиками осуществляли с применением методов математического планирования эксперимента [26]. В качестве зависимой переменной (параметра оптимизации) использовали удельное изменение массы образцов, выполненных из исследуемых сплавов, за 100 ч окисления их на воздухе при $t = 1300^\circ\text{C}$. Сплавы выплавляли во взвешенном состоянии в бестигельной индукционной печи ЭТМ-27 в атмосфере гелия высокой чистоты марки 6,0 и отливали в медные изложницы диаметром 10 мм. Для гомогенизации слитки подвергали отжигу при 1100°C в течение 2 ч в вакуумной печи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 И2 при остаточном давлении $\sim(2-4) \cdot 10^{-2}$ Па. Слитки разрезали на образцы электроискровым методом. Всего было выплавлено и исследовано 16 сплавов.

Систематизация полученных экспериментальных данных позволила построить диаграмму «состав—свойство» в виде изотермических кривых равной жаростойкости и установить концентрационную область рациональных (по структуре и требуемым свойствам) составов сплавов системы Si—TiSi₂—MoSi₂ [23].

В целях повышения эффективности и надежности защитного действия разработанных сплавов, улучшения их самозалечивающих свойств, снижения склонности к кристаллизации аморфной пленки кремнезема в процессе высокотемпературной эксплуатации были проведены обширные исследования по модификации их составов. Системно изучено моно- и комплексное влияние следующих легирующих элементов на структуру и жаростойкость сплавов системы Si—TiSi₂—MoSi₂, мас.%, не более [23]: В — 10; Al — 11; Y — 5; Zr, Hf, V, W, Cr, Mn — 25; Fe — 35; Nb — 40.

Модифицированные сплавы получали аналогично сплавам базовой системы. Поиск их рациональных химических составов также осуществляли с применением методов математического планирования. В качестве параметра оптимизации использовали удельное изменение массы сплавов за 100 ч окисления их на воздухе при 1300°C , а для сплавов с Zr, Hf и W — еще и при 1400°C . Был реализован план полного двухуровневого трехфакторного эксперимента [26] с общим для всех систем центром. Последний был помещен в область рациональных составов, выявленную для сплавов системы Si—TiSi₂—MoSi₂. Интервалы варьирования выбирались индивидуально для конкретного легирующего элемента, чтобы эксперименты были

статистически различимы и сохранялась возможность дополнить план 1-го порядка при неадекватности линейной модели до плана 2-го порядка.

Всего было выплавлено и исследовано по 33 сплава в системе $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ЛЭ}$, где ЛЭ — легирующий элемент (В, Zr, Hf, Nb, W); по 30 сплавов с Al и V в качестве ЛЭ; 8 сплавов, легированных Y; 35 — с добавкой Cr; 17 — с Fe и 15 — с Mn.

В результате получен ряд адекватных уравнений регрессии, связывающих жаростойкость с химическим составом исследованных сплавов, построены параметрические поверхности отклика и их линии уровня в виде диаграмм «состав—жаростойкость». Для всех исследованных систем установлены концентрационные области положительного влияния ЛЭ на жаростойкость и определены области рациональных составов сплавов. Показано, что легирование элементами, оксиды которых либо оказывают сильное аморфизирующее влияние на кремнезем (В, V), либо обладают в оксидных системах с ним стеклообразующими свойствами (Y, Zr), либо увеличивают способность к самозалечиванию дефектов (В, V, Fe, Mn), расширяет концентрационную область равноценной жаростойкости. Совместное легирование В и Y приводит к существенному повышению способности сплавов к самозалечиванию дефектов, сокращает стадию активного окисления в 1,5—2,0 раза при одновременном уменьшении удельного изменения массы.

Обобщение экспериментальных данных позволило выбрать рациональные по фазовому составу, морфологическим особенностям структуры и характеристикам жаро- и эрозионной стойкости сплавы системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-В-Y}$, отвечающие предложенной физико-химической модели материала покрытия. Рекомендуемые концентрационные границы их составов следующие, мас. %: Si — основа; Ti — 15,0÷40,0; Mo — 5,0÷30,0; В — 0,5÷2,5; Y — 0,1÷1,5. Химический состав сплавов, а также способы формирования из их порошков защитных покрытий на особожаропрочных материалах различных классов методами наложенного нанесения защищены патентами РФ, Европы и США [27—29]. Сплавы и покрытия, получаемые из них, известны под названием «МАИ Д5».

Несмотря на достаточно широкие концентрационные границы состава, сплавы из данной области обладают относительно равноценной жаростойкостью, что позволяет в значительных пределах варьировать составом материала покры-

тий без потери ими защитных свойств. Закономерность окисления сплавов при 1300 °С на стадии активного окисления подчиняется параболической зависимости, которая через 1,0—1,5 ч сменяется на логарифмическую (пассивное окисление) с близкими характеристиками скорости окисления — $(1,8\div4,0)\cdot 10^{-4}$ кг/(м²·ч) за 100 ч. Конкретный состав сплава для формирования покрытия следует выбирать в каждом случае индивидуально — в зависимости от способа и технологических режимов нанесения покрытия, номенклатуры защищаемого материала и заданных эксплуатационных режимов.

Использование сплавов МАИ Д5 в качестве защитных покрытий для особотеплонагруженных элементов конструкций ракетно-космической техники, работающих в условиях нестационарного взаимодействия с высокоэнтальпийными сверх- и гиперзвуковыми потоками кислородсодержащей плазмы, потребовало выделения составов, обладающих повышенной стойкостью к эрозионному уносу. В этой связи проведено уточнение концентрационных пределов сплавов системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-В-Y}$ [30] с позиции обеспечения рационального соотношения между дисилицидными фазами, образующими эрозионно-стойкий каркас, и эвтектической структурной составляющей, обеспечивающей быстрое самозалечивание дефектов. Полученным сплавам с более узкими, чем у МАИ Д5, концентрационными границами составов, а также формируемым из них покрытиям присвоено название «МАИ Д5У» (У — уточненный состав). Уточненный химический состав сплавов представляет ноу-хау и по этим причинам не раскрывается.

Проверка эффективности разработанных покрытий

Для проверки эффективности предложенной модели и работоспособности покрытий, разработанных в ее рамках, были проведены разносторонние многопараметрические газодинамические стендовые испытания. Моделировались процессы термохимического взаимодействия материалов со сверх- и гиперзвуковыми потоками:

— диссоциированного и ионизированного воздуха (для условий входа возвращаемых летательных аппаратов в атмосферу Земли);

— продуктов сгорания высококалорийных авиационных и ракетных топлив (для элементов проточных трактов двигательных установок).

Испытания проводили в МАИ — на электродуговом нагревателе газа, сверхзвуковом высокочастотном плазматроне, сверхзвуковом бензиновом подогревателе газа с присоединенной на выходе камерой сгорания; во ФГУП «ЦАГИ» (г. Жуковский, Московская обл.) — на индукционном плазматроне, оснащенный высокотемпературной аэродинамической трубой ВАТ-104; в Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (г. Москва) — на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4. Испытывали образцы, модели и аналоговые детали из альтернативных для использования в реальных конструкциях особожаропрочных материалов (ниобиевые сплавы, УУКМ, УККМ, углеграфитовые материалы). Покрытия толщиной 80–100 мкм формировали из порошковых материалов разработанных сплавов МАИ Д5 и МАИ Д5У одним из методов наложенного нанесения (шликерно-обжиговое наплавление, плазменное напыление).

Положительные результаты многочисленных испытаний образцов с покрытиями [23, 27–32] подтвердили эффективность их защитного действия в указанных условиях эксплуатации вплоть до температуры на поверхности конструкционной стенки:

$T_w, ^\circ\text{C}$	1680	1740	1800	1900	2000	2100
τ , с, не менее.....	3600	1200	600	200	60	20

Покрытия обладают высокой эрозионной стойкостью и термохимической стабильностью в сверх- и гиперзвуковых потоках кислородсодержащих газов при $T_w \leq 1750 ^\circ\text{C}$, обеспечивают низкие значения каталитической активности поверхности (константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода $K_w = 3\div 5$ м/с [32]), удовлетворительные характеристики излучательной способности ($\epsilon \approx 0,7$ [31]), самозалечивание технологических и эксплуатационных дефектов ($\varnothing \leq 0,6$ мм) и защиту острых кромок деталей ($R \geq 0,5$ мм).

В качестве конкретного примера реализации предложенной модели на рис. 4 представлена микроструктура покрытия МАИ Д5У в поглощенных электронах и отдельные карты распределения каждого элемента в характеристическом рентгеновском излучении, полученные при сканировании по площади поперечного сечения шлифа.

Покрытие формировали методом шликерно-обжигового наплавления. В качестве подложки использовали образцы-диски диаметром 30 мм,

толщиной 8,5 мм из УККМ «Гравимол» класса C-SiC производства «НИИГрафит» (г. Москва). В качестве связующего в шликерной суспензии использовали этилсиликат, наполнителем был порошок сплава МАИ Д5У фракции размером до 43 мкм. Соотношение этилсилката и порошка в композиции составляло 1:1. Шликерные слои наносили кистью на все поверхности и кромки образцов. Сушку выполняли в сушильном шкафу при температуре 100–120 $^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Обжиг проводили в вакуумной печи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 И2 при остаточном давлении $\sim (8\div 9) \cdot 10^{-3}$ Па до температуры $1450 \pm 2 ^\circ\text{C}$.

Структуру и распределение элементов изучали методами локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе Camebax MBX-1 (Франция) при ускоряющем напряжении 20 кэВ и токе электронного пучка 10^{-7} А. Шлифы образцов изготавливали на высокоточном оборудовании фирмы «Struers» (Дания). Фазовый состав определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария). Съемку рентгенограмм осуществляли по следующему режиму: монохроматическое излучение CuK_α с использованием полупроводникового детектора Si(Li) для подавления белого излучения анода и β -линии спектра рентгеновской трубки; скорость съемки 0,5 град/мин; напряжение 40 кВ, ток трубки 20 мА.

Из рис. 4 видно, что в процессе наплавления шликерного слоя из порошка разработанного сплава вновь образуется микрокомпозиционная структура, свойственная исходному материалу. Фазовый состав покрытия представлен (в порядке убывания по об. %) $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_2$ (преимущественно $\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{Si}_2$ и $\text{Ti}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{Si}_2$), TiSi_2 , Si и TiB_2 . Количественное соотношение фаз не приводится по той же причине, что и точный химический состав сплава МАИ Д5У (ноу-хау). Силицидные фазы (рис. 4, б–г) являются скелетными, кремнийсодержащая эвтектика (рис. 4, а, б) находится внутри своеобразного дендритно-ячеистого каркаса, сформированного металлургическим путем. Бориды титана относительно равномерно распределены по объему покрытия (рис. 4, д). Приведенные результаты также иллюстрируют возможности эвтектики залечивать дефекты не только в самом покрытии, но и в защищаемом материале, в частности — несплошности и весьма глубокие трещины в слое SiC.

В качестве характерного примера проверки защитной способности покрытия МАИ Д5У на рис. 5, а представлены временные зависимости реа-

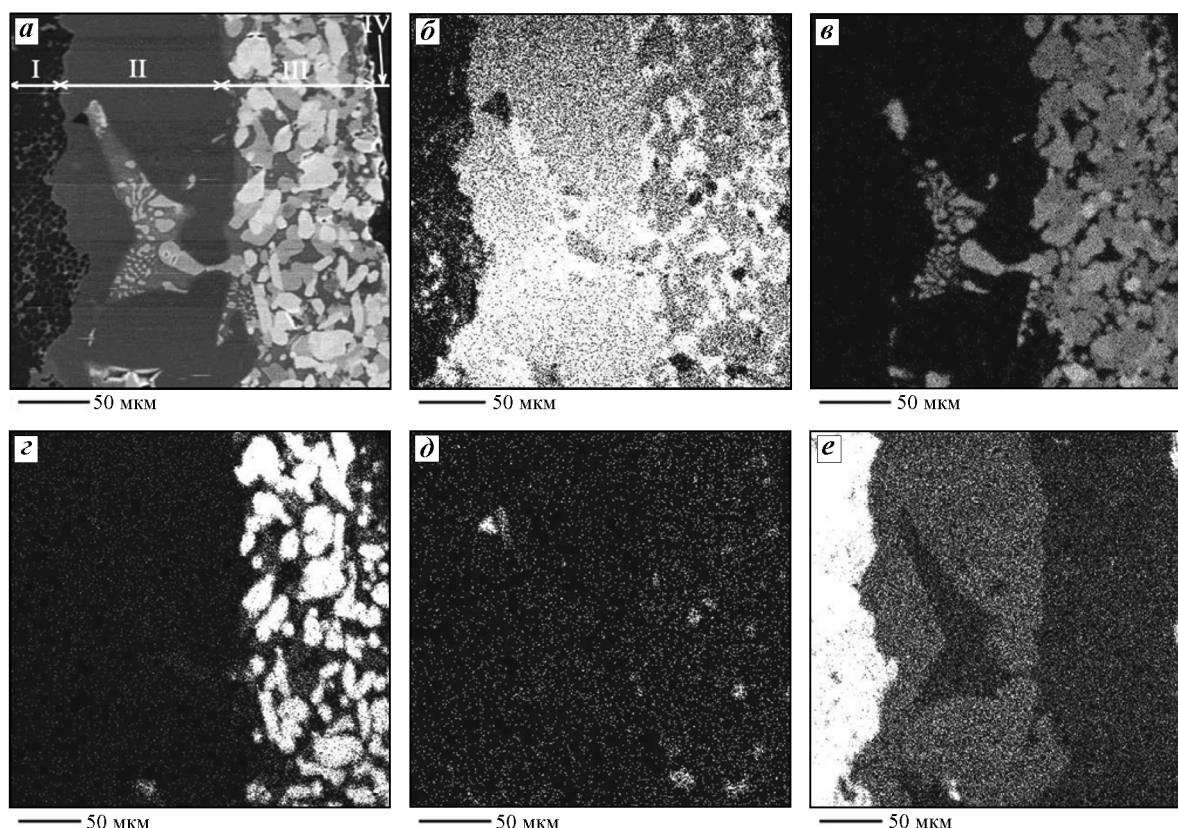


Рис. 4. Типичное распределение элементов в покрытии МАИ Д5У на УККМ «Гравимол»

a – микроструктура в поглощенных электронах: *I* – углеродные волокна в SiC-матрице (подложка), *II* – барьерный слой SiC, *III* – основной слой покрытия МАИ Д5У, *IV* – смола (для удержания краев образца при шлифовке)

б–е – микроструктура в характеристическом рентгеновском излучении элементов: SiK $_{\alpha}$ (*б*), TiK $_{\alpha}$ (*в*), MoL $_{\alpha}$ (*г*), BK $_{\alpha}$ (*д*), CK $_{\alpha}$ (*е*)

лизованных параметров газодинамических испытаний, имитирующих условия полета с гиперзвуковой скоростью на высотах 60–100 км. Параметры воздушной плазмы находились в следующих пределах:

- скорость потока 4,3–4,5 км/с (число Маха $M = 6,0 \div 6,5$);
- энтальпия потока 30–40 МДж/кг;
- температура торможения потока 6000–8000 °С;
- давление газа перед образцами 3700–3800 Па;
- степень диссоциации воздуха в потоке 80–90 %;
- степень ионизации около 0,1 %.

Достигнутые в процессе испытаний температуры на поверхности образцов T_w измеряли пирометром с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытия, которую принимали равной $\epsilon = 0,7$ [31]. Образцы испытывали при фиксации уровня температур на поверхности $T_w = 1820 \div 1850$ °С в течение не менее 400 с. Всего было вы-

полнено 4 огневых эксперимента по указанному режиму. Все образцы выдержали испытания без разрушения покрытия. Потери массы в результате эрозии составили 120 ± 30 г/(м²·ч). Внешний вид лицевой и тыльной поверхностей одного из образцов после испытаний приведен на рис. 5, *б, в*.

Следует обратить внимание, что через 770–780 с от начала огневых экспериментов регистрировался самопроизвольный монотонный рост температуры на лицевой поверхности, которая уже через 100 с составляла $T_w \sim 2000$ °С (кр. 1 на рис. 5, *а*). При достижении этой температуры образцы снимали с испытаний для осмотра. На приведенной на рис. 5, *б* фотографии поверхности видно, что на обращенной к плазменному потоку стороне появляется дефект покрытия, характерный для начала существенного возрастания эрозионного уноса.

Самопроизвольный рост температуры говорит о превалировании скорости испарения оксидной пленки на поверхности покрытия над ее образованием в условиях указанного разрежения. Это объясняется действием образующихся летучих соеди-

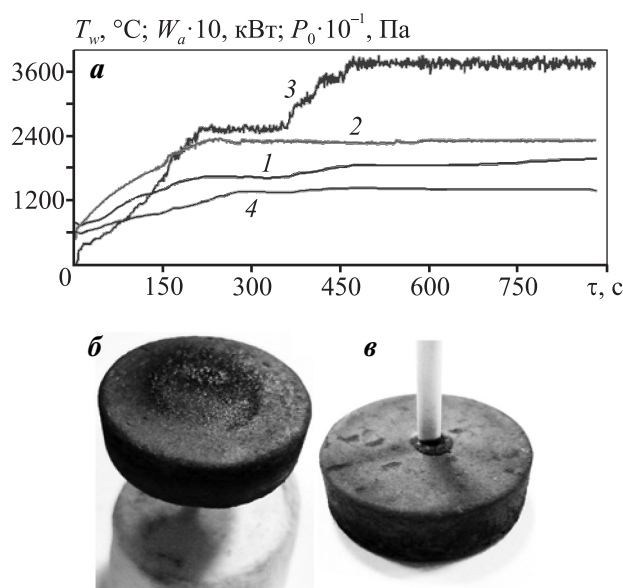


Рис. 5. Типовой режим газодинамических испытаний покрытия МАИ Д5У на образцах из УККМ «Гравимол»

а — изменение параметров режима во времени:

1 и **4** — температуры (T_w) соответственно лицевой и тыльной поверхностей образца в критической точке; **2** — мощность генератора W_a ; **3** — давление торможения (P_0) в форкамере подогревателя

б, в — типичный вид лицевой и тыльной сторон образцов после испытаний

нений SiO , MoO_3 , B_2O_3 , упругость паров которых возрастает с повышением температуры [4, 33]. Отсутствие пленки на основе аморфного кремнезема или ее недостаточная толщина (менее 0,5 мкм), в свою очередь, приводят к увеличению каталитичности поверхности покрытия по отношению к реакциям гетерогенной рекомбинации атомов диссоциированного и частично ионизированного воздуха (O , N , O_2 , N_2 , NO , O^+ , N^+ , NO^+ , e^-), а следовательно, к дополнительному разогреву поверхности [13, 32].

Рентгеновский фазовый анализ лицевых поверхностей образцов после воздействия потока показал, что помимо набора рефлексов, характерных для покрытия в исходном состоянии, дополнительно наблюдаются широкое гало при $2\theta = 22^\circ$, соответствующее аморфному SiO_2 , и пики, относящиеся к TiO_2 в форме рутила. Кроме того, имеется незначительное количество низших силицидов Ti_5Si_3 , Mo_5Si_3 , которые, очевидно, образуются в результате расхода кремния из высших силицидов при их окислении.

В целом необходимо отметить, что фазовый состав основного слоя покрытия (под оксидной

пленкой) практически не претерпел изменений, кроме незначительного снижения количества свободного кремния и появления следов Ti_5Si_3 , Mo_5Si_3 . Это свидетельствует о высокой термохимической стабильности и низкой степени деградации структуры основного слоя покрытия, а также сохранении в целом его защитных свойств после рассмотренного взаимодействия с гиперзвуковым потоком воздушной плазмы.

Ограниченный объем статьи не позволяет рассказать об огневых экспериментах должным образом. Более детально результаты проведенных испытаний планируется изложить в следующей статье из цикла публикаций авторов по тематике «Многofункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем». Там же планируется рассмотреть результаты дальнейшей работы авторов по совершенствованию разработанных покрытий.

Выводы

1. Предложена концептуальная физико-химическая модель работы жаростойкого защитного покрытия в составе конструкционной стенки из особожаропрочных материалов в скоростных высокоэнтальпийных кислородсодержащих потоках газов, учитывающая и нивелирующая основные источники разрушения поверхности газовым потоком. Модель основана на получении в поверхностных слоях разветвленной микрокомпозиционной структуры в виде тугоплавкого каркаса дендритно-ячеистого типа из жаростойких фаз с наличием в его ячейках относительно легкоплавкой эвтектики. В состав последней входят элементы, образующие самовосстанавливающуюся при окислении защитную оксидную пленку.

2. Модель реализована в микрокомпозиционных сплавах и покрытиях системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$, названных МАИ Д5 и МАИ Д5У. Фазовый состав покрытий, структура и ее морфологические особенности обеспечивают ускоренное образование и восстановление расходуемого в процессе эксплуатации оксидного слоя на основе аморфного кремнезема, быстродействующий механизм самозалечивания случайных дефектов, повышенную стойкость к эрозионному уносу, высокие антикаталитические свойства поверхности.

3. Покрытия МАИ Д5 и МАИ Д5У успешно апробированы в высокоскоростных высокоэнтальпийных кислородсодержащих газовых потоках на

аналоговых образцах и элементах конструкций из особо жаропрочных материалов различных классов (ниобиевые сплавы, УУКМ, УККМ, углеграфитовые материалы). Защитная способность покрытий толщиной 80—100 мкм в потоках с числом Маха 5—6, энтальпией 30—40 МДж/кг оценивается не менее 600 с при $T_w = 1800^\circ\text{C}$, 200 с при 1900°C и 60 с при 2000°C , в том числе на конструктивных элементах с острыми кромками.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (задание № 9.1077.2017/ПЧ).

Авторы глубоко признательны и выражают искреннюю благодарность за содействие в работе специалистам В.Н. Аврашкову (МАИ), Б.Е. Жесткову (ФГУП «ЦАГИ») и А.Н. Гордееву (ИПМех РАН).

Литература

1. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Анализ практики работ по созданию гиперзвуковых систем и обеспечению их тепловых режимов (обзор) // Тепловые процессы в технике. 2014. Т. 6. No. 1. С. 2—11.
2. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 4. С. 50—70. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-4-50-70.
3. Молев Г.В., Мирзабекянц Н.С. Пути повышения стойкости углеродных материалов к окислению на воздухе при повышенных температурах // Химия твердого топлива. 1998. No. 1. С. 89—100.
4. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000 C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5887—5904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
5. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Lewis R.K., Milhoan J.D. Arc jet results on candidate high temperature coatings for NASA's NGLT refractory composite leading edge task // APS-II-77, JANNAF 27th Airbreathing Propulsion Meeting. Colorado Springs, CO. December 1—5, 2003.
6. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Daryabeigi K., Lewis R.K., Rodriguez A.C., Milhoan J.D., Koenig J.R. Emissivity results on high temperature coatings for refractory composite materials // 29th International Thermal Conductivity Conference (ITCC) and 17th International Expansion Symposium. Birmingham, AL. Jun 24-27, 2007.
7. Yang Ya-zheng, Yang Jia-ling, Fang Dai-ning. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles // Appl. Math. and Mech. 2008. Vol. 29. No. 1. P. 51—60. DOI: 10.1007/s10483-008-0107-1.
8. Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A. High-temperature protective coatings for carbon fibers // Inorg. Mater. 2012. Vol. 48. No. 3. P. 213—221. DOI: 10.1134/S0020168512030168.
9. Zmij V.I., Rudenkyi S.G., Shepelev A.G. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials // Mater. Sci. Appl. 2015. Vol. 6. No. 10. P. 879—888. DOI: 10.4236/msa.2015.610090.
10. Лебедев П.Д., Смолин А.Г., Терентьева В.С., Холодков Н.В. Работоспособность материалов с покрытиями в высокоэнтальпийных окислительных газовых потоках // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. No. 5. С. 157—164.
11. Никитин П.В. Тепловая защита. М.: Изд-во МАИ, 2006.
12. Курзинер Р.И. Реактивные двигатели для больших сверхзвуковых скоростей полета. Основы теории. М.: Машиностроение, 1977.
13. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002.
14. Анпен А.А. Температурустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976.
15. Curry D.M., Rochelle W.C., Chao D.C., Ting P.C. Space shuttle orbiter nose cap thermal analysis // AIAA Paper 86-0388. 1986. DOI: 10.2514/6.1986-388.
16. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, No. 1. P. 3—28. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
17. Brad L. Kirkwood, Elizabeth M. W. Pincha. Silica-enriched protective coating for hypersonic flight vehicles, and method of applying same, including field repair: Pat. 5431961 (USA). 1995.
18. Антонова Е.А., Горбатова Г.Н., Сазонова М.В., Горячковский Ю.Г., Воцанкин А.Н., Конокотин В.В., Костиков В.И., Кравецкий Г.А., Шуршаков А.Н. Состав для нанесения защитного покрытия на углеродные изделия: Пат. 2069208 (РФ). 1996.
19. Вержбицкая Т.М., Лейпунский И.О., Малкин А.И. Изучение процессов деградации защитных покрытий для углерод-углеродных композиционных материалов // Изв. АН. Энергетика. 1996. No. 6. С. 50—62.
20. Родионова В.В., Кравецкий Г.А., Шестакова Н.М., Кузнецов А.В., Костиков В.И., Демин А.В. Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой: Пат. 2082694 (РФ). 1997.
21. Anatoliy Bondar, Hans Leo Lukas. Mo—Si—Ti (Molybdenum—silicon—titanium) // Landolt-Börnstein.

- Group IV: Physical Chemistry. 2006. Vol. 11A4. P. 385—405. DOI: 10.1007/11008514_34.
22. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Ternary System Cr—Si—Ti // Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry. 2015. Vol. 19C2. P. 88—94. DOI: 10.1007/978-3-540-88154-4_12.
 23. Терентьева В.С. Разработка многофункциональных защитных покрытий и технологии нанесения их на теплонапряженные элементы конструкций ГПВРД и ГЛА: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МАИ, 1990.
 24. Frankwicz P.S., Perepezko J.H. Phase stability of MoSi₂ in the C11b and C40 structures at high temperatures // Mater. Sci. Eng. 1998. Vol. 246. No. 1-2. P. 199—206. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00747-8.
 25. Wei F.G., Kimura Y., Mishima Y. Microstructure and phase stability in MoSi₂—TSi₂ (T = Cr, V, Nb, Ta, Ti) pseudo-binary systems // Mater. Trans. 2001. Vol. 42. No. 7. P. 1349—1355. DOI: 10.2320/matertrans.42.1349.
 26. Должанский Ю.М., Новик Ф.С., Чемлева Т.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации свойств сплавов. М.: ОНТИ, 1974.
 27. Терентьева В.С., Богачкова О.П., Горячева Е.В. Способ защиты жаропрочных материалов от воздействия агрессивных сред высокоскоростных газовых потоков (варианты): Пат. 2082824 (РФ). 1994.
 28. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 0703883 (EP). 1994.
 29. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 5677060 (US). 1994.
 30. Астапов А.Н. Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особо-теплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2011.
 31. Жестков Б.Е. Исследование термохимической устойчивости теплозащитных материалов // Ученые записки ЦАГИ. 2014. Т. XLV. No. 5. С. 62—77.
 32. Жестков Б.Е., Штанов В.В. Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. No. 12. С. 58—65.
 33. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

References

1. Astapov A.N., Terentieva V.S. Analiz praktiki rabot po sozdaniyu giperzvukovykh sistem i obespecheniyu ih teplovykh rezhimov (obzor) [Analysis of hypersonic systems design practice and its thermal conditions securing (a survey)]. *Teplovye protsessy v tekhnike*. 2014. Vol. 6. No. 1. P. 2—11.
2. Astapov A.N., Terentieva V.S. Obzor otechestvennykh razrabotok v oblasti zashhity uglestoderzhashchikh materialov ot gazovoy korrozii i ehrozii v skorostnykh potokakh plazmy [Review of domestic designs in the field of protecting carbonaceous materials against gas corrosion and erosion in high-speed plasma fluxes]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 4. P. 50—70. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-4-50-70.
3. Molev G.V., Mirzabekyants N.S. Puti povysheniya stoykosti uglestodnykh materialov k okisleniyu na vozduhe pri povyshennykh temperaturah [Methods for improving the resistance to oxidation of the carbon materials on the air at elevated temperatures]. *Khimiya tverdogo topliva*. 1998. No. 1. P. 89—100.
4. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000 C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5887—5904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
5. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Lewis R.K., Milhoan J.D. Arc jet results on candidate high temperature coatings for NASA's NGLT refractory composite leading edge task. APS-II-77, JANNAF 27th Airbreathing Propulsion Meeting. Colorado Springs, CO. December 1-5, 2003.
6. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Daryabeigi K., Lewis R.K., Rodriguez A.C., Milhoan J.D., Koenig J.R. Emissivity results on high temperature coatings for refractory composite materials. 29th International Thermal Conductivity Conference (ITCC) and 17th International Expansion Symposium. Birmingham, AL. Jun 24—27, 2007.
7. Yang Ya-zheng, Yang Jia-ling, Fang Dai-ning. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles. *Appl. Math. Mech.* 2008. Vol. 29. No. 1. P. 51—60. DOI: 10.1007/s10483-008-0107-1.
8. Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A. High-temperature protective coatings for carbon fibers. *Inorg. Mater.* 2012. Vol. 48. No. 3. P. 213—221. DOI: 10.1134/S0020168512030168.
9. Zmij V.I., Rudenkyi S.G., Shepelev A.G. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials. *Mater. Sci. Appl.* 2015. Vol. 6. No. 10. P. 879—888. DOI: 10.4236/msa.2015.610090.

10. Lebedev P.D., Smolin A.G., Terentieva V.S., Holodkov N.V. Rabotosposobnost' materialov s pokrytiyami v vysokoehtal'piynyh okislitel'nyh gazovyh potokah [The functionality of coated materials in high-enthalpy oxidizing gas flows]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metally*. 1988. No. 5. P. 157–164.
11. Nikitin P.V. Teplovaya zashhita [Thermal protection]. Moscow: MAI, 2006.
12. Kurziner R.I. Reaktivnye dvigateli dlya bol'shih sverkhvukovykh skorostey poleta. Osnovy teorii [Jet engines for strongly supersonic flight velocities. Fundamentals of theory]. Moscow: Mashinostroenie, 1977.
13. Kovalev V.L. Geterogennye kataliticheskie protsessy v aehrotermodinamike [Heterogeneous catalytic processes in aerothermodynamics]. Moscow: Fizmatlit, 2002.
14. Appen A.A. Temperaturoustoichivye neorganicheskie pokrytiia [Temperature stable inorganic coatings]. Leningrad: Khimiia, 1976.
15. Curry D.M., Rochelle W.C., Chao D.C., Ting P.C. Space shuttle orbiter nose cap thermal analysis. *AIAA Paper* 86-0388. 1986. DOI: 10.2514/6.1986-388.
16. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. No. 1. P. 3–28. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
17. Brad L. Kirkwood, Elizabeth M. W. Pincha. Silica-enriched protective coating for hypersonic flight vehicles, and method of applying same, including field repair: Pat. 5431961 (USA). 1995.
18. Antonova E.A., Gorbatova G.N., Sazonova M.V., Goryachkovskiy Yu.G., Voshhankin A.N., Konokotin V.V., Kostikov V.I., Kravetskiy G.A., Shurshakov A.N. Sostav dlya naneseniya zashhitnogo pokrytiya na uglevodnye izdeliya [Composition for applying a protective coating on the carbon products]: Pat. 2069208 (RF). 1996.
19. Verzhbitskaia T.M., Leipunskii I.O., Malkin A.I. Izuchenie protsessov degradatsii zashchitnykh pokrytii dlia ugle-rod-uglerodnykh kompozitsionnykh materialov [Study of degradation of protection coating degradation for carbon-carbon composite materials]. *Izvestiya Akademii nauk. Energetika*. 1996. No. 6. P. 50–62.
20. Rodionova V.V., Kravetskiy G.A., Shestakova N.M., Kuznetsov A.V., Kostikov V.I., Demin A.V. Sposob polucheniya zashhitnykh pokrytij na materialah i izdeliyah s ugle-rod-soderzhashhey os-novoy [Producing method of protective coatings on carbon containing materials and products]: Pat. 2082694 (RF). 1997.
21. Anatoliy Bondar, Hans Leo Lukas. Mo—Si—Ti (Molybdenum—silicon—titanium). *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry*. 2006. Vol. 11A4. P. 385–405. DOI: 10.1007/11008514_34.
22. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Ternary system Cr—Si—Ti. *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry*. 2015. Vol. 19C2. P. 88–94. DOI: 10.1007/978-3-540-88154-4_12.
23. Terentieva V.S. Razrabotka mnogofunkcional'nykh zashchitnykh pokrytij i tekhnologii naneseniya ih na teplonapryazhennye ehlementy konstrukcij GPVRD i GLA [Multi-function protective coatings' design and technology of their deposition on heat-loaded structural elements of hypersonic ramjets and flying vehicles]: Diss. Dr. Sci. Moscow: MAI, 1990.
24. Frankwicz P.S., Perepezhko J.H. Phase stability of MoSi₂ in the C11b and C40 structures at high temperatures. *Materials Science and Engineering*. 1998. Vol. 246. No. 1-2. P. 199–206. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00747-8.
25. Wei F.G., Kimura Y., Mishima Y. Microstructure and phase stability in MoSi₂—TSi₂ (T = Cr, V, Nb, Ta, Ti) pseudo-binary systems. *Mater. Trans.* 2001. Vol. 42. No. 7. P. 1349–1355. DOI: 10.2320/matertrans.42.1349.
26. Dolzhanskiy Yu.M., Novik F.S., Chemleva T.A. Planirovanie ehksperimenta pri issledovanii i optimizatsii svoystv splavov [Experiment planning at the study and optimization of alloys' properties]. Moscow: ONTI, 1974.
27. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Sposob zashhity zharoprochnykh materialov ot vozdeystviya agressivnykh sred vysokoskorostnykh gazovykh potokov (varianty) [A method of high-temperature materials protection from the impact of aggressive media and jet flows (some variants)]: Pat. 2082824 (RF). 1994.
28. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 0703883 (EP). 1994.
29. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 5677060 (US). 1994.
30. Astapov A.N. Razrabotka vysokotemperaturnykh zashchitnykh pokrytij na ugle-rod-soderzhashchie kompozicionnye materialy primenitel'no k osobo-teplonagruzhennym ehlementam konstrukcij aviakosmicheskoy i raketnoj tekhniki [Design of high-temperature protective coatings for carbonic composites of strongly heat-loaded structural elements of aviation and space technics]: Diss. PhD. Moscow: MAI, 2011.
31. Zhestkov B.E. Issledovanie termohimicheskoy ustoychivosti teplozashhitnykh materialov [The research of the thermochemical stability of the heat-protection materials]. *Uchenye zapiski TsAGI*. 2014. Vol. XLV. No. 5. P. 62–77.
32. Zhestkov B.E., Shtapov V.V. Issledovanie sostoyaniya materialov v giperzvukovom potoke plazmy [The research of the materials state in the hypersonic plasma flow]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016. Vol. 82. No. 12. P. 58–65.
33. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskiy A.M. et al. Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical quantities. Reference book]. Moscow: Energoatomizdat, 1991.

УДК 621.793; 620.179.11

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-65-74

Физико-механические свойства и износостойкость покрытий системы CrN/AlN, полученных магнетронным распылением

© 2017 г. **А.В. Аборкин**, **В.Е. Ваганов**, **М.И. Алымов**, **А.И. Елкин**, **И.М. Букарев**

Владимирский государственный университет

им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ)

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),

г. Черноголовка, Московская обл.

ООО «Марчегалия РУ», г. Владимир

Статья поступила в редакцию 26.05.16 г., доработана 26.10.16 г., подписана в печать 08.11.16 г.

В работе представлены результаты исследования покрытий системы CrN/AlN, полученных методом магнетронно-ионного реактивного распыления. Изучены варианты покрытий с периодической нанокompозитной структурой с периодом слоя $L = 1,5 \div 3,2$ нм и относительным содержанием Cr в покрытии Cr/(Al + Cr) в интервале 68–85 %. Установлено, что покрытия имеют плотную морфологию и столбчатую зерненную структуру, которая является для них типичной. Для всех образцов отмечены дифракционные максимумы, соответствующие кубической решетке, являющиеся суперпозицией двух составов покрытий: CrN и AlN. Пиков, соответствующих AlN с гексагональным типом структуры, не зафиксировано. Также не обнаружено пиков CrAlN, т.е. образования гомогенного покрытия не происходит. Проведены экспериментальные исследования микротвердости, модуля упругости, индекса пластичности и износостойкости покрытий, полученных при различных режимах напыления. Измерения показали, что микротвердость и модуль упругости полученных покрытий изменяются в диапазонах $H = 32 \div 42$ ГПа и $E = 350 \div 420$ ГПа соответственно. Максимальное значение индекса пластичности $H/E = 0,115$ достигается при $L = 3,2$ нм, что соответствует вариантам покрытий с наибольшей твердостью. Однако при минимальном периоде слоев ($L = 1,5$ нм) и высоком содержании Cr также отмечены достаточно большие значения $H/E \sim 0,1$. Коэффициенты абразивного износа полученных покрытий изменяются в интервале $k_c = (2,0 \div 2,8) \cdot 10^{-13}$ м³/(Н·м). Минимальные его значения достигнуты при максимальном периоде слоев покрытия, т.е. при наибольшей твердости, что хорошо согласуется с классической теорией износа. В то же время высокая износостойкость наблюдается и при малом L , что свидетельствует о корреляции величин H/E и k_c . На основе полученных экспериментальных данных построена группа нейросетевых моделей, устанавливающих взаимосвязь параметров технологического режима (силы тока на магнетронах) напыления с элементарным составом покрытий, а также периода слоев покрытия и относительного содержания хрома с физико-механическими свойствами и износостойкостью покрытий CrN/AlN.

Ключевые слова: магнетронное напыление покрытий, система CrN/AlN, периодическая нанокompозитная структура, твердость, нейросетевая модель.

Аборкин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» ВлГУ (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: aborkin@vlsu.ru.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, директор ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: alymov@ism.ac.ru.

Ваганов В.Е. – докт. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИСМАН.

Елкин А.И. – канд. техн. наук, директор Института машиностроения и автомобильного транспорта ВлГУ. E-mail: elkin@vlsu.ru.

Букарев И.М. – инженер ООО «Марчегалия РУ» (600020, г. Владимир, ул. Б. Нижегородская, 92Б). E-mail: bukarev-ivan@rambler.ru.

Для цитирования: Аборкин А.В., Ваганов В.Е., Алымов М.И., Елкин А.И., Букарев И.М. Физико-механические свойства и износостойкость покрытий системы CrN/AlN, полученных магнетронным распылением // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 65–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-65-74.

Aborkin A.V., Vaganov V.E., Alymov M.I., Elkin A.I., Bukarev I.M.

Physical and mechanical properties and wear resistance of CrN/AlN system coatings deposited by magnetron sputtering

The paper presents the results of investigation of CrN/AlN system coatings obtained by magnetron-ion reactive sputtering. Coating versions with a periodic nanocomposite structure with a layer period $L = 1,5 \div 3,2$ nm and a relative Cr content in the Cr/(Al + Cr) coating range of 68–85 % are studied. It is found that the coatings have a dense morphology and a columnar grain structure, which

is typical for them. For all the samples, diffraction maxima corresponding to the cubic lattice are observed, being a superposition of the two compositions of CrN and AlN coatings. No peaks corresponding to AlN with a hexagonal structure type are recorded. Neither CrAlN peaks are found, that means that no homogeneous coating is formed. Experimental studies of the microhardness, modulus of elasticity, plasticity index and wear resistance of coatings obtained under different spraying conditions are conducted. Measurements showed that the microhardness and modulus of elasticity of the coatings obtained vary between $H = 32\text{--}42$ GPa and $E = 350\text{--}420$ GPa, respectively. The maximum plasticity index value $H/E = 0,115$ is reached at $L = 3,2$ nm, which corresponds to the coating versions with the greatest hardness. However, the $H/E = 0,1$ values are also fairly high with a minimum layer period ($L = 1,5$ nm) and a high Cr content. Abrasive wear coefficients of the coatings obtained vary in the range $k_c = (2,0\text{--}2,8) \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The minimum values of wear are reached at the maximum period of coating layers, i.e. with the greatest hardness, which agrees well with the classical theory of wear. At the same time, high wear resistance is observed at a low L , which indicates a correlation of the values of H/E and k_c . Based on the experimental data, a group of neural network models is built that establish the relationship between the deposition process mode parameters (current on magnetrons) with the elemental composition of coatings, as well as the period of coating layers and relative chromium content with the physical and mechanical properties and abrasion resistance of CrN/AlN coatings.

Keywords: magnetron sputtering coating, system CrN/AlN, periodic nanocomposite structure, hardness, neural network model.

Aborkin A.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of mechanical engineering technology, Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (600000, Russia, Vladimir, Gorkogo str., 87). E-mail: aborkin@vlsu.ru.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Director of Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science (ISMMS) RAS (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Akademika Osip'jana str., 8). E-mail: alymov@ism.ac.ru.

Vaganov V.E. – Dr. Sci. (Eng.), Senior researcher, ISMMS RAS.

Elkin A.I. – Cand. Sci. (Eng.), Director of Institute of Mechanical Engineering and Road Transport of Vladimir State University (600000, Russian, Vladimir, Gorkogo str., 87). E-mail: elkin@vlsu.ru.

Bukarev I.M. – Engineer, LLC «Marcegaglia RU» (600020, Russia, Vladimir, B. Nizhegorodskaya str., 92B). E-mail: bukarev-ivan@rambler.ru.

Citation: Aborkin A.V., Vaganov V.E., Alymov M.I., Elkin A.I., Bukarev I.M. Fiziko-mekhanicheskie svoystva i iznosostoykost' pokrytiy sistemy CrN/AlN, poluchennykh magnetronnym raspyleniem. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 65–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-65-74.

Введение

В последнее время особое внимание уделяется многослойным покрытиям с периодической нанокomпозитной структурой. Величина периода слоев, элементный состав и структура таких покрытий оказывают влияние на их эксплуатационные свойства и определяют проявление эффекта, заключающегося в повышении твердости, износостойкости и снижении коэффициента трения и т.п. [1–3 и др.].

В работе [4] исследованы многослойные покрытия системы CrN/AlN с периодом слоев $L = 2,0\text{--}11,7$ нм. Показано, что слоям нитрида алюминия AlN соответствует метастабильная кубическая структура типа NaCl, способствующая повышению твердости покрытия. Максимальная твердость покрытий, полученных авторами, составила 40 ГПа при значении $L = 3,8$ нм, что значительно выше, чем у монопкрытий AlN и CrN. Установлена превосходная стойкость поверхностных слоев к окислению при термической обработке ($t = 700\text{--}900$ °C) на воздухе.

В более поздних исследованиях [5–7] представлены результаты изучения влияния термообработки образцов с покрытиями системы CrN/AlN.

Показано, что многослойным покрытиям соответствует высокая твердость 26–30 ГПа, значительно превосходящая таковую монопкрытий AlN (12 ГПа) и CrN (20 ГПа). При этом для многослойного покрытия CrN/AlN не действует правило смеси. Также в вышеуказанных работах исследовано влияние термообработки ($t = 800$ °C) в вакууме и на воздухе на фазовый состав и твердость покрытий. Отмечена структурная стабильность многослойного покрытия CrN/AlN по сравнению с CrN [5]. Дальнейшие исследования [6] были направлены на изучение процесса окисления многослойных покрытий CrN/AlN при термообработке в интервале $t = 600\text{--}900$ °C.

В работе [7] рассмотрен вопрос влияния времени высокотемпературной ($t = 800$ и 950 °C) выдержки ($\tau = 1\text{--}16$ ч) в воздушной среде на изменение элементного и структурно-фазового составов покрытия CrN/AlN с периодами слоев 12,3 и 20 нм. Для покрытия с $L = 12,3$ нм была отмечена диффузия приповерхностных слоев с образованием слоя $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$. Напротив, многослойное покрытие CrN/AlN с $L = 4$ нм показало превосходную стойкость к окислению в результате образования на

поверхности плотного аморфного оксидного слоя, богатого алюминием, что защитило покрытие от окисления даже при отжиге при температуре 800 °С в течение 16 ч и при 950 °С в течение 1 ч.

Авторами [8] исследованы покрытия системы CrN/AlN с периодом слоев 2,5—22,5 нм и относительным содержанием алюминия 61,5—66,5 %. Было обнаружено, что слоям AlN соответствует структура вюрцита, когда толщина слоя AlN больше чем 3,3 нм. Различие структурных типов слоев CrN и AlN ведет к небольшой твердости (23—25 ГПа), плохой адгезии и низкой износостойкости покрытий. По мнению авторов, слои нитрида хрома CrN способствуют эпитаксиальному росту слоев AlN в кубической структуре типа NaCl при толщине слоя AlN менее 3,3 нм. Многослойное покрытие с кубической структурой каждого слоя типа NaCl обладает высокими твердостью (45 ГПа) и износостойкостью, а также хорошей адгезией.

В работе [9] с помощью методов электронной микроскопии, дифракции и наноиндентирования были изучены микроструктура и локальный элементный состав многослойных покрытий системы CrN/AlN. В целом полученные результаты хорошо согласуются с ранее выполненными исследованиями, в частности [8].

Авторами [10] путем оптимизации соотношения толщин слоев получены покрытия системы CrN/AlN с твердостью порядка 31 и 24 ГПа. Изучено изменение структурно-фазового состава покрытия при отжиге в широком интервале температур (600—1300 °С). Показано, что покрытиям с меньшей твердостью соответствует лучшая термостабильность, что обусловлено типом структуры покрытия.

Таким образом, несмотря на достаточно большое количество публикаций, посвященных изучению структурно-фазового состава покрытий системы CrN/AlN, в большинстве работ приведены сведения только по периоду слоев покрытия, а данные о соотношении толщин слоев отсутствуют. Некоторые оценки влияния данного соотношения на термостабильность и твердость покрытия с $L = 2\div 12$ нм приведены лишь в работе [10], причем авторами рассмотрен диапазон относительного содержания хрома 25—66 % в покрытии при его твердости 24—31 ГПа.

В то же время количество хрома в составе покрытия может оказывать значительное влияние на комплекс физико-механических свойств и износостойкость, изменяя их в 1,5—2,0 раза. Это обу-

славливает проведение дополнительных исследований, направленных на изучение совместного влияния относительного содержания хрома и периода слоев на физико-механические свойства (твердость и модуль упругости) и износостойкость многослойного покрытия системы CrN/AlN.

Решение данной задачи возможно посредством установления взаимосвязи режимов технологического процесса напыления, величины периода слоев, элементного состава и свойств покрытий, т.е. разработки моделей типа «режим—состав—свойства». Для этого могут быть использованы разные методы, например множественного регрессионного анализа, искусственных нейронных сетей и т.д., которым свойственны свои достоинства и недостатки [11].

В работах [11—13] показано, что эффективным способом построения математических моделей типа «состав—свойства» является метод искусственных нейронных сетей.

С учетом вышесказанного целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи периода слоев и относительного содержания хрома с физико-механическими свойствами и износостойкостью многослойных покрытий системы CrN/AlN на основе обработки результатов экспериментов с применением нейронных сетей.

Оборудование и методика проведения исследований

Синтез различных вариантов покрытия CrN/AlN выполнен методом магнетронно-ионного реактивного распыления на установке UNICOAT 600 SL.

При напылении покрытий использовались два планарных прямоугольных магнетрона на постоянных магнитах с мишенями из Cr (ЭРХ-1) и Al (Ад7) на первом и втором магнетронах соответственно. В качестве реактивного газа выбран азот (N_2). Для получения многослойной структуры магнетроны располагались в центре рабочей камеры «спина к спине» так, чтобы потоки ионов металла мишеней были направлены в противоположную друг от друга сторону. Вокруг магнетронов на специальной оснастке вращались подложки, что позволило получить многослойную структуру покрытия. На рис. 1 представлена модель напыления многослойного покрытия системы CrN/AlN.

Подложками служили диски диаметром 20 мм, изготовленные из стали 4Х5МФС. Подготовку их поверхности и напыление адгезионных слоев по-

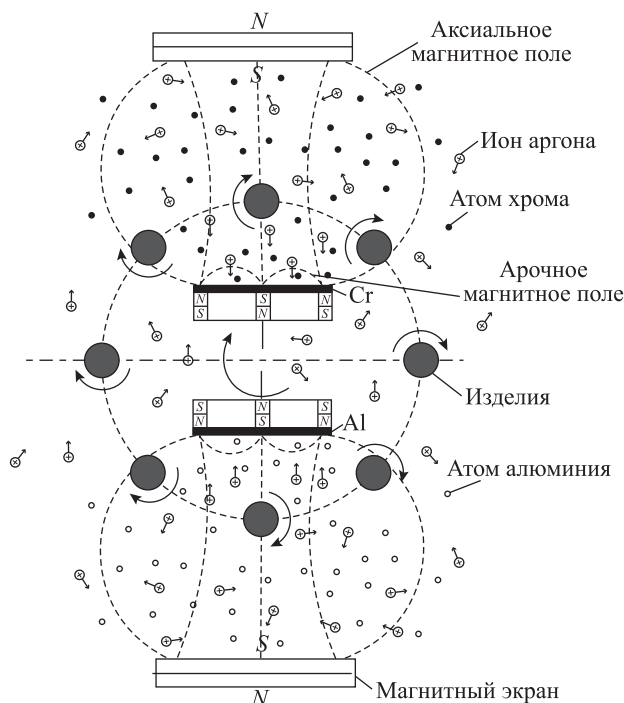


Рис. 1. Модель напыления многослойного покрытия

Варьируемые факторы и уровни варьирования

Наименование и обозначение факторов	Уровни варьирования		
	-1	0	+1
Ток разряда на первом магнетроне I_{d1} , А	10	14	18
Ток разряда на втором магнетроне I_{d2} , А	10	14	18

крытия проводили в соответствии с методиками, описанными в работах [14, 15].

В качестве варьируемых факторов принимали ток разряда на первом и втором магнетронах соответственно — I_{d1} и I_{d2} . Их уровни варьирования представлены в таблице.

Зафиксированные факторы следующие:

- давление газа в камере при проведении технологических операций $P = 0,18$ Па;
- напряжение смещения $U_{см} = 70$ В;
- расстояние между магнетроном и подложкой $n = 100$ мм;
- установившаяся концентрация реактивного газа в рабочей камере $C_R = 20$ %;
- время (продолжительность) проведения напыления $t = 110$ мин;
- частота вращения оснастки $\omega = 15,38$ об/мин.

Экспериментальные исследования включали изучение элементного и фазового составов, физико-механических свойств и износостойкости покрытий.

Элементный состав покрытий исследовали при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного анализа EDAX, входящей в состав растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Кроме того, выборочно проводили анализ элементного состава покрытий на электронном оже-спектрометре PHI 700.

Изучение фазового состава покрытий осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE, оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом ($\lambda = 0,154$ нм). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 30 \div 50^\circ$ с шагом $0,05^\circ$.

При уточнении периода слоев покрытия использовали расчетно-экспериментальный метод, апробированный в работах [16, 17]. Для этого сначала с помощью рентгеновской дифрактометрии проводили съемку покрытий и фиксировали положения спутного пика ($m = -1$) и главного пика брэгговской дифракции (111), а затем по их положениям определяли величину периода слоя покрытия по формуле

$$\sin\theta_{\pm} = \sin\theta_B \pm m\lambda/(2L), \quad (1)$$

где m — порядок дифракционного максимума; λ — длина волны рентгеновского излучения; L — период покрытия; $\theta_{\pm}$ и θ_B — позиции спутного и главного пиков брэгговской дифракции соответственно.

Экспериментальные исследования физико-механических свойств и износостойкости покрытий проводились с помощью оборудования фирмы «CSM Instruments». Для полученных покрытий оценивались микротвердость (H), модуль упругости (E) и коэффициент абразивного износа (k_c).

Величины H и E покрытий определялись методом кинетического индентирования. В качестве индентора использовалась алмазная пирамидка Виккерса. Измерения проводились в 10 точках на каждом покрытии. Полученные результаты обрабатывались по методу Оливера—Фарра. Нагрузка при индентировании всех образцов составляла 50 мН.

Коэффициент абразивного износа (k_c) покрытий измерялся методом микроабразивного износа, основанного на модели Арчарда для скользящего износа [18, 19]. Для этого использовались шарик из закаленной стали диаметром 15 мм и водная

суспензия с абразивными частицами размером 0,5—1,0 мкм. Путь трения во всех экспериментах составлял 4,7 м, величина нормальной нагрузки — 1,256 Н. После завершения испытаний с помощью метода оптической микроскопии проводились измерения диаметра лунки износа (d_c), образовавшейся на поверхности покрытий, и рассчитывался ее объем, что позволило вычислить величину k_c [20].

Обработка полученных экспериментальных данных и построение нейросетевой математической модели [21], дающей представление о влиянии относительного содержания хрома и периода слоев на физико-механические свойства и износостойкость многослойных покрытий системы CrN/AlN, осуществлялась с помощью программного комплекса MemBrain. Для этого использовалась прямооточная нейронная сеть (персептрон). Выбор ее архитектуры обусловлен результатами сравнительного анализа коэффициентов детерминации. После ряда вычислительных экспериментов была выбрана многослойная нейронная сеть. В качестве активационной принята сигмоидальная функция. Для обучения сети использовался метод эластичного распространения.

Результаты и их обсуждение

Анализ элементного состава покрытий показал, что изменение технологических режимов напыления в указанном интервале силы тока на магнетронах оказывает существенное влияние на химический состав покрытий (рис. 2). Сопоставление данных об элементном составе покрытий, полученных с помощью методов рентгеновского энергодисперсионного анализа и оже-спектроскопии, показало их хорошее соответствие. Расхождение не превышало 5 %, что позволило при написа-

нии работы опираться на данные рентгеновского энергодисперсионного анализа.

Из рис. 2 видно, что увеличение тока на магнетронах ведет к росту содержания соответствующего элемента в покрытии: концентрация Cr изменяется в диапазоне 39÷46 %, Al — 8÷18 % и N — 42÷45%. Преобладание Cr в покрытии по сравнению с Al, а также повышенная чувствительность элементного состава к изменению тока на первом магнетроне объясняются большим значением коэффициента распыления, который более чем в 3,5 раза превышает коэффициент распыления Al. Величина относительного содержания Cr в покрытии в рассматриваемом диапазоне режимных параметров изменяется в интервале $Cr/(Al + Cr) = 68÷85$ %, т.е. Cr является преобладающим металлом покрытия. Это означает, что толщина слоев CrN во всех рассматриваемых случаях превосходит толщину слоя AlN, что, по мнению авторов работы [22], является важным условием, обеспечивающим стабилизацию AlN в метастабильной кубической структуре типа NaCl.

Анализ фрактограмм излома покрытий (рис. 3) показал, что толщина всех полученных образцов изменяется в диапазоне 2,3—5,5 мкм. Покрытия имеют плотную морфологию и столбчатую зерненную структуру, которая является для них типичной [11]. На рис. 3 также хорошо видны технологические подслои Cr и CrN, которые предварительно наносились на подложки для улучшения адгезии покрытий. Их толщина составляет порядка 0,5 мкм.

В первом приближении величину периода слоев CrN/AlN вычисляли как отношение толщины покрытия к числу оборотов оснастки с установленными подложками за технологический цикл напыления. Таким образом было установлено, что изучаемые покрытия включали 1395 слоев.

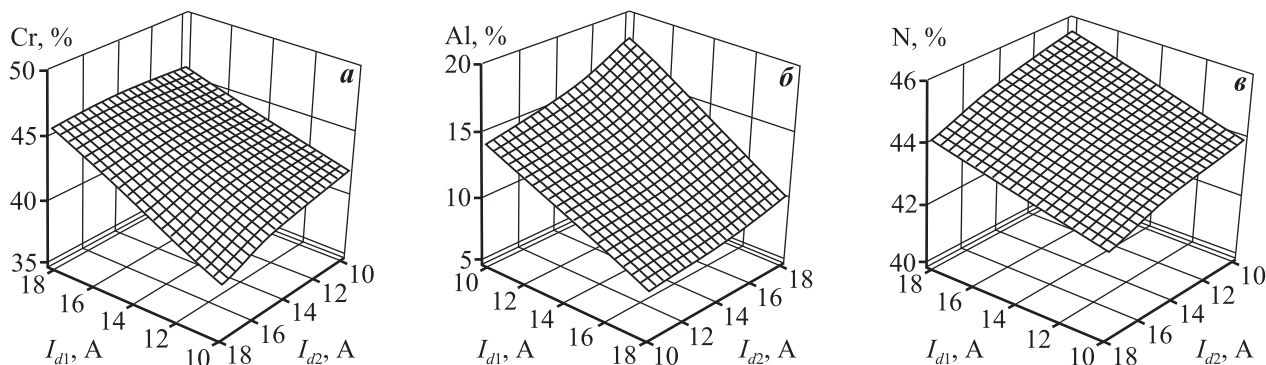


Рис. 2. Влияние тока на магнетронах на содержание Cr (а), Al (б) и N (в) в покрытиях

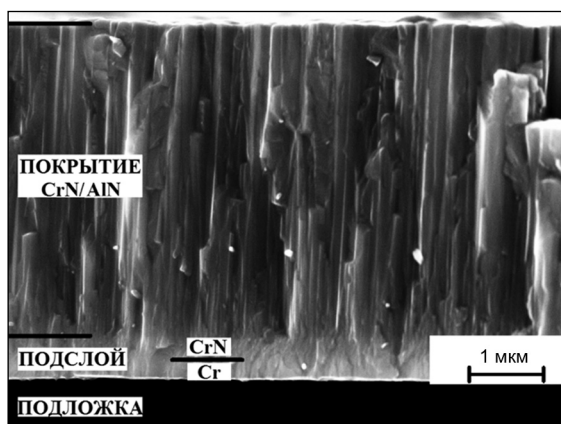


Рис. 3. РЭМ-изображение фрактограммы излома покрытий

$L = 3$ нм; $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr}) = 80\%$

Несмотря на то, что частота вращения оснастки является доминирующим фактором, определяющим период слоев (L) покрытия, корректировка его значения возможна посредством изменения интенсивности распыления той или иной мишени. Анализ результатов расчета величины L композиции CrN/AlN показал, что варьирование тока на магнетронах в указанном диапазоне может изменять значения этого показателя в $\sim 1,7$ раза.

Уточнение величины периода слоев покрытия проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии. Анализ полученных результатов показал малую интенсивность сателлитного пика, соизмеримую с интенсивностью фона. Это обстоятельство хорошо согласуется с данными работ [17, 22], в которых при толщине слоя AlN менее 1 нм сателлитный пик выражен неярко. По нашим данным, период слоев изучаемых покрытий изменялся от 1,5 до 3,2 нм.

На рис. 4 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии нескольких образцов покрытий с различным периодом слоев и относительным содержанием хрома. Видно, что все дифрактограммы имеют схожий характер. Для всех образцов отмечены дифракционные максимумы, соответствующие кубической решетке, являющиеся суперпозицией двух составов покрытий: CrN и AlN . Пиков, соответствующих AlN с гексагональным типом структуры, не зафиксировано. Это говорит о том, что в полученных покрытиях AlN соответствует кубическая структура типа NaCl , рефлексы которой совпадают с CrN . Также не обнаружено пиков CrAlN , т.е. образования гомогенного покрытия не происходит. Можно отметить

уширение дифракционных пиков с уменьшением периода слоев покрытия, что позволяет говорить об уменьшении размера зерна, так как рост кристаллитов ограничен толщиной слоя. Кроме того, также наблюдалось смещение пиков в сторону меньших углов.

Таким образом, изменение параметров технологического режима в рассматриваемом диапазоне оказывает влияние лишь на величину периода слоев (размер зерна) и относительное содержание хрома, не воздействуя на формирующийся фазовый состав и тип структуры.

Для установления влияния периода слоев покрытия и содержания хрома на физико-механические свойства покрытий проведено кинетическое индентирование. Измерения показали, что микротвердость полученных покрытий изменяется в зависимости от обоих параметров в широком диапазоне $H = 32\div 42$ ГПа (рис. 5, а). Данное обстоятельство, по мнению авторов работы [22], также может свидетельствовать о том, что слои AlN имеют не гексагональную, а гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl .

Максимальная твердость соответствует вариантам покрытий с большими значениями L , и в меньшей степени на твердость оказывает влияние относительное содержание хрома. Это объясняется тем, что увеличение толщины слоев (в частности AlN) ведет к образованию ярко выраженных границ интерфейсов, что способствует повышению твердости. С другой стороны, толщина слоя определяет величину размеров зерна и влияет на эффект упрочнения в соответствии с законом Холла—Петча.

Другой важной физико-механической характеристикой покрытия является модуль упругости. Для рассматриваемых вариантов покрытий его

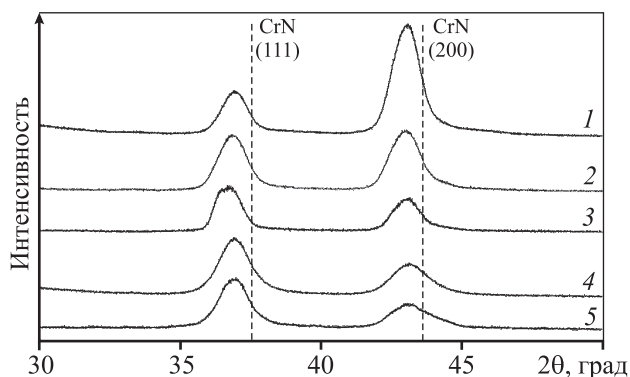


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы покрытий

1 — $L = 3$ нм и $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr}) = 80\%$; 2 — 2,5 нм и 84 %; 3 — 1,8 нм и 80 %; 4 — 1,6 нм и 68 %; 5 — 1,4 нм и 74 %

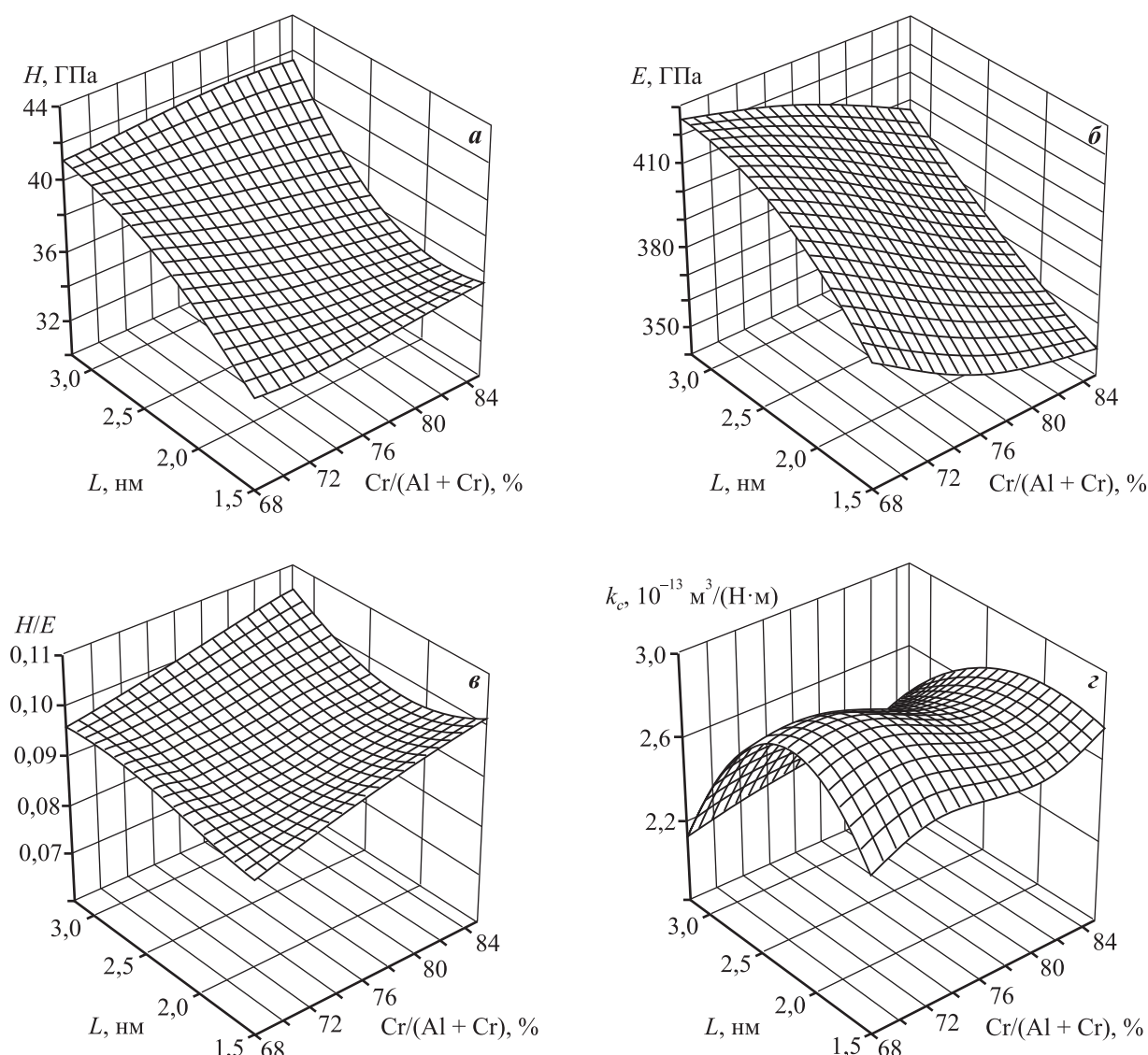


Рис. 5. Влияние периода слоев и относительного содержания хрома на твердость (**а**), модуль упругости (**б**), индекс пластичности (**в**) и коэффициент абразивного износа (**г**) покрытий CrN/AlN

значения изменялись в диапазоне $E = 350\div 420$ ГПа (см. рис. 5, б).

Следует отметить, что возможность направленного синтеза покрытия с заданным модулем упругости имеет большое практическое значение для решения задач научно обоснованного выбора покрытия для напыления на подложки из стали и твердого сплава. Снижение разности величин модуля упругости подложки и покрытия способствует повышению работоспособности системы подложка—покрытие при воздействии внешних термомеханических нагрузок за счет создания благоприятного характера распределения напряжений на границе раздела и, как следствие, повышает эффективность применения покрытий [23].

Учитывая, что изучаемые покрытия применяют при упрочнении рабочих поверхностей технологического инструмента и деталей машин, работающих в условиях жесткого контактного нагружения, в том числе и при высоких температурах, актуальным является получение оценок влияния периода слоев покрытия и относительного содержания хрома на износостойкость. Одним из показателей, характеризующих сопротивление покрытия износу, является отношение H/E , называемое «индексом пластичности материала» [24, 25].

На рис. 5, в представлена графическая зависимость величины H/E от периода слоев покрытия и относительного содержания хрома. Она имеет нелинейный характер и изменяется в интервале

0,09—0,115. Полученные значения индекса пластичности несколько хуже, чем для боросодержащих покрытий [24]. Они соответствуют многокомпонентным нитридным и карбидным покрытиям [26—28] и превосходят микро- и нанокомпозитные покрытия, свойства которых изучены в работе [25].

Максимальное значение величины $H/E = 0,115$ достигается при $L = 3,2$ нм, что соответствует вариантам покрытий с наибольшей твердостью. Однако при минимальном периоде слоев ($L = 1,5$ нм) и высоком содержании Cr также отмечены достаточно большие значения $H/E \approx 0,1$. В то же время при $L = 2,0 \div 2,5$ нм наблюдается падение H/E относительно пиковых значений.

Также была исследована износостойкость покрытий. Микроскопический анализ лунок износа диаметром d_c показал, что они имеют ровные края, причем при используемых режимах испытаний не происходит полного истирания покрытия до подложки. Значения d_c для изучаемых образцов покрытий изменяются в диапазоне 368—399 мкм, и на их основе были вычислены коэффициенты абразивного износа, которые варьировались в интервале $k_c = (2,0 \div 2,8) \cdot 10^{-13} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

На рис. 5, ε представлена зависимость k_c от периода слоев покрытия и относительного содержания хрома. Видно, что минимальные значения величины износа достигнуты при максимальном периоде слоев покрытия, т.е. при наибольшей твердости, что хорошо согласуется с классической теорией износа. В то же время высокая износостойкость наблюдается и при малом L , что свидетельствует о корреляции величин H/E и k_c .

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования многослойных покрытий системы CrN/AlN. Получены данные о влиянии технологических параметров нанесения покрытия на их физико-механические свойства (твердость, модуль упругости, индекс пластичности, коэффициент абразивного износа) и износостойкость.

2. На основе полученных экспериментальных данных построена группа нейросетевых моделей, устанавливающих взаимосвязь параметров технологического режима (силы тока на магнетронах) напыления с элементным составом покрытий, а также периода слоев покрытия и относительного содержания хрома с физико-механическими свойствами и износостойкостью покрытий CrN/AlN.

3. Практическое использование моделей в совокупности позволяет за счет управления параметрами процесса напыления проводить направленный синтез покрытий с наперед заданными физико-механическими свойствами и износостойкостью.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-38-00819 мол_а и гранта Президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук МК-3040.2015.8.

Литература

1. Levashov E.A., Petrzhik M.I., Tyurina M.Ya., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Tsygankov P.A., Rogachev A.S. Multilayer nanostructured heat-generating coatings. Preparation and certification of mechanical and tribological properties // *Metallurgist*. 2011. Vol. 54. No. 9-10. P. 623—634.
2. Andrievski R.A. New superhard materials based on nanostructured high-melting compounds: achievements and perspectives // *NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2001. Vol. 16. P. 17-32.
3. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476. P. 1—29.
4. Park J.-K., Baik Y.-J. The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 1519—1523.
5. Tien S.-K., Duh J.-G. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of CrN/AlN multilayer coatings // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 494. P. 173—178.
6. Tien S.-K., Duh J.-G., Lee J.-W. Oxidation behavior of sputtered CrN/AlN multilayer coatings during heat treatment // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5138—5142.
7. Tien S.-K., Lin C.-H., Tsai Y.-Z., Duh J.-G. Oxidation behavior, microstructure evolution and thermal stability in nanostructured CrN/AlN multilayer hard coatings // *J. Alloys and Compd.* 2010. Vol. 489. P. 237—241.
8. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D. Nanostructured CrN/AlN multilayer coatings synthesized by pulsed closedfield unbalanced magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. P. 936—940.
9. Lin J., Henderson H.B., Manuel M.V., Sproul W.D. Nanometer scale chemistry and microstructure of CrN/AlN multilayer films // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 274. P. 392—396.
10. Schlögl M., Paulitsch J., Mayrhofer P.H. Thermal stability of CrN/AlN superlattice coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 240. P. 250—254.

11. Нургаянова О.С., Ганеев А.А. Математическое моделирование влияния легирующих элементов на жаропрочность никелевых сплавов с монокристаллической структурой // Вестник УГАТУ. 2006. Т. 8. No. 1 (17). С. 91—96.
12. Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р., Быбин А.А. Обобщенная математическая модель технологического процесса электролитно-плазменного удаления покрытий // Вестник УГАТУ. 2007. Т. 9. No. 7 (25). С. 33—40.
13. Коростелев В.Ф., Большаков А.Е. Разработка нейросетевой модели процесса кристаллизации расплава под давлением // Мехатроника, автоматизация, управление. 2011. No. 10. С. 50—55.
14. Букарев И.М., Аборкин А.В. Исследование свойств многослойных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. No. 5. С. 16—19.
15. Букарев И.М., Аборкин А.В. Влияние режима напыления на структуру и свойства многослойных нитридных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. No. 11. С. 33—38.
16. Yashar P.C., Sproul W.D. Nanometer scale multilayered hard coatings // Vacuum. 1999. Vol. 55. P. 179—190.
17. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Zhang X., Sproul W.D. CrN/AlN superlattice coatings synthesized by pulsed closedfield unbalanced magnetron sputtering with different CrN layer thicknesses // Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P. 5798—5804.
18. Rutherford K.L., Hutchings I.M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems // Surf. Coat. Technol. 1996. Vol. 79. P. 231—239.
19. Archard J.F. Contact and rubbing of flat surfaces // J. Appl. Phys. 1953. Vol. 24. No.8. P. 981—988.
20. Imbeni V., Martini C., Lanzoni E., Poli G., Hutchings I.M. Tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings // Wear. 2001. Vol. 251. P. 997—1002.
21. Кисель И.В., Нескоромный В.Н., Ососков Г.А. Применение нейронных сетей в экспериментальной физике // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1993. Т. 24. No. 6. С. 1551—1595.
22. Schlögl M., Mayer B., Paulitsch J., Mayrhofer P.H. Influence of CrN and AlN layer thicknesses on structure and mechanical properties of CrN/AlN superlattices // Thin Solid Films. 2013. Vol. 545. P. 375—379.
23. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Elkin A.I. Deformation curves for multicomponent nitride and carbide coatings // J. Frict. Wear. 2015. Vol. 36. No. 4. P. 273—279.
24. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. No. 6. С. 1122—1129.
25. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кыльшиканов М.К., Кирик Г.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж. Микро- и нанокомпозитные защитные покрытия на основе Ti—Al—N/Ni—Cr—B—Si—Fe, их структура и свойства // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. No. 7. С. 124—131.
26. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Abramov D.V. Friction and wear of nitride and carbide coatings in contact with aluminum // J. Frict. Wear. 2013. Vol. 34. No. 4. P. 294—301.
27. Аборкин А.В., Рябкова В.В., Сергеев А.В. Исследование трибологических свойств многослойных и многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2012. No. 5. С. 12—15.
28. Букарев И.М., Соболев А.В., Аборкин А.В. Повышение скорости роста толщины покрытия CrN/AlN управлением загрязнением мишени при магнетронном напылении // Вестник машиностроения. 2017. No. 3. С. 67—70.

References

1. Levashov E.A., Petrzhik M.I., Tyurina M.Ya., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Tsygankov P.A., Rogachev A.S. Multilayer nanostructured heat-generating coatings. Preparation and certification of mechanical and tribological properties. *Metallurgist*. 2011. Vol. 54. No. 9-10. P. 623—634.
2. Andrievski R.A. New superhard materials based on nanostructured high-melting compounds: achievements and perspectives. *NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2001. Vol. 16. P. 17-32.
3. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476. P. 1—29.
4. Park J.-K., Baik Y.-J. The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 1519—1523.
5. Tien S.-K., Duh J.-G. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of CrN/AlN multilayer coatings. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 494. P. 173—178.
6. Tien S.-K., Duh J.-G., Lee J.-W. Oxidation behavior of sputtered CrN/AlN multilayer coatings during heat treatment. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5138—5142.
7. Tien S.-K., Lin C.-H., Tsai Y.-Z., Duh J.-G. Oxidation behavior, microstructure evolution and thermal stability in nanostructured CrN/AlN multilayer hard coatings. *J. Alloys and Compnd*. 2010. Vol. 489. P. 237—241.
8. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D. Nano-structured CrN/AlN multilayer coatings synthesized

- by pulsed closedfield unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. P. 936—940.
9. Lin J., Henderson H.B., Manuel M.V., Sproul W.D. Nanometer scale chemistry and microstructure of CrN/AlN multilayer films. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 274. P. 392—396.
10. Schlögl M., Paulitsch J., Mayrhofer P.H. Thermal stability of CrN/AlN superlattice coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 240. P. 250—254.
11. Nurgajanova O.S., Ganeev A.A. Matematicheskoe modelirovanie vliyaniya legiruyushikh elementov na zharo-prochnost' nikel'nykh splavov s monokristallicheskoj strukturoj [Mathematical modeling of the influence of alloying elements on the heat-resistant nickel alloys with a single-crystal structure]. *Vestnik UGATU*. 2006. Vol. 8. No. 1 (17). P. 91—96.
12. Parfenov E.V., Nev'janceva R.R., Bybin A.A. Obobshchennaya matematicheskaya model' tekhnologicheskogo processa yelektrolitno-plazmennogo udaleniya pokrytij [Generalized mathematical model of the process of electrolytic-plasma coating removal]. *Vestnik UGATU*. 2007. Vol. 9. No. 7 (25). P. 33—40.
13. Kopostev V.F., Bol'shakov A.E. Razrabotka nejrosetevoy modeli processa kriptallizatsii rasplava pod davleniem [Development of neural network model of the melt crystallization process under the pressure]. *Mekatronika, avtomatizacija, upravlenie*. 2011. No. 10. P. 50—55.
14. Bukarev I.M., Aborkin A.V. Issledovanie svoystv mnogoslojnykh pokrytij [The study of properties of multilayer coatings]. *Uprochnjajushhie tekhnologii i pokrytiya*. 2012. No. 5. P. 16—19.
15. Bukarev I.M., Aborkin A.V. Vlijanie rezhima napyleniya na strukturu i svoystva mnogoslojnykh nitridnykh pokrytij [Influence of sputtering modes on the structure and properties of the multilayer nitride coatings]. *Uprochnjajushhie tekhnologii i pokrytiya*. 2013. No. 11. P. 33—38.
16. Yashar P.C., Sproul W.D. Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum*. 1999. Vol. 55. P. 179—190.
17. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Zhang X., Sproul W.D. CrN/AlN superlattice coatings synthesized by pulsed closedfield unbalanced magnetron sputtering with different CrN layer thicknesses. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 5798—5804.
18. Rutherford K.L., Hutchings I.M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surf. Coat. Technol.* 1996. Vol. 79. P. 231—239.
19. Archard J.F. Contact and rubbing of flat surfaces. *J. Appl. Phys.* 1953. Vol. 24. No. 8. P. 981—988.
20. Imbeni V., Martini C., Lanzoni E., Poli G., Hutchings I.M. Tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings. *Wear*. 2001. Vol. 251. P. 997—1002.
21. Kisel' I.V., Neskromnyj V.N., Ososkov G.A. Primenenie nejronnykh setej v jeksperimental'noj fizike [Application of neural networks in experimental physics]. *Fizika elementarnykh chastic i atomnogo jadra*. 1993. Vol. 24. No. 6. P. 1551—1595.
22. Schlögl M., Mayer B., Paulitsch J., Mayrhofer P.H. Influence of CrN and AlN layer thicknesses on structure and mechanical properties of CrN/AlN superlattices. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 545. P. 375—379.
23. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Elkin A.I. Deformation curves for multicomponent nitride and carbide coatings. *J. Frict. Wear*. 2015. Vol. 36. No. 4. P. 273—279.
24. Shtanskij D.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moore J.J. Oso-bennosti struktury i fiziko-mekhanicheskikh svoystv nano-strukturnykh tonkikh plenok [Features of structure and physico-mechanical properties of nanostructured thin films]. *Fizika tverdogo tela*. 2003. Vol. 45. No. 6. P. 1122—1129.
25. Pogrebnjak A.D., Drobyshevskaja A.A., Beresnev V.M., Klyshkanov M.K., Kirik G.V., Dub S.N., Komarov F.F., Shipilenko A.P., Tuleushev Ju.Zh. Mikro- i nanokompozitnye zashhitnye pokrytiya na osnove Ti—Al—N/Ni—Cr—B—Si—Fe, ikh struktura i svoystva [Micro- and nano-composite based protective coating on Ti—Al—N/Ni—Cr—B—Si—Fe, their structure and properties]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2011. Vol. 81. No. 7. P. 124—131.
26. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Abramov D.V. Friction and wear of nitride and carbide coatings in contact with aluminum. *J. Frict. Wear*. 2013. Vol. 34. No. 4. P. 294—301.
27. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Sergeev A.V. Issledovanie tribologicheskikh svoystv mnogoslojnykh i mnogokomponentnykh vakuumnykh ionno-plazmennyykh pokrytij [The study of tribological properties of multi-layer and multi-component vacuum ion-plasma coatings]. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizмах*. 2012. No. 5. P. 12—15.
28. Bukarev I.M., Sobol'kov A.V., Aborkin A.V. Target cleaning for faster CrN/AlN coating growth in magnetron sputtering. *Russ. Eng. Res.* 2017. Vol. 37. No. 6. P. 502—504.

УДК 669.295.69 : 621.793

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-75-82

Микродифракционный анализ фазового состава слоя, наплавленного проволокой на сталь Hardox 450

© 2017 г. **С.В. Коновалов, В.Е. Кормышев, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Е.В. Капралов**

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
(Самарский университет)

Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк

Институт сильноточной электроники (ИСЭ) СО РАН, г. Томск

Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИ ТГУ), г. Томск

Статья поступила в редакцию 20.04.16 г., доработана 03.07.16 г., подписана в печать 06.07.16 г.

Проведены одинарная и перекрестная (двойная) наплавки на сталь Hardox 450 порошковой проволокой состава C–Mn–Si–Cr–Nb–W и выполнен анализ микротвердости, фазового состава и дефектной субструктуры наплавленных слоев. Получен профиль микротвердости при удалении от поверхности. Показано, что в результате формирования наплавки образуется высокопрочный поверхностный слой с микротвердостью 10,2 ГПа. При большем удалении от поверхности наплавленного слоя микротвердость материала уменьшается до 6 ГПа. Увеличение количества наплавленных слоев до 2 приводит к утолщению упрочненного слоя. Показано, что величина микротвердости в нем практически не зависит от количества наплавленных слоев. Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии выполнено исследование фазового состава и дефектной субструктуры наплавленного слоя. Показано, что толщина упрочненного слоя изменяется от 6,0–6,5 до 7,5 мм при одинарной и двойной наплавках. Установлено, что повышение микротвердости наплавленного слоя объясняется формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, упрочнение которой обусловлено закалочным эффектом и наличием включений карбида ниобия субмикронных размеров, морфология которых существенным образом зависит от места образования в структуре стали. Выявлено, что зона контакта наплавки и основного металла подобна структуре исходной стали, однако упрочнение переходного слоя связано с наличием частиц карбидных фаз, сформированных элементами порошковой проволоки.

Ключевые слова: сталь Hardox 450, порошковая проволока, наплавка, фазовый состав, структура, микротвердость.

Коновалов С.В. – докт. техн. наук, доц., зав. кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета (443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34), гл. науч. сотр. управления научных исследований СибГИУ (654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42). E-mail: ksv@ssau.ru.

Кормышев В.Е. – инженер кафедры физики СибГИУ. E-mail: 89236230000@mail.ru.

Громов В.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru.

Иванов Ю.Ф. – докт. физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотрудник ИСЭ СО РАН (634021, г. Томск, пр. Академический, 2/3), вед. науч. сотрудник лаборатории низкотемпературной плазмы НИ ТГУ (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36). E-mail: yufi55@mail.ru.

Капралов Е.В. – канд. техн. наук, инженер кафедры физики СибГИУ. E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru.

Для цитирования: Коновалов С.В., Кормышев В.Е., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Капралов Е.В. Микродифракционный анализ фазового состава слоя, наплавленного проволокой на сталь Hardox 450 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 75–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-75-82.

Konovalev S.V., Kormyshev V.E., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kapralov E.V.

Microdiffraction phase composition analysis of layer deposited on Hardox 450 steel by wire

The paper describes single and crosswise (double) surfacing of Hardox 450 steel using the C–Mn–Si–Cr–Nb–W flux-cored wire, and the analysis of the microhardness, phase composition, and defective substructure of built-up layers. The microhardness profile is obtained at a distance from the surface. It is shown that a high-strength surface layer with a microhardness of 10,2 GPa is formed as a result of surfacing. Material microhardness decreases to 6 GPa at a greater distance from the surface of the built-up layer. An increase in the number of built-up layers up to 2 causes thickening of the hardened layer. The paper shows that the microhardness value of this layer does not depend on the number of built-up layers of the weld flux-cored wire. The paper describes the study of the phase composition and defective substructure of a built-up layer by transmission electronic diffraction microscopy methods. It is shown that the thickness of the hardened layer varies from 6,0–6,5 to 7,5 mm for single and double surfacing. It was found that the increase in the built-up layer microhardness was attributable to the formation of a multiphase submicro- and nanosized structure with hardening preconditioned by the hardening effect and the presence of submicron-sized niobium carbide inclusions, the morphology of which essentially depended on the place of formation in the steel structure. It was found that the contact area

between the surfacing and the base metal was similar to the structure of the original steel, but hardening of the transition layer occurred due to the presence of carbide phase particles formed by elements of the flux-cored wire.

Keywords: Hardox 450 steel, flux-cored wire, surfacing, phase composition, structure, microhardness.

Konovalov S.V. – Dr. Sci. (Tech.), Associate professor, Head of the Department of metals technology and aviation materials, Samara National Research University (443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34), Chief researcher, Scientific Department, Siberian State Industrial University (SibSIU) (654007, Russia, Novokuznetsk, Kirova str., 42). E-mail: ksv@ssau.ru.

Kormyshev V.E. – Engineer of the Physics Department, SibSIU. E-mail: 89236230000@mail.ru.

Gromov V.E. – Dr. Sci. (Phys. Math.), Prof., Head of the Physics Department, SibSIU. E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru.

Ivanov Yu.F. – Dr. Sci. (Phys. Math.), Prof., Leading researcher, Laboratory of plasma emission electronics, Institute of High Current Electronics Siberian Branch Russian Academy of Sciences (IHCE SB RAS) (634021, Russia, Tomsk, Akademicheskii av., 2/3); Leading researcher, Laboratory of low-temperature plasma, National Research Tomsk State University (NR TSU) (634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 36). E-mail: yufi55@mail.ru.

Kapralov E.V. – Cand. Sci. (Tech.), Engineer, Physics Department, SibSIU.

Citation: Konovalov S.V., Kormyshev V.E., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kapralov E.V. Mikrodifraktsionnyi analiz fazovogo sostava sloya, naplavlennogo provolokoi na stal' Hardox 450. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. C. 75–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-75-82.

Введение

Действие поверхностных контактных нагрузок на детали машин и механизмов приводит к их постепенному износу и выходу из строя. Для предотвращения этих процессов применяют различные методы модифицирования рабочих поверхностей изделий, к которым относятся плазменная наплавка порошковыми материалами, газотермическое напыление и др. [1–15]. Одним из широко распространенных технологий создания материалов с повышенными износостойкими свойствами, а также восстановления изношенной поверхности является формирование наплавочных покрытий сварочными методами [15–23]. Основными факторами, определяющими их эксплуатационные характеристики, являются химический и фазовый составы материала покрытия. Для целенаправленного выбора материала покрытий с учетом условий их эксплуатации необходимо проведение подробных исследований их свойств и структуры.

Ранее в наших работах [21–23]:

— исследованы закономерности изменения структурно-фазовых состояний и трибологических свойств стали Hardox 400 при нанесении на нее износостойких покрытий, по своему составу соответствующих средне- и высоколегированным сталям и высокохромистым чугунам;

— установлено влияние химического состава исследованных порошковых проволок на уровень их физико-механических свойств;

— выявлены структурно-фазовые состояния покрытий, наплавленных порошковыми проволоками различного химического состава;

— определены механизмы упрочнения форми-

рованием субмикро- и наноразмерной структур, содержащих карбиды, бориды, карбобориды и боросилициды железа, хрома и ниобия.

Целью настоящего исследования, являющегося продолжением работ [21–23], был анализ микротвердости и фазового состава металла, наплавленного на сталь Hardox 450 наплавочной проволокой состава C—Mn—Si—Cr—Nb—W.

Материалы и методы исследования

В качестве модифицируемого материала использовали сталь марки Hardox 450, элементный состав которой представлен ниже (химический состав металла в ковше, мас.%, остальное — железо):

C	0,19—0,26	Mo.....	0,25
Si.....	0,70	B.....	0,0004
Mn	1,60	P.....	0,025
Cr	0,25	S.....	0,010
Ni	0,25		

Наплавку осуществляли проволокой следующего химического состава, мас.%:

C	1,3	Nb	8,5
Mn	0,9	W.....	1,4
Si.....	1,1	Fe	ост.
Cr	7,0		

Наплавленный слой формировали проволокой при одинарной и перекрестной (двойной) наплавках.

Исследования фазового состава и дефектной субструктуры стали и наплавляемого металла осуществляли методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии [24, 25] (метод тонких фольг, прибор ЭМ-125). Фольги изготавливали из пластинок, вырезанных электроискровым методом из наплавленного металла (слой, расположенный на половине его толщины), зоны контакта наплавленного металла и стали. Утонение вырезанных таким образом пластинок до толщины ≈ 200 нм (тонкая фольга, необходимая для анализа методами просвечивающей электронной микроскопии) осуществляли распылением металла ионным пучком (аргон) на установке Ion Slicer, «JEOL». Механические свойства наплавленного слоя и стали характеризовали величиной микротвердости (градиент микротвердости, HVS-100A, метод Виккерса, нагрузка на индентор 5 Н).

Результаты исследования и их обсуждение

Механические характеристики модифицированного слоя стали изучали путем построения профиля микротвердости (рис. 1). Анализ представленных данных показывает, что в результате формирования наплавки образуется высокопрочный поверхностный слой толщиной $h \geq 6$ мм, средняя величина микротвердости которого составляет $HV = 10,2$ ГПа. При большем удалении от

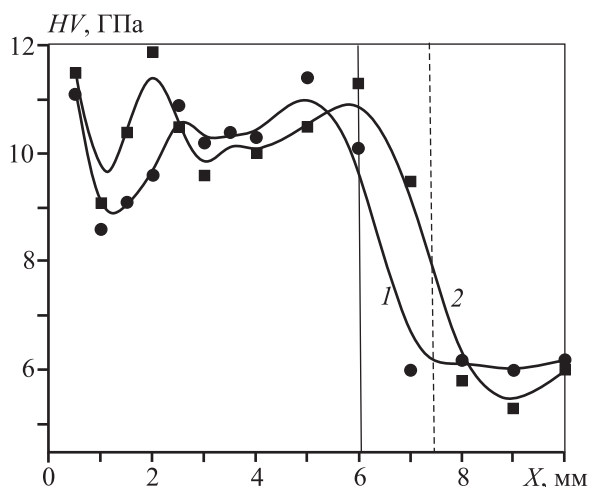


Рис. 1. Профиль микротвердости системы наплавленный слой/подложка

1 — одинарная наплавка; 2 — двойная наплавка
Вертикальные линии указывают границу «наплавленный слой/подложка»: сплошная — для одинарной наплавки, штриховая — для двойной

поверхности наплавленного слоя к основе величина HV материала быстро падает, выходя на уровень ≈ 6 ГПа. Увеличение количества наплавленных слоев до 2 приводит лишь к небольшому утолщению (с 6,0 до 7,5 мм) упрочненного слоя, т.е. твердость упрочненного слоя практически не зависит от объема наплавленного металла.

Таким образом, независимо от количества наплавляемого металла твердость полученного слоя толщиной до 7,5 мм превышает твердость металла — основы (сталь Хардокс 450) в $\approx 1,7$ раза.

Наплавленный на сталь слой как при одинарной, так и при двойной наплавках является многофазным материалом. Основной фазой, как и следовало ожидать, является твердый раствор на основе α -железа. Она представлена мартенситом, что указывает на относительно высокие скорости охлаждения наплавленного слоя. По морфологическому признаку выявленный мартенсит относится к пакетному (реечному) мартенситу [26]. Независимо от исследуемой наплавки (одинарной или двойной) методами микродифракционного анализа в объеме наплавленного слоя обнаруживается остаточный аустенит (γ -фаза, твердый раствор на основе кристаллической ГЦК-решетки железа), располагающийся в виде протяженных прослоек по границам кристаллов мартенсита.

Повышенное значение микротвердости наплавленного слоя обусловлено, с одной стороны, формированием закалочной структуры (мартенсит), а с другой — образованием включений второй фазы. Согласно результатам индентирования микроэлектронограмм основной упрочняющей фазой наплавленного слоя (как при одинарной, так и при двойной наплавках) являются частицы карбида ниобия. Размеры включений изменяются в пределах от 0,2 до 1,5 мкм. Форма частиц NbC весьма разнообразна и определяется местом их расположения: в объеме зерен они имеют преимущественно ограниченную форму (рис. 2, а), вдоль границ — формируют протяженные прослойки (рис. 2, б), в стыках границ зерен — принимают форму тройного растянутого узла (рис. 3).

Структура переходной зоны, разделяющей объем основы (Hardox 450) и наплавленный слой, по морфологическим признакам близка к структуре исходной стали (рис. 4): выявляется мартенситная структура, характерное электронно-микроскопическое изображение которой представлено на рис. 4, а.

Переходный слой упрочнен выделениями вто-

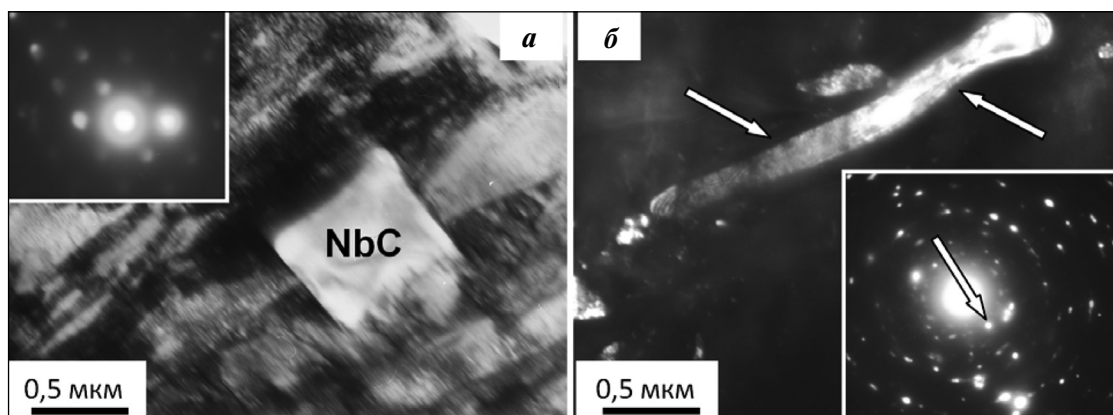


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавки на стали Hardox 450

а – светлое поле (вставка – микроэлектронограмма с соответствующего участка фольги);
б – темное поле (стрелками указан карбид ниобия), полученное в рефлекссе $[002]\text{NbC}$ (он указан стрелкой на вставке-микроэлектронограмме)

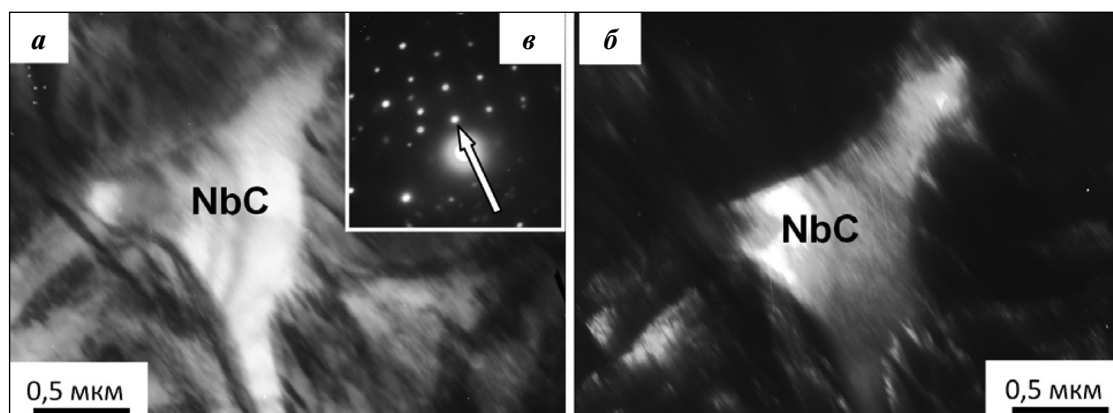


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавки на стали Hardox 450

а – светлое поле;
б – темное поле, полученное в рефлекссе $[002]\text{NbC}$ (он указан стрелкой на вставке-микроэлектронограмме *в*)

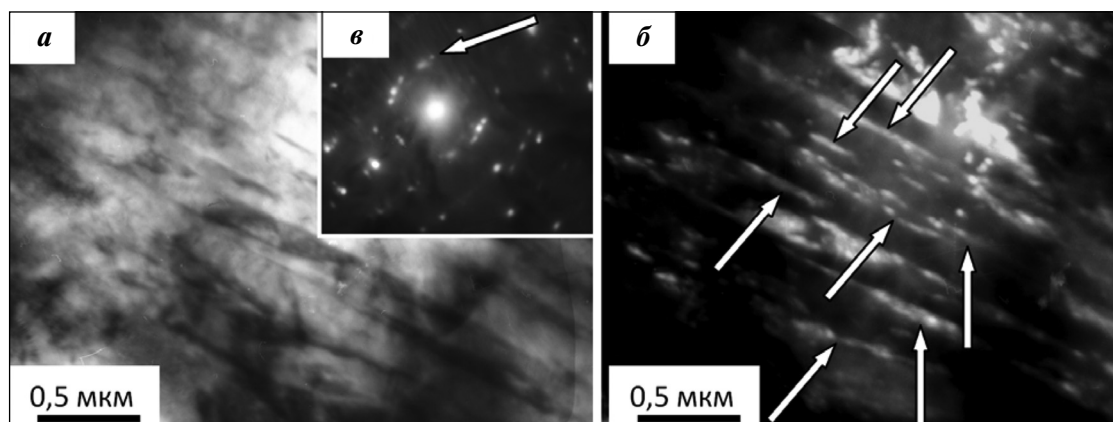


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры переходного слоя (двойная наплавка–сталь)

а – светлое поле;
б – темное поле (стрелками указаны частицы карбида железа), полученное в близкорасположенных рефлекссах $[102]\text{Fe}_3\text{C} + [110]\alpha\text{-Fe}$ (они указаны стрелкой на вставке-микроэлектронограмме *в*)

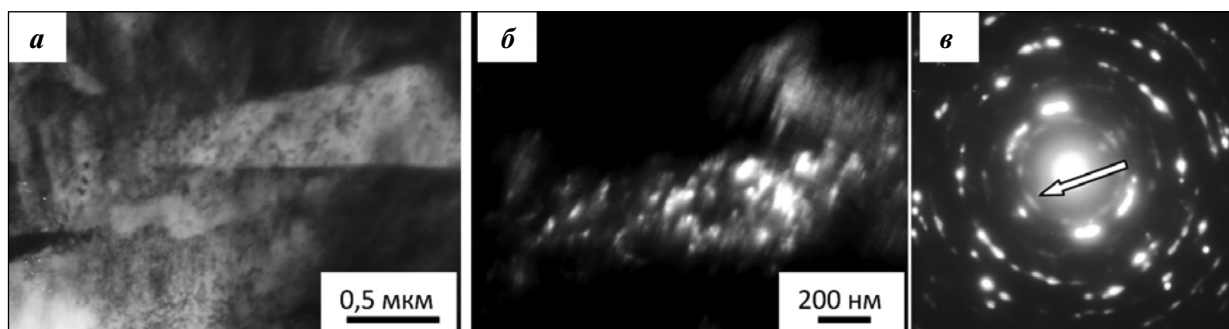


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры переходного (наплавка–сталь) слоя (двойная наплавка)

a — светлое поле; *б* — темное поле, полученное в близкорасположенных рефlekсах $[121] \text{Cr}_3\text{C}_2 + [110] \alpha\text{-Fe}$; *в* — микроэлектрограмма (стрелкой указаны рефlekсы, в которых получено темное поле)

рой фазы. На границах и в объеме кристаллов мартенсита методами темнопольного анализа обнаружены частицы карбида железа (цементита) (см. рис. 4, б). В переходном слое выявлено образование частиц специальных карбидов — карбидов хрома (Cr_3C_2 и Cr_7C_3), карбида сложного состава типа M_{23}C_6 и, весьма редко, карбида вольфрама WC. Частицы специальных карбидов располагаются в объеме и на границах кристаллов мартенсита, имеют округлую форму, а их размеры изменяются в пределах от 30 до 50 нм. На рис. 5 приведено электронно-микроскопическое изображение структуры переходной зоны, демонстрирующее присутствие в стали частиц Cr_3C_2 .

В отдельных случаях в переходном слое образца с двойной наплавкой (вдоль границ зерен и кристаллов мартенсита) наблюдаются протяженные прослойки карбида ниобия подобно прослойкам карбидной фазы, выявленным в объеме наплавленного слоя (см. рис. 2, б).

Таким образом, выполненные исследования показывают, что структура переходного слоя независимо от одинарной или двойной наплавки по морфологическому признаку подобна структуре объема исходной стали. Различия заключаются в упрочнении переходного слоя частицами карбидных фаз, сформированных преимущественно элементами наплавочной проволоки.

Заключение

Выполнены исследования фазового состава, дефектной субструктуры и механических свойств наплавки на стали Hardox 450, сформированной порошковой проволокой. Установлено, что независимо от одинарной или двойной

наплавки микротвердость полученного слоя превышает таковую металла основы (сталь Хардокс 450) в $\approx 1,7$ раза. Толщина упрочненного слоя при одинарной наплавке составляет 6,0–6,5 мм, при двойной — увеличивается до 7,5 мм. Показано, что повышенная микротвердость наплавленного слоя вызвана:

— формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, упрочнение которой обусловлено закалочным эффектом (формирование мартенситной структурой α -матрицы);

— наличием включений преимущественно карбида ниобия субмикронных размеров, морфология которых существенным образом зависит от места образования (границы и стыки границ зерен и кристаллов мартенсита, объем зерна) в структуре стали.

Структура переходного слоя (зона контакта наплавки и основного металла) подобна структуре объема исходной стали. Различия заключаются в упрочнении переходного слоя частицами карбидных фаз, сформированных элементами наплавочной порошковой проволоки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00065).

Литература

1. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Conditions for formation of MAX phase Cr_2AlC in electrospray coatings deposited onto titanium alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 298. P. 15–23. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.058.
2. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. Hard tribological Ti—B—N, Ti—Cr—B—N,

- Ti—Si—B—N and Ti—Al—Si—B—N coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. No. 1—4. P. 208—212.
3. Лозован А.А., Франгулов С.В., Чулков Д.В. Исследование состава и структуры многослойных нанопокровов, напыленных на внутренние поверхности труб импульсным лазерным осаждением // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010. No. 6. С. 88—91.
4. Лигачев А.Е., Колобов Ю.Р., Жидков М.В., Голосов Е.В., Потемкин Г.В., Ремнев Г.Е. Влияние импульсных ионных пучков на изменение субмикроструктурной структуры приповерхностных слоев аустенитной стали // *Физика и химия обработки материалов*. 2015. No. 1. С. 19—25.
5. Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khusainov Y.G., Khusnutdinov R.F. Improving the operating properties of parts of titanium alloys by surface hardening in high density plasma of glow discharge // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 652. No. 1, art. No. 012055. DOI: 10.1088/1742-6596/652/1/012055
6. Budilov V.V., Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khucnutdinov R.F., Starovoitov S.V. Ion nitriding of titanium alloys with a hollow cathode effect application // *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2015. Vol. 8. No. 6. (Spec. iss.). P. 22—24.
7. Блинков И.В., Волхонский А.О., Аникин В.Н., Скрылева Е.А. Мультиязыные наноструктурные покрытия TiAlN/ZrNbN/CrN, получаемые методом ARC-PVD, для режущего твердосплавного инструмента // *СТИН*. 2012. No. 5. С. 18—24.
8. Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability // *J. Alloys Compounds*. 2014. Vol. 586. No. 1. P. S381—S386. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.11.159
9. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Pogozhev Y.S., Kurbatkina V.V. Nanoparticle dispersion strengthened WC—C based coatings on Ti-alloy produced by sequential chemical reaction assisted pulsed electrospark deposition // *Plasma Processes and Polymers*. 2009. Vol. 6. No. 1. P. S102—S106. DOI: 10.1002/ppap.200930401.
10. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. No. 6. С. 1002—1010.
11. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев Корнеев Ф.В., Петржик М.И. Современное состояние в области получения и исследования функциональных наноструктурированных покрытий // *Проблемы черн. металлургии и материаловедения*. 2009. No. 1. С. 65—88.
12. Elagina O.Y., Gusev V.M., Buklakov A.G., Gantimirov B.M. Study of the wear-resistance of coatings from clad powders under sliding friction with boundary lubrication // *J. Frict. Wear*. 2015. Vol. 36. No. 3. P. 218—222. DOI: 10.3103/S1068366615030046.
13. Okovity V.A., Shevtsov A.I., Okovity V.V., Astashynski V.M., Kostyukevich E.A. Parameters optimization for plasma spraying and pulsed plasma treatment of surface layers of gas-thermal composite coatings based on multifunctional oxide ceramics // *High Temp. Mater. Process.* 2014. Vol. 18. No. 1—2. P. 45—62. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2015014363.
14. Arai M., Suidzu T. Porous ceramic coating for transpiration cooling of gas turbine blade // *J. Thermal Spray Technol.* 2013. Vol. 22. No. 5. P. 690—698. DOI: 10.1007/s11666-013-9883-1.
15. Geras'kina V.V., Baldaeva S.L., Puzryakova A.F., Baldaev L.K.H. Increasing the service life of components by gas thermal spraying of nanostructured materials // *Weld. Int.* 2011. Vol. 25. No. 3. P. 221—223. DOI: 10.1080/09507116.2010.540876.
16. Zhu Q., Lei Y.-C., Chen X.-Z., Ren W.-J., Ju X., Ye Y.-M. Microstructure and mechanical properties in TIG welding of CLAM steel // *Fusion Eng. Design*. 2011. Vol. 86. No. 4—5. P. 407—411. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2011.03.070.
17. Konovalov S., Chen X., Sarychev V., Nevskii S., Gromov V., Trtica M. Mathematical modeling of the concentrated energy flow effect on metallic materials // *Metals*. 2017. Vol. 7. No 1. DOI: 10.3390/met7010004.
18. Lei Y.-c., Yuan W.-j., Chen X.-z., Zhu F., Cheng X.-n. In-situ weld-alloying plasma arc welding of SiCp/Al MMC // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China (Eng. Ed.)*. 2007. Vol. 17. No 2. P. 313—317. DOI: 10.1016/S1003-6326(07)60091-0.
19. Громов В.Е., Горбунов С.В., Иванов Ю.Ф., Воробьев С.В., Коновалов С.В. Формирование поверхностных градиентных структурно-фазовых состояний при электронно-пучковой обработке нержавеющей стали // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011. No. 10. С. 62—67.
20. Poletika I.M., Krylova T.A., Tetyutskaya M.V., Makarov S.A. Formation of the structure of wear-resisting coatings in electron beam deposition of tungsten carbide // *Weld. Int.* 2013. Vol. 27. No. 7. P. 508—515. DOI: 10.1080/09507116.2012.715946.
21. Коновалов С.В., Кормышев В.Е., Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д. Электронно-пучковая модификация упрочненного слоя, сформированного на стали Hardox 450 электроконтактной наплавкой проволоки системы Fe—C—V—Cr—Nb—W // *Письма о материалах*. 2016. Т. 6. No. 4. С. 350—354.

22. Капралов Е.В., Райков С.В., Будовских Е.А., Громов В.Е., Ващук Е.С., Иванов Ю.Ф. Структурно-фазовые состояния и свойства покрытий, наплавленных на поверхность стали порошковыми проволоками // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. No. 10. С. 1266—1272.
23. Popova N., Nikonenko E., Ivanov Yu., Gromov V., Budovskikh E., Raikov S., Kapralov E., Vashuk E. Structure and properties of wear-resistant weld deposit formed on martensitic steel using the electric-arc method // Adv. Mater. Res. 2014. Vol. 1013. P. 194—199.
24. Williams D.B. Practical analytical electron microscopy in materials science. USA. Deerfield Beach, FL: Verlag Chemic Int, 2004.
25. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М: Техносфера, 2006.
26. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977.
- Multilayer TiAlN/ZrNbN/CrN nanocoatings obtained by the Arc-PVD method for hard-alloy cutting tools. *Russ. Eng. Research*. 2012. Vol. 32. No. 11—12. P. 740—745. DOI: 10.3103/S1068798X12110056
8. Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability. *J. Alloys Compounds*. 2014. Vol. 586. No. 1. P. S381—S386. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.11.159
9. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Pogozhev Y.S., Kurbatkina V.V. Nanoparticle dispersion strengthened WC—C based coatings on Ti-alloy produced by sequential chemical reaction assisted pulsed electrospark deposition. *Plasma Processes and Polymers*. 2009. Vol. 6. No. 1. P. S102—S106. DOI: 10.1002/ppap.200930401.
10. Petrzhik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. *Crystallogr. Rep.* 2007. Vol. 52. No. 6. P. 966—974.
11. Levashov E.A., Shtanskij D.V., Kirjuhancev Korneev F.V., Petrzhik M.I. Современное состояние в области получения и исследования функциональных наноструктурированных покрытий [Current status in the field of preparation and research of functional nanostructured coatings]. *Problemy chernoj metallurgii i materialovedeniya*. 2009. No. 1. P. 65—88.
12. Elagina O.Y., Gusev V.M., Buklakov A.G., Gantimirov B.M. Study of the wear-resistance of coatings from clad powders under sliding friction with boundary lubrication. *J. Frict. Wear*. 2015. Vol. 36. No. 3. P. 218—222. DOI: 10.3103/S1068366615030046.
13. Okovity V.A., Shevtsov A.I., Okovity V.V., Astashynski V.M., Kostyukevich E.A. Parameters optimization for plasma spraying and pulsed plasma treatment of surface layers of gas-thermal composite coatings based on multifunctional oxide ceramics. *High Temp. Mater. Process*. 2014. Vol. 18. No. 1—2. P. 45—62. DOI: 10.1615/HighTempMatProc. 2015014363.
14. Arai M., Suidzu T. Porous ceramic coating for transpiration cooling of gas turbine blade. *J. Thermal Spray Technol.* 2013. Vol. 22. No. 5. P. 690—698. DOI: 10.1007/s11666-013-9883-1.
15. Geras'kina V.V., Baldaeva S.L., Puzryakova A.F., Baldaev L.K.H. Increasing the service life of components by gas thermal spraying of nanostructured materials. *Weld. Int.* 2011. Vol. 25. No. 3. P. 221—223. DOI: 10.1080/09507116.2010.540876.
16. Zhu Q., Lei Y.-C., Chen X.-Z., Ren W.-J., Ju X., Ye Y.-M. Microstructure and mechanical properties in TIG welding of CLAM steel. *Fusion Eng. Design*. 2011. Vol. 86. No. 4—5. P. 407—411. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2011.03.070.

References

1. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Conditions for formation of MAX phase Cr₂AlC in electrospark coatings deposited onto titanium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 298. P. 15—23. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.058.
2. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. Hard tribological Ti—B—N, Ti—Cr—B—N, Ti—Si—B—N and Ti—Al—Si—B—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. No. 1—4. P. 208—212.
3. Lozovan A.A., Frangulov S.V., Chulkov D.A. Structure and composition analysis of multilayer nanocoating deposited onto inner surfaces of tubes by pulsed laser deposition. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2010. Vol. 4. No. 3. P. 530—533.
4. Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Zhidkov M.V., Golosov E.V., Potemkin G.V., Remnev G.E. Pulsed ion beam induced changes in a submicrocrystalline structure of the near surface layers of austenite steel. *Inorgan. Mater.: Appl. Res.* 2016. Vol. 7. No. 3. P. 325—329.
5. Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khusainov Y.G., Khusnutdinov R.F. Improving the operating properties of parts of titanium alloys by surface hardening in high density plasma of glow discharge. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 652. No. 1, art. No. 012055. DOI: 10.1088/1742-6596/652/1/012055
6. Budilov V.V., Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khucnutdinov R.F., Starovoitov S.V. Ion nitriding of titanium alloys with a hollow cathode effect application. *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2015. Vol. 8. No. 6. (Spec. iss.). P. 22—24.
7. Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Anikin V.N., Skryleva E.A.

17. Konovalov S., Chen X., Sarychev V., Nevskii S., Gromov V., Trtica M. Mathematical modeling of the concentrated energy flow effect on metallic materials. *Metals*. 2017. Vol. 7. No 1. DOI: 10.3390/met7010004.
18. Lei Y.-c., Yuan W.-j., Chen X.-z., Zhu F., Cheng X.-n. In-situ weld-alloying plasma arc welding of SiCp/Al MMC. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* (Eng. Ed.). 2007. Vol. 17. No 2. P. 313—317. DOI: 10.1016/S1003-6326(07)60091-0.
19. Gromov V.E., Gorbunov S.V., Ivanov Y.F., Vorobiev S.V., Konovalov S.V. Formation of surface gradient structural-phase states under electron-beam treatment of stainless steel. *J. Surf. Invest.* 2011. Vol. 5. No. 5. P. 974—978.
20. Poletika I.M., Krylova T.A., Tetyutskaya M.V., Makarov S.A. Formation of the structure of wear-resisting coatings in electron beam deposition of tungsten carbide. *Weld. Int.* 2013. Vol. 27. No. 7. P. 508—515. DOI: 10.1080/09507116.2012.715946.
21. Konovalov S.V., Kormyshev V.E., Ivanov Y.F., Teresov A.D. Electron-beam processing of the hardened layer formed on Hardox 450 steel electric-wire welding system Fe—C—V—Cr—Nb—W. *Lett. Mater.* 2016. Vol. 6. No. 4. P. 350—354. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-350-354.
22. Kapralov E., Raikov S., Budovskikh E., Gromov V., Vashuk E., Ivanov Yu. Structural phase states and properties of coatings welded onto steel surfaces using powder. *Bulletin of the Russian academy of sciences. Physics*. 2014. Vol. 78. No. 10. P. 1015—1021.
23. Popova N., Nikonenko E., Ivanov Yu., Gromov V., Budovskikh E., Raikov S., Kapralov E., Vashuk E. Structure and properties of wear-resistant weld deposit formed on martensitic steel using the electric-arc method. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1013. P. 194—199.
24. Williams D.B. Practical analytical electron microscopy in materials science. USA. Deerfield Beach, FL: Verlag Chemic Int, 2004.
25. Sindo D., Oikava T. Analiticheskaja prosvechivajushhaja jelektronnaja mikroskopija [Analytical transmission electron microscopy]. Moscow: Tehnosfera, 2006.
26. Kurdjumov V.G., Utevskij L.M., Jentin R.I. Prevrashhenija v zheleze i stali [Transformations in the iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977.