

**Подписные индексы:**

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

**44337** — по Объединенному каталогу "Пресса России"

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2017, № 4



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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

# Порошковая металлургия

## и функциональные покрытия

### НАМ 10 ЛЕТ

**4**  
**2017**

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

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

# UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

## 4 - 2017

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

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

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

### Учредители

**ФГАОУ 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](mailto:izv.vuz@misis.ru)  
Интернет: <http://powder.misis.ru>  
Ведущий редактор Соснина О.В.  
Дизайн и верстка Легкая Е.А.

### Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,75

Сдано в набор 15.11.2017 г. Подписано в печать 14.12.2017 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, Burghaun, 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  
Скорород В.В. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАНУ, Киев  
Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск  
Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва  
Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва  
Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва  
Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

# IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

# UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal  
Founded in 2007  
4 numbers per year

## 4 - 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](mailto:izv.vuz@misis.ru)

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,75

Signed print 14.12.2017 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

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

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

### Editor-in-Chief

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

### Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics 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, Burghaun, Germany

Korolyov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Scientific and Technical Association «Powder Metallurgy», Moscow, Russia

Kostikov V.I. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Kudinov V.V. – Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia

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

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

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

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

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

Lysak V.I. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Maksimov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

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 RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia

Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marches, 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

- Юсупов Р.А., Афанасьев Н.И., Шульпеков А.М.**  
Дефекты при получении крупногабаритных полых пористых цилиндрических фильтров методом СВС ..... 4
- Ковалев Д.Ю., Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М.**  
Фазообразование в системе Ti–Al–C при СВС ..... 11

### Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Гордеев Ю.И., Абкрян А.К., Суровцев А.В., Лепешев А.А.**  
Изучение особенностей формирования структуры и свойств порошковых псевдосплавов на основе меди, модифицированных добавками наночастиц ZnO и TiN ..... 19
- Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А., Мыльников В.В.**  
Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия ..... 29
- Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е., Федорова Л.В.**  
Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП-2 в технологии порошкового композиционного материала Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со слоистой структурой ..... 37

### Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы

- Логонова И.С., Быковский Д.П., Солонин А.Н., Просвирыков А.С., Чеверикин В.В., Поздняков А.В., Петровский В.Н.**  
Особенности микроструктуры и свойств изделий, получаемых методом прямого лазерного наплавления порошка стали 316L ..... 44

### Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Яскельчик В.В., Ананьев М.В., Останина Т.Н., Останин Н.И., Жарский И.М., Черник А.А.**  
Седиментация ультрадисперсных алмазов в цитратном электролите меднения ..... 53
- Белевская И.В., Белевский Л.С., Губарев Е.В., Ефимова Ю.Ю.**  
Исследование структуры, кристаллографической текстуры, микротопографии поверхности функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, и некоторые области их применения. Часть 1. Структура, кристаллографическая текстура и микротопография поверхности медных и латунных покрытий, нанесенных гибким инструментом на стальную основу ..... 62

### Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

- Сенкевич К.С.**  
Перспективы получения и применения гибридных конструкций и композитов из титановых сплавов и нитинола: Обзор ..... 71

## Contents

### Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Yusupov R.A., Afanas'ev N.I., Shul'pekov A.M.**  
Defects in large hollow porous cylindrical filters made by SHS ..... 4
- Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M.**  
Phase formation in Ti–Al–C system during SHS ..... 11

### Refractory, Ceramic and Composite Materials

- Gordeev Yu.I., Abkaryan A.K., Surovtsev A.V., Lepeshev A.A.**  
Investigation of structure formation features and properties of copper-based powder pseudoalloys modified by ZnO and TiN nanoparticle additives ..... 19
- Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.A., Mylnikov V.V.**  
Development of technology to produce cast aluminum matrix composite by alumina strengthening phase synthesis in aluminum melt ..... 29
- Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Valyano G.E., Fedorova L.V.**  
Features of aluminum powder PAP-2 granulation in the technology of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder composite with layered structure ..... 37

### Modification of Surface Including Charged Particle Beams and Photon and Plasma Fluxes

- Loginova I.S., Bykovskiy D.P., Solonin A.N., Prosviryakov A.S., Cheverikin V.V., Pozdnyakov A.V., Petrovskiy V.N.**  
Microstructure and properties of parts produced by direct laser deposition of 316L steel powder ..... 44

### Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Yaskelchik V.V., Ananyev M.V., Ostanina T.N., Ostanin N.I., Zharskiy I.M., Chernik A.A.**  
Sedimentation of ultradispersed diamonds in citrate copper plating electrolyte ..... 53
- Belevskaya I.V., Belevskii L.S., Gubarev E.V., Efimova Yu.Yu.**  
Investigation of surface structure, crystallographic texture, microtopography of functional coatings deposited using flexible tool and some applications. Part 1. Surface structure, crystallographic texture, microtopography of copper and brass coatings deposited on steel base using flexible tool ..... 62

### Application of Powder Materials and Functional Coatings

- Senkevich K.S.**  
Prospects of production and application of titanium alloy and nitinol hybrid structures and composites: Overview ..... 71

УДК 67.019

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

## Дефекты при получении крупногабаритных полых пористых цилиндрических фильтров методом СВС

© 2017 г. Р.А. Юсупов, Н.И. Афанасьев, А.М. Шульпеков

Томский научный центр СО РАН

Статья поступила в редакцию 09.06.16 г., доработана 05.09.16 г., подписана в печать 08.09.16 г.

Актуальность работы связана с использованием за рубежом в биологии и медицине керамических фильтров для тонкой фильтрации воздуха и биологических жидкостей. Благодаря уникальному сочетанию химической и термической стойкости, высокой прочности и теплопроводности керамические фильтры применяются для очистки агрессивных жидкостей, перегретого пара высокого давления и других газов. Исследована зависимость скорости горения от относительной плотности и гранулометрического состава порошковых смесей системы  $\text{FeTiO}_3\text{-Al-Si-SiO}_2\text{-C}$ . Приведены экспериментальные результаты по влиянию плотности прессования и состава исходной шихты на качество получаемых изделий. Выявлены основные типы дефектов, возникающих в процессе синтеза. Установлены причины возникновения брака. Наличие в составе шихты частиц крупнее заданной дисперсности приводит к появлению в изделии проплавлений (каверн). Причина их образования заключается в повышенном содержании жидкой фазы в этих областях вследствие замедления скорости реакции и роста температуры. При увеличении плотности в изделиях формируются поперечные и продольные расслоения. Причиной расслоений является действие давления газообразных продуктов в условиях малой газопроницаемости образца, ухудшающейся с ростом плотности. Разработана технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза крупногабаритных пористых изделий (КГПИ) и представлены фотографии фильтр-элементов (ФЭ): для типовой промышленной газовой горелки ГГ-2; для очистки перегретого пара и обессоленной воды (ФЭ используются в технологических аппаратах по получению поливинилхлоридов в ОАО «Саянскимпласт»); для обезжелезивания воды из артезианских скважин. Для получения бездефектных КГПИ необходимо оптимальное соотношение гранулометрического состава и плотности образца, а также скорости реакции и скорости теплоотвода.

**Ключевые слова:** горение, фильтры, трещины, усадка.

**Юсупов Р.А.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: rash1956@yandex.ru.

**Афанасьев Н.И.** – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией металлических систем отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: af42@yandex.ru.

**Шульпеков А.М.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: shulp@yandex.ru.

**Для цитирования:** Юсупов Р.А., Афанасьев Н.И., Шульпеков А.М. Дефекты при получении крупногабаритных полых пористых цилиндрических фильтров методом СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-4-10.

*Yusupov R.A., Afanas'ev N.I., Shul'pekov A.M.*

### **Defects in large hollow porous cylindrical filters made by SHS**

The relevance of research is connected with the use of ceramic filters in biology and medicine for fine filtration of air and biological fluids abroad. Due to the unique combination of chemical and thermal resistance, high strength and thermal conductivity, ceramic filters are used to clean aggressive liquids, superheated high pressure steam and other gases. The dependence of burning rate on the relative density and granulometric composition of  $\text{FeTiO}_3\text{-Al-Si-SiO}_2\text{-C}$  powder mixtures is studied. The paper provides experimental results on the influence of initial charge compact density and composition on the quality of products obtained. The main types of defects appearing in the synthesis are identified. The causes of defects are found. Feedstock with particle sizes larger than specified values results in penetrations (cavities) occurring in the product. Their formation is caused by the increased liquid phase content in these regions due to decelerating reaction rate and rising temperature. Higher density results in transverse and longitudinal laminations in the product. Such laminations are formed under the pressure of gaseous products with the low gas permeability of the sample that declines as density increases. The technology of self-propagating high-temperature synthesis of large porous products is developed with the photographs of filtering elements presented: for the typical industrial gas burner GG-2, for superheated steam and demineralized water purification (filtering elements used in polyvinyl chloride process vessels at JSC «Sayanskhimplast»), for iron removal from artesian water. Defect-free large porous products can be obtained with an optimal ratio of the sample grain size distribution and density, as well as reaction rate and heat removal rate.

**Keywords:** burning, filters, cracks, shrinkage.

**Yusupov R.A.** – Cand. Sci. (Tech.), leader researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk scientific center (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 10/3), Siberian branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS). E-mail: rash1956@yandex.ru.

**Afnas'ev N.I.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the metal systems laboratory, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific center SB RAS. E-mail: af42@yandex.ru.

**Shul'pekov A.M.** – Cand. Sci. (Tech.), leader researcher of the Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific center SB RAS. E-mail: shulp@yandex.ru.

**Citation:** Yusupov R.A., Afnas'ev N.I., Shul'pekov A.M. Defekty pri poluchenii krupnogabaritnykh polykh poristykh tsilindricheskikh fil'trov metodom SVS. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-4-10.

## Введение

Традиционным средством очистки газовых и жидких сред являются керамические и металло-керамические фильтры, сфера использования которых непрерывно расширяется в различных областях промышленности благодаря уникальному сочетанию химической и термической стойкости, высокой прочности и теплопроводности. Керамические фильтры в настоящее время широко применяются за рубежом в биологии и медицине для тонкой фильтрации биологических жидкостей, воздуха [1–6].

В большинстве случаев пористые проницаемые изделия изготавливают методами порошковой металлургии, основанными на спекании их в высокотемпературных печах [7–11]. Однако при получении крупногабаритных пористых изделий (КГПИ) различной конфигурации необходимы сложное оборудование, большие промышленные площади, объемные печи с большим потреблением электроэнергии. Процесс является многостадийным, требует больших затрат времени и энергоресурсов, что влечет за собой высокую себестоимость и сдерживает широкое применение в промышленности.

Одним из передовых методов получения КГПИ является энергосберегающий процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый акад. А.Г. Мержановым с соавт. [12] в 1967 г. Он заключается в использовании экзотермической реакции в порошковых системах, которая протекает в виде самораспространяющейся волны горения. В процессе СВС возникают высокие термические, концентрационные и диффузионные напряжения, которые могут приводить к растрескиванию изделий [13–15]. Влияние различных факторов на структуру и свойства изделий исследовано в работах [16–18].

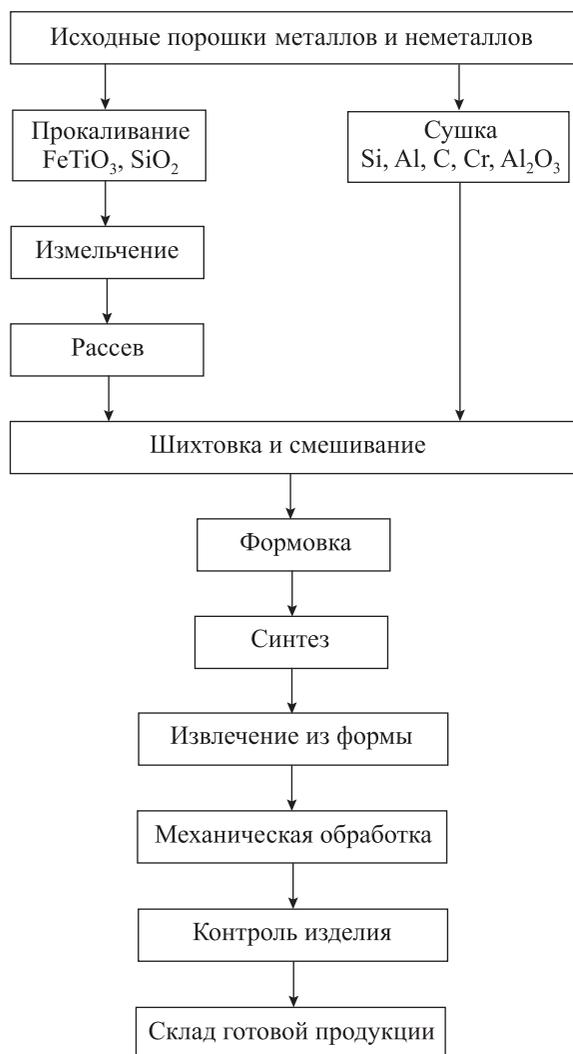
Цель настоящей работы заключается в разработке оптимальных режимов СВС, позволяющих получать бездефектные КГПИ.

## Технология получения КГПИ методом СВС

Технология СВС основана на сжигании порошковой шихты в специальных реакторах, и структура СВС-продуктов зависит от целого ряда факторов, среди которых основное значение имеют состав и структура шихты, параметры синтеза, объемная скорость выделения примесных газов и наличие жидкой фазы в волне горения. Технологическая карта получения КГПИ (рис. 1) отрабатывалась на опытном участке отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. В основу были положены результаты исследований горения смесей порошков в установке постоянного давления с использованием природных минералов [19, 20].

Для определения скорости распространения фронта горения по образцу использовали базисный метод, основанный на измерении времени прохождения волны горения при известном расстоянии по вертикали между датчиками. Максимальную температуру горения определяли вольфрам-рениевыми термопарами ВР5-ВР20.

Процесс получения фильтров состоит из трех последовательных стадий: приготовление экзотермической смеси, формовка, синтез изделий с необходимой геометрией. На первом этапе исходные порошки проходят термическую обработку с целью удаления влаги, измельчаются до необходимой дисперсности, взвешиваются в заданном процентном соотношении и смешиваются для равномерного распределения частиц в смеси. Вторая стадия заключается в размещении реакционной

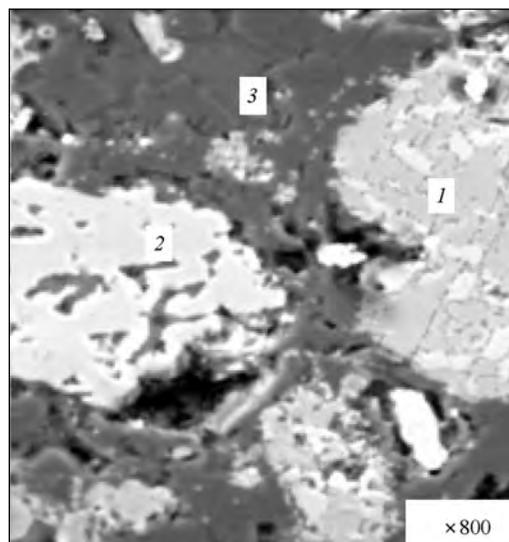


**Рис. 1.** Технологическая схема получения пористых проницаемых изделий методом СВС

смеси в формообразующем реакторе и прессовании с заданной плотностью. На следующей ступени проводится СВ-синтез шихты, реализуемый в виде волны горения.

На рис. 2. представлена микроструктура продуктов реакции. Цифрами обозначены фазы, химический состав. Структура конечного продукта состоит из взаимопроникающих фаз, которые представляют собой оксид алюминия, карбиды, нитриды, интерметаллиды и твердые растворы на основе металлов.

Исследования показывают, что с увеличением габаритов пористых изделий растет эффективность данного метода по сравнению с методами порошковой металлургии [21]. Однако при получении КГПИ методом СВС пришлось решать ряд сложных задач, связанных с высокими температу-



**Рис. 2.** Микроструктура конечного продукта реакции смеси, мас. %:  $64,21\text{FeTiO}_3 + 23,09\text{Al} + 10\text{Si} + 2,7\text{C}$   
Содержание элементов, мас. %:  
1 – 32Si, 27Ti, 0,5Cr, 1,0Mn, 29Fe, 10,5N  
2 – 35Si, 31Ti, 0,6Cr, 1,0Mn, 33Fe  
3 – 48Al, 0,7Si, 1,4Ti, 49O

рами синтеза, быстротечностью протекания процесса и, как следствие, с большими выделениями тепловой энергии за короткий промежуток времени, отсутствием конструкторских разработок по созданию специализированного оборудования.

## Результаты экспериментов

Согласно представленной технологии получения пористых материалов, нами были изготовлены следующие фильтр-элементы (ФЭ):

- в качестве насадки для типовой промышленной газовой горелки ГГ-2 (рис. 3);
- для очистки перегретого пара и обессоленной воды (рис. 4), — ФЭ используются в технологических аппаратах по получению ПВХ в ОАО «Саянскхимпласт»;

— для обезжелезивания воды из артезианских скважин (наружный диаметр ФЭ — 120 мм, внутренний диаметр — 80 мм, длина — 300 мм) и др.

Компоненты исходной шихты для получения пористых материалов с заданными эксплуатационными характеристиками находились в следующих пределах, мас. %:  $51,28\text{—}73,56\text{FeTiO}_3$ ;  $22,47\text{—}29,75\text{Al}$ ;  $0\text{—}15,0\text{Si}$ ;  $0\text{—}18,76\text{SiO}_2$ ;  $0\text{—}3,48\text{C}$ .

В результате экспериментов выявлен ряд характерных причин возникновения брака при получении пористых изделий. Так, при подготовке



**Рис. 3.** Фильтрационный элемент + горелка ГГ-2

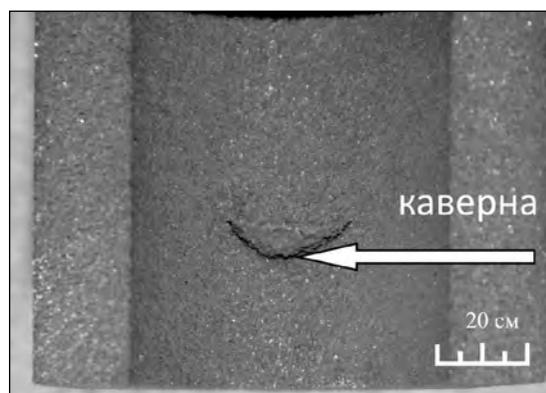
Размеры ФЭ: наружный диаметр – 240 мм, внутренний диаметр – 195 мм, длина – 1350 мм



**Рис. 4.** Фильтр-патроны

Наружный диаметр – 70 мм, внутренний диаметр – 40 мм, длина – 1000 мм

шихты важную роль играет гранулометрический размер порошков. При попадании в шихту частиц крупнее заданной дисперсности в процессе синтеза смеси появляются проплавления (каверны) (рис. 5). Причиной их возникновения является повышенное содержание жидкой фазы в этих областях, обусловленное замедлением реакции. Это подтверждается тем, что скорость горения (состав шихты, мас. %: 73,74FeTiO<sub>3</sub> + 26,23Al) при увеличении размера исходных частиц ( $d$ ) уменьшается с 2,32 мм/с ( $d < 40$  мкм) до 1,14 мм/с ( $d = 100 \pm 160$  мкм), а температура в реакционной зоне составляет 2170 К. При данной температуре большинство образующихся фаз при протекании алюмотермической реакции находятся в расплавленном состоянии. В результате увеличения времени нахождения образующихся фаз в жидком состоя-



**Рис. 5.** Фрагмент фильтра с каверной

нии происходит коалесценция капель в слитки и тем самым нарушается образование каркаса пористого материала.

Зависимости скорости горения от относительной плотности смесей имеют экстремальный характер (рис. 6), который объясняется различными тенденциями в изменении теплофизических и кинетических характеристик системы. Различие в скорости горения образцов составов 1 и 2 при относительной плотности до 0,6 отн. ед. обуславливается разницей в теплопроводности образцов за счет различного содержания алюминия в смеси. При большей плотности, когда обеспечивается максимально плотный контакт между частицами в смеси, этот эффект нивелируется. Максимум зависимости  $u(\rho_{отн})$  формируется, по-видимому, следующим образом. С повышением плотности увеличивается теплопроводность материала, улучшаются условия протекания гетерогенной реакции за счет роста числа контактов между частицами компонентов; в результате скорость горения возрастает. Одновременно с увеличением плотности усиливается расслоение образца в процессе реакции, что ведет к уменьшению скорости распространения тепла и скорости горения. Причиной расслоения является, по-видимому, действие давления газообразных продуктов реакции в условиях малой газопроницаемости образца, ухудшающейся с ростом плотности. Данное расслоение наблюдается на изделиях с повышенной относительной плотностью (рис. 7).

В работе [18] получено уравнение для избыточного давления газа:

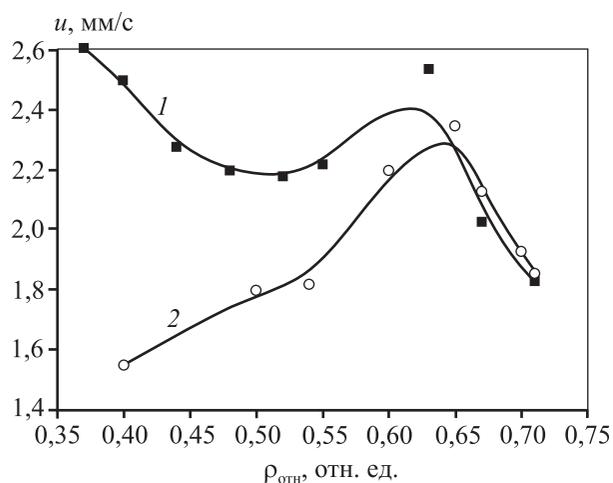
$$P = ku(D - d)^2 \rho v,$$

где  $u$  — линейная скорость горения;  $D$  — внешний диаметр цилиндра;  $d$  — его внутренний диаметр;

$\rho$  — плотность образца;  $v$  — объем газа, выделяющегося из единицы массы шихты; коэффициент  $k$  зависит от проницаемости, плотности и вязкости газа.

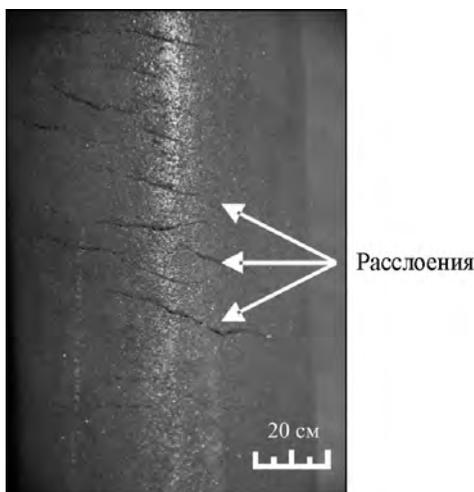
Одним из основных параметров, с помощью которого можно управлять избыточным давлением, является скорость горения. Однако при ее уменьшении реакция может перейти в спиновый, очаговый или автоколебательный режим, что еще больше увеличивает вероятность растрескивания образца (рис. 8).

Для снижения давления газообразных продуктов горения и предотвращения разрушения образца авторы [22] предлагают проделывать отверстия



**Рис. 6.** Зависимость скорости горения смеси от относительной плотности

1 —  $44,95\text{FeTiO}_3 + 25,95\text{Al} + 16,4\text{SiO}_2 + 10\text{Si} + 2,7\text{C}$   
 2 —  $54,58\text{FeTiO}_3 + 19,62\text{Al} + 23,1\text{Si} + 2,7\text{C}$



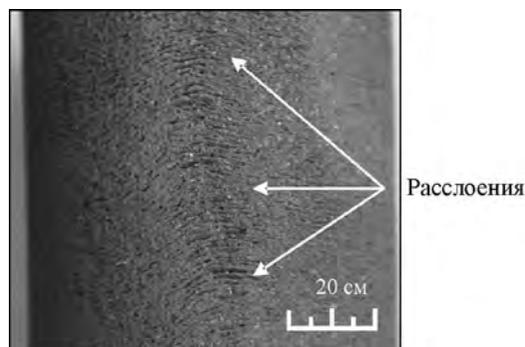
**Рис. 7.** Фрагмент фильтра с поперечным расслоением

в заготовке. Этот способ технологически невыгоден, так как требует на заключительном этапе заделывания этих отверстий.

Существует ряд других причин, приводящих к растрескиванию образца. Одна из них связана с объемной усадкой (спеканием) материала в процессе горения. Самоуплотнение образца способствует интенсификации теплопереноса и горения. С уменьшением плотности от 0,55 до 0,35 скорость горения повышается с одновременным увеличением объемной усадки от 7 до 20 % (кр. 1 на рис. 6). На кр. 2 рис. 6 аналогичного роста скорости горения не наблюдается, что коррелирует с малой величиной усадки, ограничивающейся 5–8 %. На зависимость скорости горения от плотности влияет также равномерность растекания расплава в среде твердых компонентов.

Необходимо отметить, что изменения скорости горения за счет повышения теплопроводности реакционной системы при уплотнении исходной смеси и при самоуплотнении материала не равнозначны. В первом случае нарастает расслоение образца при горении, что ограничивает теплопередачу. Во втором случае процесс спекания ведет к ликвидации структурных дефектов образца, что способствует теплопередаче.

Согласно [19, 23], пористый продукт реакции формируется из суспензионного состояния (расплав — твердые частицы) как в волне, так и за волной реакции. Температура горения в центре образца выше, чем на периферии, на  $\geq 50 \div 100$  К. Из-за того, что теплоотдача с наружных стенок изделия больше, чем внутри, процесс кристаллизации на внешней поверхности начинается раньше. Согласно данным металлографического анализа, поровая структура изменяется от центра образца к периферии в сторону уменьшения. Градиент температуры, возникающий в процессе охлаждения образца,



**Рис. 8.** Фрагмент сгоревшего в автоколебательном режиме фильтра с поперечным растрескиванием

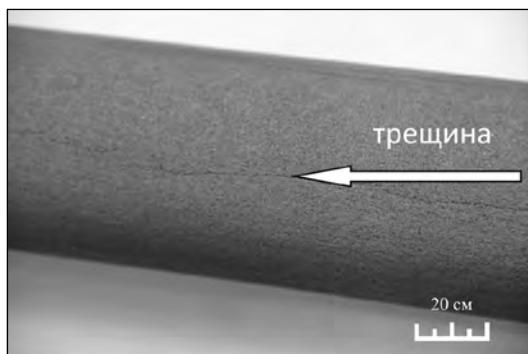


Рис. 9. Фрагмент фильтра с продольной трещиной

приводит к появлению термических напряжений, что также способствует его растрескиванию. На внутренней поверхности образца возникают сжимающие напряжения, а на внешней — растягивающие, что обуславливает образование продольных трещин (рис. 9).

## Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что растрескивание образца связано с избыточным давлением выделяющегося газа, спеканием образца и термическими напряжениями. Уменьшение избыточного давления может быть достигнуто за счет снижения температуры и скорости горения. Этому способствует разбавление исходной шихты конечным продуктом. При этом в шихте увеличивается количество твердой фазы, что приводит одновременно к уменьшению усадки образца.

Для снижения градиента температуры в радиальном направлении необходимо регулировать теплоотвод с внешней и внутренней поверхностей полого цилиндра. Это может быть достигнуто за счет теплоизоляции внешней поверхности и отвода тепла с внутренней поверхности.

## Литература

1. *Kawai Ch., Matsuura T., Yamakawa A.* Separation-permeation performance of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics composed of columnar  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains as membrane filters for micro-filtration // *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. No. 5. P. 893—896.
2. *Yang L., Ning X., Chen K., Zhou H.* Preparation and properties of hydroxyapatite filters for microbial filtration // *Ceram. Int.* 2007. Vol. 33. No. 3. P. 483—489.
3. *Luo M., Gao J., Qiao G., Jin Z.* Synthesis of wood-derived

ceramics from biological templates // *Prog. Chem.* 2008. Vol. 20. No. 6. P. 989—1000.

4. *Luyten J., Mullens S., Thijs I.* Designing with pores-synthesis and applications // *Kona Powder Particle J.* 2010. Vol. 28. P. 131—142.
5. *Jimbo H., Miki N.* Gastric-fluid-utilizing micro battery for micro medical devices // *Sensors Actuat. B: Chem.* 2008. Vol. 134. No. 1. P. 219—224.
6. *Hammel E.C., Ighodaro O.L.-R., Okoli O.I.* Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. No. 10. P. 15351—15370.
7. *Арте К., Оустек К.* Металлокерамические фильтры / Пер. с нем. М.: Судпромгиз, 1959.
8. *Белов С.В.* Пористые металлы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981.
9. *Андреевский Р.А.* Пористые металлокерамические материалы. М.: Metallurgy, 1964.
10. *Павловская Е.И., Шибряев Б.Ф.* Металлокерамические фильтры. М.: Недра, 1967.
11. *Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н.* Пористые вещества как новый класс материалов // *Перспект. материалы.* 2000. No. 5. С. 5—8.
12. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.
13. *Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г.* О влиянии капиллярного растекания на горение безгазовых систем // *Физика горения и взрыва.* 1981. Т. 17. No. 6. С. 10—15.
14. *Юхвид В.И.* Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1980. No. 6. С. 61—64.
15. *Макаренко А.Г.* Технология керамических материалов на основе СВС с фильтрацией газов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2001. No. 2. С. 64—68.
16. *Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L.* Characteristics and compressive properties of porous TiNi alloy synthesized by SHS technique. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. No. 515. P. 93—97.
17. *Hehmet Kaya, Nuri Orhan, Gul Tosun.* The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous TiNi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material // *Current Opin. Solis State Mater. Sci.* 2010. No. 14. P. 21—25.
18. *Frank W. Zok., Carlos G. Levi.* Mechanical properties of porous-matrix ceramics composites // *Adv. Eng. Mater.* 2001. No. 1—2. P. 15—23.
19. *Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Кутлер В.Д.* Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материала-

- лов // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. No. 5. С. 85—89.
20. Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Балашов В.Б. Способ изготовления пористых труб: Пат. 1818800 (РФ). 1996.
  21. Кванин В.Л., Балихина Н.Т. Получение крупногабаритных твердосплавных изделий — одно из технологических направлений, использующих процесс СВС // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2006. No. 5. С. 50—61.
  22. Вадченко С.Г., Балихина Н.Т., Кванин В.Л. Особенности горения полых цилиндрических тел // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. No. 4. С. 53—58.
  23. Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Максимов Ю.М., Юсупов Р.А. Структурные особенности пористых материалов, сформированных волной самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Перспект. материалы. 2013. No. 3. С. 5—13.
  - ganicheskikh soedinenii [SHS refractory inorganic compounds]. *Dokl. AN SSSR*. 1972. Vol. 204. No. 2. P. 366—369.
  13. Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G. O vliyaniy kapillyarnogo rastekaniya na gorenije bezgazovykh system [On the influence of the capillary spreading of combustion without gas systems]. *Fizika gorenija i vzryva*. 1981. Vol. 17. No. 6. P. 10—15.
  14. Yukhvid V.I. Zakonomernosti fazorazdeleniya v metal-lotermicheskikh protsessakh [Laws of gas separation processes in metallothermic]. *Izv. AN SSSR. Metall.* 1980. No. 6. P. 61—64.
  15. Makarenko A.G. Tekhnologiya keramicheskikh materialov na osnove SVS s fil'tratsiei gazov [Technology of ceramic materials based on SHS filtering gases]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2001. No. 2. P. 64—68.
  16. Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L. Characteristics and compressive properties of porous TiNi alloy synthesized by SHS technique. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. No. 515. P. 93—97.
  17. Hehmet Kaya, Nuri Orhan, Gul Tosun. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous TiNi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material. *Current Opin. Solis State Mater. Sci*. 2010. No. 14. P. 21—25.
  18. Frank W. Zok., Carlos G. Levi. Mechanical properties of porous-matrix ceramics composites. *Adv. Eng. Mater*. 2001. No. 1—2. P. 15—23.
  19. Kirdyashkin A.I., Yusupov R.A., Maksimov Yu.M., Kitler V.D. Zakonomernosti tekhnologicheskogo gorenija poroshkovykh system na mineral'noi osnove pri poluchenii poristykh kompozitsionnykh materialov [Laws of the process of burning powder systemic mineral base in the preparation of porous composite materials]. *Fizika gorenija i vzryva*. 2002. Vol. 38. No. 5. P. 85—89.
  20. Yusupov R.A., Kirdyashkin A.I., Balashov V.B. Sposob izgotovleniya poristykh trub [A process for producing porous tubes]: Pat. 1818800 (RF). 1996.
  21. Kvanin V.L., Balikhina N.T. Poluchenie krupnogabaritnykh tverdosplavnykh izdelii — odno iz tekhnologicheskikh napravlenii, ispol'zuyushchikh protsess SVS [Production of large-sized carbide products — one of the technological areas using SHS process]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2006. No. 5. P. 50—61.
  22. Vадченко S.G., Balikhina N.T., Kvanin V.L. Osobennosti gorenija polykh tsilindricheskikh tel [Features burning hollow cylindrical bodies]. *Fizika gorenija i vzryva*. 2002. Vol. 38. No. 4. P. 53—58.
  23. Mазной A.S., Kirdyashkin A.I., Kitler V.D., Maksimov Yu.M., Yusupov R.A. Strukturnye osobennosti poristykh materialov, sformirovannykh volnoi samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [The structural features of porous materials, the wave SHS]. *Perspektivnye materialy*. 2013. No. 3. P. 5—13.

## References

1. Kawai Ch., Matsuura T., Yamakawa A. Separation-permeation performance of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics composed of columnar β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains as membrane filters for micro-filtration. *J. Mater. Sci*. 1999. Vol. 34. No. 5. P. 893—896.
2. Yang L., Ning X., Chen K., Zhou H. Preparation and properties of hydroxyapatite filters for microbial filtration. *Ceram. Int*. 2007. Vol. 33. No. 3. P. 483—489.
3. Luo M., Gao J., Qiao G., Jin Z. Synthesis of wood-derived ceramics from biological templates. *Prog. Chem*. 2008. Vol. 20. No. 6. P. 989—1000.
4. Luyten J., Mullens S., Thijs I. Designing with pores-synthesis and applications. *Kona Powder Particle J*. 2010. Vol. 28. P. 131—142.
5. Jimbo H., Miki N. Gastric-fluid-utilizing micro battery for micro medical devices. *Sensors Actuat. B: Chem*. 2008. Vol. 134. No. 1. P. 219—224.
6. Hammel E.C., Ighodaro O.L.-R., Okoli O.I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. *Ceram. Int*. 2014. Vol. 40. No. 10. P. 15351—15370.
7. Arte K., Oustek K. Metallokeramicheskie fil'try [Metal ceramic filters]. Moscow: Sudpromgiz, 1959.
8. Belov S.V. Poristye metally v mashinostroenii [The porous metals in engineering]. Moscow: Mashinostroenie, 1981.
9. Andrievskii R.A. Poristye metallokeramicheskie materialy [Porous metal-ceramic materials]. Moscow: Metallurgiya, 1964.
10. Pavlovskaya E.I., Shibryaev B.F. Metallokeramicheskie fil'try [Metalceramic filter]. Moscow: Nedra, 1967.
11. Antsiferov V.N., Peshcherenko S.N. Poristye veshchestva kak novyi klass materialov [The porous material as a new class of materials]. *Perspektivnye materialy*. 2000. No. 5. P. 5—8.
12. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez tugoplavkikh neor-

УДК 544.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-11-18

## Фазообразование в системе Ti–Al–C при СВС

© 2017 г. **Д.Ю. Ковалев, О.А. Аверичев, М.А. Лугинина, П.М. Бажин**

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

Статья поступила в редакцию 11.10.16 г., доработана 19.10.16 г., подписана в печать 20.10.16 г.

Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции исследован процесс фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) порошковых смесей Ti–Al–C составов, близких к составу MAX-фаз. Установлено, что формирование материала при горении на воздухе в условиях медленного теплоотвода происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция образования карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. В результате формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом Ti–Al. За фронтом горения происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройного соединения – Ti<sub>2</sub>AlC. При синтезе в среде гелия, обеспечивающей быстрый теплоотвод, не наблюдается формирования TiC. Первой фазой, возникающей на дифракционном поле, является Ti<sub>2</sub>AlC. Период существования TiC, составляющий 5–10 с для смесей, синтезированных на воздухе, существенно уменьшается при проведении процесса в среде гелия и не превышает 1 с. В результате СВС получен композиционный материал на основе фазы Ti<sub>2</sub>AlC, содержащий менее 20 мас.% TiAl и 2 мас.% TiC. Структура материала характеризуется пластинчатыми зёрнами Ti<sub>2</sub>AlC, окруженными матрицей TiAl. Микротвёрдость синтезированных материалов составила 4,0–4,5 ГПа и соответствует микротвёрдости фазы Ti<sub>2</sub>AlC. Дисперсность зёрен Ti<sub>2</sub>AlC при синтезе в среде гелия ниже, чем при синтезе на воздухе. При медленном охлаждении на воздухе размеры пластинчатых зёрен MAX-фазы вырастают до 8–15 мкм в длину и 2–5 мкм в ширину. В гелии дисперсность Ti<sub>2</sub>AlC ниже – длина и ширина зёрен не превышают 8 и 1 мкм соответственно.

**Ключевые слова:** MAX-фаза Ti<sub>2</sub>AlC, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, времяразрешающая рентгеновская дифракция, фазообразование.

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

**Аверичев О.А.** – инженер-исследователь лаборатории пластического деформирования ИСМАН. E-mail: chegoleg@mail.ru.

**Лугинина М.А.** – аспирант лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: luginina@ism.ac.ru.

**Бажин П.М.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории пластического деформирования ИСМАН. E-mail: olimp@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Ковалев Д.Ю., Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М. Фазообразование в системе Ti–Al–C при СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 11–18.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-11-18.

*Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M.*

### **Phase formation in Ti–Al–C system during SHS**

The phase formation of Ti–Al–C powder mixtures with compositions close to the composition of the MAX phases in self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was investigated using time resolved X-ray diffraction. It is found that material formation during combustion in air under low heat removal rates is a staged process. At the first stage, the dominant is the reaction of titanium carbide formation providing major heat release and combustion front propagation. As a result, TiC crystals surrounded by the Ti–Al melt are formed. Behind the combustion front titanium carbide dissolves in the surrounding melt and then the Ti<sub>2</sub>AlC ternary compound is crystallized. TiC formation is not observed with the synthesis in helium providing high heat removal rates. The first phase emerging on the diffraction field is Ti<sub>2</sub>AlC. The TiC life cycle of 5–10 s for air-synthesized mixtures is significantly reduced for helium processes and does not exceed 1 s. SHS reaction in helium yielded a Ti<sub>2</sub>AlC-based composite containing less than 20 wt.% of TiAl, and 2 wt.% of TiC. The material structure is characterized by laminated Ti<sub>2</sub>AlC grains surrounded by the TiAl matrix. The microhardness of synthesized materials was 4,0–4,5 GPa that corresponds to that of the Ti<sub>2</sub>AlC phase. Ti<sub>2</sub>AlC grains synthesized in helium are smaller than in air. Laminated MAX-phase grain sizes grow up to 8–15 μm in length and 2–5 μm in width at slow air cooling. The Ti<sub>2</sub>AlC grain size in helium is lower – up to 8 μm in length and 1 μm in width.

**Keywords:** Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase, self-propagating high-temperature synthesis, time resolved X-ray diffraction, phase formation.

**Kovalev D.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), head of X-Ray investigation Laboratory, Institute of structural macrokinetics and materials science RAS (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

**Averichev O.A.** – engineer-researcher, Laboratory of plastic deformation, ISMAN. E-mail: chegoleg@mail.ru.

**Luginina M.A.** – postgraduate student, X-Ray investigation Laboratory, ISMAN. E-mail: luginina@ism.ac.ru.

**Bazhin P.M.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Laboratory of plastic deformation, ISMAN. E-mail: olimp@ism.ac.ru.

**Citation:** Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M. Fazoobrazovanie v sisteme Ti–Al–C pri SVS. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 11–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-11-18.

## Введение

В последние годы возрос интерес к новому классу тугоплавких соединений, обладающих уникальным сочетанием свойств металла и керамики, описываемых в общем виде формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где M — переходный металл, A — элемент подгруппы A Периодической системы, X — углерод или азот. Первая синтезированная МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$  проявила свойства, типичные как для металлов, так и для керамики [1]. Среди более 100 материалов на основе МАХ-фаз, полученных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют соединения на основе систем Ti–Si–C и Ti–Al–C. Эти материалы обладают высокой тепловой и электрической проводимостью, низкой удельной массой, высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и жаростойкостью [2–8]. Синтез таких соединений проводится, как правило, методом ГИП (горячего изостатического прессования) [9], электроискрового спекания [10] и сочетанием СВС и ГИП [11–18]. Однако в составе конечного продукта практически всегда присутствуют карбидные ( $TiC_x$ ) и интерметаллидные фазы ( $Ti_xAl_y$ ,  $Ti_xSi_y$ ). Наличие карбидной фазы приводит к растрескиванию изделий из полученного материала, особенно при циклических термических нагрузках.

На сегодняшний день стоит проблема получения материалов на основе МАХ-фазы Ti–Al–C без примеси карбида титана. Перспективным ме-

тодом, позволяющим получать МАХ-фазы и изделия из них, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с последующим пластическим деформированием — метод СВС-экструзии. Проведенные исследования в работах [19, 20] показали, что синтезируемые материалы на основе МАХ-фазы в процессе СВС-экструзии обладают способностью к формованию, в результате которого возможно получение плотных длинномерных изделий. Однако и в случае синтеза методом СВС в составе продукта присутствуют вторичные двойные фазы — карбиды и интерметаллиды. Для решения проблемы минимизации содержания карбидов в материалах на основе МАХ-фаз требуется понимание механизма синтеза, на основе которого можно определить требуемые условия получения материала с минимальным содержанием примесей.

Цель работы — исследование фазообразования при горении в различных средах порошковых смесей Ti–Al–C для составов, близких к составу МАХ-фазы, методом времяразрешающей рентгеновской дифракции.

## Методика исследований

Исходными компонентами в работе служили порошки Ti, Al и C, характеристики которых приведены в табл. 1. Реагенты в молярном соотношении Ti : Al : C = 2 : 1,5 : 1 и 3 : 2 : 1 (табл. 2) смешивали в шаровой мельнице на воздухе.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества, не менее, мас. %	Размер частиц основной фракции, менее, мкм
Ti	ПТМ	ТУ 14-1-3086-80	99,1	45
C	ПМ-15ТС	ОСТ 38-1531-73	99,1	1
Al	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99,5	5

Таблица 2. Исходный состав используемых материалов

Наименование системы, моль	Содержание, мас. %		
	Ti	Al	C
2Ti–1,5Al–C	64,2	27,1	8,7
3Ti–2Al–C	68,6	25,7	5,7

Соотношение компонентов смеси выбиралось близким к составу МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  с избыточным количеством Ti и Al. Из полученных смесей прессовали образцы прямоугольного сечения  $30 \times 10 \times 12$  мм с относительной плотностью 0,65. Перед проведением экспериментов образцы сушили при температуре  $150^\circ C$  для удаления влаги.

Регистрацию изменения фазового состава материала в процессе горения проводили методом времяразрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD — time resolved X-ray diffraction). Сущность метода заключается в получении последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией в процессе распространения волны горения по образцу [21, 22].

Использовалась установка на базе аппарата «Дрон» со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и быстродействующим линейным детектором ЛКД-4 (ОИЯИ ЛВЭ, г. Дубна), с временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс. Исследования проводились в монохроматизированном медном излучении ( $\lambda = 0,154178$  нм), в качестве монохроматора применялся пиролитический графит. Использовалась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга–Брентано.

Образец помещался в герметичную камеру, установленную на гониометре и оснащенную спиралью поджига. Коллимированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом  $\sim 20^\circ$  и освещал площадку сечением  $2 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Угловой интервал съемки был выбран в пределах  $28\text{--}63^\circ$  по шкале  $2\theta$ , что обеспечивало регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 с, а их количество в серии было равно 64. Регистрация температуры осуществлялась термопарой ВР 5/20, которая находилась в контакте с поверхностью образца. Сигналы от термопары через аналого-цифровой преобразователь записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Для

получения статистически достоверных данных проводили по 5 экспериментов для каждого состава смеси в среде гелия при избыточном давлении 2 атм и на воздухе.

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дрон-3М» (НПО «Буревестник», г. Санкт-Петербург) на излучении Cu с монохроматором на вторичном пучке. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$  с шагом съемки  $0,02^\circ$  и экспозицией 2 с. Исследования микроструктуры проводились на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия).

## Результаты и их обсуждение

Дифракционная картина горения смеси 2Ti–1,5Al–C представлена на рис. 1. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двухмерного поля в координатах угол–время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля. Слева показаны отдельные сечения, представляющие собой единичные рентгенограммы, полученные с экспозицией 1 с, в характерные моменты времени. На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма процесса. Полученные данные показывают, что процесс фазообразования при горении смеси является стадийным. При приближении волны горения к области регистрации дифракционной картины наблюдается смещение положения линий исходных Ti и Al в сторону меньших углов, обусловленное тепловым расширением решетки.

В момент прохождения фронта горения через зону регистрации (5-я секунда съемки) на термограмме фиксируется скачок температуры и одновременно происходит резкое падение интенсивности линий исходных реагентов. На 6-й секунде съемки линии Ti и Al исчезают с дифракционного поля, что свидетельствует о плавлении исходных компонентов и начале взаимодействия. После исчезновения линий Ti и Al наблюдается возникновение линий TiC. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлены взаимодействием титана и углерода. Можно предположить, что в этот период карбид титана, находящийся в кристаллическом состоянии, окружен рентгеноаморфным расплавом Ti–Al. Максимальная измеренная температура составила  $1100^\circ C$ , что существенно ниже адиабатической температуры

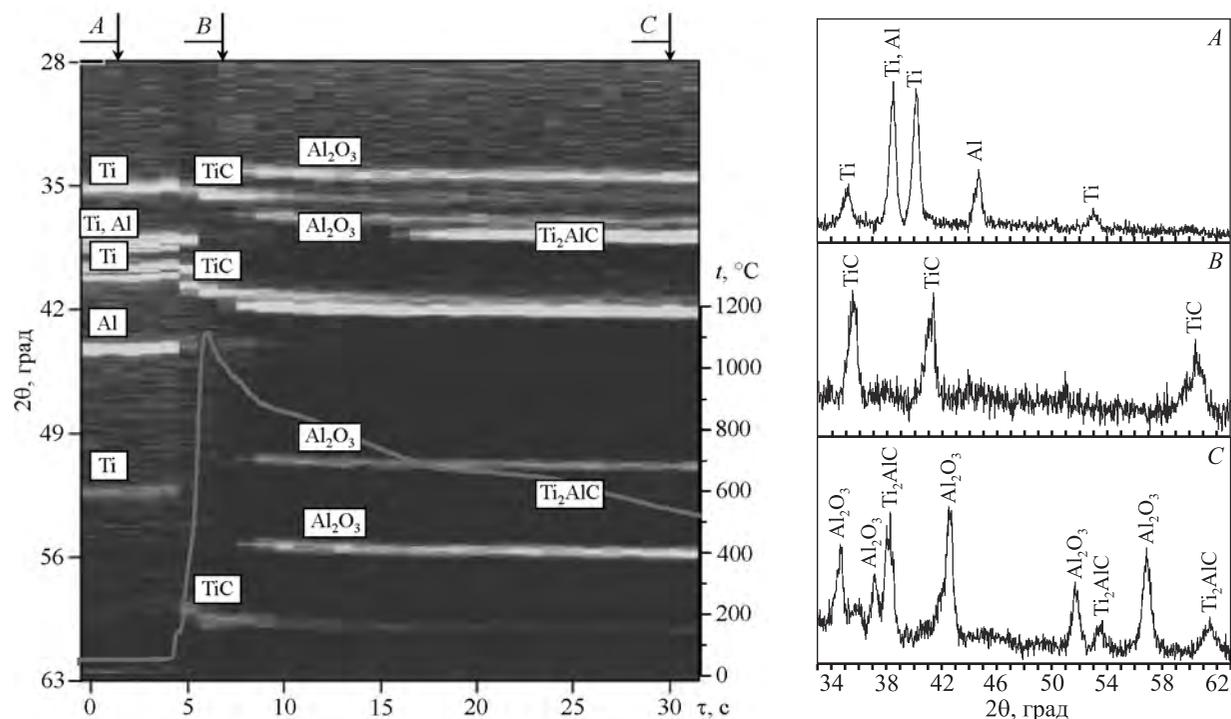


Рис. 1. Дифракционная картина и термограмма горения смеси 2Ti–1,5Al–C на воздухе

взаимодействия титана с углеродом, составляющей более 3000 °С. Такое несоответствие обусловлено экспериментальными условиями измерения температуры — спай термопары находится в контакте с поверхностью образца и не отражает реальную температуру, позволяя лишь качественно характеризовать тепловыделение при прохождении волны горения и последующее остывание материала. Через 1–2 с после прохождения фронта горения на дифракционном поле возникают линии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что связано с проведением синтеза на воздухе. В момент появления фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на термограмме наблюдается излом, подтверждающий прохождение экзотермической реакции окисления алюминия.

В период съемки с 6 по 15 с на дифракционном поле видны только линии фаз TiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , находящихся в кристаллическом состоянии. Причем интенсивность линий карбида титана постепенно уменьшается, указывая на снижение его содержания. Необходимо подчеркнуть, что в этот период дифракционная картина отражает процессы в материале после прохождения волны горения при остывании образца. На 16-й секунде возникают линии, угловое положение которых отвечает МАХ-фазе  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . На термограмме наблюдается температурная полка, связанная с кристаллизацией из расплава фазы  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Принимая во внима-

ние уменьшение интенсивности линий TiC после прохождения фронта горения, можно предположить, что образовавшиеся в волне горения кристаллы карбида титана растворяются в расплаве Ti–Al. Расплав насыщается углеродом, и при остывании происходит выделение тройной фазы —  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Подобный результат был получен при исследовании фазообразования при горении смесей Ti–Si–C [23]. Было показано, что за фронтом горения имеет место растворение первоначально образовавшегося карбида в расплаве Ti–Si с последующей кристаллизацией соединения  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Таким образом, при горении смеси 2Ti–1,5Al–C формирование конечного продукта происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. Временной интервал образования TiC не превышает 1 с. В результате формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом Ti–Al. За фронтом горения в течение ~10 с происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройной фазы —  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

Результаты РФА синтезированного продукта после охлаждения показали, что материал является преимущественно двухфазным:  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  (80–85 мас.%) и TiAl (15–20 мас.%), а содержание TiC

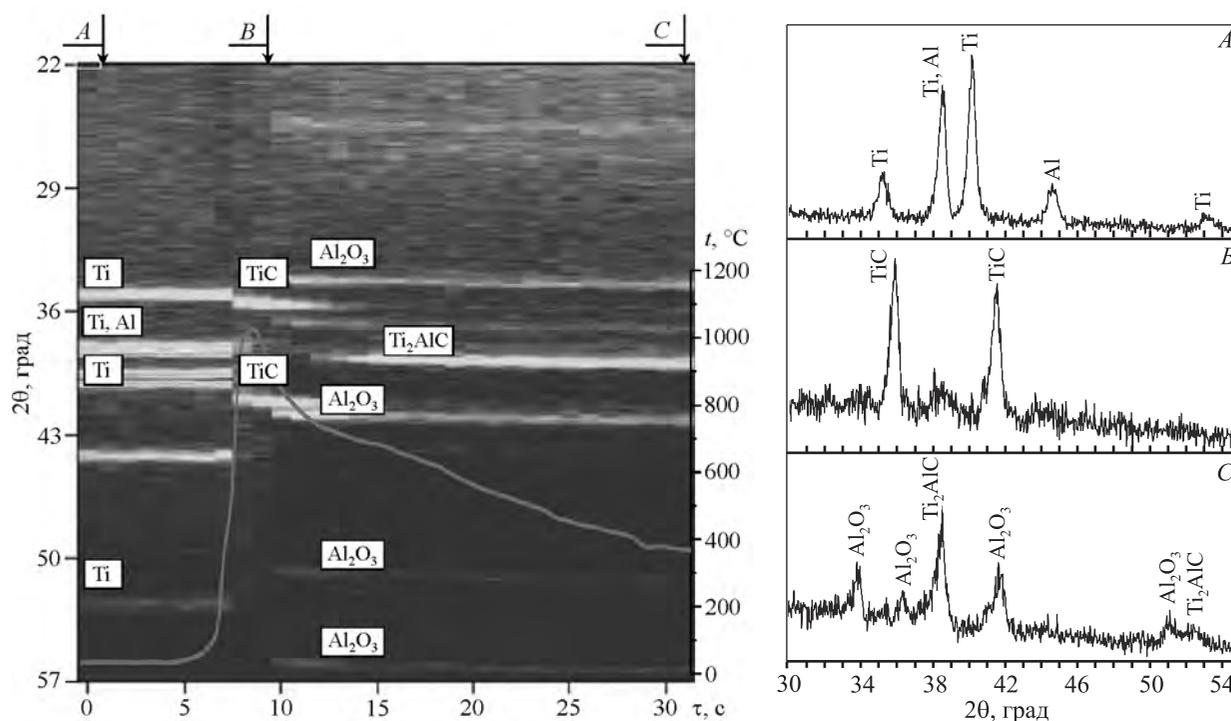


Рис. 2. Дифракционная картина и термограмма горения смеси 3Ti–2Al–C на воздухе

составило менее 2 мас.%. Фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружена только на поверхности образца в виде пленки.

Дифракционная картина горения смеси 3Ti–2Al–C на воздухе практически аналогична горению смеси состава 2Ti–1,5Al–C (рис. 2). Реакцией, ответственной за распространение фронта горения, является формирование карбида титана. Однако в отличие от предыдущей смеси кристаллизация МАХ-фазы  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  после прохождения фронта горения происходит несколько быстрее. Образующийся материал также является двухфазным с содержанием  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  более 80 мас.%

Дифракционные картины горения смесей 3Ti–2Al–C и 2Ti–1,5Al–C в среде гелия существенно отличаются от картины, полученной при горении на воздухе (рис. 3). В данном случае не наблюдается формирования линий TiC. В момент прохождения фронта горения через зону регистрации (12-я секунда съемки) на термограмме фиксируется скачок температуры и происходит резкое падение интенсивности линий исходных реагентов Ti и Al до уровня фона. На 13-й секунде съемки при максимальной температуре отмечается возникновение линий фазы  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

В период съемки  $\tau = 13 \div 19$  с на дифракционном поле наблюдаются только линии фазы  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , находящейся в кристаллическом состоянии. Температура в этот период начинает снижаться, и диф-

ракционная картина отражает процессы, протекающие после прохождения волны горения. Начиная с  $\tau = 20$  с появляются линии, угловое положение которых отвечает фазе интерметаллида TiAl. На термограмме наблюдается характерный излом, соответствующий процессу кристаллизации расплава. Возникновение дифракционных линий TiAl с симбатным уменьшением скорости охлаждения свидетельствует о кристаллизации расплава Ti–Al. В результате на дифракционном поле, начиная с  $\tau = 20$  с, присутствуют линии фаз  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  и TiAl. Результаты РФА синтезированного продукта после охлаждения подтвердили, что материал является двухфазным:  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  (80–85 мас.%) и TiAl (15–20 мас.%) без заметного содержания фазы TiC (рис. 4). Оксидных фаз на поверхности образца не обнаружено — горение проходило в среде гелия.

Необходимо отметить, что дифракционные картины горения смесей 3Ti–2Al–C и 2Ti–1,5Al–C в среде гелия не отличаются друг от друга. В обоих случаях не наблюдается появления линий промежуточной фазы TiC. Первой фазой, возникающей на дифракционном поле, является фаза  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Можно предположить, что отсутствие линий TiC связано с изменением условий охлаждения поверхности образца. Действительно, известно, что теплопроводность гелия более чем в 6 раз превышает теплопроводность воздуха. Временное разре-

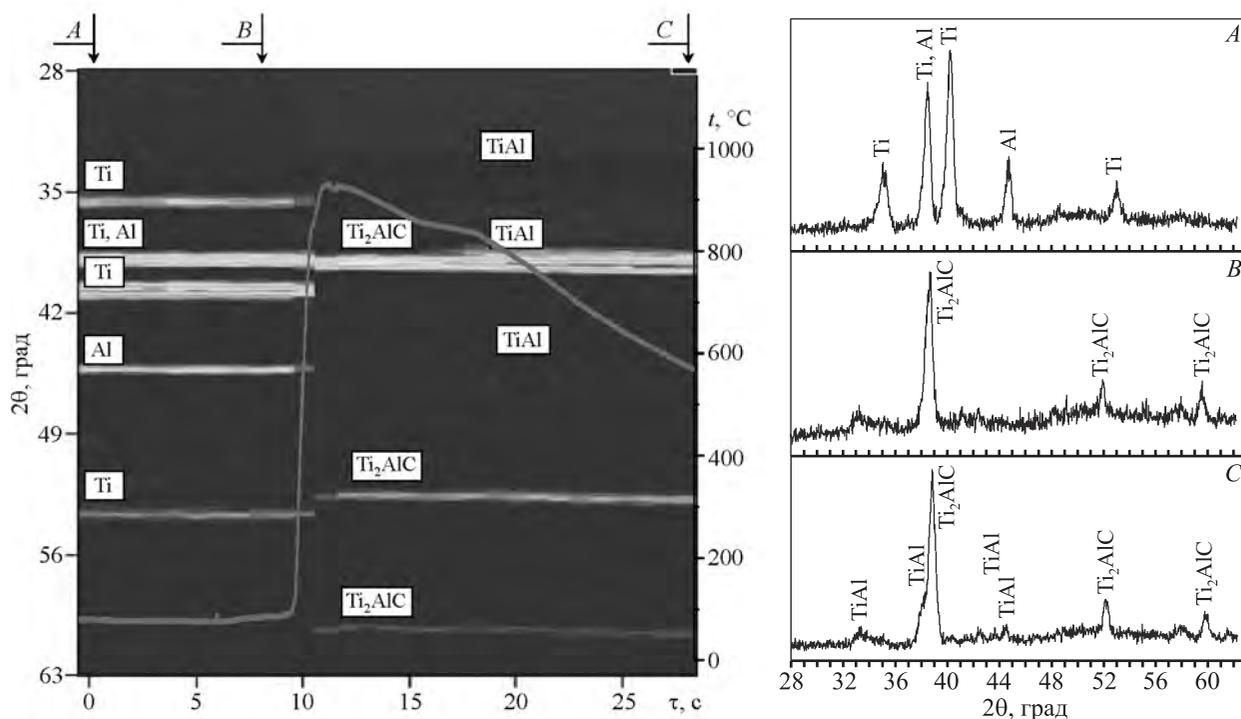


Рис. 3. Дифракционная картина и термограмма горения смеси 3Ti–2Al–C в гелии

шение, используемое в эксперименте, составляло 1 с, что не позволило идентифицировать процессы фазообразования, протекающие за более короткое время. Таким образом, период существования TiC, составляющий 5–10 с для смесей, горящих на воздухе в условиях медленного теплоотвода, существенно уменьшается при проведении процесса в среде с большей теплопроводностью и не превышает 1 с.

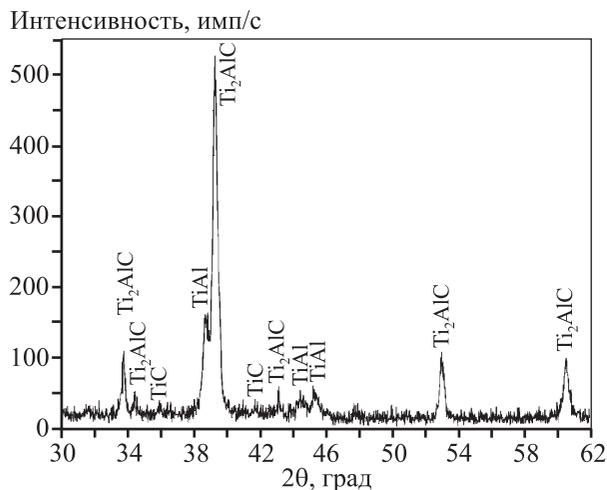


Рис. 4. Рентгенограмма материала после горения смеси 3Ti–2Al–C в гелии

Результаты SEM подтверждают данные РФА и показывают, что независимо от среды синтеза и состава исходных смесей материал преимущественно является двухфазным (рис. 5). В структуре присутствуют зерна характерной вытянутой формы, типичной для МАХ-фаз, окруженные матрицей. Энергодисперсионный анализ подтвердил, что по своему составу они соответствуют фазе Ti<sub>2</sub>AlC, а состав матрицы близок к составу интерметаллида TiAl. Карбид титана представлен в виде округлых зерен, однако его содержание незначительно. В микроструктуре материала при синтезе на воздухе по всему объему наблюдается оксид алюминия в виде округлых включений, которых практически нет при синтезе в гелии. При рентгеноспектральном анализе также были обнаружены включения фосфора, являющегося примесью в исходных порошках.

Микротвердость синтезированных материалов составила 4,0–4,5 ГПа, что соответствует микротвердости МАХ-фазы. Обращает на себя внимание различие в дисперсности пластинчатых зерен Ti<sub>2</sub>AlC, связанное с условиями теплоотвода. При более медленном остывании в среде воздуха зерна МАХ-фазы вырастают до размеров более 8–15 мкм в длину и 2–5 мкм в ширину. В гелии дисперсность Ti<sub>2</sub>AlC ниже — длина и ширина зерен не превышают 8 и 1 мкм соответственно.

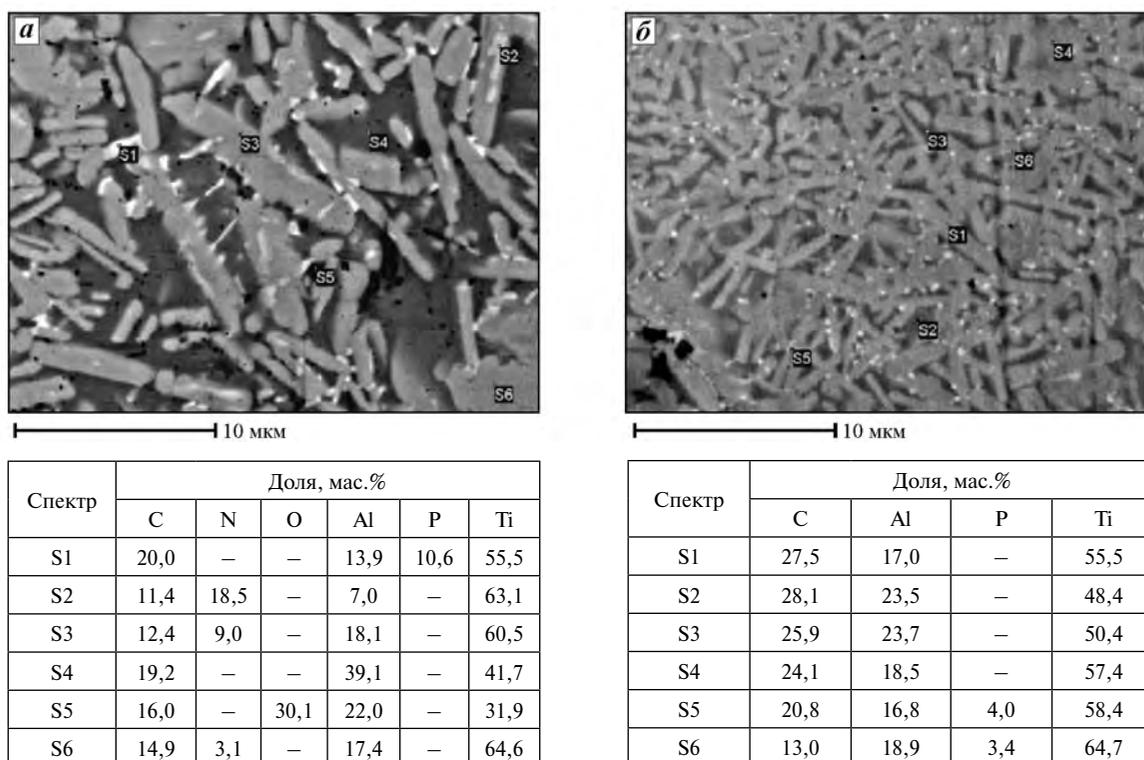


Рис. 5. Микроструктура материала, синтезированного из смеси 3Ti–2Al–C на воздухе (а) и в гелии (б)

### Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен продукт на основе МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC. Установлено, что формирование материала при горении смесей 2Ti–1,5Al–C и 3Ti–2Al–C на воздухе в условиях медленного теплоотвода происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. В результате формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом Ti–Al. За фронтом горения происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройной фазы — Ti<sub>2</sub>AlC. Конечный продукт представляет собой композит на основе МАХ-фазы, содержащий до 20 мас.% TiAl. Содержание TiC не превышает 2 мас.%.

Фазообразование при синтезе в среде гелия, обеспечивающей быстрый теплоотвод, существенно отличается от горения на воздухе. Не наблюдается формирования фазы TiC, что связано с изменением условий охлаждения образца. Первой фазой, возникающей на дифракционном поле, является Ti<sub>2</sub>AlC. Период существования TiC, состав-

ляющий 5–10 с для смесей, горящих на воздухе, существенно уменьшается при проведении процесса в среде с большей теплопроводностью и не превышает 1 с. Дисперсность МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC, полученной в среде гелия, ниже, чем при синтезе на воздухе.

### Литература/References

1. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. P. 1953–1956.
2. Barsoum M.W., Bridkin D., Raghy T.E. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scr. Metall. Mater.* 1997. Vol. 36. P. 535–539.
3. Barsoum M.W. The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: a new class of solids. *Prog. Solid St. Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
4. Barsoum M.W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1 ed. N.Y.: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2013.
5. Rahman A., Rahaman Z. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications. *Amer. J. Modern Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75–91.
6. Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W. A critical review of the oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>AlC in air. *Mater. Res. Lett.* 2013. Vol. 1. P. 115–125.

7. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solids*. 2011. Vol. 59. P. 2238—2257.
8. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current status in layered ternary carbide  $Ti_3SiC_2$ : A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2009. Vol. 25. No. 1. P. 1—38.
9. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ . *Metall. Mater. Trans. A*. 2000. Vol. 31. P. 1857—1863.
10. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q., Hong X.L. Rapid synthesis of  $Ti_2AlC$  by spark plasma sintering technique. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 5. P. 131—139.
11. Новиков А.С., Пайкин А.Г., Шулов В.А. Получение, свойства и перспективы применения МАХ-материалов на основе титана. Упроч. технологии и покрытия. 2006. No. 11. С. 24—34; Novikov A.S., Paikin A.G., Shulov V.A. Poluchenie, svoystva i perspektivy primeneniya MAX-materialov na osnove titana [Preparation, properties and application prospects MAX-titanium-based materials]. *Uprochnyaushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2006. No. 11. P. 24—34.
12. Hendaoui A., Andasmas M., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti—Al—C system. *Int. J. SHS*. 2008. Vol. 17. No. 2. P. 129—136.
13. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shukin A.S., Belikova A.F. SHS of MAX compounds in the Ti—Si—C system: influence of mechanical activation. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 3. P. 141—144.
14. Yeh C.L., Kuo C.W., Chu Y.C. Formation of  $Ti_3AlC_2/Al_2O_3$  and  $Ti_2AlC/Al_2O_3$  composites by combustion synthesis in Ti—Al—C— $TiO_2$  systems. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 494. P. 132—136.
15. Liu Z., Han Q., Huang Z., Xing J., Gao Y. Sonochemical combustion synthesis of purer  $Ti_2AlC$  from Ti—Al—C system. *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 288. P. 532—538.
16. Thomas T., Bowen C. Effect of particle size on the formation of  $Ti_2AlC$  using combustion synthesis. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 4150—4157.
17. Bai Y., He X., Li Y., Zhu C., Zhang S. Rapid synthesis of bulk  $Ti_2AlC$  by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo—hot isostatic pressing process. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 8. P. 2528—2535.
18. Lopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 3051—3059.
19. Stolín A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytshev A.E. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti—Al—C system. *Int. J. SHS*. 2009. Vol. 18. No. 3. P. 194—197.
20. Гальшев С.Н., Бажин П.М., Столин А.М., Сычев А.Е. Синтез металлокерамики на основе Ti—Al—C в условиях свободного СВС-сжатия. Персп. материалы. 2010. No. 2. С. 81—87; Galyshev S.N., Bazhin P.M., Stolín A.M., Sytchev A.E. Sintez metallokeramiki na osnove Ti—Al—C v usloviyakh svobodnogo SVS-szhatiya [Synthesis cermet based on Ti—Al—C in the free compression]. *Perspektivnye materialy*. 2010. No. 2. P. 81—87.
21. Ponomarev V.I., Kovalev D.Yu. Time-resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti—C—B system. *Int. J. SHS*. 2005. Vol. 14. No. 2. P. 111—117.
22. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии. Кристаллография. 1995. Т. 40. No. 1. С. 14—17; Ponomarev V.I., Khomenko I.O., Merzhanov A.G. Laboratornyi metod dinamicheskoi rentgenografii [Laboratory method of dynamic X-ray diffraction]. *Kristallografiya*. 1995. Vol. 40. No. 1. P. 14—17.
23. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti—Si—C system: A crystallochemical study. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 4. P. 217—221.

УДК 621.762 : 620.22-419 : 669.25

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-19-28

## Изучение особенностей формирования структуры и свойств порошковых псевдосплавов на основе меди, модифицированных добавками наночастиц ZnO и TiN

© 2017 г. Ю.И. Гордеев, А.К. Абкарян, А.В. Суровцев, А.А. Лепешев

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

Красноярский научный центр СО РАН

Статья поступила в редакцию 26.08.16 г., доработана 08.10.16 г., подписана в печать 11.10.16 г.

Комплексные исследования материалов на основе меди Cu–ZnO (нано), Cu–TiN (нано) стандартными методами механических испытаний в сочетании с металлографическими, электронно-микроскопическими исследованиями с использованием энергодисперсионного и термического анализов позволили установить стабильные корреляционные связи между содержанием добавок наночастиц, параметрами микроструктуры и физико-механическими свойствами псевдосплавов. Разработаны и обоснованы технологические приемы повышения однородности распределения модифицирующих добавок наночастиц ZnO и TiN по объему псевдосплава, исключаящие их конгломерацию. Предложены новые оригинальные способы введения наночастиц в матричный материал в виде лигатуры из Cu–Al–ZnO или медных порошков, покрытых наночастицами TiN. Высокая удельная поверхность и реакционная способность нанопорошков обеспечивают возможность снижения керамической фазы в электроконтактных материалах (до 2,0–3,0 % вместо 10–15 % в сравнении с известными коммерческими марками). В результате сохраняются на достаточно высоком уровне основные свойства, характерные для матричного материала (меди): тепло- и электропроводность, и, одновременно, повышается общий уровень физико-механических (твердость, прочность, износостойкость) и эксплуатационных свойств композиционных псевдосплавов. Основные характеристики композиционных материалов на основе меди: электросопротивление ( $\rho \sim 0,025$  мкОм·м), прочность соединения с материалом контактодержателя ( $\sigma \sim 2$  МПа), включения дисперсной керамической фазы – обеспечивают снижение электроэрозионного износа (до 2,5 раз) в сравнении с традиционными материалами.

**Ключевые слова:** наночастицы, композиционные порошки, псевдосплавы на основе меди, микроструктурные параметры, электроконтактные материалы.

**Гордеев Ю.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры конструкторско-технологического обеспечения машиностроительных производств (КТОМП) Сибирского федерального университета (СФУ) (660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79). E-mail: tms-mtf@rambler.ru.

**Абкарян А.К.** – канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроения СФУ. E-mail: abkaryan\_artur@mail.ru.

**Суровцев А.В.** – аспирант кафедры КТОМП СФУ. E-mail: tms-mtf@rambler.ru.

**Лепешев А.А.** – докт. физ.-мат. наук, проф., Красноярский научный центр СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/50). E-mail: unesco@mail.ru.

**Для цитирования:** Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Суровцев А.В., Лепешев А.А. Изучение особенностей формирования структуры и свойств порошковых псевдосплавов на основе меди, модифицированных добавками наночастиц ZnO и TiN // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 19–28.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-19-28.

Gordeev Yu.I., Abkaryan A.K., Surovtsev A.V., Lepeshev A.A.

### **Investigation of structure formation features and properties of copper-based powder pseudoalloys modified by ZnO and TiN nanoparticle additives**

The multi-method investigation of Cu–ZnO (nano), Cu–TiN (nano) copper-based materials using standard mechanical testing methods along with metallographic, electron-microscopic research using energy-dispersive and thermal analysis allowed to identify stable correlative relationships between the content of nanoparticle additives, microstructure parameters and mechanical-and-physical properties of pseudoalloys. Processing technologies are suggested and justified to improve the uniform distribution of ZnO and TiN modifying nanoparticle additives over the pseudoalloy volume eliminating their conglomeration. The paper proposes novel original methods of nanoparticle introduction to the matrix material as master alloys of Cu–Al–ZnO or copper powders coated with TiN nanoparticles. High surface area and reactive capacity of nanopowders provides for reduced ceramic phase in electrocontact materials (down to 2,0–3,0 % instead of 10–15 % compared with known commercial ones). In this way, general properties typical for matrix materials (copper), i.e. heat and conductivity, remain significantly high, and at the same time, the general level of mechanical-and-physical properties of composite pseudoalloys such as hardness, strength and wear resistance as well as their operational properties is increased. Main properties of copper-based composites include resistivity ( $\rho \sim 0,025$   $\mu\Omega$ ·m), strength of bonding to

the contact support material ( $\sigma \sim 2$  MPa), dispersed ceramic phase inclusions that reduce electroerosive wear (2,5 times) in comparison with conventional materials.

**Keywords:** nanoparticles, composite powders, copper-based pseudoalloys, microstructure parameters, electrocontact materials.

**Gordeev Yu.I.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of designing machinery preproduction, Siberian Federal University (SFU) (660041, Russia, Krasnoyarsk, pr. Svobodnyi, 79). E-mail: tms-mtf@rambler.ru.

**Abkaryan A.K.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of mechanical engineering, SFU. E-mail: abkaryan\_artur@mail.ru.

**Surovtsev A.V.** – postgraduate student, Department of designing machinery preproduction, SFU. E-mail: tms-mtf@rambler.ru.

**Lepeshev A.A.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., Krasnoyarsk Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/50). E-mail: unesco@mail.ru.

**Citation:** Gordeev Yu.I., Abkaryan A.K., Surovtsev A.V., Lepeshev A.A. Izuchenie osobennostei formirovaniya struktury i svoystv poroshkovykh psevdospлавov na osnove medi, modifitsirovannykh dobavkami nanochastits ZnO i TiN. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 19–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-19-28.

## Введение

Анализ накопленной информации об основных физико-механических и эксплуатационных свойствах электроконтактных материалов показывает, что к ним предъявляются разнообразные, зачастую противоречащие друг другу требования. Создание электроконтактных материалов на основе меди и производство изделий из них требуют реализации в одном псевдосплаве разнообразных свойств: достаточно высокой (соизмеримой с серебром) электро- и теплопроводности и, одновременно, твердости, прочности, износостойкости, коррозионной и электроэрозионной стойкости. Для обеспечения всего комплекса многочисленных свойств, которые определяют надежную эксплуатацию в самых разнообразных условиях, в структуру композиционного электроконтактного материала вводятся дисперсно-упрочняющие, тугоплавкие и антифрикционные добавки. Это позволяет за счет рационального подбора фазовых составляющих реализовать требуемый набор свойств [1–12].

Ранее авторами [13, 14] и другими исследователями [15–22] было показано, что использование добавок нанопорошков для реализации градиента функциональных свойств не имеет альтернативы при создании материалов электротехнического назначения на основе меди, так как они могут обеспечивать требуемый дополнительный эффект при пониженном количестве добавок к матричному материалу, не снижая его собственных характеристик.

Хорошо известно, что применение традиционных методов смешивания и консолидации приводит к увеличению начальных размеров и агломерированию наночастиц, а также охрупчиванию матричного материала [15, 19, 20]. Поэтому для

получения материалов с повышенным уровнем свойств и однородным распределением изолированных наночастиц необходимо уменьшить их химическое взаимодействие и агломерирование за счет альтернативных методов, например интенсивной пластической деформации, экструзии [1–5, 20].

Целью настоящей работы являются разработка и обоснование новых технологических приемов и способов введения наночастиц керамик ZnO и TiN в структуру электроконтактных материалов на основе меди, что обеспечивает их однородное равномерное распределение по объему и, как результат, повышение физико-механических свойств псевдосплавов на основе меди.

## Методика проведения исследований

Пластифицированные порошковые смеси на основе меди различного химического и гранулометрического состава прессовались в пресс-формах с жесткой матрицей при удельном давлении прессования  $P \leq 500$  МПа в таблетки диаметром 10×10 мм, образцы электроконтактов КМК101020 (ТУ 16-685.020-85), контрольные штабики 5×10×50 мм и пластины толщиной 0,5 мм для проведения лабораторных экспериментальных исследований физико-механических свойств и стендовых эксплуатационных испытаний.

Спеченные в несколько этапов в вакууме образцы дополнительно калибровали при  $P = 800 \pm 1000$  МПа, после чего подвергали отжигу в вакууме при  $t = 500 \pm 20$  °С для снятия остаточных напряжений. Исследования микроструктуры проводили в Центре коллективного пользования

СФУ методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа по спектрам характеристического рентгеновского излучения на микроскопах «Jeol JSM 6490LV», «Jeol JSM 7001F» (фирма «Jeol», Япония) с системой микроанализаторов «Oxford Instruments», «Hitachi TM 1000» («Hitachi», Япония) и оптическом микроскопе «Zeiss Observer Z1m» («Carl Zeiss», Германия). Интенсивность процессов уплотнения оценивали на dilatометре DIL 402 («Netzsch», Германия), термоанализ — на дериватографах «Jupiter STA449C» («Netzsch», Германия) и SDT Q600 V20.5 («Netzsch», Германия), рентгенофазовый анализ — на дифрактометре «D8 Advance» («Bruker», Германия), смачиваемость материалов контакта — на универсальной вакуумной установке «Капля» (ООО НИИ «Изотерм» г. Брянск). На базе ЦЗЛ Дивногорского завода низковольтной аппаратуры проводились испытания электроконтактов по твердости, удельному электросопротивлению, интенсивность изнашивания (электроэрозионный износ) определялась по стандартам ISO и отраслевым методикам.

## Результаты исследований и их обсуждение

При постановке целей и задач экспериментальных исследований исходили, прежде всего, из необходимости обеспечения стойкости к воздействию электрической дуги и предотвращения свариваемости при пиковых токовых нагрузках (включение—выключение). Анализ накопленных данных по результатам исследований показывает, что это может быть достигнуто за счет дугогасящих доба-

вок керамических соединений (CdO, CuO, ZnO, WC, TiN) либо высокотемпературных металлов (Mo, W).

При определении необходимого (оптимального) количества оксидной (ZnO) или нитридной (TiN) фазы в структуре гетерофазных композиционных псевдосплавов предварительно расчетными и экспериментальными методами производилась численная оценка требуемых концентраций добавок нанопорозы, в том числе с использованием стереологических моделей для бимодальных систем [23].

Электронно-микроскопическое изучение микроструктуры, а также данные других исследователей [15–18, 20] свидетельствуют, что превышение «пороговой» концентрации (около 8 мас.%) приводит к формированию агрегатов из наночастиц и каркасной сетки по границам зерен. Такие структурные метаморфозы недопустимы из-за существенного роста электросопротивления (до 120 мкОм) и одновременного охрупчивания матричного материала, снижения прочности (в 1,5–2,0 раза).

Для предотвращения таких неблагоприятных эффектов предложены новые оригинальные способы введения наночастиц в структуру материала в виде лигатуры. Для изготовления электроконтактных материалов использовали: порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009) со средним размером частиц  $d = 7$  мкм; порошок оксида цинка (полученный ударно-волновым синтезом или методом химического осаждения из раствора солей) с частицами размером  $d = 8$  нм (рис. 1, а) [15, 24, 25]; композиционные слоистые порошки меди, плакированные наноразмерным слоем частиц нитрида

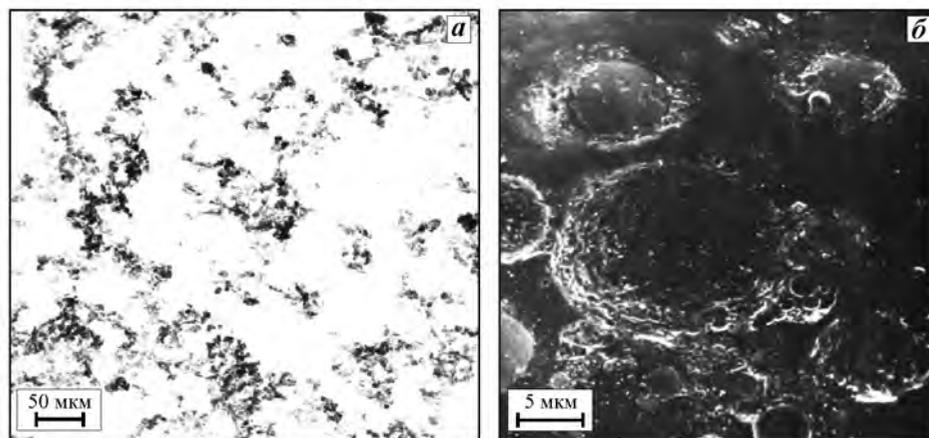


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошков — добавок к псевдосплавам  
а — наночастицы ZnO; б — порошок меди, покрытый «шубой» из наночастиц TiN

титана, синтезированные в плазме дугового разряда низкого давления (рис. 1, б) [26].

### Псевдосплавы Cu–ZnO (нано)

Отрицательное влияние оксидной фазы на электропроводность и условия теплоотвода удалось снизить за счет введения нанопорошка ZnO в состав основной смеси в качестве лигатуры с порошками меди и алюминия в пропорции 94 % Al — 6 % Cu. Предварительно были проведены модельные экспериментальные исследования лигатур Al–Cu с использованием наноразмерных порошков меди ( $d = 0,17$  мкм, площадь удельной поверхности  $S = 3,9$  м<sup>2</sup>/г) и алюминия ( $d = 0,13$  мкм,

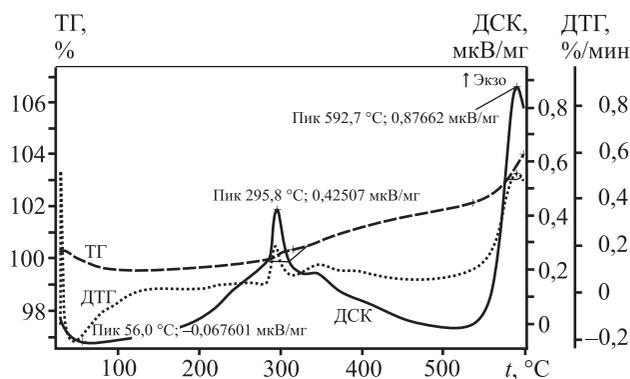


Рис. 2. Результаты термоанализа смеси, состоящей из нанопорошков меди и алюминия

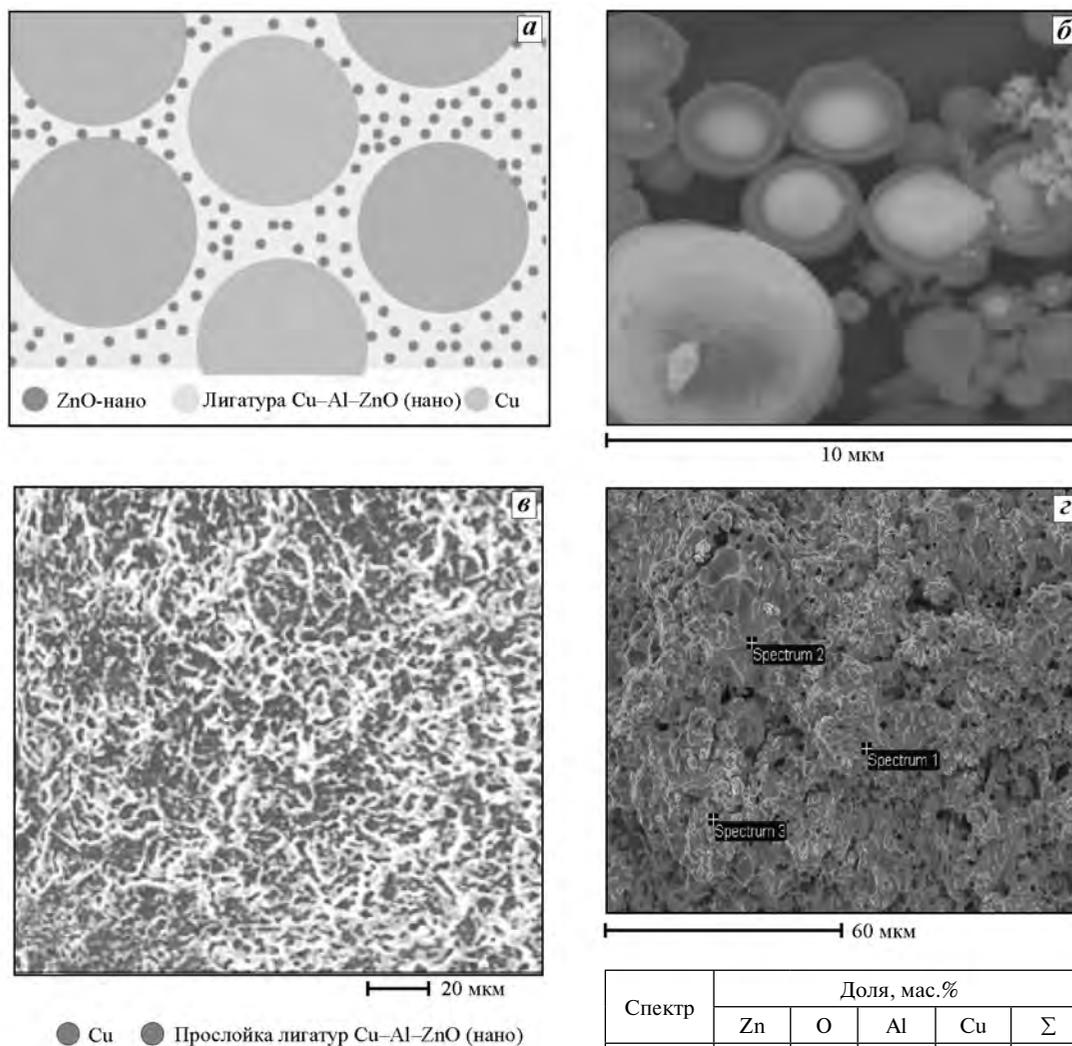
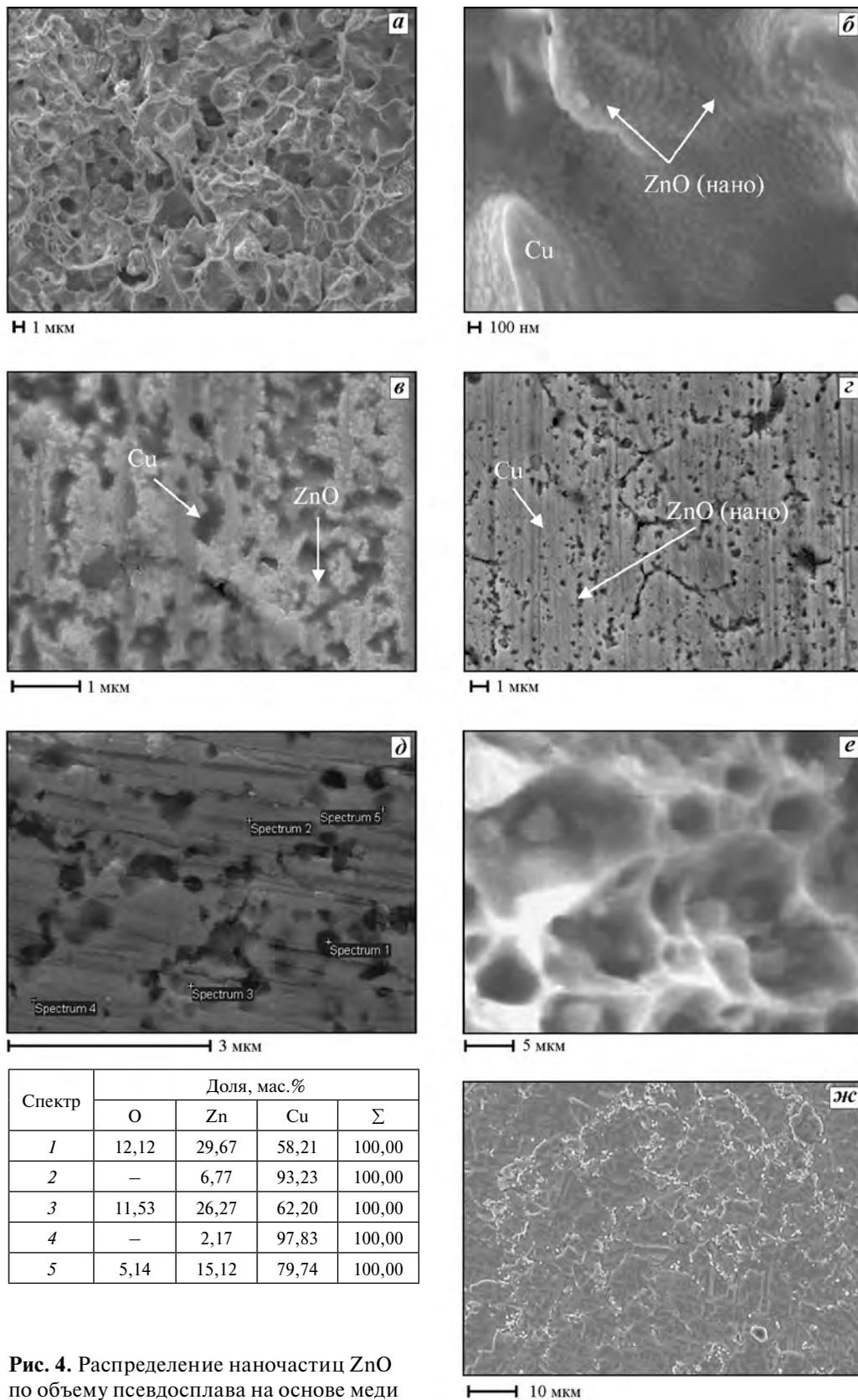


Рис. 3. Формирование структуры псевдосплава на основе меди с добавками керамических наночастиц ZnO

а – схема распределения добавок наночастиц в прослойке алюминиевой бронзы; б – порошки лигатуры Al–Cu; в – образование прослоек алюминиевой бронзы; г – включения наночастиц ZnO на поверхности излома

Спектр	Доля, мас. %				
	Zn	O	Al	Cu	Σ
1	1,98	2,72	2,33	92,97	100,00
2	1,52	0,54	0,59	97,35	100,00
3	–	1,52	1,51	96,97	100,00



**Рис. 4.** Распределение наночастиц ZnO по объему псевдосплава на основе меди

*a, б* – по излому; *в–д* – по поверхности; *е* – ямки дисперсно-упрочняющих добавок ZnO на изломе; *ж* – характер распределения включений наночастиц по границам зерен меди

$S = 16 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полученных методом электровзрыва проволок [10].

Особенности процессов структурообразования порошковых псевдосплавов с применением лигатуры Cu—Al из смеси наночастиц изучались методами оптической и растровой электронной микроскопии и термоанализа (ДТА, ДСК, ТГ — рис. 2).

При температуре  $t \sim 548 \text{ }^\circ\text{C}$  начинается экзотермическая реакция с образованием алюминиевой бронзы из наночастиц меди и алюминия. В дальнейшем производилось введение в лигатуру из смеси нанопорошков меди и алюминия добавок наночастиц оксида цинка, количество которых в лигатуре варьировалось в диапазоне 6—12 мас.%. В свою очередь, содержание лигатуры из порошков Cu—Al—ZnO (нано) в составе основного матричного материала меди составляет 1—5 мас.%. Из совокупности данных, полученных методами ДТА, РФА и электронной микроскопии, следует, что интенсивности тепловыделения (от 875 до 2250 Дж/г) достаточно для образования в локальных зонах между матричными (микронными) зернами меди прослоек алюминиевой бронзы (рис. 3). Саморазогрев лигатуры Cu—Al—ZnO (нано) и дальнейшая гомогенизация структуры композиционного псевдосплава при спекании (до температуры около 920  $^\circ\text{C}$ ) позволяют равномерно перераспределить дисперсные частицы ZnO по объему матричной меди (см. рис. 3, 4).

Характер распределения добавок наночастиц по объему псевдосплава иллюстрируется данными электронно-микроскопического анализа (рис. 4). Изучение распределения фаз и определение элементного состава проведены с использованием метода энергодисперсионного микроанализа (по спектрам характеристического рентгеновского излучения) и метода композиционного контраста. Результаты определения элементного состава в атомном соотношении приведены в таблице к рис. 4, д.

Равномерно распределенные за счет экзотермической реакции по объему меди наночастицы способствуют сохранению мелкозернистой структуры основного материала, одновременно дисперсно упрочняют псевдосплав (величина твердости возрастает до 110 НВ по сравнению с 60—70 НВ для матричной меди). Повышение прочности подтверждается экспериментальными данными (см. таблицу на с. 26) измерения микротвердости и снижением величины абразивного износа (наряду с обеспечением дугогасящих свойств). Наночасти-

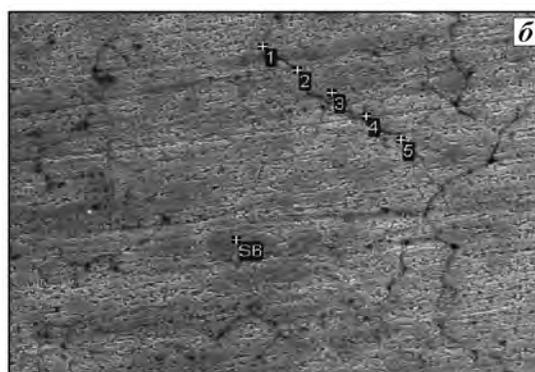
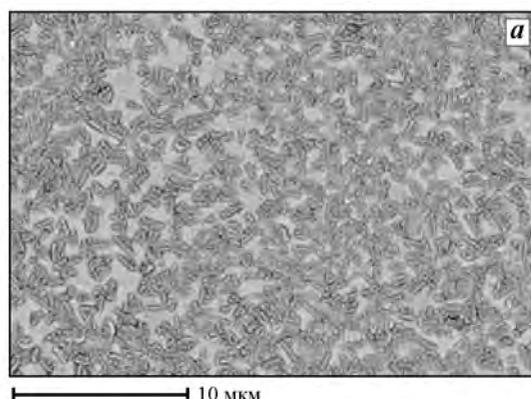
цы распределены, как правило, по границам зерен матричного материала (меди) (рис. 4, ж), но также и по материалу внутри зерен. Присутствуют фазы более крупных агрегатов с размерами 0,1—0,5 мкм, образованных из наночастиц ZnO.

Однако частичная агломерация наночастиц не снижает общего требуемого уровня свойств электроконтактного материала (сопоставимого со свойствами стандартных марок на основе серебра КМК-А10М (Ag—CdO)).

### Псевдосплавы Cu—TiN (нано)

Однородность распределения керамической фазы (TiN) по объему матрицы в псевдосплавах медь—TiN обеспечивалась за счет использования композиционных слоистых порошков меди, плакированных TiN на стадии предварительной подготовки перед смешиванием (напылением в плазме дугового разряда низкого давления) [6, 10]. Композиционные порошки Cu—TiN (см. рис. 1, б) вводились в состав смеси в виде дополнительной гранулированной фракции (лигатуры). Объемное содержание лигатуры изменялось в диапазоне от 4 до 10 мас.% от основного объема порошковой меди. Результаты изучения микроструктуры этой группы композиционных электроконтактных материалов с применением компьютерных методов анализа изображений показали высокую степень однородности распределения фазовых составляющих по поверхности (объему) псевдосплава (рис. 5, а). Отличительной особенностью параметров структуры является достаточно регулярное равномерное распределение «цепочек» из наночастиц TiN по интерфейсным границам зерен меди.

Исследования микроструктуры псевдосплавов Cu—TiN (нано) после доуплотнения показывают, что в процессе калибровки происходит частичное или полное разрушение хрупких границ TiN, сформированных цепочками наночастиц. После повторного спекания формируется структура с дисперсно-упрочняющими, не связанными друг с другом включениями TiN (рис. 5, б). На рис. 6 представлены результаты изучения основных свойств материалов Cu—TiN (нано) с различным содержанием керамической фазы по значениям удельного электросопротивления и коммутационного износа (зависящего от прочности и твердости матричного материала), которые показывают, что с увеличением концентрации наночастиц TiN величина относительного коммутационного износа изменяется немонотонно. При содержа-



**Рис. 5.** Микроструктура контактных материалов на основе Cu–TiN (нано)  
*a* – Cu–TiN (нано)  
*б* – SEM-микроструктура Cu–TiN (нано) (×3000)

Спектр	Доля, мас.%			
	N	O	Ti	Cu
Суммарный	0,16	0,92	0,47	98,45
1	1,13	–	1,68	97,19
2	0,53	–	0,59	98,87
3	–	–	–	100,0
4	1,92	–	1,24	96,84
5	0,57	0,87	1,07	97,49
6	–	–	–	100,0

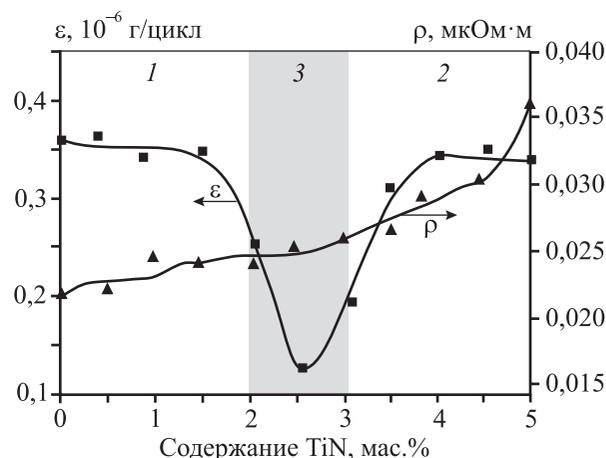
нии керамической фазы (наночастиц) до 2,5 мас.% реализуется эффект дисперсного упрочнения, повышаются общая твердость и микротвердость композиционного материала за счет керамической фазы, соответственно снижается коммутационный износ ( $\epsilon$ ) (обл. 1, рис. 6). Однако по достижении критической пороговой концентрации добавок наночастиц (для этого материала — 5 мас.%) увеличиваются степень их контактности, агломерирование до более крупных образований — материал охрупчивается, а также интенсивность износа ( $\epsilon$ ) (обл. 2, рис. 6). Такие структурные метаморфозы объясняют также характер изменения удельного электросопротивления — с повышением концентрации керамической фазы величина  $\rho$  монотонно возрастает. Это достаточно известный эффект, который подтверждается и результатами других исследований [2, 7].

Можно заключить, что экспериментально установленная оптимальная область нанодобавок TiN к матричному материалу меди лежит в диапазоне 2–3 мас.% (обл. 3, рис. 6), где материал имеет приемлемый уровень электросопротивления и, одновременно, пониженный коммутационный износ.

Таким образом, оба реализованных способа получения псевдосплавов Cu–ZnO (нано) и Cu–TiN (нано), а именно поверхностная обработка исходных порошков меди перед смешиванием путем нанесения покрытий керамической фазы (в

нашем случае — нитрида титана) либо предварительное замешивание нанодобавок в виде (составе) легкоплавкой лигатуры из нанопорошков (Cu–Al–ZnO), обеспечивают однородное равномерное распределение добавок керамики (TiN, ZnO) по объему смеси, компакта, в структуре конечного спеченного материала и, как результат, повышенный уровень комплекса свойств (см. таблицу на с. 26).

Проведенные эксплуатационные испытания электроконтактов на основе предложенных способов позволили определить оптимальные со-



**Рис. 6.** Зависимость коммутационного износа ( $\epsilon$ ) и удельного сопротивления ( $\rho$ ) от содержания TiN в материале

## Составы и свойства исследованных электроконтактных материалов на основе меди

Обра- зец	Состав материала, мас. %			Свойства					
				Плотность ( $\gamma$ ), г/см <sup>3</sup>	Твердость, <i>HV</i>	Уд. электро- сопротивление ( $\rho$ ), мкОм·м	Коммута- ционный износ ( $\epsilon$ ), 10 <sup>-6</sup> г/цикл	Температура на контакто- держателе, °С	Предел прочности ( $\sigma_{\text{среза}}$ ), МПа
	TiN	ZnO	Cu						
1	0,4	2,5	Ост.	8,6	110	0,021	0,280	60	2,1
2	1,0	2,5	Ост.	8,6	110	0,022	0,310	73	2,0
3	2,5	2,5	Ост.	8,7	117	0,025	0,092	65	2,0
4	4,0	2,5	Ост.	8,6	120	0,027	0,340	78	1,8
5	5,0	2,5	Ост.	8,6	126	0,037	0,350	78	1,7

ставы материалов контактной пары, которые обеспечивают допустимый уровень перегрева в условиях длительного включения (более 15 сут) — 65 °С, коммутационный износ —  $0,092 \cdot 10^{-6}$  г/цикл, удельное электросопротивление материалов контактной пары — 0,025 мкОм·м. Отмечаются удовлетворительное сдувание дуги, размыкание контактной пары в условиях короткого замыкания (по результатам испытаний на предельную коммутационную способность). Результаты стендовых испытаний представлены в таблице.

Разработанные материалы контактной пары на основе меди по своим характеристикам отвечают требованиям ТУ 16-685.020-85 и могут быть рекомендованы для замены стандартных контактов на основе серебра в диапазоне токовых нагрузок до 100 А (до 500 А при кратковременном включении).

## Выводы

1. Получены новые данные об особенностях формирования структуры композиционных псевдосплавов на основе меди, модифицированных наночастицами ZnO и TiN, на основании чего предложены и обоснованы эффективные технологические способы введения наночастиц в состав порошкового материала на основе меди. Введение наночастиц в структуру материала за счет использования жидкофазного распределения по лигатуре алюминиевой бронзы или применения композиционных слоистых порошков «медь — нитрид титана» обеспечивает однородное равномерное распределение добавок наночастиц керамической фазы по объему матричного материала (меди).

2. Определены оптимальные области добавок модифицирующих наночастиц ZnO и TiN (до 2,0—3,0 % вместо 10—15 % в сравнении с известными

промышленными марками), при которых сохраняются на требуемом уровне основные свойства матричного материала (меди) — удельное электросопротивление (около 0,025 мкОм·м) и электропроводность, прочность паяного соединения с материалом контактодержателя ( $\sigma_{\text{среза}} \sim 2$  МПа) и, одновременно, за счет дисперсных включений керамической фазы снижается электроэрозионный износ (в 2,5 раза) в сравнении со стандартными материалами, обеспечиваются гашение дуги и предотвращение свариваемости материалов контактной пары, общая эксплуатационная стойкость электроконтактных изделий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-00789 а).*

## Литература

1. Гнесин Г.Г. Спеченные материалы для электротехники и электроники: Справ. изд. М.: Металлургия, 1981.
2. Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical contacts: Fundamentals, applications, and technology. London, N.Y.: CRC Press, Teilorand Francis Group, 2007.
3. Holm H. Electric contacts. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
4. Doducodate book of electrical contacts. Doduco GmbH — Stieglitz Verlag, Auflage, Neuauflage, 2012.
5. Zhou D., Qiu F., Wan H., Jian Q.J. Manufacture of nano-sized particle-reinforced metal matrix composites // Rev. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2014. Vol. 27. No. 5. P. 798—805.
6. Slade P.G. High current contacts: A review and tutorial // Proc. 21st Intern. Conf. on electrical contacts (Sept. 2002). Zurich, Switzerland: University of Zurich, 2002. P. 413—424.

7. *Ahn B.D., Kang H.S., Kim J.H., Jee S.H., Yoon Y.S., Kim D.J.* Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO // *J. Appl. Phys.* 2006. No. 100. P. 093701.
8. *Dulin F.H., Rase D.E.* Phase equilibria in the system ZnO—TiO<sub>2</sub> // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1960. Vol. 43. No. 3. P. 125—131.
9. *Findik F., Uzun H.* Microstructure, hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials // *Mater. Design.* 2003. No. 24. P. 489—492.
10. *Shubin A.A., Sidorak A.V., Ivanov V.V.* Synthesis of complex oxides CdO—ZnO—SnO<sub>2</sub> for electrical contacts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. No. 3. P. 258—264.
11. *Hemmi R., Yokomizu Y., Matsumura T.* Anode-fall and cathode-fall voltages of air arc in atmosphere between silver electrodes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 1097—1106.
12. *Leung C., Streicher E., Fitzgerald D.* Welding behavior of Ag/SnO<sub>2</sub> contact material with microstructure and additive modifications // *Proc. 50th IEEE Holm Conf. on electrical contacts and the 22nd Intern. Conf. on electrical contacts (20—24 Sept. 2004).* Seattle, USA, 2004. P. 64—69.
13. *Gordeev Yu.I., Zeer G.M., Zelenkova E.G., Abkaryan A.K., Surovtsev A.V., Teremov S.G., Plotnikov N.P.* Prospects of nanoparticles application in contact of urban electric transport // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. No. 4. P. 351—355.
14. *Gordeev Yu.I., Abkaryan A.K., Zeer G.M., Lipeshev A.A., Zelenkova E.G.* Effect of liquid-phase sintering as means of quality enhancement of pseudoalloys based on copper // *IOP Conf. Ser. J. Phys.* 2017. Vol. 803. P. 012050.
15. *Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А., Сидорак А.В.* Электропроводность композита Ag/ZnO на основе химически осажденных смесей // *Персп. материалы.* 2013. No. 8. С. 68—73.
16. *Zhu Y., Zhou Y.* Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method // *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 92. P. 275—278
17. *Norton D.P., Heo Y.W., Ivill M.P.* ZnO: growth, doping and processing // *J. Mater. Today.* 2004. Vol. 6. P. 34—40.
18. *Hahn Y.B.* Zinc oxide nanostructures and their applications // *Korean J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 28. No. 9. P. 1797—1813.
19. *Andrievski R., Glazer A.* Strength of nanostructures // *UFN.* 2009. Vol. 179. No. 4. P. 337—358.
20. *Колобов Ю.Р., Валиев Р.З.* Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001.
21. *Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Белоусов О.В., Белецкий А.А., Николаев С.И., Ледяева О.Н.* Электроконтактный материал на основе серебра, дисперсно упрочненный никелем, оксидами титана и цинка // *Физика металлов и металловедение.* 2017. Т. 118. No. 9. С. 935—940.
22. *Zeer G.M.* Investigation of the microstructure and properties of electrocontact silver-zinc oxide nanopowder material // *Phys. Met. Metallogr.* 2012. Vol. 113. No. 9. P. 902—906.
23. *Gordeev Y.I., Abkaryan A.K., Binchurov A.V., Yasinsky V.B.* Design and investigation of hard metal composites modified by nanoparticles // *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1040. P. 13—18.
24. *Кориунов А.В.* Размерные структурные эффекты в процессах окисления металлов. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013.
25. *Белошанко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М.* Динамический синтез порошков диоксида циркония // *Физика горения и взрыва.* 1993. Vol. 29. No. 6. С. 111—112.
26. *Ушаков А.В., Редькин В.Е., Жарков С.М., Соловьев Л.А.* Влияние давления газовой смеси на свойства электродуговых порошков нитрида титана // *Неорган. материалы.* 2003. Vol. 39. No. 3. С. 337—341.

## References

1. *Gnesin G.G.* Spechennye materialy dlya elektrotekhniki i elektroniki: Sprav. izd. [Sintered materials for electrical engineering and electronics: Reference ed.]. Moscow: Metallurgiya, 1981.
2. *Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K.* Electrical contacts: Fundamentals, applications, and technology. London, N.Y.: CRC Press, Teilorand Francis Group, 2007.
3. *Holm H.* Electric contacts. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
4. *Doducodate book of electrical contacts.* Doduco GmbH — Stieglitz Verlag, Auflage, Neuaufgabe, 2012.
5. *Zhou D., Qiu F., Wan H., Jian Q. J.* Manufacture of nano-sized particle-reinforced metal matrix composites. *Rev. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 2014. Vol. 27. No. 5. P. 798—805.
6. *Slade P.G.* High current contacts: A review and tutorial. In: *Proc. 21st Intern. Conf. on electrical contacts (Sept. 2002).* Zurich, Switzerland: University of Zurich, 2002. P. 413—424.
7. *Ahn B.D., Kang H.S., Kim J.H., Jee S.H., Yoon Y.S., Kim D.J.* Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO. *J. Appl. Phys.* 2006. No. 100. P. 093701.
8. *Dulin F.H., Rase D.E.* Phase equilibria in the system ZnO—TiO<sub>2</sub>. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1960. Vol. 43. No. 3. P. 125—131.
9. *Findik F., Uzun H.* Microstructure, hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials. *Mater. Design.* 2003. No. 24. P. 489—492.

10. Shubin A.A., Sidorak A.V., Ivanov V.V. Synthesis of complex oxides CdO—ZnO—SnO<sub>2</sub> for electrical contacts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. No. 3. P. 258—264.
11. Hemmi R., Yokomizu Y., Matsumura T. Anode-fall and cathode-fall voltages of air arc in atmosphere between silver electrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 1097—1106.
12. Leung C., Streicher E., Fitzgerald D. Welding behavior of Ag/SnO<sub>2</sub> contact material with microstructure and additive modifications. In: *Proc. 50th IEEE Holm Conf. on electrical contacts and the 22nd Intern. Conf. on electrical contacts* (20—24 Sept. 2004). Seattle, USA, 2004. P. 64—69.
13. Gordeev Yu.I., Zeer G.M., Zelenkova E.G., Abkaryan A.K., Surovtsev A.V., Teremov S.G., Plotnikov N.P. Prospects of nanoparticles application in contact of urban electric transport. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. No. 4. P. 351—355.
14. Gordeev Yu.I., Abkaryan A.K., Zeer G.M., Lepeshev A.A., Zelenkova E.G. Effect of liquid-phase sintering as means of quality enhancement of pseudoalloys based on copper. In: *IOP Conf. Ser. J. Phys.* 2017. Vol. 803. P. 012050.
15. Nikolaeva N.S., Ivanov V.V., Shubin A.A., Sidorak A.V. Elektroprovodnost' kompozita Ag/ZnO na osnove khimicheskoi osazhdennykh smesei [The conductivity of the composite Ag/ZnO-based chemically precipitated mixtures]. *Perspektivnye materialy.* 2013. No. 8. P. 68—73.
16. Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 92. P. 275—278.
17. Norton D.P., Heo Y.W., Ivill M.P. ZnO: growth, doping and processing. *J. Mater. Today.* 2004. Vol. 6. P. 34—40.
18. Hahn Y.B. Zinc oxide nanostructures and their applications. *Korean J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 28. No. 9. P. 1797—1813.
19. Andrievski R., Glazer A. Strength of nanostructures. *UFN.* 2009. Vol. 179. No. 4. P. 337—358.
20. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z. Zernogranichnaya diffuziya i svoistva nanostrukturnykh materialov [Grain boundary diffusion and properties of nanostructured materials]. Novosibirsk: Nauka, 2001.
21. Zeer G.M., Zelenkova E.G., Belousov O.V., Beletskii A.A., Nikolaev S.I., Ledyeva O.N. Elektrokontaktnyi material na osnove serebra, dispersno uprochnennyi nikelom, oksidami titana i tsinka [Electric contact material based on silver, dispersion strengthened by nickel, oxides of titanium and zinc]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2017. Vol. 118. No. 9. P. 935—940.
22. Zeer G.M. Investigation of the microstructure and properties of electrocontact silver-zinc oxide nanopowder material. *Phys. Met. Metallogr.* 2012. Vol. 113. No. 9. P. 902—906.
23. Gordeev Y.I., Abkaryan A.K., Binchurov A.V., Yasinsky V.B. Design and investigation of hard metal composites modified by nanoparticles. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1040. P. 13—18.
24. Korshunov A.V. Razmernye strukturnye efekty v protsessakh okisleniya metallov. [Dimensional structural effects in the metal oxidation process]. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2013.
25. Beloshapko A.G., Bukaemskii A.A., Kuz'min I.G., Staver A.M. Dinamicheskii sintez poroshkov dioksida tsirkoniya [Dynamic synthesis of powders of zirconium dioxide]. *Fizika gorennya i vzryva.* 1993. Vol. 29. No. 6. P. 111—112.
26. Ushakov A.V., Red'kin V.E., Zharkov S.M., Solov'ev L.A. Vliyanie davleniya gazovoi smesi na svoistva elektrodugovykh poroshkov nitrida titana [The effect of pressure on the properties of the gas mixture of powders of titanium nitride electric]. *Neorganicheskie materialy.* 2003. Vol. 39. No. 3. P. 337—341.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-29-36

## Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия

© 2017 г. **Е.А. Чернышов, А.Д. Романов, Е.А. Романова, В.В. Мыльников**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ)

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ)

Статья поступила в редакцию 12.10.16 г., доработана 16.03.17 г., подписана в печать 20.03.17 г.

В настоящее время ответственные детали и узлы, изготовленные из традиционных материалов, не всегда удовлетворяют возросшим требованиям конструкторов и условиям эксплуатации. Одним из решений данной проблемы являются разработка и применение дисперсно-упрочненных композиционных материалов с металлической матрицей. В работе на основе информационно-аналитического обзора предложена новая технология создания дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе алюминия. Изложены особенности разрабатываемой технологии, приведены макро- и микроструктуры и механические характеристики образцов в литом состоянии. Синтез упрочняющих частиц непосредственно в расплаве позволяет получать композиты в одну стадию и обеспечивать термодинамическую устойчивость, плотный контакт и хорошую адгезию между матрицей и упрочняющей фазой. Достигнутые размеры частиц твердой фазы внедрения находятся в пределах от 3 мкм до 2 мм. Изучение структурно-фазового состояния полученного материала проводили с использованием методов оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа (дифрактомер «Дрон-2»). Микроструктуру исследовали на микроскопе «Keyence VHX-1000». Твердость образцов определяли на ТКС-1М, микротвердость – на ПМТ-3 и «HVM Shumadzu», предел прочности – на универсальных разрывных машинах ZD 10/90 и УМЭ-10ТМ, ударную вязкость – на маятниковом копре МК-30а. Установлено что варьирование размера и содержания упрочняющей фазы позволяет изменять механические свойства литого металла в широких пределах. Применение предлагаемой технологии позволит существенно снизить временные и экономические затраты. По результатам оценочного расчета ожидается уменьшение стоимости получения дисперсно-упрочненного композиционного материала.

**Ключевые слова:** дисперсно-упрочненный материал, металломатричный композитный материал, алюминий, оксид алюминия, мелкодисперсная тугоплавкая частица, упрочняющая фаза, технология, свойства, структура.

**Чернышов Е.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургических технологий и оборудования НГТУ им. Р.Е. Алексеева (603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24). Тел.: (831) 436-03-02. E-mail: nil\_st@nntu.ru.

**Романов А.Д.** – инженер научно-исследовательской лаборатории транспортных интеллектуальных систем (НИЛ ТИС), НГТУ им. Р.Е. Алексеева. E-mail: nil\_st@nntu.ru.

**Романова Е.А.** – инженер НИЛ ТИС, НГТУ им. Р.Е. Алексеева. E-mail: nil\_st@nntu.ru.

**Мыльников В.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры строительных технологий и оборудования НГАСУ (603095, г. Н. Новгород, ул. Ильинская, 65). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

**Для цитирования:** Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А., Мыльников В.В. Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 29–36.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-29-36.

*Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.A., Mylnikov V.V.*

### **Development of technology to produce cast aluminum matrix composite by alumina strengthening phase synthesis in aluminum melt**

Currently, critical components and assemblies made of traditional materials not always meet the increased requirements of designers and service conditions. One of the solutions to this problem is the development and application of dispersion strengthened metal matrix composites. According to the information analysis review, the paper suggests a new technology to produce dispersion strengthened aluminum-based composite. Features of the developed technology are specified along with both sample macro- and microstructures and mechanical characteristics of as-cast samples. Strengthening particles are synthesized directly in the melt so that composites can be produced in a single stage with high thermodynamic stability, dense contact and good adhesion between the matrix and the strengthening phase. The reached particle sizes of a solid interstitial phase range from 3 μm to 2 mm. The structural and phase state of the produced material was studied using optical metallography and the X-ray diffraction analysis (Dron-2 diffractometer). The microstructure was investigated using the Keyence VHX-1000 microscope. Measurements were carried out using TKS-1M to determine microstructure, PMT-3 and HVM Shumadzu to determine hardness, ZD 10/90 and

UME-10TM universal tensile testers to determine tensile strength, and MK-30a pendulum impact tester to determine impact strength. It is found that the variation in the strengthening phase size and content allows changing mechanical properties of cast metal over a wide range. Estimate calculations show an expected reduction in the cost of dispersion strengthened composite production.

**Keywords:** dispersion strengthened composite, metal matrix composite, aluminum, alumina, finely-dispersed high-melting particle, strengthening phase, technology, properties, structure.

**Chernyshov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of metallurgical technology and equipment, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (NNSTU) (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Minina str., 24).  
E-mail: nil\_st@nntu.ru.

**Romanov A.D.** – engineer of Research laboratory of transport intelligent systems, NNSTU. E-mail: nil\_st@nntu.ru.

**Romanova E.A.** – engineer of Research laboratory of transport intelligent systems, NNSTU. E-mail: nil\_st@nntu.ru.

**Mylnikov V.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of building technology and equipment, Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering (603095, Russia, Nizhny Novgorod, Il'inskaya str., 65).  
E-mail: mrmynikov@mail.ru.

**Citation:** Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.A., Mylnikov V.V. Razrabotka tekhnologii polucheniya alyumomatrichnogo litogo kompozitsionnogo materiala s pomoshch'yu sinteza uprochnyayushchei fazy oksida alyuminiya v rasplave alyuminiya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 29–36.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-29-36.

## Введение

Развитие техники требует разработки новых материалов различного функционального назначения и технологий их получения, так как в настоящее время традиционные материалы уже не в полной мере могут удовлетворить новые запросы конструкторов. Довольно часто, согласно требованиям, предъявляемым к современной технике, необходимо повышение прочности и жесткости конструктивных материалов при одновременном снижении их массы. Решение данной проблемы возможно путем создания и применения нового класса материалов — композиционных с металлической матрицей. Их главным преимуществом по сравнению с традиционными конструктивными материалами является резкое повышение прочностных показателей, жесткости, модуля упругости, жаропрочности, стойкости против абразивного износа и образования различных трещин. Использование композиционных материалов обеспечивает качественный скачок в увеличении мощности двигателей, энергетических и транспортных установок, уменьшении массы машин и приборов [1–9]. Кроме того, перспективно применение дисперсно-упрочненного композиционного материала (ДУКМ) для баллистической защиты техники, так как повышение стойкости брони на основе алюминиевых сплавов только за счет легирования и термомеханической обработки ограничено [10, 11].

Отличительной особенностью ДУКМ является искусственный ввод в расплав упрочнителей. В качестве упрочняющей фазы используют дисперсные частицы оксидов, карбидов, нитридов и

других тугоплавких соединений, которые должны быть распределены на заданном расстоянии одна от другой в объеме литой заготовки будущей детали. Согласно литературным данным, в настоящее время ДУКМ получают различными способами: выделением частиц из пересыщенного раствора (дисперсионно-твердеющие сплавы), методом порошковой металлургии, в том числе механическим легированием [3, 6]. В работе [12] показан способ получения композитного материала системы Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом пластической деформации, а в [13] описан способ получения ДУКМ, насыщенного частицами нитрида алюминия по реакции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C + N<sub>2</sub> → 2AlN + 3CO. В работе [14] предложен способ получения керамического композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—AlON—AlN, в [15] рассмотрен процесс продувки алюминиевого расплава водяным паром с получением легких деформируемых высококремнистых сплавов многоцелевого назначения, в [16] описан способ получения композита Al—TiC путем синтеза карбида титана непосредственно в расплаве Al—Ti с вводом в него углеводородсодержащего газа, развиваются и другие технологии.

Авторами [17] показано, что добавление механически активированных нанокристаллических частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в алюминиевую матрицу повышает комплекс свойств материала, а в работе [18] установлено, что использование высокоэнергетического размалывания смесей Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет добиться значительного увеличения в композите твердости (на ~92 %) и предела прочности (на 57 %) по сравнению с чистым алюминием. При этом в

работе [19] выявлено, что размер критического зародыша больше размера наночастиц и, в отличие от известных способов суспензионного литья, они не являются центрами кристаллизации, а захватываются зародышем в процессе кристаллизации. Поэтому добавление именно нанокристаллических материалов может больше сказаться на стоимости, чем на служебных свойствах.

Однако высокая стоимость исходных порошковых материалов для получения ДУКМ является существенным сдерживающим фактором для широкого внедрения изделий из композиционных материалов [4, 5, 20].

## Цель работы

Для снижения стоимости получения ДУКМ в НГТУ им. Р.Е. Алексеева разрабатывается технология, в основе которой лежит процесс взаимодействия расплава алюминия с кислородом. Данная технология опирается на результаты экспериментов по созданию воздухонезависимой энергетической установки с использованием высокометаллизированного безгазового топлива [21]. В ходе предварительных работ был проведен литературный и патентный поиск, который показал отсутствие прямых аналогов разрабатываемого процесса. После анализа результатов были поданы две заявки на патент, при экспертизе которых в Федеральном институте промышленной собственности (ФИПС) в качестве ближайших аналогов были предложены патенты RU 2441095 и JP 2008178907, не являющиеся прямыми аналогами. По рекомендации ФИПС заявки были преобразованы из «полезной модели» в «изобретение».

## Методика исследований

Для проведения экспериментов по созданию дисперсно-упрочненного материала был спроектирован и изготовлен стенд для получения и раз-

ливки сплава заданного состава. В ходе опытов в качестве матричного материала использовали первичный алюминий (содержащий примеси, в основном Fe и Si) для исключения влияния легирующих добавок и изучения упрочнения композита только за счет частиц упрочняющей фазы.

Эксперименты проводили в цилиндрических тиглях (диаметр 45–50 мм, высота 80–100 мм и диаметр 75 мм, высота 120 мм). В тигель в расплав металла под давлением до 57 кПа из блока продувки подавалась кислородсодержащая газовая смесь (0–5 % азот, остальное кислород). Полученный расплав, содержащий от 5 до 40 % частиц  $Al_2O_3$  [22], разливался в кокиль.

Установлено, что при увеличении насыщения частицами  $Al_2O_3$  цвет поверхности отливок изменялся (рис. 1). На рис. 2, где приведена макроструктура отливки, наглядно видна граница раздела металл–шлак.

Необходимо отметить, что при насыщении расплава частицами свыше 25 % возможность разливки по традиционной технологии ограничена. Это связано как с уменьшением жидкотекучести расплава, так и с особыми высокотемпературными свойствами материала.

На рис. 3 показан тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) после испытания на аварийное разрушение [21], разрезанный и нагретый до 950 °С.

На рис. 4 представлена цилиндрическая заготовка, выполненная из ДУКМ, нагретая до 1050 °С, рез выполнялся ножом.

Изучение структурно-фазового состояния полученного материала проводили с использованием методов оптической металлографии (микроскоп «Keyence VHX-1000», Япония) и рентгеноструктурного анализа (дифрактомер «Дрон-2» — НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Микроструктуру исследовали на микроскопе «Keyence VHX-1000». Твердость образцов определяли на аппарате ТКС-1М (ПО «Точприбор», г. Иваново), микротвердость — с помощью приборов ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО»,



**Рис. 1.** Опытные отливки

Увеличение концентрации частиц  $Al_2O_3$  — слева направо

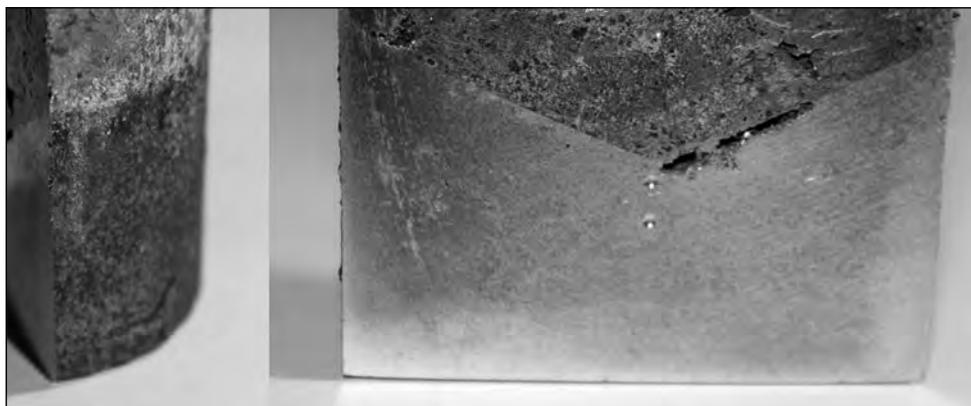


Рис. 2. Пример макроструктуры экспериментальной отливки

г. Санкт-Петербург) и «НМV Shumadzu» («Shimadzu Corp», Япония), предел прочности — на универсальных разрывных машинах ZD 10/90 (VEB «Thuringer Industrierwerk», Германия) и УМЭ-10ТМ (ПО «Точприбор», г. Иваново), ударную вязкость — маятниковым копром МК-30а (ПО «Точмашприбор», г. Армавир).

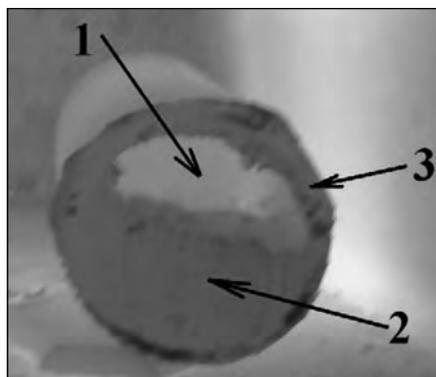


Рис. 3. Образец ТВЭЛ, нагретый до 950 °С  
1 — отверстие для слива несгоревшего топлива (алюминий)  
2 — алюминий, насыщенный частицами  $Al_2O_3$  (рез на 150 мм ниже зоны аварийного разрушения)  
3 — внешний чехол ТВЭЛ (сталь)



Рис. 4. Образец литого материала, нагретый до 1050 °С

## Результаты и их обсуждение

В результате металлографических и рентгеноструктурных исследований установлено, что матрицей полученного металлокерамического материала является алюминий, основная фаза внедрения — оксид алюминия. Размер частиц и полнота протекания реакции окисления регулируются продолжительностью процесса и изменением конструктивных элементов блока продувки, а также условий кристаллизации. Достигнутые размеры твердой фазы внедрения находятся в пределах от 3 мкм до 2 мм, микроструктура образцов приведена на рис. 5, 6.

Измерения проводили при использовании программного обеспечения микроскопа «Keyence VHX-1000» с помощью функции «3 точки, лежащие на окружности»; на рис. 6 показано измерение твердости посредством прибора ПМТ-3. Видно практически равномерное распределение упрочняющей керамической фазы с небольшими

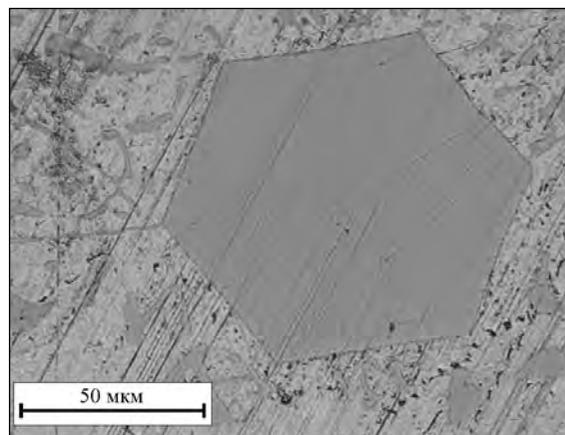


Рис. 5. Микроструктура полученного материала

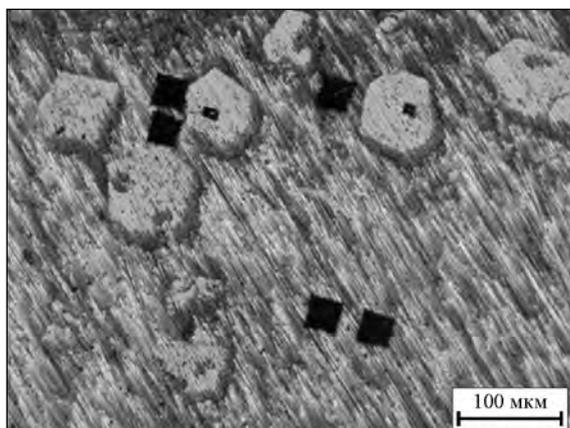


Рис. 6. Микроструктура полученного материала с измерением твердости с помощью ПМТ-3

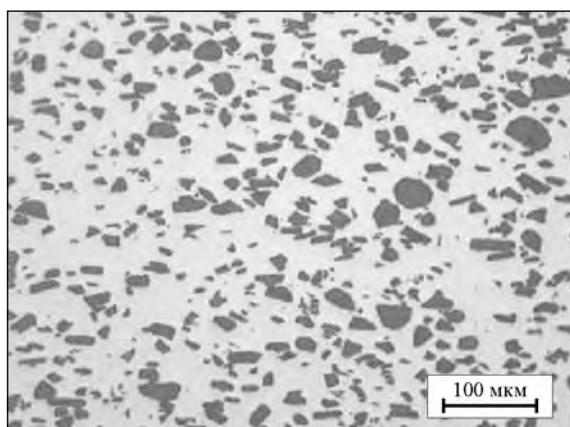


Рис. 7. Микроструктура аналога – материала «Duralcan W6D22A»

различиями в размере. При сравнении с микроструктурой материала «Duralcan W6D22A» (рис. 7), который содержит 22 %  $Al_2O_3$  средним размером 20 мкм, наблюдается значительное различие в размере упрочняющих частиц.

Варьирование размера и содержания упрочняющей фазы позволяет в значительной степени

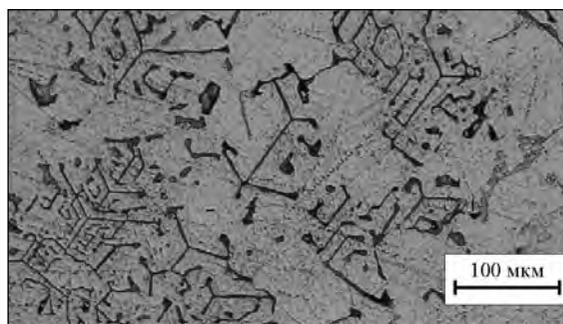


Рис. 8. Микроструктура материала с псевдодендритной структурой

изменять механические свойства получаемого изделия. При этом твердость материала в литом состоянии составляет 50–75 HRF, а микротвердость фазы внедрения превышает 480 НВ. Предел прочности в литом состоянии находится в диапазоне 150–185 МПа.

Упрочняющие частицы значительно увеличивают энергоемкость разрушения образца, ударная вязкость полученного материала, за счет изменения содержания фазы внедрения, варьируется в широких пределах: 23–85 Дж/см<sup>2</sup>.

Особым направлением является технология создания материала с микроструктурой, показанной на рис. 8. Данная микроструктура получена при окислении кипящего алюминия, что характерно для горения ТВЭЛ, однако она трудно достижима в экспериментальных образцах малого диаметра (до 50 мм) вследствие значительного нагрева поверхности тигля.

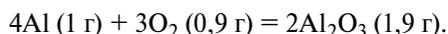
Заявленное снижение стоимости исходных материалов происходит за счет отказа от порошкообразных компонентов. Кроме того, аппаратная часть также значительно дешевле установок спекания, самораспространяющегося синтеза или механического легирования. Для сравнения приведем

#### Сравнение стоимости сплава, содержащего 30 % $Al_2O_3$ , и сплава, полученного из порошкообразных компонентов

Вариант	Особенность технологии	Исходные материалы			Стоимость сплава, руб./кг
		Компонент	Масса, кг	Стоимость, руб./кг	
1	Внесение порошкообразного $Al_2O_3$	Al	0,7	100	370
		$Al_2O_3$	0,3	1000	
2	Внутреннее окисление	Al	0,86	100	107
		$O_2$	0,15	140 (100 руб./м <sup>3</sup> )	

расчет стоимости получения алюминиевого сплава, насыщенного  $Al_2O_3$  (30 %).

Окисление алюминия осуществляется по реакции



Цена алюминия зависит от марки и состояния поставки (80—200 руб./кг),  $Al_2O_3$  — от чистоты и размера частиц (340—5000 руб./кг), кислорода — от чистоты (60—150 руб./м<sup>3</sup>).

## Заключение

Применение разрабатываемой технологии получения ДУКМ на основе окисления алюминия кислородом позволяет существенно снизить временные и экономические затраты, причем в зависимости от технической задачи и требуемых эксплуатационных характеристик возможна достаточно большая вариативность упрочняющей фазы без внесения существенных изменений в конструкцию установки. При этом непосредственно в расплаве синтезируются упрочняющие частицы, что позволяет получать композиты в одну стадию и обеспечивать термодинамическую устойчивость, плотный контакт и хорошую адгезию между матрицей и упрочняющей фазой. Степень насыщения расплава керамическими элементами регулируется временем реакции.

В ходе работы была подтверждена возможность создания ДУКМ на основе алюминия, полученного продувкой расплава кислородсодержащей газовой смесью. Проведенные исследования показали возможность существенного варьирования механических свойств материала.

Ожидается, что данная технология позволит значительно сократить издержки при производстве композиционного материала.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиац. материалы и технологии*. 2012. No. 5. С. 7—17.
2. Луц А.Р., Галочкина И.А. Алюминиевые композиционные сплавы — сплавы будущего. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013.
3. Чернышова Т.А., Курганова Ю.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Калашиников Е.А., Катин И.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А. Композиционные материалы с матрицей из алюминиевых сплавов, упрочненных частицами, для пар трения скольжения // *Конструкции из композ. материалов*. 2007. No. 3 С. 39—48.
4. Панфилов А.А., Прусов Е.С., Кечин В.А. Проблемы и перспективы развития производства и применения алюмоматричных композиционных сплавов // *Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р.Е. Алексеева*. 2013. No. 2. С. 210—218.
5. Курганова Ю.А. Перспективы развития металломатричных композиционных материалов промышленного назначения // *Сервис в России и за рубежом*. 2012. No. 3 (30). С. 235—240.
6. Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // *Int. J. Automot. Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471—480
7. Mortensen A., Cornie J.A., Flemings M.C. Solidification processing of metal matrix composites // *JOM*. 1988. Vol. 40 (2). P. 12—19. DOI: 10.1007/BF03258826.
8. Geiger A.L., Walker J.A. The processing and properties of discontinuously reinforced aluminium composite // *JOM*. 1991. Vol. 43. P. 8—15. DOI: 10.1007/BF03221097.
9. Liu Yao-Hui, Du Jun, Yu Si-rong, Wang Wei. High temperature friction and wear behaviour of  $Al_2O_3$  and/or carbon short fibre reinforced Al—12Si alloy composites // *Wear*. 2004. Vol. 256. P. 275—285. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00387-9.
10. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А. Развитие материалов баллистической защиты на основе алюминиевых сплавов // *Загот. пр-ва в машиностроении*. 2015. No. 10. С. 43—47.
11. Kumar P. Vijaya, Madhusudhan G. Reddy, Srinivasa Rao K. Microstructure and pitting corrosion of armor grade AA7075 aluminum alloy friction stir weld nugget zone. Effect of post weld heat treatment and addition of boron carbide // *Defence Technol.* 2015. Vol. 11. P. 166—173. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dt.2015.01.002>.
12. Комкова Т.Ю., Холин М.С., Чернышова П.И. Разработка композиционного материала системы Al— $Al_2O_3$ , получаемого методом пластической деформации // *Соврем. пробл. науки и образования*. 2015. No. 2. С. 164—168.
13. Chien Chon Chen, Chih Yuan Chen, Hsi Wen Yang, Yang Kuo Kuo, Jin Shyong Lin. Phase equilibrium in carbothermal reduction  $Al_2O_3 \rightarrow AlN$  studied by thermodynamic calculations atlas // *J. Mater. Sci.* 2014. No. 1 (2). P. 30—37. DOI: 10.5147/ajms.2014.0172.
14. Vlasova M., Kakazey N., Rosales I., Krushinskaya L., Bykov A., Tomila T., Voitsehovskaya E., Vinokurov V. Synthesis of composite AlN—AlON— $Al_2O_3$  powders and ceramics

- prepared by high-pressure sintering // *Sci. Sinter.* 2010. No. 42. P. 283—295. DOI: 10.2298/SOS1003283V.
15. Афанасьев В.К., Герцен В.В., Долгова С.В., Мусохранов Ю.М., Попова М.В. О влиянии водяного пара на формирование свойств высококремнистых Al-сплавов // *Металлургия машиностроения.* 2015. No. 5. С. 17—22.
  16. Орлов А.В., Луц А.Р., Кандалова Е.Г., Макаренко А.Г. Технология получения композита Al—TiC из порошковых экзотермических смесей непосредственно в расплаве алюминия // *Загот. пр-ва в машиностроении.* 2005. No. 11. С. 54—61.
  17. Mohsen Hossein-Zadeh, Mansour Razavi, Omid Mirzaee, Razieh Ghaderi. Characterization of properties of Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite synthesized via milling and subsequent casting // *J. King Saud Univ. — Eng. Sci.* 2013. No. 25. P. 75—80. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2012.03.001>.
  18. Dinesh Kumar Koli, Geeta Agnihotri, Rajesh Purohit. Properties and characterization of Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites processed by casting and powder metallurgy routes (Review) // *Int. J. Latest Trends Eng. Technol. (IJLTET).* 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 486—493.
  19. Анисимов О.В. Технология получения композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных дисперсными наночастицами ZrO<sub>2</sub> и SiC в поле центробежных сил центрифуги: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МАМИ, 2012.
  20. McDanel D.L., Signorelli A.R. Evaluation of low cost aluminum composites for aircraft engine structural applications. NASA Tech. Memo. No. 83357. Washington, DC, 1983.
  21. Чернышов Е.А., Романова Е.А., Романов А.Д. Разработка тепловыделяющего элемента на основе высокометаллизованного безгазового топлива // *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение.* 2015. No. 6 (105). С. 74—81.
  22. Чернышов Е.А., Мыльников В.В., Мыльникова М.В., Романов А.Д., Романова Е.А. Создание металлокерамических элементов баллистической защиты с применением керамики на основе алюминия // *Соврем. наукоемкие технологии.* 2014. No. 4. С. 97—100.
  2. Luts A.R., Galochkina I.A. Alyuminiyevye kompozitsionnye splavy — splavy budushchego [Aluminum composite alloys — future alloys.] Samara: Samarskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet, 2013.
  3. Chernyshova T.A., Kurganova Yu.A., Kobeleva L.I., Bolotova L.K., Kalashnikov E.A., Katin I.V., Panfilov A.V., Panfilov A.A. Kompozitsionnye materialy s matritsei iz alyuminiyevykh splavov, uprochnennykh chastitsami, dlya par treniya skol'zheniya [Composite materials with a matrix from the aluminum alloys strengthened by particles for couples of a sliding friction]. *Konstruktii iz kompozitsionnykh materialov.* 2007. No. 3. P. 39—48.
  4. Panfilov A.A., Prusov E.S., Kechin V.A. Problemy i perspektivy razvitiya proizvodstva i primeneniya alyumomatrichnykh kompozitsionnykh splavov [Problema and prospect of development of production and application the alyumomatrichnykh of composite alloys]. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. R.E. Alekseeva.* 2013. No. 2. P. 210—218.
  5. Kurganova Yu.A. Perspektivy razvitiya metallomatrichnykh kompozitsionnykh materialov promyshlennogo naznacheniya [Prospects of development of metalmatrix composite materials of industrial function]. *Servis v Rossii i za rubezhom.* 2012. No. 3. P. 235—240.
  6. Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *Int. J. Automot. Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471—480
  7. Mortensen A., Cornie J.A., Flemings M.C. Solidification processing of metal matrix composites. *JOM.* 1988. Vol. 40 (2). P. 12—19. DOI: 10.1007/BF03258826.
  8. Geiger A.L., Walker J.A. The processing and properties of discontinuously reinforced aluminium composite. *JOM.* 1991. Vol. 43. P. 8—15. DOI: 10.1007/BF03221097.
  9. Liu Yao-Hui, Du Jun, Yu Si-rong, Wang Wei. High temperature friction and wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or carbon short fibre reinforced Al—12Si alloy composites. *Wear.* 2004. Vol. 256. P. 275—285. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00387-9.
  10. Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.A. Razvitiye materialov ballisticheskoi zashchity na osnove alyuminiyevykh splavov [Development of ballistic protection materials based on aluminum alloys]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroyenii.* 2015. No. 10. P. 43—47.
  11. Kumar P. Vijaya, Madhusudhan G. Reddy, Srinivasa Rao K. Microstructure and pitting corrosion of armor grade AA7075 aluminum alloy friction stir weld nugget zone. Effect of post weld heat treatment and addition of boron carbide. *Defence Technol.* 2015. Vol. 11. P. 166—173. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dt.2015.01.002>.

## References

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tekhnologii ikh pererabotki na period do 2030 goda [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] *Aviatsionnye materialy i tekhnologii.* 2012. No. 5. P. 7—17.

12. Komkova T.Yu., Kholin M.S., Chernyshova P.I. Razrabotka kompozitsionnogo materiala sistemy Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poluchaemogo metodom plasticheskoi deformatsii [Development of composite material systems Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by the method of plastic deformation]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2015. No. 2. P. 164—168.
13. Chien Chon Chen, Chih Yuan Chen, Hsi Wen Yang, Yang Kuo Kuo, Jin Shyong Lin. Phase equilibrium in carbothermal reduction Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → AlN studied by thermodynamic calculations atlas. *J. Mater. Sci.* 2014. No. 1 (2). P. 30—37. DOI: 10.5147/ajms.2014.0172.
14. Vlasova M., Kakazey N., Rosales I., Krushinskaya L., Bykov A., Tomila T., Voitshovskaya E., Vinokurov V. Synthesis of composite AlN—AlON—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and ceramics prepared by high-pressure sintering. *Sci. Sinter*. 2010. No. 42. P. 283—295. DOI: 10.2298/SOS1003283V.
15. Afanas'ev V.K., Gertsen V.V., Dolgova S.V., Musokhranov Yu.M., Popova M.V. O vliyaniy vodyanogo para na formirovaniye svoystv vysokokremnistykh Al-splavov [About the influence of water vapor on the formation of properties of high-silicon Al alloys]. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2015. No. 5. P. 17—22.
16. Orlov A.V., Luts A.R., Kandalova E.G., Makarenko A.G. Tekhnologiya polucheniya kompozita Al—TiC iz poroshkovykh ekzotermicheskikh smesei neposredstvenno v rasplave alyuminiya [The technology of obtaining composite Al—TiC of exothermic powder mixtures directly in the melt of aluminium]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2005. No. 11. P. 54—61.
17. Mohsen Hossein-Zadeh, Mansour Razavi, Omid Mirzaee, Razieh Ghaderi. Characterization of properties of Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite synthesized via milling and subsequent casting. *J. King Saud Univ. — Eng. Sci.* 2013. No. 25. P. 75—80. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2012.03.001>.
18. Dinesh Kumar Koli, Geeta Agnihotri, Rajesh Purohit Properties and characterization of Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites processed by casting and powder metallurgy routes (Review). *Int. J. Latest Trends Eng. Technol. (IJLTET)*. 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 486—493.
19. Anisimov O.V. Tekhnologiya polucheniya kompozitsionnykh materialov na osnove alyuminiya, uprochnennykh dispersnyimi nanochastitsami ZrO<sub>2</sub> i SiC v pole tsentrobeznykh sil tsentrifugi [The technology of obtaining composite materials based on aluminum, reinforced with dispersed nanoparticles of ZrO<sub>2</sub> and SiC in the field of centrifugal forces centrifuges]: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: MAMI, 2012.
20. McDanels D.L., Signorelli A.R. Evaluation of low cost aluminum composites for aircraft engine structural applications. NASA Tech. Memo. No. 83357. Washington, DC, 1983
21. Chernyshov E.A., Romanova E.A., Romanov A.D. Razrabotka teplovydelyayushchego elementa na osnove vysokometallizirovannogo bezgazovogo topliva [Development of fuel cells based on vysokomehanizirovannoe gasless fuel]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Baumana. Ser. Mashinostroenie*. 2015. No. 6 (105). P. 74—81.
22. Chernyshov E.A., Myl'nikov V.V., Myl'nikova M.V., Romanov A.D., Romanova E.A. Sozdanie metallokeramicheskikh elementov ballisticheskoi zashchity s primeneniem keramiki na osnove alyuminiya [Creation of ceramic-metal elements of ballistic protection with use of ceramics on the basis of aluminum]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2014. No. 4. P. 97—100.

УДК 621.762.8 : 621.9 : 669.713.6

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-37-43

## Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП-2 в технологии порошкового композиционного материала $Al-Al_2O_3$ со слоистой структурой

© 2017 г. **Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно, Л.В. Федорова**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

Объединенный институт высоких температур (ОИВТ) РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 16.03.17 г., доработана 03.07.17 г., подписана в печать 05.07.17 г.

Анализ современной научно-технической информации свидетельствует о больших перспективах использования композиционных материалов (КМ) на основе системы  $Al-Al_2O_3$ . В работах кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАИ показано, что перспективным способом получения КМ на основе алюминия является реакционное спекание на воздухе заготовок из высокодисперсных порошков марки ПАП-2. Однако для практической реализации предлагаемого метода необходимо было решить ряд проблем, в частности связанных с их низкими технологическими свойствами: отсутствием текучести и крайне низкой насыпной плотностью. Для изменения характеристик исходного порошка в работе изучены и предложены различные методы его гранулирования, а также описаны их физико-химические аспекты. Для гранулирования алюминиевой пудры ПАП-2 применяли различные технологические подходы, в основе которых лежат следующие технологические операции: нагрев пудры на воздухе с последующей изотермической выдержкой при температуре 350 °С, введение в ее состав разбавленного водой натрий-силикатного стекла, механическая обработка пудры в высокоэнергетической планетарной мельнице, ее термообработка в вакууме при температуре 650 °С, иницирование реакции омыления стеарина на поверхности чешуйчатых частиц ПАП-2 с образованием органического компонента – пластификатора. Установлено, что предложенные способы гранулирования промышленного порошка марки ПАП-2 обеспечивают возможность улучшения и варьирования технологических характеристик исходного порошка, а также модифицирование его состава и структуры. Наиболее высокий показатель насыпной плотности (до 1,25 г/см<sup>3</sup>) достигается при использовании способа механической обработки исходного порошка в высокоэнергетической планетарной мельнице с образованием округлых гранул размером 50–150 мкм. Наиболее технологичным и экономичным является способ, основанный на иницировании химической реакции омыления стеарина на поверхности частиц порошка (насыпная плотность ~0,4 г/см<sup>3</sup>).

**Ключевые слова:** алюминиевая пудра ПАП-2, гранулирование, шихта, прессование, спекание, термообработка, порошковая технология, наноразмерные частицы, композиционный материал  $Al-Al_2O_3$ .

**Иванов Д.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАИ (125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское ш., 4). E-mail: dali\_888@mail.ru.

**Шляпин С.Д.** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры МАИ. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

**Вальяно Г.Е.** – ст. науч. сотр. ОИВТ РАН (125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2). E-mail: gev@ihed.ras.ru.

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

**Для цитирования:** Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е., Федорова Л.В. Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП-2 в технологии порошкового композиционного материала  $Al-Al_2O_3$  со слоистой структурой // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 37–43.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-37-43.

*Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Valyano G.E., Fedorova L.V.*

### **Features of aluminum powder PAP-2 granulation in the technology of $Al-Al_2O_3$ powder composite with layered structure**

Modern scientific technical information implies great prospects for the use of  $Al-Al_2O_3$  based composite materials (CM). The papers by the Materials Science Department of Moscow Aviation University have shown the reactive air sintering of highly-dispersed PAP-2 powder blanks to be a promising way of obtaining the aluminum-base CM. However, it is necessary to solve a number of technological problems to apply the above technique such as the lack of fluidity and extremely low apparent density. The paper studies and suggests various methods of PAP-2 aluminum powder granulation with their physical and chemical aspects described. Various technological approaches to PAP-2 aluminum powder granulation have been used based on such process operations as powder heating in air followed by isothermal aging at 350 °С, adding water solution of sodium-silica glass, mechanical processing of powder in high-energy planetary mill, its heat treatment in vacuum at 650 °С initiating the stearin saponification reaction on the surface of the PAP-2 flakes followed by the formation of the organic component – plasticizer. It is found that the proposed methods of industrial

PAP-2 powder granulation can modify its composition and structure as well as improve and vary technological characteristics of the original powder. The highest value of apparent density (up to 1,25 g/cm<sup>3</sup>) is achieved when using mechanical treatment of the original powder in a high-energy planetary mill with the formation of rounded granules 50–150 μm in size. The most producible and cost-effective technique is based on initiating the chemical reaction of «stearin saponification» on the surface of powder particles (with apparent density of approximately 0,4 g/cm<sup>3</sup>).

**Keywords:** aluminum powder PAP-2, granulation, charge, forming, sintering, heat treatment, powder technology, nanoscale particles, Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite material.

**Ivanov D.A.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials science, Moscow Aviation Institute (National Research University) – MAI. E-mail: dali\_888@mail.ru.

**Shlyapin S.D.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials science, MAI. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

**Valyano G.E.** – senior researcher, Joint Institute for High Temperatures of the RAS. E-mail: gev@ihed.ras.ru.

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

**Citation:** Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Valyano G.E., Fedorova L.V. Osobennosti granulirovaniya alyuminievoi pudry PAP-2 v tekhnologii poroshkovogo kompozitsionnogo materiala Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so sloistoi strukturoi. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 37–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-37-43.

## Введение

Анализ современной научно-технической информации свидетельствует о больших перспективах использования композиционных материалов (КМ) на основе Al [1–6].

Изготовление КМ с алюминиевой матрицей, содержащей в качестве армирующих элементов мелкодисперсные частицы (например, тугоплавких оксидов, нитридов, карбидов, силицидов металлов, интерметаллидов и синтетического алмаза), а также нитевидные кристаллы некоторых соединений, часто базируется на жидкофазных методах совмещения составляющих этих КМ [2–10].

Но наиболее широкие возможности для получения КМ предоставляет порошковая металлургия [2, 11–19].

Хорошо известна многостадийная технология дисперсно-упрочненного КМ «алюминиевая матрица — наноразмерные частицы алюмооксидного упрочнителя» (материал САП) [11], в которой реализуется твердофазное совмещение матрицы и упрочнителя.

В настоящее время для твердофазного совмещения компонентов применяются различные методы, в частности механическая обработка их порошковой смеси в высокоэнергетической планетарной мельнице с последующей обработкой давлением полученного продукта (холодное или горячее прессование, экструзия) [12–15]. При этом формирование алюмооксидного упрочнителя возможно с использованием принципа «in situ» в процессе механического легирования порошка на основе алюминия в кислородсодержащей атмосфере [15]. В этом случае частицы алюмооксидного

упрочнителя синтезируются вследствие протекающей реакции «твердое (Al) — газ (O<sub>2</sub>)», активируемой ударно-истирающим воздействием твердосплавных помольных тел.

В работах кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАИ было показано, что перспективным способом получения КМ на основе алюминия является реакционное спекание на воздухе заготовок из высокодисперсных порошков марки ПАП-2 [20–22]. Наиболее близка к этому способу упомянутая выше технология материала САП, обладающего работоспособностью до температуры порядка 500 °С.

Для практической реализации предлагаемого способа необходимо было решить ряд проблем, которые не позволяли раньше использовать порошок ПАП-2 в традиционных процессах порошковой металлургии, в частности из-за его низких технологических свойств: отсутствия текучести и крайне низкой насыпной плотности. В качестве основного способа изменения характеристик исходного порошка в работе предложены различные методы его гранулирования.

## Методика эксперимента и исследования

Для гранулирования алюминиевой пудры ПАП-2 (ГОСТ 5494-95) использовали пять различных способов:

1. Навеску ПАП-2 помещали в алюминиевую емкость и нагревали на воздухе до температуры 350 °С с последующей изотермической выдержкой,

в течение которой происходило полное выгорание стеарина на поверхности чешуйчатых частиц пудры с его заменой на пассивирующую алюмооксидную пленку наноразмерной толщины. В результате достигалось комкование пудры. Данный порошковый продукт обозначим ПК (пудра комкованная).

2. В состав ПК вводили разбавленное водой натрий-силикатное жидкое стекло как клеящий компонент в количестве 3–6 мас.% (в пересчете на сухой остаток вещества) и производили перемешивание. Получали порошковый продукт ПК-NS (пудра комкованная с добавкой  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ ).

3. ПК подвергали механической обработке (МО) твердосплавными шарами в высокоэнергетической планетарной мельнице на воздухе, в результате которой происходило образование округлых гранул вследствие холодной сварки чешуйчатых частиц (порошковый продукт ПК-МО).

4. ПК подвергали вакуумной термообработке (ВТО) при температуре 650 °С, в результате которой происходило образование гранул — агломератов из чешуйчатых частиц (порошковый продукт ПК-ВТО).

5. Гранулирование исходной пудры ПАП-2 осуществлялось путем инициирования реакции омыления стеарина на поверхности чешуйчатых частиц за счет введения раствора жидкого стекла. При этом образовывался органический компонент — пластификатор, позволяющий протирать полученную пластичную массу через ячейки сита (порошковый продукт ПГ-1 — пудра гранулированная).

Исследование фазового состава гранул выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке «Дрон-3» (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) по стандартной методике, а их структуру изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе «Hitachi-F405 А» (Япония).

Насыпную плотность гранулированного материала после утряски рассчитывали по отношению его массы к занимаемому им объему, определяя среднее арифметическое трех измерений.

## Результаты и их обсуждение

### Особенности получения порошкового продукта ПК

Комкование пудры ПАП-2 происходило вследствие образования микрогранул из чешуйчатых

частиц при ее нагреве на воздухе при весьма медленном отводе газообразных продуктов сгорания стеарина. Специфика режима термообработки ПАП-2 на воздухе, определяющего кинетику газовой выделения, рассматривалась нами ранее в работе [20].

При этом собственно формирование микрогранул можно представить следующим образом. По мере удаления стеарина постепенно увеличивается общая площадь контакта между образующимися оксидными областями на поверхностях соседних чешуйчатых частиц. Между этими оксидными областями имеет место адгезионное взаимодействие. К моменту завершения изотермической выдержки (при  $t = 350$  °С) вся поверхность чешуйчатых частиц представлена алюмооксидной фазой, по которой наблюдается их взаимное припекание за счет диффузии с образованием слоистых пакетов — микрогранул.

На рис. 1 показаны микрогранулы размером 15–30 мкм, образующиеся в объеме комкованной пудры, а на рис. 2 — припеченные по поверхностям

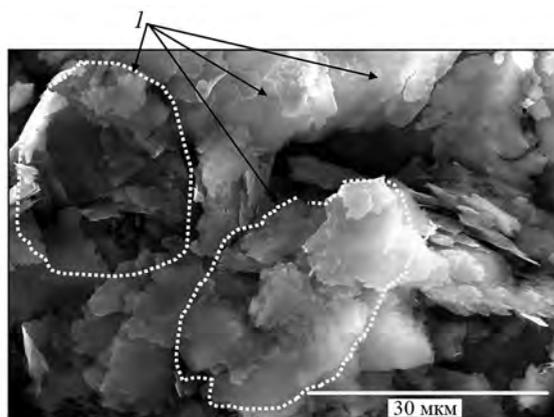


Рис. 1. Вид микрогранул (1) из чешуйчатых частиц в объеме комкованной пудры

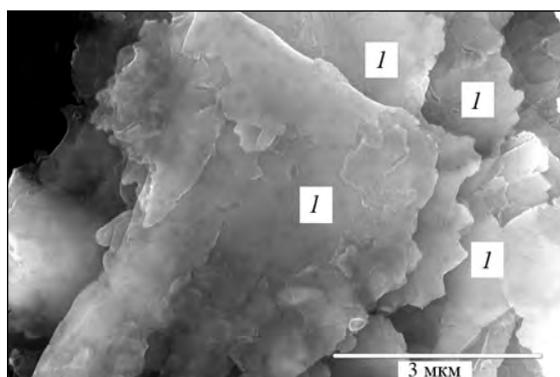


Рис. 2. Вид чешуйчатых алюминиевых частиц (1) в составе микрогранул

ной алюмооксидной фазе чешуйчатые алюминиевые частицы в составе микрогранул. Насыпная плотность ПК составляла 0,2—0,25 г/см<sup>3</sup>.

Согласно данным РФА полученный порошковый продукт представлен алюминием (90 об.%) и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 об.%).

### Особенности получения порошкового продукта ПК-NS

В этом случае гранулирование пудры обеспечивается благодаря клеящей способности жидкого стекла. После высыхания смеси ПК с разбавленным раствором жидкого стекла имело место образование скоплений (40—60 мкм) из склеенных между собой чешуйчатых частиц, которые можно рассматривать как гранулы.

Подробно аспекты реакционного спекания порошковых заготовок, содержащих сухой остаток жидкого стекла (СОЖС), рассмотрены нами в работе [21].

Насыпная плотность ПК-NS составляла 0,40—0,43 г/см<sup>3</sup> (при содержании СОЖС в пределах 3—6 мас.%).

Полученный порошковый продукт представлен алюминием (90 об.%),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 об.%) и рентгеноаморфной фазой, относящейся к гидросиликату натрия.

### Особенности получения порошкового продукта ПК-МО

Важным достоинством способа механической обработки с целью гранулирования ПК являются его значительная производительность, возможность достижения высокой однородности продукта по размерам получаемых гранул, а также высокая степень воспроизводимости результата гранулирования.

Физико-химические процессы, происходящие в процессе МО чешуйчатых алюминиевых частиц в высокоэнергетической планетарной мельнице, описаны нами в работе [20]. Дополнительно отметим, что главным из них является импульсное и локальное ударно-истирающее воздействие сферических твердосплавных тел на обрабатываемые частицы, в результате которого в зоне контакта этих частиц возникает температура, достаточная для их сварки за счет диффузии. Поэтому структура получаемых округлых гранул 1 размером 50—150 мкм (рис. 3, а) представлена сваренными между собой чередующимися чешуйчатыми частицами 2 (структура типа «капуста»). Также видно, что

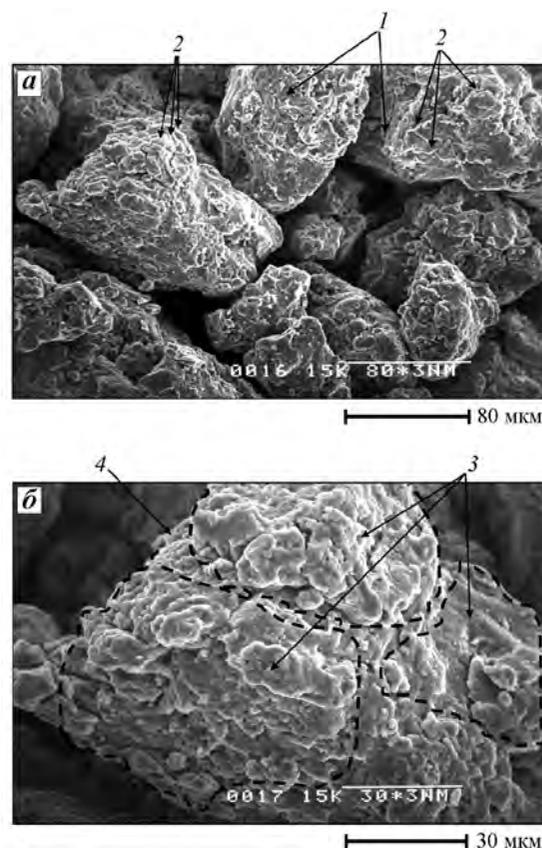


Рис. 3. Вид гранул, полученных методом МО продукта ПК

а — округлые гранулы (1) и сваренные чешуйчатые частицы (2) в объеме округлых гранул;

б — сваренные гранулы (3) в объеме наиболее крупных гранул (4)

в результате сварки нескольких гранул 3 (выделены штриховой линией) формируются наиболее крупные гранулы 4 (рис. 3, б).

Насыпная плотность ПК-МО составляла 0,7—1,25 г/см<sup>3</sup> при варьировании времени МО от 30 до 180 мин.

Полученный порошковый продукт представлен алюминием (100 об.%) и рентгеноаморфной фазой, относящейся к алюмооксидному компоненту, формирующемуся вследствие истирания.

### Особенности получения порошкового продукта ПК-ВТО

В результате вакуумной термообработки алюминиевого продукта ПК происходило образование гранул-агломератов 1 размером 10—50 мкм (рис. 4, а), что обусловлено эффектом «зонального уплотнения», наблюдаемого при спекании высокодисперсных порошковых систем. В этом случае из-за стремления системы к понижению поверхностной энергии возникают локальные зоны, в

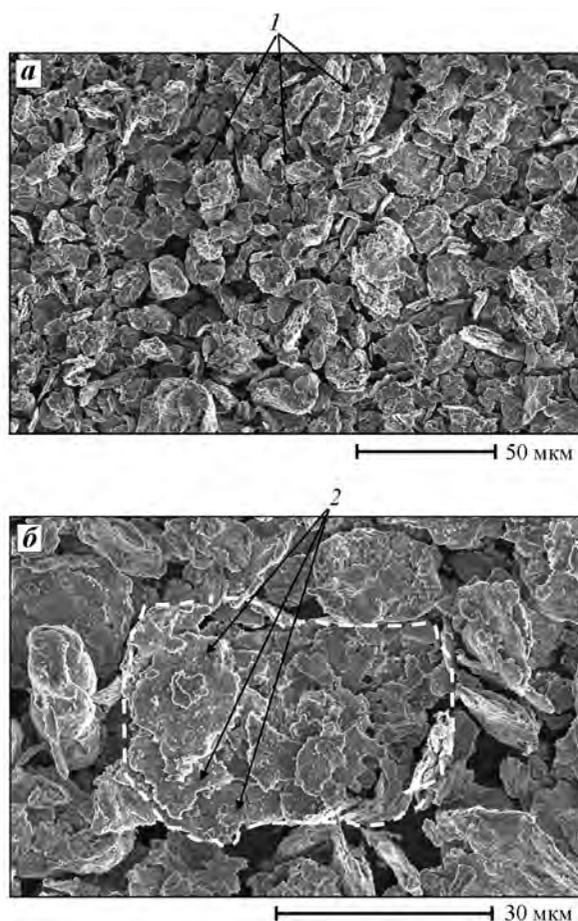


Рис. 4. Вид гранул, полученных методом ВТО продукта ПК

*a* – вид гранул-агломератов (1) в составе порошка;  
*б* – чешуйчатые частицы (2) в составе гранулы-агломерата, выделенной штриховой линией

объеме которых происходят преимущественная усадка и уплотнение с формированием слоистых агломератов 1, отрывающихся друг от друга по межагломератным границам.

Каждая гранула — слоистый агломерат — состоит из припеченных по плоскостям чешуйчатых частиц 2 (рис. 4, б).

Кроме того, методами РФА и РЭМ установлено, что на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих слоистые агломераты, фиксируются алюмооксидные включения наноразмерного диапазона (рис. 5). Они образуются вследствие отличия коэффициентов термического расширения (КТР) алюминиевой основы пластинчатой частицы ( $37,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) и пассивирующей ее поверхностной алюмооксидной пленки ( $7,33 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Указанное отличие КТР (не менее чем в 5 раз в интервале  $t = 20\text{--}600 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) приводит к растрескива-

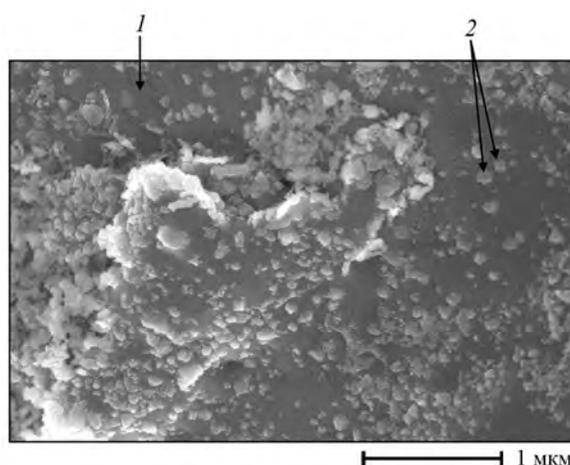


Рис. 5. Вид поверхности чешуйчатой частицы (1) в составе гранулы-агломерата и наноразмерные алюмооксидные частицы (2)

нию алюмооксидной пленки с образованием алюмооксидных зерен — нановключений, которые в процессе термообработки стремятся к сфероидизации, что определяет их округлую форму.

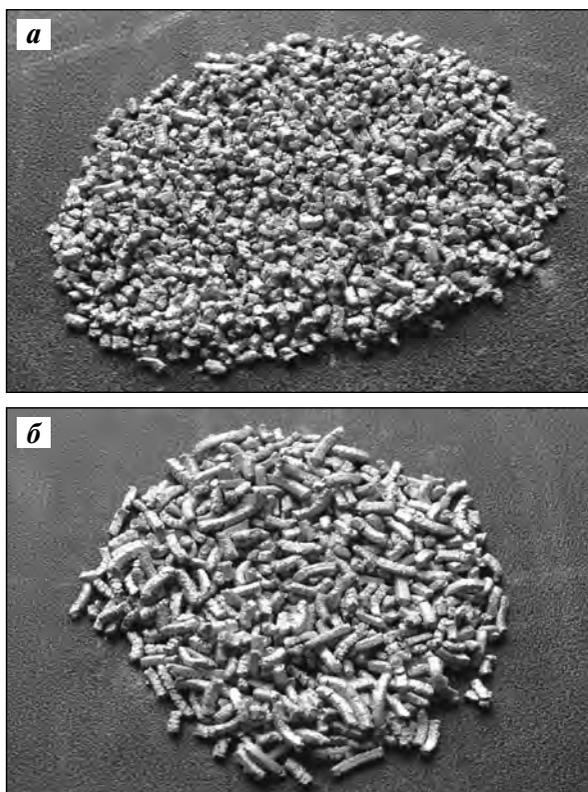
Насыпная плотность ПК-ВТО составляла  $0,37\text{--}0,40 \text{ г/см}^3$ , фазовый состав этого порошка совпадал с фазовым составом ПК.

### Особенности получения порошкового продукта ПГ-1

Получение данного порошкового продукта обеспечивается благодаря возможности инициирования химической реакции омыления стеарина на поверхности чешуйчатых частиц ПАП-2, описанной нами ранее в работе [22].

Отметим, что для реализации этого химического процесса необходимо производить весьма интенсивное перемешивание заданной навески алюминиевой пудры со щелочью — продуктом гидролиза жидкого натрий-силикатного стекла. При этом образующиеся в результате данной реакции стеарат натрия и глицерин равномерно распределены по поверхности чешуйчатых частиц и выполняют функцию пластификатора, который позволяет формировать гранулы путем продавливания смеси через сито. Соответственно размер ячеек сита определяет размер получаемых гранул (рис. 6).

После сушки гранулы обладают хорошей текучестью, легко заполняют гнездо пресс-формы (насыпная плотность ПГ-1 составляет  $0,35\text{--}0,4 \text{ г/см}^3$ ). Кроме того, данный порошковый продукт обладает высокой пластичностью, что делает возможным его эффективное экструдирование.



**Рис. 6.** Вид гранул размером 0,5–1,0 мм (а) и 3–5 мм (б), полученных путем продавливания пластифицированной смеси через сито

В случае необходимости можно производить выжиг пластификатора из состава гранул по специальному режиму — как на воздухе, так и в вакууме. При выжиге пластификатора на воздухе получали продукт ПГ-2, фазовый состав которого совпадал с фазовым составом ПК (дополнительно в нем фиксировались следы углеродного остатка). При выжиге в вакууме (продукт ПГ-3С) количество углеродного остатка составляло ~3 об.%, что делает использование данного порошка перспективным для изготовления антифрикционного алюмографитового материала.

Насыпная плотность ПГ-2 и ПГ-3С совпадала с этим показателем для ПГ-1.

## Заключение

Рассмотрены различные способы гранулирования промышленного порошка марки ПАП-2, обеспечивающие возможность улучшения и варьирования его технологических характеристик, а также модифицирования его состава и структуры.

Наиболее высокий показатель насыпной плотности (до 1,25 г/см<sup>3</sup>) достигается при использова-

нии механической обработки исходного порошка в высокоэнергетической планетарной мельнице с образованием округлых гранул размером 50–150 мкм.

Самым технологичным и экономичным является способ, основанный на инициировании химической реакции омыления стеарина на поверхности частиц порошка (насыпная плотность ~0,4 г/см<sup>3</sup>).

*Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.*

## Литература/References

1. Kale V.C. Aluminium base metal matrix composites for aerospace application: a literature review. *J. Mechan. Civil Eng.* 2015. Vol. 12. Iss. 6. P. 31–36.
2. Koli D.K., Agnihotri G., Purohit R. Properties and characterization of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites processed by casting and powder metallurgy routes (Review). *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.* 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 486–496.
3. Калашников И.Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов: Автореф. дис. докт. техн. наук. М.: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2011; Kalashnikov I.E. Razvitie metodov armirovaniya i modifitsirovaniya struktury alyumomatrichnykh kompozitsionnykh materialov [The development and reinforcement methods of modifying the structure of aluminum-matrix composites]: Abstract of the dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: IMET im. A.A. Baikova RAN, 2011.
4. Vencl A., Rac A., Bobić I. Tribological behaviour of Al — based MMCs and their application in automotive industry. *Tribol. Industry.* 2004. Vol. 1. No. 3–4. P. 31–38.
5. Himanshu K., Mer K.K.S., Sandeep K. A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast aluminum matrix composites. *Procedia Mater. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 1951–1960.
6. Koli D.K., Agnihotri G., Purohit R. A review on properties, behaviour and processing methods for Al — nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Procedia Mater. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 567–589.
7. Ghanaraja S., Nath S.K., Ray S. Processing and mechanical properties of cast Al (Mg, Mn) — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MnO<sub>2</sub>) composites containing nanoparticles and larger particles. *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. Vol. 45. P. 3467–3480.
8. Ramnath B.V., Elanchezhian C., Annamalai R.M., Ara-

- vind S., Atreya T. Sri Ananda, Vignesh V., Subramanian C. Aluminium metal matrix composites — a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 38. P. 55—60.
9. Kök M., Özdin K. Wear resistance of aluminium alloy and its composites reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 183. P. 301—309.
  10. Bodunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H. Aluminium matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics. *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. No. 4. P. 434—445.
  11. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д. Дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: Учеб. пос. М.: МГИУ, 2010; Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Shlyapin S.D. Dispersno-uprochnennyye, voloknistyye i sloistyye neorganicheskiye kompozitsionnyye materialy [Dispersibly hardened, fibrous and layered inorganic composite materials]. Moscow: MGIU, 2010.
  12. Abedinzadeh R., Safavi Karimzadeh S.M. A comparative study on wear properties of nanostructured Al and Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by microwave-assisted hot press sintering and conventional hot pressing. *J. Mechan. Sci. Technol.* 2015. Vol. 29. No. 9. P. 3685—3690.
  13. Khorshid M. Tabandeh, Jahromi S.A., Moshksar M.M. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion. *Mater. Design.* 2010. Vol. 31. P. 3880—3884.
  14. Canakci A., Varol T., Ozsahin S. Prediction of effect of volume fraction, compact pressure and milling time on properties of Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MMCs using neural networks. *Met. Mater. Int.* 2013. Vol. 19. No. 3. P. 519—526.
  15. Asgharzadeh H., Simchi A., Kim H.S. Hot deformation of ultrafine-grained Al6063/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 4994—5001.
  16. Padmavathi C., Upadhyaya A. Densification, microstructure and properties of supersolidus liquid phase sintered 6711Al—SiC metal matrix composites. *Sci. Sinter.* 2010. Vol. 42. Iss. 3. P. 363—382.
  17. Bhaskar Raju S.A., Swamy A.R.K., Ramesh A. Mechanical and tribological behaviour of aluminium metal matrix composites using powder metallurgy technique: Review. *Int. J. Mechan. Eng. Robot. Res.* 2014. Vol. 3. No. 4. P. 551—563.
  18. Ramesh B.T. Characterization of Al based nano composites using powder metallurgy technique. *Int. J. Res. Aeronaut. Mechan. Eng.* 2014. Vol. 2. Iss. 2. P. 131—147.
  19. Meignanamoorthy M., Sakthivelu S., Ravichandran M. A survey of aluminium metal matrix composites using powder metallurgy technique. *Int. J. Adv. Res. Trends Eng. Technol.* 2015. Vol. 2. Iss. 3. P. 53—56.
  20. Ivanov D.A., Ivanov A.V., Shlyapin S.D. Investigation into physicomechanical properties and structure of the Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite material fabricated using mechanical treatment of the PAP-2 aluminum powder and reaction sintering of powder billets. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 2. P. 148—156.
  21. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Физико-химические аспекты технологии слоистого кермета Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al, полученного с использованием метода реакционного спекания. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2010. No. 4. С. 34—44; Ivanov D.A., Ivanov A.V., Shlyapin S.D. Fiziko-khimicheskiye aspekty tekhnologii sloistogo kermeta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al, poluchennogo s ispol'zovaniem metoda reaktivnogo spekaniya [Physical and chemical aspects of technology layered cermet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al, obtained by the method of reaction sintering]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2010. No. 4. P. 34—44.
  22. Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shlyapin S.D. Application of PAP-2 aluminum powder to produce powdered composite materials: the features of technology, structure, and physicomechanical properties of composites. Part 1. Process approaches providing the formation of composite materials and applied procedures for determining their physicomechanical properties. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 7. P. 723—727.

УДК 621.791.92

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-44-52

## Особенности микроструктуры и свойств изделий, получаемых методом прямого лазерного наплавления порошка стали 316L

© 2017 г. **И.С. Логинова, Д.П. Быковский, А.Н. Солонин, А.С. Просвиряков, В.В. Чеверикин, А.В. Поздняков, В.Н. Петровский**

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

Национальный исследовательский ядерный университет (НИЯУ) «МИФИ», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.09.16 г., доработана 02.06.17 г., подписана в печать 06.06.17 г.

Прямое лазерное наплавление металлических порошков является одним из методов аддитивного производства функциональных изделий и заключается в сплавлении металлических порошков лазерным лучом в среде инертного газа. Основные параметры процесса – мощность лазерного излучения, скорость и траектория перемещения лазерного луча, расход порошка. Каждый из них подбирают в зависимости от типа сплава, что в совокупности влияет на структуро- и дефектообразование в изделиях. В настоящей работе методом прямой лазерной наплавки порошка стали аустенитного класса марки 316L были получены экспериментальные образцы прямоугольного сечения. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована микроструктура, изучены изломы образцов с целью определения структурных особенностей и выявления дефектов (пор, раковин, кристаллизационных трещин и оксидных включений). Проведены испытания на одноосное растяжение и испытания по оценке твердости. Представлен анализ влияния траектории перемещения лазерного луча во время наплавки на микроструктуру и свойства образцов. Установлено, что при мощности лазерного излучения 250 Вт и скорости сканирования 16 мм/с происходит формирование дисперсной структуры со средним размером кристаллитов 1,3–1,9 мкм, что обуславливает высокий уровень характеристик механических свойств экспериментальных образцов. Показано, что при использовании продольной траектории перемещения лазерного луча (вдоль наибольшего размера образца) предел прочности достигает значения 730 МПа при относительном удлинении 25 %, что превышает уровень характеристик механических свойств стали 316L на 110 МПа.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, сталь аустенитного класса, микроструктура, механические свойства.

**Логинова И.С.** – инженер кафедры металловедения цветных металлов (МЦМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: i-popkova@list.ru; spms@misis.ru.

**Быковский Д.П.** – инженер кафедры лазерной физики НИЯУ «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское ш., 31). E-mail: d.bykovsky@gmail.com.

**Солонин А.Н.** – канд. техн. наук, зав. кафедрой МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: solonin@misis.ru.

**Просвиряков А.С.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: pro.alex@mail.ru.

**Чеверикин В.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: cheverikin80@rambler.ru.

**Поздняков А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: pozdniakov@misis.ru.

**Петровский В.Н.** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры лазерной физики НИЯУ «МИФИ». E-mail: VNPetrovskij@mephi.ru.

**Для цитирования:** Логинова И.С., Быковский Д.П., Солонин А.Н., Просвиряков А.С., Чеверикин В.В., Поздняков А.В., Петровский В.Н. Особенности микроструктуры и свойств изделий, получаемых методом прямого лазерного наплавления порошка стали 316L // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 44–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-44-52.

*Loginova I.S., Bykovskiy D.P., Solonin A.N., Prosviryakov A.S., Cheverikin V.V., Pozdniakov A.V., Petrovskiy V.N.*

### **Microstructure and properties of parts produced by direct laser deposition of 316L steel powder**

Direct laser deposition of metal powders is one of the additive methods of functional product manufacturing. It consists in metallic powder melting with laser beams in the inert gas atmosphere. Main process parameters include laser beam power, speed, scanning strategy and powder consumption. Each of the parameters is selected depending on the alloy type that jointly affects the structure and defect formation in products. The present paper shows that the experimental rectangular specimens of powder austenitic steel 316L were obtained by direct laser deposition. The microstructure and fractures of samples were studied using scanning electron microscopy in order to determine the structural features and identify any defects (pores, holes, crystallization cracks and oxide inclusions). Uniaxial tensile tests and hardness tests were carried out. The effect of laser beam scanning strategy on the microstruc-

ture and properties of samples when melting was analyzed. It was observed that a dispersed structure with an average crystallite size of 1,3–1,9  $\mu\text{m}$  is formed at 250 W laser power and 16 mm/s scanning speed that causes a high level of mechanical properties of experimental samples. It was shown that tensile strength at the lengthwise strategy (along the largest sample size) was up to 730 MPa with an elongation rate 25 % that exceeded 316L steel mechanical properties by 110 MPa.

**Keywords:** additive technology, austenitic steel, microstructure, mechanical properties.

**Loginova I.S.** – engineer of the Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: i-popkova@list.ru; spms@misis.ru.

**Bykovskiy D.P.** – engineer of the Department «Laser physics», National Research Nuclear University (NRNU) «MEPhI» (115409, Russia, Moscow, Kashirskoe highway, 31). E-mail: d.bykovsky@gmail.com.

**Solonin A.N.** – Cand. Sci. (Tech.), head of the Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS». E-mail: solonin@misis.ru.

**Prosviryakov A.S.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS». E-mail: pro.alex@mail.ru.

**Cheverikin V.V.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS». E-mail: cheverikin80@rambler.ru.

**Pozdnyakov A.V.** – associate prof. of the Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS». E-mail: pozdnyakov@misis.ru.

**Petrovskiy V.N.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), associate prof. of the Department «Laser physics», NRNU «MEPhI». E-mail: VNPetrovskij@mephi.ru.

**Citation:** Loginova I.S., Bykovskiy D.P., Solonin A.N., Prosviryakov A.S., Cheverikin V.V., Pozdnyakov A.V., Petrovskiy V.N. Osobennosti mikrostruktury i svoystv izdelii, poluchaemykh metodom pryamogo lazernogo naplavleniya poroshka stali 316L. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 4. P. 44–52.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-44-52.

## Введение

Технология прямого лазерного направления (direct laser fabrication) металлических порошков является новым видом аддитивного производства, основанного на последовательной наплавке слоев путем расплавления порошков лазерным лучом [1–6]. Металлический порошок подается в зону воздействия лазерного луча с помощью коаксиального сопла потоком аргона. Нагрев и плавление частиц начинаются в месте их выхода из сопла в зоне воздействия лазера и продолжаются на подложке. Технология лазерной наплавки порошка позволяет изготавливать не только прототипы и модели деталей, но и готовые функциональные изделия, производить восстановление изношенных поверхностей деталей [7–9].

Микроструктура и наличие дефектов в изделиях, получаемых лазерной наплавкой, зависят от исходных характеристик металлического порошка (формы и размера частиц, однородности химического состава) и технологических параметров самого процесса. Среди последних наибольшее влияние на свойства конечных изделий оказывают мощность лазерного излучения, скорость подачи порошка, скорость сканирования лазерного луча и траектория перемещения лазерного луча во время наплавки слоев [10–13]. Эти параметры опреде-

ляют температуру формируемой ванны расплава и скорость ее охлаждения. Степень переохлаждения ванны расплава влияет на формирование микроструктуры изделия (размер зерна, морфологию структурных составляющих), образование пор или пустот и, в конечном итоге, на механические свойства изделия [12].

Большое число работ [14–20] посвящено изучению свойств изделий из стали 316L в зависимости от параметров лазерной наплавки — таких, как скорость сканирования лазерного луча, мощность излучения, расстояние между соседними слоями. Однако авторами этих работ не было рассмотрено влияние траектории перемещения лазерного луча в процессе наплавки, что является немаловажным фактором. В связи с этим целью настоящего исследования — определение влияния траектории перемещения лазерного луча во время наплавки слоев порошка стали 316L на механические свойства и структуру формируемых изделий.

## Объекты исследования и методика эксперимента

Для получения качественных изделий металлические порошки, используемые в аддитивном

Таблица 1. Химический состав порошка стали марки 316L

Марка стали	Содержание легирующих элементов, мас. %						
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
316L	17,3±1,0	11,7±0,6	2,5±0,3	1,7±0,2	0,9±0,25	<0,03	Ост.

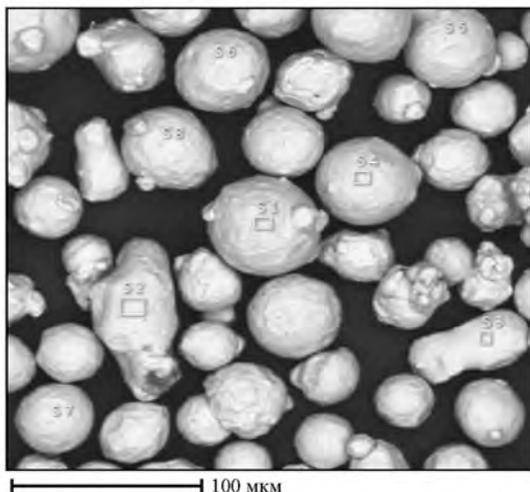


Рис. 1. Изображение порошка стали 316L

производстве, должны отвечать особым требованиям — иметь однородный химический состав, сферическую или округлую форму частиц с коэффициентом формы от 1,0 до 2,0 и узким распределением частиц по размерам. Такие порошки обладают лучшей текучестью и большей насыпной плотностью по сравнению с порошками с дендритной формой частиц, что должно обеспечить бесперебойную подачу порошка в зону наплавки [21, 22]. В настоящей работе для наплавки экспериментальных образцов применяли порошок стали 316L. На рис. 1 представлено изображение частиц порошка в растровом электронном микроскопе. Технологические характеристики используемого порошка соответствуют предъявляемым требованиям: однородный химический состав (табл. 1), коэффициент формы — в диапазоне 1,0–2,0, форма частиц — преимущественно сферическая (ГОСТ 25849-83 [23]), размер частиц —  $42 \pm 9$  мкм (ГОСТ 23402-78 [24]).

Многослойные трехмерные объекты изготавливались на подложке из стали Ст3, обработанной спиртом и ацетоном.

Лазерную наплавку экспериментальных образцов проводили на промышленной установке НС-205 («Huffman», США), оборудованной волоконным лазером ЛС-3.5 максимальной мощностью 3,5 кВт с длиной волны излучения  $\lambda = 1069$  нм.

Смесь порошка транспортировалась потоком аргона и фокусировалась в зоне обработки с помощью коаксиального сопла.

В конструкции коаксиальной головки формируется осесимметричный пучок, который дает возможность получить наиболее тонкий газопорошковый поток, позволяющий наносить валик шириной 200–300 мкм и толщиной 200 мкм. Ширина валика в экспериментах была в диапазоне 500–550 мкм. Перекрытие соседних наплавочных валиков одного слоя составляло 10–15 %, диаметр лазерного луча — 370 мкм (рис. 2).

Была проведена лазерная наплавка образцов (шириной 12 мм, длиной 70 мм, высотой 10 мм) с использованием трех различных траекторий (продольной, поперечной и перекрестной) перемещения лазера относительно продольного направления образца. На рис. 3 показан внешний вид полученных образцов. Выходная мощность лазерного излучения составляла 250 Вт, расход порошка — 0,013 г/с, скорость перемещения подложки — 16 мм/с (табл. 2). Указанные параметры выбирались эмпирически на основе визуального анализа:

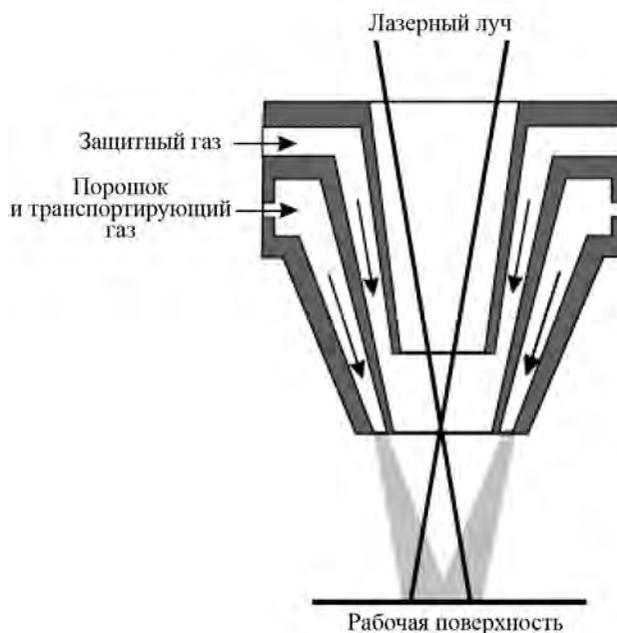


Рис. 2. Схема наплавки с коаксиальной подачей порошка

Таблица 2. Параметры лазерной наплавки

№ опыта	Мощность, Вт	Скорость, мм/с	Расход порошка, г/с	Высота сопла, мм	Смещение сопла вверх, мм	Траектория перемещения лазерного луча
1	250	16	0,013	3	0,2	Продольная
2						Поперечная
3						Перекрестная

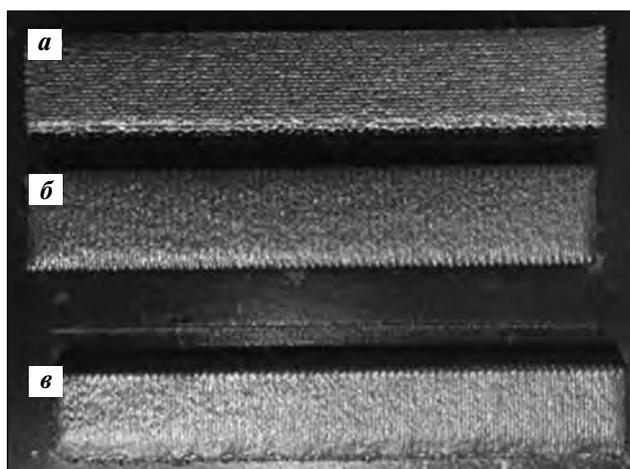


Рис. 3. Объемные образцы, полученные лазерной наплавкой с применением продольной (а), поперечной (б) и перекрестной (в) траекторий перемещения лазерного луча

по отсутствию сильно оплавленных краев, трещин, крупных пор и равномерности высоты слоев по длине образцов.

При продольной траектории перемещения луча наплавление каждого слоя начиналось при расположении сопла в точке *A* и шло последовательно в продольном направлении от т. *A* до т. *B*, от т. *C* до т. *D* и т.д. (рис. 4, а). По завершении нанесения первого слоя лазер отключался и происходило перемещение образца в т. *A*, поднятие коаксиального сопла вверх на высоту 200 мкм, после чего процесс повторялся. Каждый наплавленный валик предыдущего слоя располагался под следующим.

При поперечной траектории перемещения луча наплавление каждого слоя начиналось в т. *A* и проходило в поперечном направлении от т. *A* до т. *B*, от т. *C* до т. *D* и т.д. (рис. 4, б).

Перекрестная траектория перемещения луча является сочетанием вышеописанных двух вариантов. Наплавление первого слоя выполнялось в продольном направлении, второго — в поперечном относительно длины образцов по схемам, приведенным выше. Последующие слои наноси-

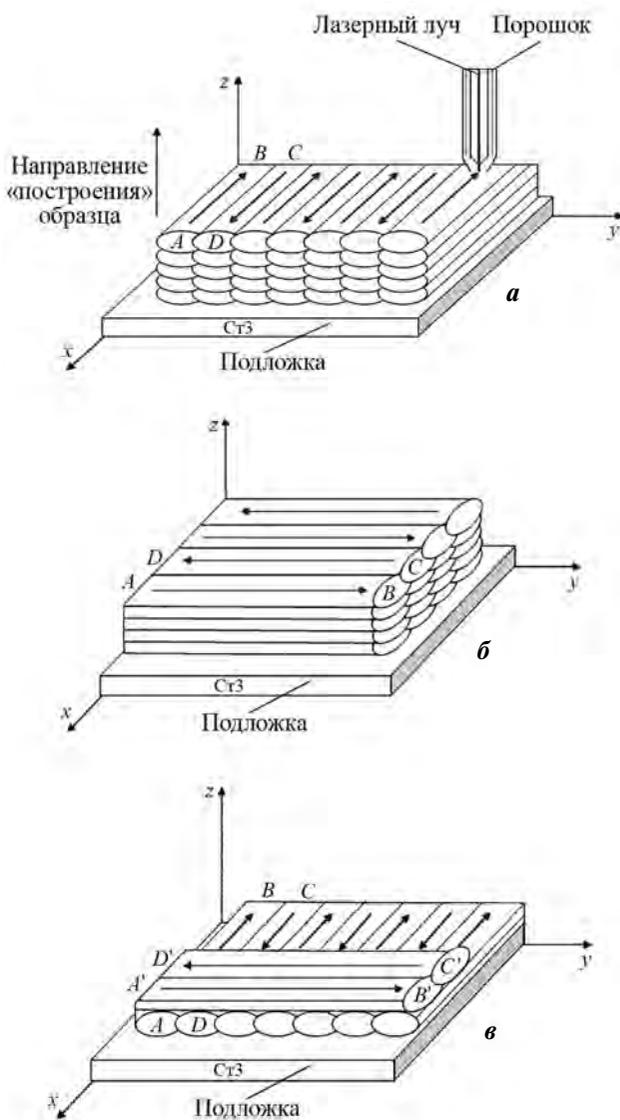


Рис. 4. Схемы наплавления слоев а — продольное направление, б — поперечное, в — перекрестное

лись с чередованием первой и второй траекторий (рис. 4, в).

Из каждого образца были вырезаны плоские образцы шириной 12 мм, длиной 70 мм и высотой 1 мм для проведения испытаний на одноосное растяжение и структурных исследований. Поверхность образцов шлифовали с помощью наждачной

бумаги разного абразива и полировали с применением суспензии на установке «Struers Laborpol-5» («Struers A/S», Дания). Завершающим этапом их подготовки было травление поверхности в растворе следующего состава: 1,5 мл HCl, 1 г FeCl<sub>3</sub>, 100 мл спирта.

Структуру сплавов изучали на световом микроскопе «Neophot-30» («Zeiss Group», Германия), оснащенном цифровой приставкой «Olympus», и на электронном сканирующем микроскопе «Vega 3» («Tescan», Чехия) с катодом LaB<sub>6</sub> и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа «Oxford Instruments Advanced AZtec Energy X-max 50». Использовали режим отраженных электронов (BSE).

Измерение твердости по Виккерсу проводили на автоматизированном универсальном твердомере «Digi-Testor 930/250N» («Wolpert Wilson Instruments», США) с алмазным индентором в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136°. После удаления нагрузки 50 Н, действовавшей в течение 10 с, измеряли диагональ отпечатка (*D*), оставшегося на поверхности образца (ГОСТ 2999-75 [25]).

Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления ( $\sigma_b$ ), предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и относительного удлинения ( $\delta$ ), которые определяли методом испытаний на одноосное растяжение (ГОСТ 1497-84 [26]) на плоских образцах на испытательной машине «Zwick Z250» («Zwick/Roell», Германия). Скорость испытания на растяжение составляла 4 мм/мин.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 5 приведены результаты рентгенофазового анализа образца стали 316L. Его структура включает одну фазу  $\gamma$ -Fe. Благодаря высокой скорости затвердевания капель расплава во время лазерной наплавки, образование  $\gamma$ -фазы преобладает в течение всего процесса кристаллизации, тем самым формируя однофазную структуру образцов.

На рис. 7 представлены фотографии микроструктуры образцов, вырезанных из передней части наплавки (рис. 6).

На микроструктуре образца, полученного с применением продольной траектории перемещения луча (рис. 7, а), хорошо видны наплавочные валики, которые расположены один под другим. На границе двух соседних валиков зона перекрытия имеет микроструктуру, отличную от центра

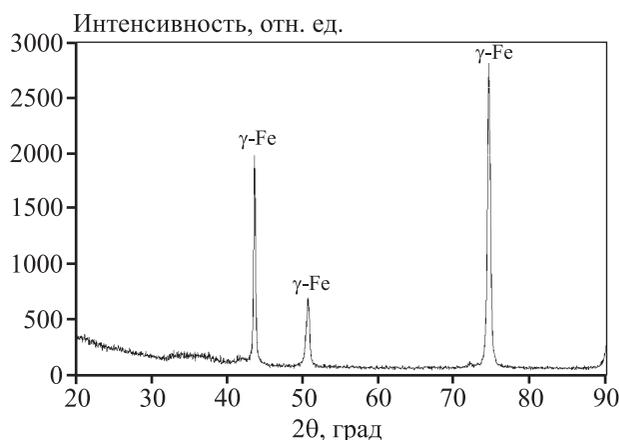


Рис. 5. Рентгенограмма образца 316L

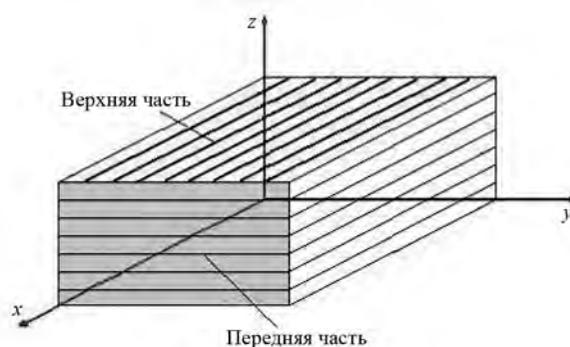


Рис. 6. Схема вырезки образцов

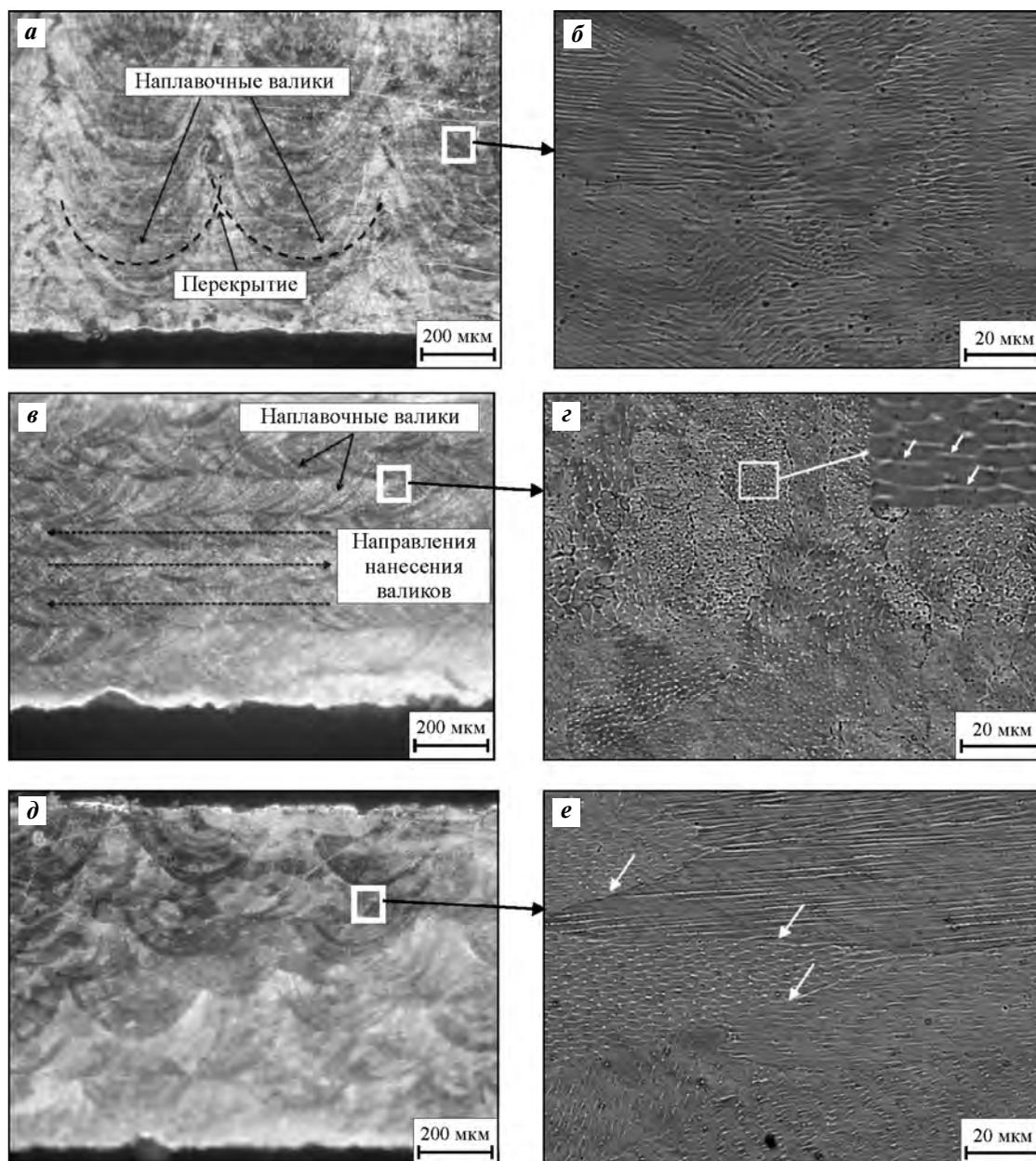
Направление построения образца — вдоль оси *z*

наплавочного валика. В центре валика (рис. 7, б) хорошо различается дендритное строение аустенита. Средний размер дендритных ячеек составляет  $1,6 \pm 0,3$  мкм в поперечном направлении и до 20 мкм — в продольном.

Известно, что во время кристаллизации дендритные колонии растут из разных центров в разных направлениях. В результате кристаллизации (см. рис. 7, б, г, е) формируются места сопряжения этих колоний (на рис. 7, е стрелками показаны места сопряжений).

На рис. 7, в хорошо различаются границы слоев образца, полученного поперечной наплавкой, и характерная их ориентировка. Стрелками показано, в каком направлении происходило перемещение лазера во время наплавки. При больших увеличениях также ясно видно дендритное строение аустенита с размером ячеек  $1,9 \pm 0,3$  мкм (на рис. 7, г стрелками показаны дендритные ячейки).

Труднее различить границы наплавочных валиков (рис. 7, д). Причина этого — более сложная траектория перемещения лазерного луча. Микро-



**Рис. 7.** Микроструктура образцов при различных увеличениях

*a, в, д* – 200 $\times$ ; *б, г, е* – 2000 $\times$

*a, б* – образец 1 (продольная траектория); *в, г* – образец 2 (поперечная траектория); *д, е* – образец 3 (перекрестная траектория)

структура наплавочных валиков представлена дендритными ячейками с размером  $1,4 \pm 0,2$  мкм. Также в наплавленном материале присутствуют крупные газовые поры (показаны стрелками на рис. 8), образование которых связано с захватом газа расплавом металла из окружающей среды.

В структуре изломов образцов после испытания на одноосное растяжение видны крупные включения (показаны маленькими стрелками на рис. 9).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 10) показали, что крупными включениями в структуре изломов являются оксидные включения, в составе которых присутствуют хром, марганец и железо. Это могут быть как простые, так и сложные оксиды, которые тяжело идентифицировать методом РФА из-за их малого количества и размера. Наличие оксидов в структуре могло привести к снижению характеристик механических свойств.

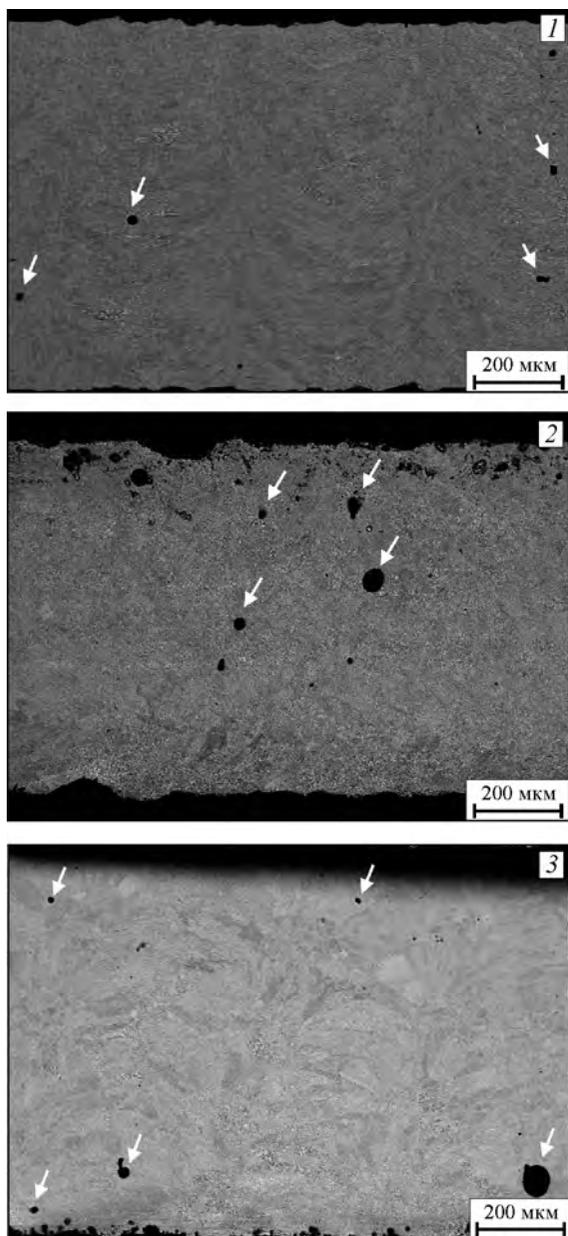


Рис. 8. Микроструктура образцов 1–3 в отраженных электронах

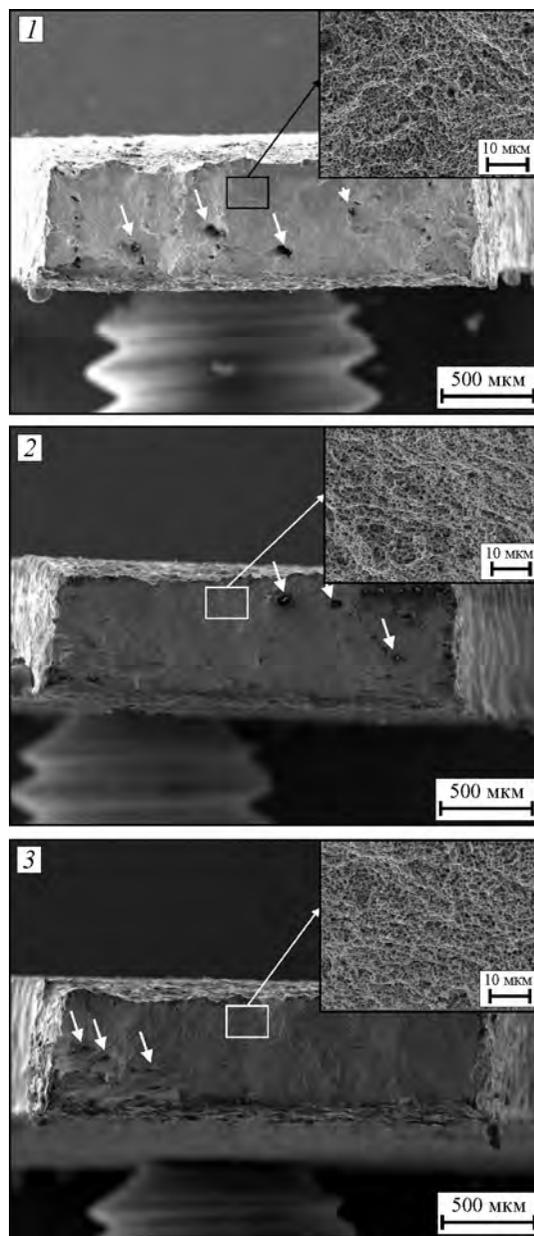


Рис. 9. Изломы образцов 1–3 после испытаний на одноосное растяжение

Структура изломов имеет чашечный характер с рельефом, образуемым совокупностью отдельных ямок, что говорит о вязком разрушении материала. Диаметр ямок колеблется от 0,5 до 1,3 мкм. На «стенках» чашечного излома наблюдаются сильно вытянутые ямки, а также области, не имеющие характерных особенностей структуры.

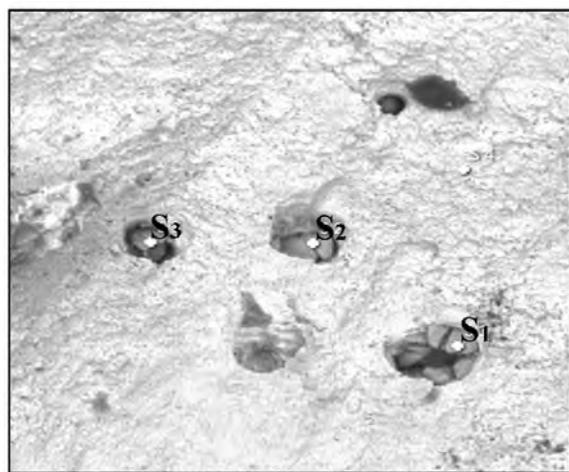
В табл. 3 приведены результаты испытаний образцов на одноосное растяжение при комнатной температуре и значения их твердости. Предел текучести образца 1 выше, чем обр. 2 и 3, на 80 и

60 ед. соответственно, а предел прочности больше на 40 ед. Высокий уровень механических свойств обусловлен тем, что в процессе наплавки обр. 1 испытывал меньший разогрев в отличие от обр. 2 и 3, что связано с разными траекториями перемещения лазерного луча относительно длины образца. Во время наплавки образец перемещался вдоль направления, соответствующего наибольшему размеру образца — 70 мм.

Образец 2 имеет наименьшие среди экспериментальных образцов значения механических свойств.

Таблица 3. Механические свойства образцов

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$HV$
1	653±19	729±21	25±4	238±3
2	574±24	686±39	24±8	240±3
3	595±7	685±21	31±2	234±5
316L литой [19]	262	552	55	260
316L деформированный [19]	255–310	525–623	30	260



Номер спектра	Доля элементов, ат. %			
	O	Cr	Mn	Fe
S1	76	4	7	13
S2	43	3	42	12
S3	59	8	14	19

Рис. 10. Микрорентгеноспектральный анализ локальных участков излома

В процессе наплавки он испытывал наибольший разогрев, так как его перемещение происходило в направлении наименьшего размера — 12 мм.

Образец 3, полученный с использованием перекрестной траектории перемещения, занимает промежуточное положение по значению предела текучести и обладает высокой пластичностью.

Несмотря на присутствие в структуре изломов крупных оксидных включений, предел текучести и прочности всех экспериментальных образцов выше, чем у материала, полученного традиционными способами изготовления (литье, пластическая деформация).

Высокий уровень механических свойств экспериментальных образцов обусловлен, прежде всего,

высокой дисперсностью (см. рис. 7, б, г, е) формируемой структуры.

## Заключение

Методом лазерной наплавки порошка стали марки 316L были получены экспериментальные образцы. Анализ их микроструктур показал, что в результате высокой скорости кристаллизации стали наблюдается дендритная структура аустенита со средним размером ячеек 1,3–1,9 мкм. Структура изломов имеет ямочное строение и характеризуется наличием оксидных включений. Определено, что траектория перемещения лазерного луча во время наплавки относительно длины образца влияет на конечные свойства изделий. При мощности лазерного излучения 250 Вт и скорости сканирования 16 мм/с предел прочности образцов варьируется от 685 до 729 МПа при относительном удлинении 25–30 %. Установлено, что наилучшим комплексом механических свойств (прочностью и пластичностью) обладает образец, полученный перекрестной траекторией перемещения. Образец с продольной наплавкой слоев характеризуется наиболее высоким значением прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI58214X0004).

## Литература/References

1. Mingming M., Zemin W., Dengzhi W., Xiaoyan Z. Control of shape and performance for direct laser fabrication of precision large-scale metal parts with 316L stainless steel. *Opt. Laser Technol.* 2013. Vol. 45. P. 209–216.
2. Srivastava D.I., Chang I.T., Loretto M.H. The effect of process parameters and heat treatment on the microstructure of direct laser fabricated TiAl alloy samples. *Intermetallics*. 2001. Vol. 9. P. 1003–1013.
3. Dongdong G., Yves-Christian H., Meiners W., Meng G., Batista Santos R.J., Wissenbach K., Poprawe R. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 3849–3860.
4. Xiang X., Gaoyang M., Yuanqing L., Ping J., Xinyu S., Chunming W. Morphologies, microstructures, and mechanical properties of samples produced using laser metal deposition with 316 L stainless steel wire. *Opt. Lasers Eng.* 2017. Vol. 94. P. 1–11.
5. Mingming M., Zemin W., Xiaoyan Z. A comparison on metallurgical behaviors of 316L stainless steel by selective la-

- ser melting and laser cladding deposition. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 685. P. 265—273.
6. Dewidar M.M., Dalgarno K.W., Wright C.S. Processing conditions and mechanical properties of high-speed steel parts fabricated using direct selective laser sintering. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B: J. Eng. Manuf.* 2003. Vol. 217. P. 1651—1662.
  7. Yadroitsev I., Smurov I. Surface morphology in selective laser melting of metal powders. *Phys. Procedia A*. 2011. Vol. 12. P. 264—270.
  8. Yasa E., Kruth J. Application of laser re-melting on selective laser melting parts. *Adv. Product. Eng. Manag.* 2011. Vol. 6. No. 4. P. 259—270.
  9. Brandt M. The role of lasers in additive manufacturing. In: *Materials, design, technologies, and applications. Electronic and Optical Materials*. 2017. P. 1—18.
  10. Yali L., Dongdong G. Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder. *Mater. Design*. 2014. Vol. 63. P. 856—867.
  11. Tabernero I., Lamikiz A., Martinez S., Ukar E., Figueras J. Evaluation of the mechanical properties of Inconel 718 components built by laser cladding. *Int. J. Machine Tools Manuf.* 2011. Vol. 52. P. 465—470.
  12. Doubenskaia M., Pavlov M., Grigoriev S., Tikhonova E., Smurov I. Comprehensive optical monitoring of selective laser melting. *JLMN — J. Laser Micro/Nanoeng.* 2012. Vol. 7. No. 3. P. 236—243.
  13. Marcua T., Todeab M., Gligora I., Bercec P., Popa C. Effect of surface conditioning on the flowability of Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb powder for selective laser melting applications. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 3276—3282.
  14. Ruidi L., Yusheng S., Zhigang W., Li W., Jinhui L., Wei J. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 4350—4356.
  15. Wang D., Song C., Yang Y., Bai Y. Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts. *Mater. Design*. 2016. Vol. 100. P. 291—299.
  16. Wang X., Deng D., Qi M., Zhang H. Influences of deposition strategies and oblique angle on properties of AISI316L stainless steel oblique thin-walled part by direct laser fabrication. *Opt. Laser Technol.* 2016. Vol. 80. P. 138—144.
  17. Zhang B., Dembinski L., Coddet C. The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 584. P. 21—31.
  18. Zhang K., Wang S., Liu W., Shang X. Characterization of stainless steel parts by Laser Metal Deposition Shaping. *Mater. Design*. 2014. Vol. 55. P. 104—119.
  19. Yadollahi A., Shamsaei N., Thompson S.M., Seely D.W. Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 644. P. 171—183.
  20. Cheikh H.E., Courant B., Branchu S., Huang X., Hascoet J.-Y., Guillen R. Direct laser fabrication process with coaxial powder projection of 316L steel. Geometrical characteristics and microstructure characterization of wall structures. *Opt. Lasers Eng.* 2012. Vol. 50. P. 1779—1784.
  21. Olakanmi E.O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al—Mg, and Al—Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. *J. Mater. Process. Technol.* 2013. Vol. 213. P. 1387—1405.
  22. Попкова И.С., Золоторевский В.С., Солонин А.Н. Производство изделий из алюминия и его сплавов методом селективного лазерного плавления. *Технол. легких сплавов*. 2015. No. 4. С. 14—24; Попкова И.С., Золоторевский В.С., Солонин А.Н. Производство изделий из алюминия и его сплавов методом селективного лазерного плавления [Manufacturing of details by selective laser melting of aluminium alloys]. *Технология легких сплавов*. 2015. No. 4. P. 14—24.
  23. ГОСТ 25849-83. Порошки металлические. Метод определения формы частиц. М.: Изд-во стандартов, 1983; GOST 25849-83. Poroshki metallicheskie. Metod opredeleniya formy chastits [Metallic powders. Method for determination of particle shape]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1983.
  24. ГОСТ 23402-78. Порошки металлические. Микроскопический метод определения размеров частиц. М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1985; GOST 23402-78. Poroshki metallicheskie. Mikroskopicheskii metod opredeleniya razmerov chastits [Metallic powders. Microscopic method for determining particle size]. Moscow: Gosudarstvennyi komitet SSSR po standartam, 1989.
  25. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Методы измерения твердости по Виккерсу. М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1987; GOST 2999-75. Metally i splavy. Metody izmereniya tverdosti po Vickersu [Metals and alloys. Methods of measuring the Vickers hardness]. Moscow: Gosudarstvennyi komitet SSSR po standartam, 1987.
  26. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. М.: Изд-во стандартов, 1993; GOST 1497-84. Metally. Metody ispytaniya na rastyazhenie [Metals. Tensile test methods]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1993.

УДК 544.654.2 : 546 : 56

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61

## Седиментация ультрадисперсных алмазов в цитратном электролите меднения

© 2017 г. **В.В. Яскельчик, М.В. Ананьев, Т.Н. Останина, Н.И. Останин, И.М. Жарский, А.А. Черник**

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Респ. Беларусь

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 20.09.16 г., доработана 30.03.17 г., подписана в печать 03.04.17 г.

Проведены исследования процессов агрегации и седиментации ультрадисперсных алмазов (УДА) в цитратном электролите меднения (ЦЭМ), используемом для получения композиционных электрохимических покрытий. Изучалась седиментационная и агрегационная устойчивость с целью выбора концентрации УДА в ЦЭМ. Это было необходимо для создания композиционных медных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками (повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью), а также для придания им новых свойств (антифрикционных, каталитических). Содержание УДА в электролите варьировалось в пределах от 0,2 до 2,0 г/л. С помощью лазерного дифракционного анализатора «Malvern Mastersizer 2000» определено распределение по размерам частиц УДА в электролите сразу после приготовления суспензии и после 10-суточной выдержки. Агрегационная и седиментационная устойчивость суспензии УДА в ЦЭМ исследована гравиметрическим методом с непрерывным взвешиванием кварцевой чашечки, погруженной в данную суспензию. Кварцевая чашечка была связана с аналитическими весами «Sartorius R200D» с помощью кварцевой нити. В результате проведения эксперимента получена зависимость массы оседающих частиц УДА от времени:  $Q = f(t)$ . Из этой зависимости определено относительное распределение частиц по размерам. Установлено, что на седиментационную устойчивость существенное влияние оказывает процесс агрегации частиц, интенсивность которого увеличивалась с повышением концентрации УДА. Удовлетворяющие требованиям по агрегационной и седиментационной устойчивости результаты получены из суспензии УДА в ЦЭМ с концентрацией 1,0 г/л. В этом случае высокое содержание дисперсной фазы сочеталось с агрегационной и седиментационной устойчивостью, что позволяло получать медные композиционные покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами.

**Ключевые слова:** седиментация, агрегация, цитратный электролит меднения, ультрадисперсные алмазы (УДА), композиционное электрохимическое покрытие, распределение по размерам.

**Яскельчик В.В.** – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники (ХТЭХПиМЭТ) БГТУ (220030, Респ. Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а). E-mail: yaskelchik@gmail.com.

**Ананьев М.В.** – докт. хим. наук, доцент ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20), доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: m.ananyev@mail.ru.

**Останина Т.Н.** – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭП УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

**Останин Н.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ТЭП УрФУ. E-mail: ostni@mail.ru.

**Жарский И.М.** – канд. хим. наук, профессор кафедры ХТЭХПиМЭТ БГТУ. E-mail: root@belstu.by.

**Черник А.А.** – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой ХТЭХПиМЭТ БГТУ. E-mail: alexachernik@belstu.by.

**Для цитирования:** Яскельчик В.В., Ананьев М.В., Останина Т.Н., Останин Н.И., Жарский И.М., Черник А.А. Седиментация ультрадисперсных алмазов в цитратном электролите меднения // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61.

*Yaskelchik V.V., Ananyev M.V., Ostanina T.N., Ostanin N.I., Zharskiy I.M., Chernik A.A.*  
**Sedimentation of ultradispersed diamonds in citrate copper plating electrolyte**

The processes of aggregation and sedimentation of ultradispersed diamonds (UDD) in citrate copper plating electrolyte used for obtaining composite electrochemical coatings was investigated. The study of sedimentation and aggregation resistance was carried out for the purpose of selecting the concentration of UDD in citrate copper plating electrolyte. It was necessary to obtain composite copper plating featuring advanced operational properties (increased hardness, wear resistance, corrosion resistance), as well as to attain new properties (antifricition, catalytic). UDD content in electrolyte varied from 0,2 to 2,0 g/l. UDD particle size distribution in electrolyte was determined using the Malvern Mastersizer 2000 laser diffraction analyzer both as soon as suspension had

been prepared and after 10-day holding. Aggregation and sedimentation resistance of UDD suspension in citrate copper plating electrolyte was investigated gravimetrically with a continuously weighed quartz cup immersed into the above mentioned suspension. The quartz cup was connected to the Sartorius R200D analytical balance by quartz fiber. The above experiment resulted in obtaining the relationship between the mass of UDD debris and the time  $Q = f(t)$ . The obtained relationship was used to determine the relative particle size distribution. Sedimentation resistance has been proved to be greatly affected by the process of particle aggregation intensified by means of diamond concentration strengthening. Appropriate aggregation and sedimentation resistance results were derived from UDD suspension in citrate copper plating electrolyte at a concentration of 1,0 g/l. In this case the combination of high disperse phase content and aggregation and sedimentation resistance produced copper composite coatings with enhanced operational properties.

**Keywords:** sedimentation, aggregation, citrate copper plating electrolyte, ultradispersed diamonds (UDD), composite electrochemical plating, size distribution.

**Yaskelchik V.V.** – postgraduate student, Department of chemistry, technology of electrochemical productions and materials of electronic technique (ChTEChP&MET), Belarusian State Technological University (BSTU) (220030, Republic of Belarus, Minsk, Sverdlov str., 13a). E-mail: yaskelchik@gmail.com.

**Ananyev M.V.** – Dr. Sci. (Chem.), associate prof. of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UrB RAS) (620137, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya str., 20), associate prof. of the Department of technology of electrochemical productions (TEP), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: m.ananyev@mail.ru.

**Ostanina T.N.** – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of TEP, UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

**Ostanin N.I.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of TEP, UrFU. E-mail: ostni@mail.ru.

**Zharskiy I.M.** – Cand. Sci. (Chem.), prof., Department of ChTEChP&MET, BSTU. E-mail: root@belstu.by.

**Chernik A.A.** – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., head of the Department of ChTEChP&MET, BSTU. E-mail: alexachernik@belstu.by.

**Citation:** Yaskelchik V.V., Ananyev M.V., Ostanina T.N., Ostanin N.I., Zharskiy I.M., Chernik A.A. Sedimentatsiya ul'tradispersnykhalmazov v tsitratnom elektrolite medneniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61.

## Введение

Медные покрытия широко используются в машиностроении для защиты отдельных участков стальных деталей при цементации, борировании, азотировании, для обеспечения адгезии и прочности сцепления фрикционных композиций со стальной основой, а также для придания поверхности декоративного внешнего вида [1, 2]. Они способствуют повышению электропроводности контактов и предотвращению искрообразования [3, 4]. Кроме того, их применяют в качестве подслоя для последующего нанесения многослойных покрытий.

Введение композиционных частиц в медные покрытия существенно улучшает их эксплуатационные характеристики (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придает им новые свойства (антифрикционные, каталитические), что может происходить благодаря собственным свойствам входящих частиц, а также их влиянию на процесс кристаллизации металла. Получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) осуществляется путем электроосаждения из суспензии, состоящей из композиционных частиц и электролита меднения. Кинетика образования КЭП включает следующие стадии:

доставка частиц к катоду, удерживание их у поверхности катода и заравнивание осаждающимся металлом. Поэтому содержание дисперсной фазы (ДФ) в получаемых КЭП напрямую зависит от седиментационной и агрегационной (коагуляционной) устойчивости ДФ в анализируемой среде. Кроме седиментации, в водном электролите может наблюдаться укрупнение частиц путем агрегации [5]. В связи с этим исследования устойчивости ультрадисперсных частиц актуальны как с научной точки зрения, так и для разработки и совершенствования технологий, связанных с получением композиционных гальванических покрытий.

В настоящее время получили развитие исследования композиционных электрохимических материалов с использованием ультрадисперсных алмазов (УДА), или наноалмазов (НА), детонационного синтеза, позволяющие улучшить покрытия и придать им специфические свойства. Технология детонационного синтеза наноалмазов разработана российскими учеными и реализована на предприятиях России (ГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург, НПО «Алтай», г. Бийск и др.), Беларуси (ЗАО «Синта», г. Минск) и Китая. Исследования свойств и строения детонационных

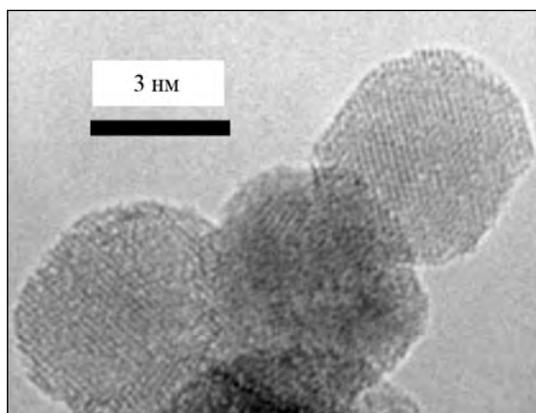


Рис. 1. Микрофотография индивидуальной частицы УДА в агрегате [11]

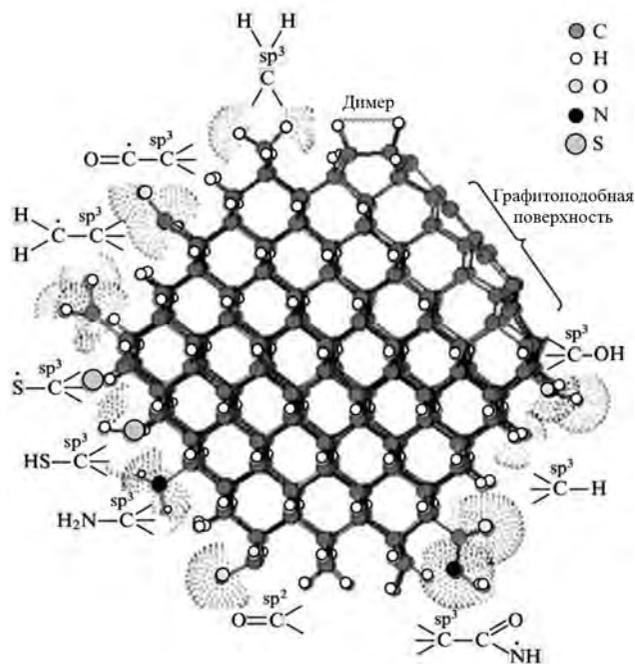


Рис. 2. Стехиометрическое изображение частицы УДА с различными функциональными группами [11]

наноалмазов (ДНА), полученных по данной технологии, проводились учеными из разных стран. Микрофотографии ДНА представлены в работах российских (А.Я. Вуль и др.) и американских (О.А. Шендерова и др.) исследователей (рис. 1). С помощью химической, барометрической и термической обработок ультрадисперсных алмазов также можно влиять на изменение их поверхностных свойств. Такие алмазы характеризуются малым размером частиц (в среднем 4–6 нм), химической стойкостью алмазного ядра и активностью периферической оболочки (рис. 2) [6–12].

Расчетными и экспериментальными методами показано [7, 9–15], что первичные частицы УДА диаметром 4 нм образуют фрактальные кластерные структуры (размером 30–40 нм), из которых формируются более крупные агрегированные частицы размером порядка сотен нанометров.

Благодаря наличию функциональных групп на поверхности УДА, частицы приобретают гидрофильные свойства, что положительно сказывается на седиментационной устойчивости, так как поверхность НА блокируется молекулами воды, обладающими дипольным моментом. Это, в свою очередь, снижает вероятность слипания частиц.

При введении алмазов в раствор происходит процесс агрегации, приводящий к укрупнению частиц. Такой процесс нежелателен, так как усложняется включение крупных частиц дисперсной фазы в матрицу металла. Поэтому необходимо снизить скорость и степень агрегации, чтобы размер дисперсных частиц в электролите был минимальным. Для равномерного включения дисперсной фазы в покрытие суспензия должна сохранять устойчивость в процессе электроосаждения при максимально возможном содержании частиц УДА.

В связи с этим изучение процессов, происходящих в электролите с ультрадисперсными частицами алмазов, имеет большое значение с точки зрения получения однородных по структуре и свойствам композиционных покрытий. Сведения о фракционном составе, среднем размере частиц агрегатов НА в электролите могут быть получены с помощью седиментационного анализа, который является наиболее простым методом анализа систем с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм [16, 17].

В работах ряда авторов [18–21] проведены исследования стабильности УДА в воде, а также в растворах с незначительным содержанием солей осаждаемого металла, в которых в основном применялись визуальные методы анализа (расслоение суспензии по высоте оседающего столба) и методы фотоколориметрии. Однако сведения, касающиеся исследования устойчивости УДА в электролитах для нанесения композиционных медных покрытий, отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование седиментационной устойчивости суспензий на основе цитратного электролита меднения и обоснование выбора концентрации УДА, необходимой для получения медных композиционных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

## Методика исследований

Для проведения седиментационного анализа были приготовлены суспензии, состоящие из цитратного электролита меднения (ЦЭМ) [22–24] и частиц УДА. Электролит имел следующий состав, г/л:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 100;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — 120; лимонная кислота — 58,  $\text{NaOH}$  — до  $\text{pH} = 8,0$ . В качестве УДА использованы нанодиамазы детонационного синтеза производства ЗАО «СИНТА» [12, 25].

Анализ исходного состава суспензии и состава суспензии УДА после 5- и 10-суточной выдержки осуществлен на лазерном дифракционном анализаторе «Malvern Mastersizer 2000» (ЗАО «Экситон Аналитик», г. Санкт-Петербург). Измерения выполнены при непрерывной циркуляции суспензии, предварительно разбавленной водой в 10–20 раз. Малая концентрация частиц УДА и постоянное перемешивание позволяют максимально снизить вероятность агрегации частиц ДФ.

Седиментационный анализ проведен с помощью установки, показанной на рис. 3.

Частицы оседали в стакане диаметром 5 см и высотой 7 см, высота оседания частиц при седиментации составляла 4 см в каждом из экспериментов. В результате проведения эксперимента получена зависимость массы оседающих частиц УДА от времени:  $Q = f(t)$  (рис. 4). Максимальную массу частиц УДА, которая может осесть на кварцевом диске при условии их полной седиментации [16], определяли с помощью уравнения

$$Q_{\max} = \eta C S \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация ДФ (УДА), г/л;  $S$  — площадь диска для седиментации,  $\text{см}^2$ ;  $\rho_0 = 1,116 \text{ г/см}^3$  — плотность цитратного раствора меднения;  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$  — плотность индивидуальной частицы УДА [11];  $\eta = 1,5 \text{ сПз}$  — вязкость цитратного электролита меднения. Плотность и вязкость цитратного электролита были определены экспериментально.

На начальном участке седиментационной кривой (см. рис. 4) имеется перегиб. Скорость седиментации дисперсной фазы на участке *I* возрастает, что может быть связано с увеличением размеров оседающих частиц вследствие агрегации [26]. Участок *II* характеризует процесс седиментации агрегатов УДА [16, 26]. Следовательно, кривая на рис. 4 описывает процесс седиментации полидисперсной суспензии, сопровождающийся агрегацией частиц ДФ.

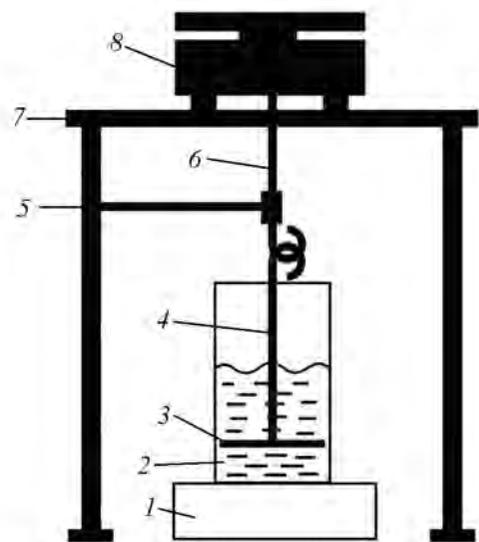


Рис. 3. Схема установки для проведения седиментационного анализа

*1* — магнитная мешалка; *2* — химический стакан с исследуемой суспензией; *3* — кварцевый диск для взвешивания осадка; *4* — кварцевая штанга; *5* — кварцевая нить; *6* — штанга весов; *7* — столик весов; *8* — весы «Sartorius R200D» (ООО «Сартогосм», Россия и Германия)

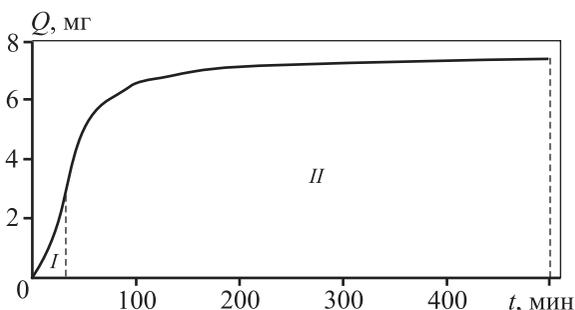


Рис. 4. Экспериментальная седиментационная кривая при концентрации  $C_{\text{УДА}} = 0,2 \text{ г/л}$  в цитратном электролите меднения  
*I* — коагуляция, *II* — седиментация

Все последующие расчеты фракционного состава частиц УДА проведены по участкам *II* седиментационных кривых (см. рис. 4). Для этого в каждый момент времени из общей массы частиц вычиталась масса частиц, осевших в области *I* (рис. 5).

Кривая на рис. 5 описывает седиментацию частиц в поле сил тяготения ( $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ ) непосредственно после процесса агрегации (коагуляции) УДА. Для анализа кривая разбивалась на участ-

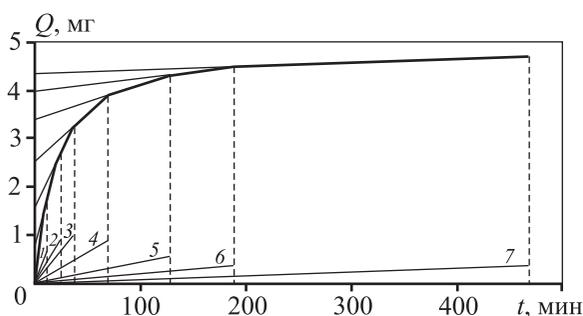


Рис. 5. Седиментационная кривая после участка коагуляции

$C_{УДА} = 0,2$  г/л

ки по времени и определялась скорость оседания ( $dQ_i/dt_i$ ) на каждом участке [16, 17]. Таким образом были проанализированы седиментационные кривые для всех концентраций УДА в ЦЭМ.

## Результаты и их обсуждение

Результаты обработки седиментационных кривых после завершения процесса агрегации (в соответствии с рис. 5, уч. 1) при повышении концентрации УДА в ЦЭМ указывали на увеличение скоростей седиментации самых крупных фракций. Это могло быть связано с укрупнением агрегатов УДА при повышении концентрации УДА в электролите меднения. Вместе с тем скорости седиментации самых мелких фракций (рис. 5, уч. 7) оставались практически неизменными в диапазоне концентраций  $C_{УДА} = 0,2-1,0$  г/л, а при  $C_{УДА} = 1,5$  и  $2,0$  г/л наблюдалось ускорение седиментации агрегатов УДА. Возможно, это связано с укрупнением всех агрегатов УДА в ходе коагуляции.

Поскольку процесс агрегации УДА в ЦЭМ начинается сразу после приготовления суспензии, то анализ гранулометрического состава гравиметрическим методом невозможен. Поэтому распределение исходных частиц по размерам устанавливалось на лазерном дифракционном анализаторе. Кривые распределения агрегатов по размерам для всех концентраций УДА в ЦЭМ имели вид, представленный на рис. 6.

На рис. 6 имеются 2 пика, максимумы которых соответствуют диаметрам агрегированных частиц УДА 80 нм и 1,5 мкм, а объемное распределение агрегированных частиц по размерам находится в диапазонах 50—158 нм и 0,36—9 мкм. Численное распределение агрегированных частиц по размерам указывает на нахождение в су-

спензии УДА преимущественно диаметром от 50 до 158 нм с максимумом при 65 нм. Наличие пика в интервале размеров агрегатов от 0,36 до 9 мкм связано с агрегацией УДА, размеры которых находятся также в диапазоне 50—158 нм. Образовавшиеся агрегаты микронных диаметров подвержены седиментации, так как они не участвуют в броуновском движении.

На рис. 7 представлены экспериментальные седиментационные кривые для различных концентраций УДА в ЦЭМ. Видно, что время агрегации (время до перегиба на кривых) зависит от концентрации УДА в электролите. При ее увеличении от 0,2 до 1 г/л время агрегации уменьшается с 32 мин (рис. 7, кр. 1) до 12 мин (рис. 7, кр. 3). Снижение расстояния между частицами при возрастании концентрации УДА приводит к повышению вероятности образования агломератов и увеличению их размеров. При  $C_{УДА} = 1,5$  г/л время агрегации составляло 2 мин, а при  $C_{УДА} = 2,0$  г/л агрегация протекала практически мгновенно (рис. 7, кр. 4 и 5).

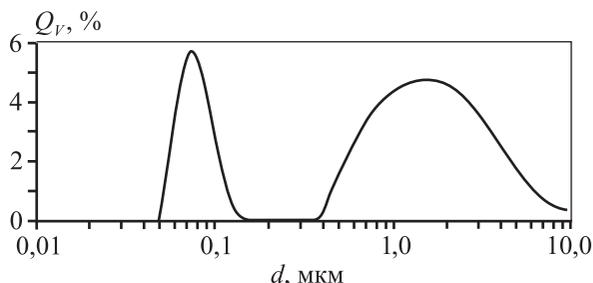


Рис. 6. Кривая объемного распределения частиц по размерам в исходной суспензии УДА в ЦЭМ, полученная с помощью лазерного дифракционного анализатора

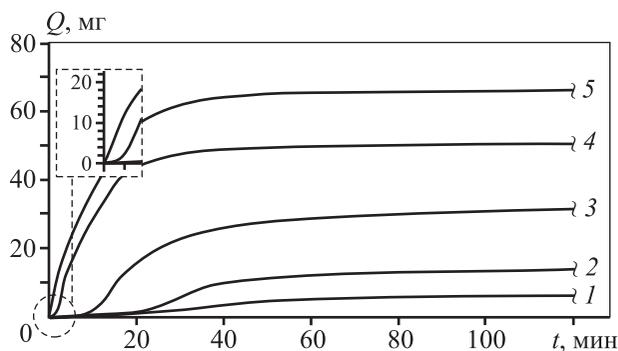
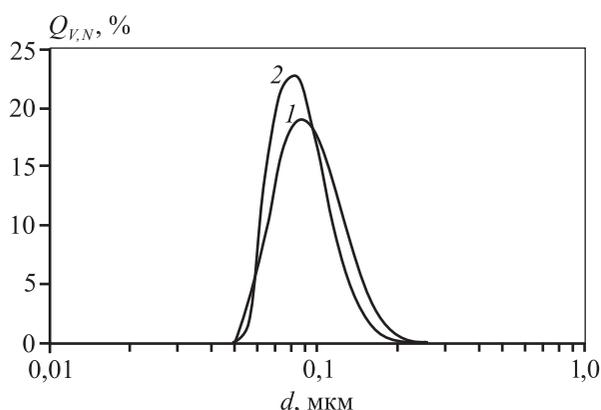


Рис. 7. Седиментационные кривые при различных концентрациях УДА в ЦЭМ  $C_{УДА}$ , г/л: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0



**Рис. 8.** Кривые распределения частиц по размерам, полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора через 5 и 10 сут после седиментации

1 – объемное распределение  
2 – распределение по количеству частиц

Повышение концентрации УДА в ЦЭМ способствует росту скорости седиментации, о чем свидетельствует изменение угла наклона седиментационных кривых (см. рис. 7). Увеличение скорости седиментации, возможно, связано с укрупнением частиц.

При получении композиционных электрохимических покрытий представляет интерес суспензия с высоким содержанием дисперсной фазы, обладающая при этом агрегативной устойчивостью. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для предупреждения образования крупных агрегатов УДА в электролитах необходимо подвергать их механическому перемешиванию. Периодичность перемешивания не должна допускать завершения процесса агрегации, и диспергирование суспензии должно обеспечивать достижение исходных размеров (50–158 нм) агрегатированных частиц УДА (см. рис. 6).

Масса частиц УДА, осевших на кварцевом диске, определяемая в ходе эксперимента, и максимальная масса частиц, рассчитанная (см. уравнение (1)) с учетом концентрации УДА, не совпадали, поэтому был исследован состав суспензий через 5 и 10 сут после седиментации с помощью лазерного дифракционного анализатора (рис. 8).

Из рис. 8 следует, что в электролите длительное время находятся агрегатированные частицы размером от 52 до 240 нм. Максимум на кривой 2 соответствует размеру агрегатированных частиц 80 нм. Подобный пик в области размеров агрегатированных частиц от 50 до 158 нм присутствует

и на кривой распределения по размерам исходной суспензии (см. рис. 6). Исходя из этого можно предположить, что некоторая часть наноразмерных УДА не подвержена агрегации из-за большого расстояния между частицами. Кроме того, небольшое различие между объемным и количественным распределениями может свидетельствовать о том, что агрегатированные частицы диаметрами от 52 до 240 нм близки к сферическим.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что повышение концентрации УДА более 1,0 г/л является нецелесообразным, так как электроосаждение необходимо вести в непрерывном гидродинамическом режиме перемешивания и избыток частиц УДА не улучшит, а даже ухудшит закрепление дисперсных частиц в медной матрице и приведет к анизотропии свойств поверхности. Суспензия, содержащая 1,0 г/л УДА в ЦЭМ, имеет удовлетворительную устойчивость к агрегации, что позволяет обеспечить максимальную вероятность подвода ДФ к электроосаждаемой поверхности с последующим зарастиванием композита. Поддержание суспензии во взвешенном состоянии осуществляется механическим перемешиванием с периодичностью в 10 мин.

Из растворов с различным содержанием УДА были получены композиционные медные покрытия и проведена оценка их эксплуатационных характеристик. Увеличение концентрации УДА в ЦЭМ до 1,0 г/л привело к снижению пористости в 6 раз, повышению износостойкости в 3,5 раза и росту микротвердости в 1,5 раза [22]. При этом количество вкрапляемых частиц УДА в медную матрицу увеличилось до 0,2 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации УДА в ЦЭМ не способствовало улучшению свойств КЭП.

## Заключение

В ходе проведенной работы установлено, что из исследуемых суспензий УДА в ЦЭМ седиментационно и агрегационно устойчивыми являются электролиты меднения с содержанием УДА от 0,2 до 1,0 г/л. При достижении УДА 1,5 г/л и выше в ЦЭМ наблюдается резкое снижение агрегационной и седиментационной устойчивости. Также установлено, что до начала агрегации в суспензии УДА присутствовали частицы с размерами от 50 до 158 нм. Непосредственно при перемешивании образовывались и разрушались агрегаты УДА, диапазон размеров которых составлял 0,36–9,0 мкм.

В отсутствие механического перемешивания возникали агрегаты УДА от 2,1 до 23,4 мкм, время же на формирование агрегатов уменьшалось при повышении концентрации УДА в ЦЭМ и наблюдалось увеличение частиц УДА в размерах.

Для получения композиционных электрохимических покрытий представляет интерес суспензия с высоким содержанием дисперсной фазы, обладающая при этом агрегационной и седиментационной устойчивостью. Предъявляемым требованиям соответствует суспензия УДА в ЦЭМ с концентрацией УДА 1,0 г/л. В этом случае сочетается высокое содержание дисперсной фазы с агрегационной и седиментационной устойчивостью, что позволяет получать медные композиционные покрытия с малой пористостью и высокой износостойкостью [22]. Для повышения агрегационной и седиментационной устойчивости суспензии необходимо, чтобы периодичность перемешивания не допускала завершения процесса агрегации и чтобы при концентрации УДА 1,0 г/л в ЦЭМ механическое перемешивание осуществлялось через каждые 10 мин.

## Литература

1. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник. М.: Металлургия, 1985.
2. Вайнер Я.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1972.
3. Gibson N., Lloyd F.C., Perry G.R. Fire hazards in chemical plant from friction sparks involving the thermite reaction // J. Chem. E. Symp. Ser. 1968. No. 25. P. 26—35.
4. Бакиновский А.А. Снижение фрикционного искрообразования стальных изделий с помощью процессов химико-термической обработки // Литье и металлургия. 2013. No. 4 (73). С. 118—120.
5. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // Физика тв. тела. 2004. Т. 46. No. 4. С. 685—692.
6. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза // Успехи химии. 2001. Т. 70. No. 7. С. 687—708.
7. Shenderova O.A., Gruen D.M. Ultrananocrystalline diamond: Synthesis, properties and applications. N.Y.: Norwich, 2012.
8. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2002. Vol. 27. No. 3—4. P. 227—356.
9. Dolmatov V.Yu., Kulakova I.I., Myllymaki V., Vehanen A., Panova A.N., Voznyakovskii A.A. Ir spectra of detonation nanodiamonds modified during the synthesis // J. Superhard Mater. 2014. Vol. 36. No. 5. P. 344—357.
10. Dolmatov V.Yu., Fujimura T. Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties // Proc. of the NATO ARW «Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond». Dordrecht: Springer, 2005. P. 217—230.
11. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. Vol. 34. Iss. 1—2. P. 18—74.
12. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: Получение, свойства, применение. СПб.: НПО «Профессионал», 2011.
13. Vul A.Ya., Dedeikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V. Detonation nanodiamonds: synthesis, properties and applications // Nanodiamonds / Ed. O. Williams. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014. P. 27—48.
14. Першин С.В., Цаплин Д.Н. Динамические исследования детонационного синтеза плотных фаз вещества // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл. (г. Красноярск, 05—12 авг. 1991 г.). Черноголовка: ИМТЕХ, 1991. Т. 2. С. 237—243.
15. Dahl J.E., Liu S.G., Carlson R.M.K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules // Science. 2003. Vol. 299. P. 96—99.
16. Михаленко И.И. Лабораторный практикум по коллоидной химии. М.: Росс. ун-т дружбы народов, 2013.
17. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Основы коллоидной химии. Екатеринбург: УрФУ, 2011.
18. Ильницкая Г.Д., Олейник Н.А., Зайцева И.Н., Тимошенко В.В. Исследование кинетики седиментации суспензии алмазных нанопорошков // Наукові нотатки: Межвуз. сб. ст. Луцк: ЛНТУ, 2013. No. 41. Ч. 1. С. 106—112.
19. Гончарук Е.В., Зарко В.И., Богатырев В.М., Terpilowski K., Chibowski E. Агрегативная и седиментационная стабильность водных суспензий наноалмазов в присутствии пирогенного кремнезема // Физика, химия и технол. пов-ти. 2014. Т. 5. No. 2. С. 210—219.
20. Бердникова Д.В., Королева М.Ю., Спицын Б.В. Седиментационный анализ дисперсий наноалмаза // Успехи в химии и хим. технологии. 2007. Т. 21. No. 8 (76). С. 53—56.
21. Козенков О.Д., Юрьев В.А., Пташкина Т.В. Разработка водных суспензий углеродных наноматериалов для

- электролитов // Вестн. Воронеж. гос. технич. ун-та. 2011. Т. 7. No. 10. С. 21—24.
22. Яскельчик В.В., Жарский И.М., Буркат Г.К., Черник А.А., Михедова Е.В. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов // Изв. Санкт-Петерб. гос. технол. ин-та. 2015. No. 28 (54). С. 25—28.
  23. Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Черник А.А., Жарский И.М. Сравнительная характеристика комплексных электролитов меднения // Техника и технология защиты окружающей среды: Матер. докл. междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 09—11 окт. 2013 г.). Минск: БГТУ, 2013. С. 156—159.
  24. Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Жарский И.М., Черник А.А. Электролит для нанесения медных покрытий на сталь и чугун: Пат. А20140740 (РБ). 2014.
  25. Витязь П.А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // Физика тв. тела. 2004. Т. 46. No. 4. С. 591—595.
  26. Клындюк А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы. Минск: БГТУ, 2011.
  8. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. Vol. 27. No. 3—4. P. 227—356.
  9. Dolmatov V.Yu., Kulakova I.I., Myllymaki V., Vehanen A., Panova A.N., Voznyakovskii A.A. Ir spectra of detonation nanodiamonds modified during the synthesis. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36. No. 5. P. 344—357.
  10. Dolmatov V.Yu., Fujimura T. Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties. In: *Proc. of the NATO ARW «Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond»*. Dordrecht: Springer, 2005. P. 217—230.
  11. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. Vol. 34. Iss. 1—2. P. 18—74.
  12. Dolmatov V.Ju. Detonatsionnye nanoalmazy: Poluchenie, svoystva, primeneniye [Detonation nanodiamonds Synthesis, properties, application]. Saint Petersburg: Professional, 2011.
  13. Vul A.Ya., Dedeikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V. Detonation nanodiamonds: synthesis, properties and applications. In: *Nanodiamonds*. Ed. O. Williams. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014. P. 27—48.
  14. Pershin S.V., Caplin D.N. Dinamicheskie issledovaniya detonatsionnogo sinteza plotnykh faz veshchestva. In: *V Vsesoyuznoe soveshchanie po detonatsii: Sbornik dokladov* (Krasnoyarsk, 05—12 avgusta 1991) [Dynamic researches of detonation synthesis of the dense phases of substance. In: *V All-Union meeting on a detonation: Collection of reports*]. Chernogolovka: IMTEKH, 1991. Vol. 2. P. 237—243.
  15. Dahl J.E., Liu S.G., Carlson R.M.K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*. 2003. Vol. 299. P. 96—99.
  16. Mikhaleiko I.I. Laboratornyi praktikum po kolloidnoi khimii [Laboratory workshop on the colloid chemistry]. Moscow: Rossiiskii universitet druzhby narodov, 2013.
  17. Markov V.F., Maskaeva L.N. Osnovy kolloidnoi khimii [Fundamentals of the colloid chemistry]. Ekaterinburg: UrFU, 2011.
  18. Il'nikskaya G.D., Oleinik N.A., Zaitseva I.N., Timoshenko V.V. Issledovanie kinetiki sedimentatsii suspensiialmaznykh nanoporoshkov. In: *Naukovi notatki: Mezhhuzovskii sbornik statei* [Research of a kinetics of a sedimentation of suspension of diamond nanopowders. In: *Scientific notes: Interuniversity collection of articles*]. Lutsk: LNTU, 2013. No. 41. Pt. 1. P. 106—112.
  19. Goncharuk E.V., Zarko V.I., Bogatyrev V.M., Terpilowski K., Chibowski E. Agregativnaya i sedimentatsionnaya

## References

- stabil'nost' vodnykh suspenzii nanoalmazov v prisutstvii pirogenogo kremnezema [Aggregate and sedimentation stability of aqueous slurries of nanodiamonds in the presence of pyrogenic silicon dioxide]. *Fizika, khimiya i tekhnologiya poverkhnosti*. 2014. Vol. 5. No. 2. P. 210—219.
20. *Berdnikova D.V., Koroleva M.Ju., Spitsyn B.V.* Sedimentatsionnyi analiz dispersii nanoalmazov [Sedimentation analysis of dispersions of nanodiamond]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2007. Vol. 21. No. 8 (76). P. 53—56.
  21. *Kozenkov O.D., Yur'ev V.A., Ptashkina T.V.* Razrabotka vodnykh suspenzii uglerodnykh nanomaterialov dlya elektrolitov [Development of aqueous slurries of carbon nanomaterials for electrolytes]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2011. Vol. 7. No. 10. P. 21—24.
  22. *Yaskel'chik V.V., Zharskiy I.M., Burkat G.K., Chernik A.A., Mikhedova E.V.* Poluchenie i svoystva mednykh pokrytii iz tsitratnogo elektrolita v prisutstvii ul'tradispersnykhalmazov [Receiving and properties of copper coverings from citrate electrolyte in the presence of ultradisperse diamonds]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta*. 2015. No. 28 (54). P. 25—28.
  23. *Mikhedova E.V., Yaskel'chik V.V., Zharskiy I.M., Chernik A.A.* Sravnitel'naya kharakteristika kompleksnykh elektrolitov medneniya. In: *Tekhnika i tekhnologiya zashchity okruzhayushchei sredy: Materialy dokladov mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Comparative characteristic of complex electrolytes of a copper plating. In: *Technique and technology of environment protection: Materials of reports of the international scientific and technical conference*]. Minsk: BGTU, 2013. P. 156—159.
  24. *Mikhedova E.V., Yaskel'chik V.V., Zharskiy I.M., Chernik A.A.* Elektrolit dlya naneseniya mednykh pokrytii na stal' i chugun [Electrolyte for drawing copper coverings on steel and cast iron]: Pat. A20140740 (RB). 2014.
  25. *Vityaz' P.A.* Sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya nanoalmazov detonatsionnogo sinteza v Belorussii [The condition and the prospects of use of nanodiamonds of detonation synthesis in Belarus]. *Fizika tverdogo tela*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 591—595.
  26. *Klyndyuk A.I.* Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy [The surface phenomena and disperse systems]. Minsk: BGTU, 2011.

УДК 621.81

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-62-70

# Исследование структуры, кристаллографической текстуры, микротопографии поверхности функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, и некоторые области их применения

## Часть 1. Структура, кристаллографическая текстура и микротопография поверхности медных и латунных покрытий, нанесенных гибким инструментом на стальную основу

© 2017 г. И.В. Белевская, Л.С. Белевский, Е.В. Губарев, Ю.Ю. Ефимова

Магнитогорский государственный технический университет (МГТУ) им. Г.И. Носова

Статья поступила в редакцию 16.08.16 г., доработана 10.03.17 г., подписана в печать 14.03.17 г.

Рассмотрены наноструктурирующая обработка металлических поверхностей и нанесение функциональных покрытий гибким инструментом – вращающимися проволочными щетками (ВПЩ). Этот процесс, названный фрикционным плакированием, реализуется на токарных, шлифовальных и других металлорежущих станках с использованием простой оснастки или ручных углошлифовальных машин (УШМ). При металлографическом исследовании поверхностных слоев в качестве изучаемых образцов применялись пластины 3×20×100 мм из стали марки 08. Покрытия наносили на плоскошлифовальном станке, на котором размещались ВПЩ вместо абразивного круга и приспособление для подачи материала покрытия. Цилиндрические образцы (сталь марки 50) диаметром 20 мм обрабатывали на токарном станке, на суппорт которого устанавливалось приспособление с УШМ. Для металлографических исследований использовали оптические микроскопы и растровый электронный микроскоп РЭМ JSM-6490 LV. Электронно-микроскопические исследования проводили методом реплик на электронном микроскопе «Tesla BC-613». Рентгеноструктурный анализ выполняли с помощью дифрактометра «Дрон-3». Измерения и анализ шероховатости осуществляли по методике стандарта ГОСТ Р ИСО 25178 на установке «Contour GT K1» (Bruker). Проведено исследование структуры, текстуры и микротопографии поверхности медных и латунных покрытий, нанесенных гибким инструментом на стальную основу. Средняя толщина покрытий составляла 20–25 мкм, микротвердость медного покрытия – около 6800 МПа, латунного – 9000 МПа, размеры частиц – в пределах 0,3–0,6 мкм. Кристаллографическая текстура покрытий воспроизводит текстуру материала стальной основы. Изучение микротопографии поверхности образцов до и после нанесения покрытий показало, что латунное покрытие существенно сглаживает поверхность, но исходную микротопографию меняет незначительно. Микротопография медного покрытия существенно отличается от исходной.

**Ключевые слова:** фрикционное плакирование, гибкий инструмент, покрытие, поверхностное упрочнение, текстура, микротопография.

**Белевская И.В.** – магистрант кафедры проектирования и эксплуатации металлургических машин и оборудования МГТУ им. Г.И. Носова (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38). E-mail: belirena@yandex.ru.

**Белевский Л.С.** – докт. техн. наук, профессор этой кафедры. E-mail: l.belevskiy@mail.ru.

**Губарев Е.В.** – ассистент кафедры физики МГТУ им. Г.И. Носова. E-mail: john\_g@mail.ru.

**Ефимова Ю.Ю.** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологий обработки материалов МГТУ им. Г.И. Носова. E-mail: jefimova78@mail.ru.

**Для цитирования:** Белевская И.В., Белевский Л.С., Губарев Е.В., Ефимова Ю.Ю. Исследование структуры, кристаллографической текстуры, микротопографии поверхности функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, и некоторые области их применения. Часть 1. Структура, кристаллографическая текстура и микротопография поверхности медных и латунных покрытий, нанесенных гибким инструментом на стальную основу // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 62–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-62-70.

*Belevskaya I.V., Belevskii L.S., Gubarev E.V., Efimova Yu.Yu.*

**Investigation of surface structure, crystallographic texture, microtopography of functional coatings deposited using flexible tool and some applications. Part 1. Surface structure, crystallographic texture, microtopography of copper and brass coatings deposited on steel base using flexible tool**

The paper focuses on metal surface nanostructuring and functional coating application using a flexible tool – rotating wire brushes (RWB). This process called friction cladding implemented on lathes, grinders and other machine tools using ordinary tooling or

manual angle grinders. Metallographic investigation of surface layers used  $3 \times 20 \times 100$  mm plates made of Steel 08 as study samples. Coatings were applied using the surface grinder where RWB was installed instead of an abrasive disk together with a coating material feeding device. Cylindrical samples (Steel 50) 20 mm in diameter were machined by angle grinders installed on the sliding carriage of the lathe. Optical microscopes and the JSM-6490 LV electron-scan microscope (ESM) were used for metallographic research. Electron microscopic studies were performed by replica technique using the Tesla BC-613 electron microscope. X-ray diffraction analysis was performed on the Dron-3 diffractometer. Measurements and surface roughness analysis were performed according to the GOST R ISO 25178 method on the Bruker Contour GT K1 unit. The surface structure, texture and microtopography of copper and brass coatings deposited using a flexible tool on a steel base were investigated. The average coating thickness was 20–25  $\mu\text{m}$ , microhardness was about 6800 MPa for the copper coating and 9000 MPa for the brass coating with particle sizes ranging from 0,3 to 0,6  $\mu\text{m}$ . The crystallographic texture of the coating reproduces the texture of the steel base material. Investigation of sample surface microtopography before and after coating showed that the brass coating substantially smooths out the surface, but the initial microtopography is changed insignificantly. Copper coating microtopography differs substantially from the initial one.

**Keywords:** friction cladding, flexible tool, coating, surface hardening, texture, microtopography.

**Belevskaya I.V.** – postgraduate student of the Department «Design and exploitation of metallurgical of machinery and equipment» of the Magnitogorsk State Technical University (MSTU) n.a. G.I. Nosov (455000, Russia, Magnitogorsk, Lenina av., 38). E-mail: belirena@yandex.ru.

**Belevskii L.S.** – Dr Sci. (Tech.), professor of the Department «Design and exploitation of metallurgical of machinery and equipment» of MSTU. E-mail: l.belevskiy@mail.ru.

**Gubarev E.V.** – assistant of the Department of physics of MSTU. E-mail: john\_g@mail.ru.

**Efimova Yu.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department «Material processing technologies» of MSTU. E-mail: jefimova78@mail.ru.

**Citation:** *Belevskaya I.V., Belevskii L.S., Gubarev E.V., Efimova Yu.Yu.* Issledovanie struktury, kristallograficheskoi tekstury, mikrotopografii poverkhnosti funktsional'nykh pokrytii, nanesennykh gibkim instrumentom, i nekotorye oblasti ikh primeneniya. Chast' 1. Struktura, kristallograficheskaya tekstura i mikrotopografiya poverkhnosti mednykh i latunnykh pokrytii, nanesennykh gibkim instrumentom na stal'nyu osnovu. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 4. P. 62–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-62-70.

## Введение

В настоящее время создавать крупногабаритные изделия из наноструктурных материалов не представляется возможным ввиду отсутствия технологии и из-за проблем, связанных со сварными соединениями. Известно, что определенные успехи достигнуты в наноструктурировании стальной проволоки и арматуры [1–4]. Для многих конструктивных материалов с целью повышения их служебных характеристик более целесообразно осуществлять наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение функциональных наноструктурных покрытий [5–12].

Достаточно широко используемые технологии нанесения тонкопленочных покрытий путем химического (Chemical Vapour Deposition — CVD) и физического (Physical Vapour Deposition — PVD) осаждений из газовой фазы требуют сложного дорогого оборудования, предварительной многооперационной подготовки поверхности, высококвалифицированного обслуживающего персонала. Кроме того, габариты обрабатываемых изделий ограничены, процессы обработки достаточно длительны, прерывисты, энергозатратны, требуется приобретение дорогостоящих расходных мате-

риалов, реагентов, комплектующих и изнашиваемых элементов. После обработки в поверхностном слое изделий возникают растягивающие напряжения. В значительной мере лишен этих недостатков метод финишного плазменного упрочнения (ФПУ) [13].

Нанесение защитных покрытий может осуществляться также механическим способом [14, 15]. В работе [16] рассмотрены наноструктурирующая обработка металлических поверхностей и нанесение функциональных покрытий гибким инструментом — вращающимися проволочными щетками (ВПЩ). Поверхностные слои основы и наносимые частички материала покрытия подвергаются при такой обработке совместной интенсивной пластической деформации (ИПД). Этот процесс, названный фрикционным плакированием (ФП), реализуется на токарных, шлифовальных и других металлорежущих станках с использованием простой оснастки или ручных углошлифовальных машин (УШМ). Процесс ФП разработан в Магнитогорском государственном техническом университете и изучается уже три десятилетия [14–21]. Тем не менее метод ФП гибким инстру-

ментом представляет собой «научно-технологическую нишу» и требует дальнейших исследований.

Цель настоящей работы — изучение структуры, текстуры и микротопографии медьсодержащих покрытий и опыт их практического применения.

## Материалы, оборудование, методика

Исследуемыми образцами служили пластины  $3 \times 20 \times 100$  мм из стали марки 08. Покрытия на них наносили на плоскошлифовальном станке, на который вместо абразивного круга устанавливались ВПЩ и приспособление для подачи материала покрытия. Цилиндрические образцы (сталь марки 50) диаметром 20 мм обрабатывали на токарном станке, на суппорте которого размещалась специальная приставка [16] или простейшее приспособление с УШМ. Диаметр ВПЩ —  $220 \pm 290$  мм, скорость вращения —  $3000 \pm 6000$  об/мин, диаметр стальной проволоки ворса —  $0,25 \pm 0,50$  мм, длина —  $30 \pm 40$  мм. Материал для нанесения покрытия изготавливали в виде цилиндра диаметром 15–30 мм, который прижимался к ВПЩ с усилием 20–40 Н. Натяг (подача ВПЩ на обрабатываемое изделие) —  $1 \pm 4$  мм, число проходов ВПЩ по обрабатываемой поверхности —  $2 \pm 9$ . В качестве материала покрытия были использованы медь и латунь Л-63.

Для металлографических исследований использовали оптические микроскопы «Epiquant» (Carl Zeiss, Германия), «EpiType-2» (Carl Zeiss, Jena, Германия), IM7000 (Meiji Techno, Япония) и растворный электронный микроскоп (РЭМ) JSM-6490 LV (Jeol, Япония). Электронно-микроскопические исследования проведены методом реплик на электронном микроскопе «Tesla BC-613» (Tesla, Чехия).

Рентгеноструктурный анализ проводили на установке «Дрон-3» (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). После обработки был выполнен рентгенографический анализ ширины интерференционных линий {110}, {200} и {220} для материалов с ОЦК-решеткой и линий {111}, {200} и {311} для материалов с решеткой ГЦК. На тех же образцах одновременно осуществляли анализ кристаллографической текстуры поверхностных слоев. Преимущественные ориентировки определяли методами прямых (ППФ) и обратных (ОПФ) полюсных фигур.

Исследуемые образцы подвергали послойной электролитической полировке, позволяющей оценивать изменения тонкой структуры и кристаллографической текстуры на различном расстоянии

от поверхности. В процессе послойного стравливания деформированных слоев наряду с дифрактометрическими исследованиями производили контрольные съемки обратных лауэграмм. Съемки выполняли в камере КРОС в нефилтрованных излучениях Со и Fe.

Микротвердость определяли на приборах ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) и «Buehler Micromet» (Buehler, Бельгия). Механические испытания осуществляли с помощью разрывной машины «Shimadzu» (Япония).

Исследования микротопографии поверхности проводили в лаборатории Научно-исследовательского центра «Микротопография» МГТУ им. Г.И. Носова на оптическом профилометре «Contour GT K1» (Bruker, Германия).

## Результаты и их обсуждение

Медьсодержащие покрытия, нанесенные гибким инструментом, используются в основном в качестве антифрикционных в парах трения и могут также применяться при волочении, штамповке, при производстве биметалла. Изучение их структуры, текстуры и микротопографии имеет большое практическое значение при разработке технологии изготовления и рекомендаций по эксплуатации модифицированных изделий.

**Исследование структуры и кристаллографической текстуры медного покрытия на стали.** Металлографические исследования медного покрытия, нанесенного за 2 прохода ВПЩ на образце из стали марки 08кп в продольном и поперечном сечениях, показывают, что оно представляет собой конгломерат частиц и их скоплений. Четкие границы зерен, характерные для обычных металлических материалов, отсутствуют. Линии течения в направлении обработки весьма похожи на деформированную прокаткой структуру (рис. 1).

Специфика деформации, однако, такова, что линии течения в плоскости обработки не имеют строгой ориентации и непрерывной протяженности в одном направлении.

Установлено, что микротвердость покрытия составляет 6800 МПа, поверхностного слоя стальной основы — 4050 МПа, самой основы — 1950 МПа (среднее значение по 5 замерам при нагрузке 25 г).

Результаты электронно-микроскопического исследования структуры покрытия показаны на рис. 2 (косое сечение). Области, граничащие со стальной основой (слева на рис. 2, а), в большей ча-



Рис. 1. Характер линий течения в медном покрытии ( $\times 500$ )

сти бесструктурны и имеют толщину 2,0–3,5 мкм. На расстоянии 2–3 мкм от поверхности раздела в структуре покрытия появляются участки с множеством дисперсных частиц (0,3–0,6 мкм) (рис. 2, б), среди которых могут встречаться и более крупные образования.

Анализ реплик, полученных с косо́го сечения, показывает неоднородность строения соседних участков слоя покрытия. Наиболее гомогенная структура возникает в слоях, непосредственно примыкающих к границе раздела сталь–покрытие. В подповерхностных и поверхностных слоях размер частиц укрупняется. При больших увеличениях можно наблюдать слияние отдельных частиц вследствие воздействия высокой температуры. Вообще, влияние температуры на структуру покрытия выражено явно слабее, чем это имело место в алюминиевом покрытии [15]. В промежуточных слоях видны оплавленные участки размером 3,5–6,0 мкм (рис. 2, в). В этих участках температура была значительно выше температуры рекристаллизации и, возможно, была близка к температуре плавления. Структура подповерхностных слоев покрытия представлена на рис. 2, г.

**Кристаллографическая текстура медного покрытия.** Кристаллографические текстуры стальной основы в исходном состоянии, ее же после травливания медного покрытия и самого покрытия

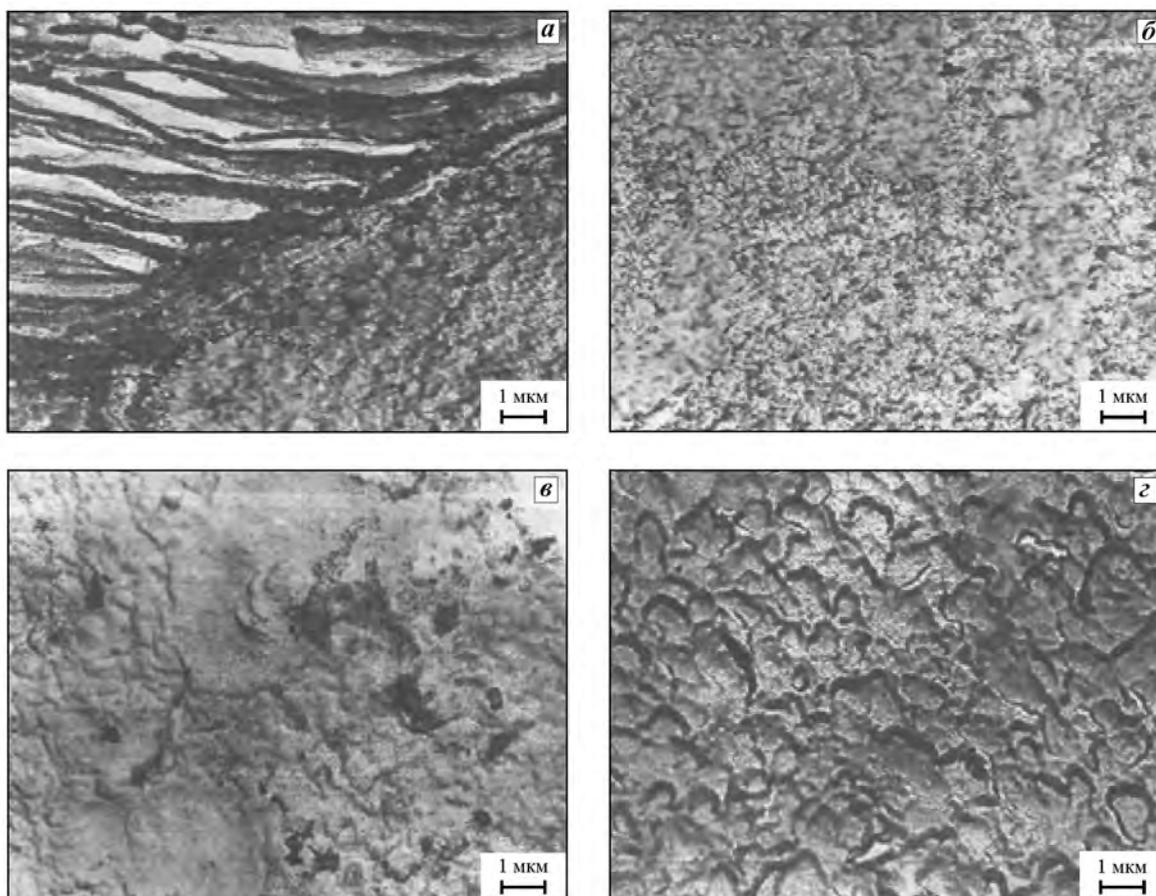


Рис. 2. Микроструктура медного покрытия в косо́м сечении ( $\times 10000$ )

приведены на рис. 3. Анализ ОПФ с плоскости обработки показывает, что в исходном состоянии сталь 08кп была практически не текстурирована (рис. 3, а). После обработки при нанесении покрытия за 2 прохода в материале основы возникает слабая текстура (110), параллельная направлению обработки, причем наиболее выражена в ней ориентировка {111}(110). Из рис. 3, в, видно, что текстура покрытия, нанесенного за 2 прохода,

практически полностью воспроизводит текстуру подложки. Увеличение числа проходов до 9 приводит к некоторому усилению текстуры основы (рис. 3, з). Текстура покрытия становится острее, чем после двух проходов, причем одновременно увеличивается рассеяние ориентировок вдоль всего пояса полюсов {100} → {111}. Упрочнение покрытия, нанесенного за 2 прохода, оказывается значительно большим, чем при нанесении его за

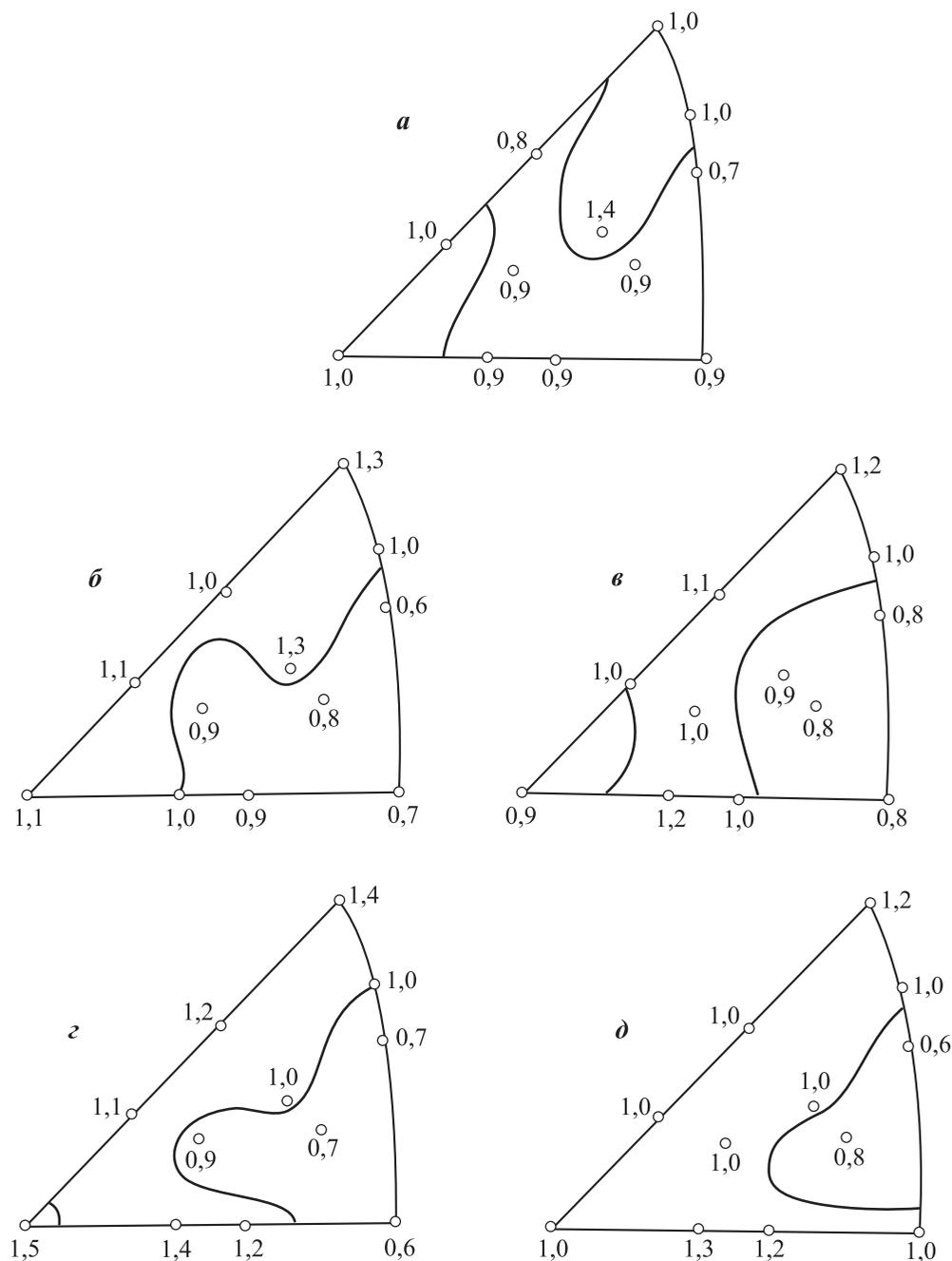


Рис. 3. Обратные полюсные фигуры

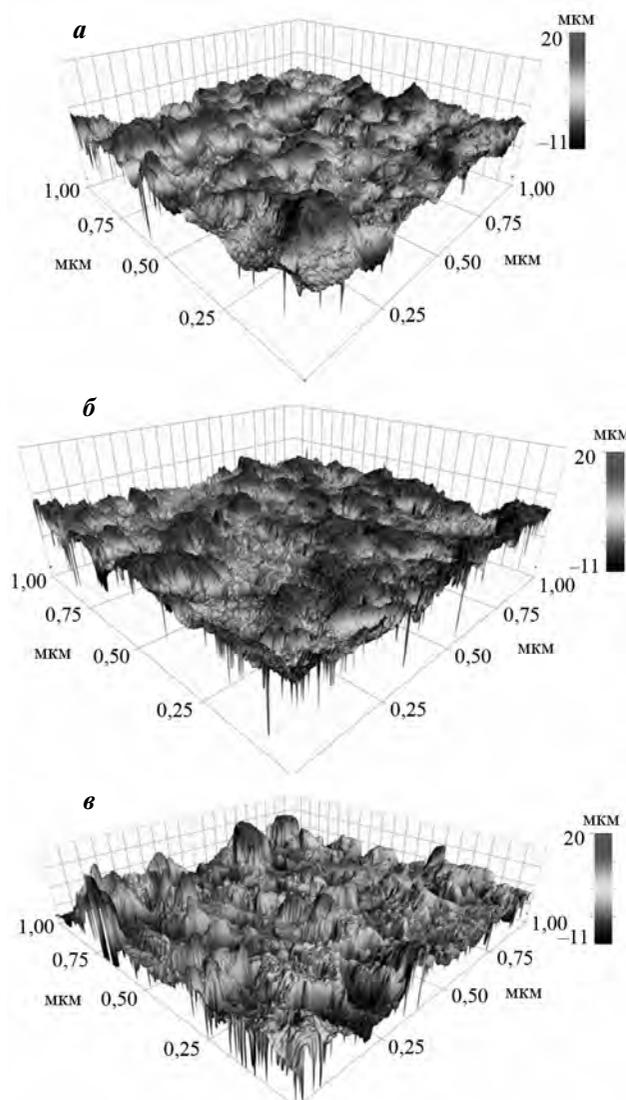
а – исходная сталь марки 08кп; б, з – сталь после обработки; в, д – медное покрытие при нанесении его за 2 (в) и 9 (д) проходов

9 проходов. Очевидно, что с увеличением толщины слоя покрытия деформационное упрочнение в его объеме уменьшается.

Исследование полуширин рентгеновских дифракционных линий покрытия в зависимости от числа проходов при его нанесении показали, что различные ориентировки деформированы практически одинаково (табл. 1).

**Исследование микротопографии поверхности.** Измерения и анализ шероховатости проводились по методике стандарта ГОСТ Р ИСО 25178 [22]. Были отобраны следующие параметры микротопографии поверхности:

$S_a$  — среднее арифметическое отклонение выборки ординат поверхности, мкм;



**Рис. 4.** Вид поверхности образца *а* — в отсутствие покрытия; *б* — после нанесения латуни; *в* — после нанесения меди

**Таблица 1. Полуширины рентгеновских дифракционных линий медного покрытия, нанесенного на основу из стали 08кп за 2 и 9 проходов**

Число проходов	Полуширина линии, $10^{-3}$ рад			
	{111}	{200}	{220}	{311}
2	4,42	3,56	2,73	3,01
9	3,91	3,14	2,42	2,76
Относительное изменение, %	+11,5	+11,8	+11,4	+8,3

$S_{ku}$  — коэффициент эксцесса выборки ординат поверхности;

$S_{sk}$  — коэффициент асимметрии выборки ординат поверхности;

$S_z = S_p + S_v$  — сумма максимальной высоты пиков ( $S_p$ ) и максимальной глубины впадины ( $S_v$ ), мкм;

$S_{dq}$  — параметр, отображающий средний угол наклона микрограней шероховатой поверхности, град;

$S_{dr}$  — показатель, характеризующий площадь шероховатой поверхности по отношению к площади гладкой номинальной поверхности, %;

$S_{ds}$  — количество выступов на единицу площади,  $mm^{-2}$ ;

$S_{al}$  — автокорреляционная длина, мкм.

Результаты измерений представлены в табл. 2.

На рис. 4 показан вид поверхности образца до и после нанесения латунного и медного покрытий. Для более наглядной демонстрации изменений параметров шероховатости, обусловленных появлением покрытия, приведем диаграмму (рис. 5), в которой эти изменения показаны в виде столбцов процентного соотношения значений параметров до и после нанесения покрытия. Например, для параметра  $S_a$ :

$$\delta_{S_a} = \frac{S_{a_{\text{после}}} - S_{a_{\text{до}}}}{S_{a_{\text{после}}}} \cdot 100 \%$$

Анализ диаграммы (см. рис. 5) позволяет сделать следующие выводы:

1. Высотные параметры  $S_a$ ,  $S_z$  для поверхности, покрытой латунью, разнонаправлены. Уменьшение  $S_a$  и незначительное увеличение  $S_z$  обусловлены тем, что латунное покрытие сглаживает исходную шероховатость образца, добавляя при этом некоторое количество мелких пиков.

2. Повышение параметра  $S_{ku}$  связано с перераспределением ординат профиля ближе к нулю, т.е. происходит нивелирование понятия «выступ» и «впадина». Однако снижение величины  $S_{sk}$  на 82 %

Таблица 2. Результаты измерений микротопографии образцов до и после нанесения покрытий

Образец	$S_a$ , мкм	$S_{ku}$	$S_{sk}$	$S_z$ , мкм	$S_{dq}$ , град	$S_{dr}$ , %	$S_{ds}$ , мм <sup>-2</sup>	$S_{al}$ , мкм
Исходный	1,10	3,03	-0,077	11,9	17	4,6	3460	70
Покрытый латунью	0,92	3,55	-0,439	12,9	20	6,2	3850	60
Покрытый медью	3,18	4,66	1,040	30,7	33	18,1	2463	62

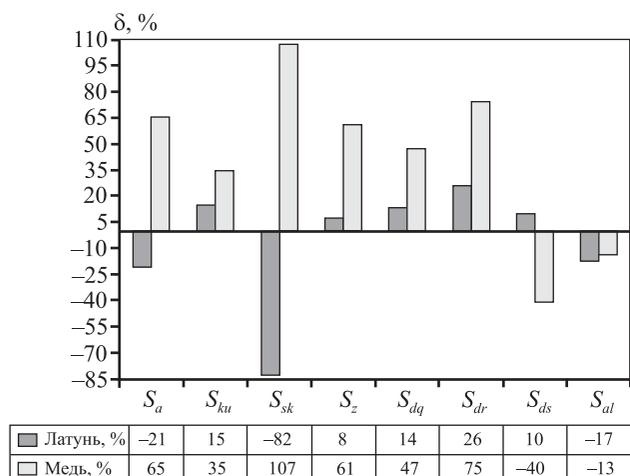


Рис. 5. Диаграмма процентного соотношения значений параметров микротопографии поверхности образца до и после нанесения покрытия

в случае латунного покрытия указывает на смещение ординат в сторону «выступов».

3. Увеличение параметров  $S_{ds}$  и уменьшение  $S_a$  для латунного покрытия свидетельствуют о возрастании количества пиков на единицу площади, что с одновременным ростом угла  $S_{dq}$  и параметра  $S_{dr}$  указывает на более развитую текстуру поверхности после обработки и, следовательно, меньший износ в будущем [23]. Таким образом, латунное покрытие сглаживает исходную шероховатость поверхности, но исходную микротопографию меняет незначительно.

4. Высотные характеристики  $S_a$ ,  $S_z$  в случае медного покрытия значительно увеличиваются. Из факта повышения параметров  $S_{ku}$  и  $S_{sk}$  можно заключить, что с нанесением медного покрытия более четко различаются глубокие впадины и крупные, но одиночные выступы. Таким образом, покрытие медью формирует микротопографию поверхности, существенно отличающуюся от исходной.

## Заключение

Металлографические исследования медного покрытия на стали показали, что оно представляет

собой конгломерат частиц и их скоплений. Средняя толщина покрытия составляет 20–25 мкм, его микротвердость (~6800 МПа) в 3 раза превышает микротвердость стальной основы. Возможно, такое упрочнение покрытия возникает вследствие ИПД гибкими упругими элементами. На границе с основой частицы покрытия настолько мелки, что их форма не разрешается даже при очень больших увеличениях.

Кристаллографическая текстура покрытия воспроизводит текстуру материала основы несмотря на различные типы их кристаллических решеток.

Исследование микротопографии поверхности образцов до и после нанесений покрытий показало, что латунное покрытие существенно сглаживает поверхность, но исходную микротопографию меняет незначительно. Микротопография поверхности медного покрытия существенно отличается от исходной.

*Работа проведена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства с участием высшего образовательного учреждения (договоры № 02.G25.31.0178 от 01.12.2015 г.; № МК204895 от 27.07.2015 г.).*

## Литература

1. Чукин М.В., Голубчик А.Г., Корчунов А.Г., Полякова М.А., Копцева Н.В., Ефимова Ю.Ю., Емалева Д.Г., Гулин А.Е., Константинов Д.В., Кузнецова А.С. Адаптивные подходы к конструированию технологических процессов и управлению качеством металлопродукции. СПб.: Питер, 2016.
2. Chukin M., Korchunov A., Polyakova M., Emaleeva D. Forming ultrafine-grain structure in steel wire by continuous deformation // Steel in Transl. 2010. No. 40 (6). P. 595–597.
3. Polyakova M., Calliari I., Gulini A. Effect of microstructure and mechanical properties formation of medium carbon steel wire through continuous combined deformation // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 716. P. 201–207.
4. Chukin M.V., Polyakova M.A., Gulini A.E. Influence of hybrid plastic deformation on the microstructure and

- mechanical properties of carbon-steel wire // *Steel in Transl.* 2016. Vol. 46. No. 8. P. 548—551.
5. *Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В.* Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2008.
  6. *Voevodin A.A., Shtansky D.V., Levashov A.E., Moore J.J.* Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. Springer, 2005.
  7. *Каблов Е.А., Мубояджан С.А., Луценко А.Н.* Наноструктурные ионоплазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Вопр. материаловедения.* 2008. No. 2 (54). С. 175—186.
  8. *Жетесова Г.С., Жукова А.В., Жунусбеков Д.С., Плешакова Е.А.* Технология нанесения наноструктурных многофункциональных покрытий на детали // *Международ. журн. эксперим. образования.* 2012. No. 10. С. 36—38.
  9. *Коган Б.И., Майтаков А.Н.* Применение и оценка эффективности наноструктурных материалов для повышения надежности рабочих элементов пищевых машин // *Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та.* 2009. No. 6. С. 84—85.
  10. *Lu K., Lu J.* Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 375—377. P. 38—45.
  11. *Li W.L., Tao N.R., Lu K.* Fabrication of a gradient nano-micro-structured surface layer on bulk copper by means of a surface mechanical grinding treatment // *Scr. Mater.* 2008. Vol. 59. P. 546—549.
  12. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior // *Wear.* 2000. Vol. 246. P. 1—11.
  13. *Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А.* Плазменные технологии: Рук-во для инженеров. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008.
  14. *Белевский Л.С., Белевская И.В., Ефимова Ю.Ю.* Фрикционная наноструктурирующая обработка металлических поверхностей и нанесение функциональных покрытий гибким инструментом // *Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 1. С. 70—76.
  15. *Белевский Л.С.* Нанесение защитных металлических покрытий механическим способом // *Защита металлов.* 1988. Т. 24. No. 2. С. 323—325.
  16. *Белевский Л.С.* Пластическое деформирование поверхностного слоя и формирование покрытия при нанесении гибким инструментом. Магнитогорск: Лицей РАН, 1996.
  17. *Анциупов В.П., Белов В.К., Савельев В.Б.* Исследование параметров поверхностного слоя при деформационном плакировании гибким инструментом // *Трение и износ.* 1995. Т. 15. No. 2. С. 212—217.
  18. *Анциупов В.П.* Теория и практика плакирования гибким инструментом. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 1999.
  19. *Завалицин А.Н., Смирнов О.М., Тулупов С.А.* Модификация поверхности металлических изделий с использованием покрытий. М.: Орбита-М, 2012.
  20. *Платов С.И., Дема Р.Р., Зотов А.В.* Модель формирования толщины плакированного слоя на деталях пар трения технологического оборудования // *Вестн. МГТУ им. Г.И. Носова.* 2013. No. 1. С. 69—73.
  21. *Леванцевич М.А., Максименко Н.Н.* Улучшение эксплуатационных характеристик деталей поверхностным модифицированием методом плакирования гибким инструментом // *Упрочн. технологии и покрытия.* 2015. No. 10. С. 16—20.
  22. ISO/TR 25178:2012. Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal-terms, definitions and surface texture parameters.
  23. *Poon C.Y., Sayles R.S.* The classification of rough surface contacts in relation to tribology // *J. Phys. D.* 1992. Vol. 25. No. 1A. P. A249—A256.

## References

1. *Chukin M.V., Golubchik A.G., Korchunov A.G., Polyakova M.A., Koptseva N.V., Efimova Yu.Yu., Emaleeva D.G., Gulin A.E., Konstantinov D.V., Kuznetsova A.S.* Adaptive podkhody k konstruirovaniyu tekhnologicheskikh protsessov i upravleniyu kachestvom metalloproduktcii [Adaptive approaches to designing technological processes and quality control of steel products]. Saint Petersburg: Piter, 2016.
2. *Chukin M., Korchunov A., Polyakova M., Emaleeva D.* Forming ultrafine-grain structure in steel wire by continuous deformation. *Steel in Transl.* 2010. No. 40 (6). P. 595—597.
3. *Polyakova M., Calliari I., Gulin A.* Effect of microstructure and mechanical properties formation of medium carbon steel wire through continuous combined deformation. *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 716. P. 201—207.
4. *Chukin M.V., Polyakova M.A., Gulin A.E.* Influence of hybrid plastic deformation on the microstructure and mechanical properties of carbon-steel wire. *Steel in Transl.* 2016. Vol. 46. No. 8. P. 548—551.
5. *Panin V.E., Sergeev V.P., Panin A.V.* Nanostrukturirovanie poverkhnostnykh sloev konstruktsionnykh materialov i nanesenie nanostrukturnykh pokrytii [The nanostruc-

- turing of the surface layers of constructional materials and application of nanostructured coatings]. Tomsk: Tomskii politekhnicheskii un-t, 2008.
6. Voevodin A.A., Shtansky D.V., Levashov A.E., Moore J.J. Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. Springer, 2005.
  7. Kablov E.A., Muboyadzhan S.A., Lutsenko A.N. Nanostrukturnye ionoplazmennye zashchitnye i uprochnyayushchie pokrytiya dlya lopatok gazoturbinnnykh dvigatelei [Nanostructured ion-plasma protective and strengthening coatings for blades of gas turbine engines]. *Voprosy materialovedeniya*. 2008. No. 2 (54). P. 175—186.
  8. Zhetesova G.S., Zhukova A.V., Zhunusnekov D.S., Pleshakova E.A. Tekhnologiya naneseniya nanostrukturnykh mnogofunktional'nykh pokrytii na detali [Technology of applying of nanostructured multifunctional coating for details]. *Mezhdunarodnyi zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya*. 2012. No. 10. P. 36—39.
  9. Kogan B.I., Maitakov A.N. Primenenie i otsenka effektivnosti nanostrukturnykh materialov dlya povysheniya nadezhnosti rabochikh elementov pishchevykh mashin [Application and efficiency evaluation nanostructured materials to improve the reliability of the working elements of food machines]. *Vestnik Kuzbasskogo gosud. tekhn. un-ta*. 2009. No. 6. P. 84—85.
  10. Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375—377. P. 38—45.
  11. Li W.L., Tao N.R., Lu K. Fabrication of a gradient nano-micro-structured surface layer on bulk copper by means of a surface mechanical grinding treatment. *Scr. Mater.* 2008. Vol. 59. P. 546—549.
  12. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 1—11.
  13. Sosnin N.A., Ermakov S.A., Topolyanskii P.A. Plazmennye tekhnologii: Rukovodstvo dlya inzhenerov [Plasma technologies: Guide for engineers]. Saint Petersburg: Izdatel'stvo politekhnicheskogo un-ta, 2008.
  14. Belevskii L.S., Belevskaya I.V., Efimova Yu.Yu. Friktsionnaya nanostrukturiruyushchaya obrabotka metallicheskih poverkhnostei i nanesenie funktsional'nykh pokrytii gibkim instrumentom [Friction nanostructuring treatment of metallik surfaces and deposition of functional coatings using a flexible tool]. *Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2014. No. 1. P. 70—76.
  15. Belevskii L.S. Nanesenie zashchitnykh metallicheskih pokrytii mekhanicheskim sposobom [Application of protective metal coatings by mechanical technology]. *Zashchita metallov*. 1988. Vol. 24. No. 2. P. 323—325
  16. Belevskii L.S. Plasticheskoe deformirovanie poverkhnostnogo sloya i formirovanie pokrytiya pri nanesenii gibkim instrumentom [Plastic deformation of the surface layer and the formation of the coating applied by flexible tool]. Magnitogorsk: Litsei RAN, 1996.
  17. Antsupov V.P., Belov V.K., Savel'ev V.B. Issledovanie parametrov poverkhnostnogo sloya pri deformatsionnom plakirovanii gibkim instrumentom [Investigation of the parameters of the surface layer under deformation cladding by a flexible tool]. *Trenie i iznos*. 1995. Vol. 15. No. 2. P. 212—217.
  18. Antsupov V.P. Teoriya i praktika plakirovaniya gibkim instrumentom [Theory and practice of cladding by flexible tool]. Magnitogorsk: MGTU im. G.I. Nosova, 1999.
  19. Zavalishchin A.N., Smirnov O.M., Tulupov S.A. Modifikatsiya poverkhnosti metallicheskih izdelii s ispol'zovaniem pokrytii [Surface modification of metal products by coatings]. Moscow: Orbita-M, 2012.
  20. Platov S.I., Dema R.R., Zotov A.V. Model' formirovaniya tolshchiny plakirovannogo sloya na detalyakh par treniya tekhnologicheskogo oborudovaniya [The model of formation of a clad layer thickness on the details]. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2013. No. 1. P. 69—72.
  21. Levantsevich M.A., Maksimenko N.N. Uluchshenie ekspluatatsionnykh kharakteristik detalei poverkhnostnym modifitsirovaniem metodom plakirovaniya gibkim instrumentom [Improvement of operating characteristics of parts by surface modification by cladding method by flexible tool]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2015. No. 10. P. 16—20.
  22. ISO/TR 25178:2012. Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal-terms, definitions and surface texture parameters.
  23. Poon C.Y., Sayles R.S. The classification of rough surface contacts in relation to tribology. *J. Phys. D*. 1992. Vol. 25. No. 1A. P. A249—A256.

УДК 669.295 : 621.791

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-71-78

## Перспективы получения и применения гибридных конструкций и композитов из титановых сплавов и нитинола

### Обзор

© 2017 г. **К.С. Сенкевич**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

Статья поступила в редакцию 26.10.16 г., доработана 18.12.16 г., подписана в печать 20.12.16 г.

Сплавы на основе титана нашли широкое применение в различных областях промышленности благодаря сочетанию высоких механических свойств и низкой плотности. Наиболее эффективно эти качества используются при создании изделий для авиации и медицинских имплантатов. Сплавы с эффектом памяти формы на основе никелида титана (нитинол) являются перспективными материалами для изготовления сверхупругих медицинских имплантатов и инструментов, а также термомеханических элементов авиационной и космической техники. Совместное применение этих материалов в качестве элементов гибридных конструкций или композиционных материалов перспективно для создания изделий с уникальным комплексом свойств – высокие механические характеристики, сверхупругость и демпфирующая способность, повышенная износостойкость, а также термомеханическая память. Проанализированы основные свойства сплавов на основе никелида титана и наиболее широко распространенного титанового сплава VT6 (Ti–6Al–4V). Показано, что сочетание функциональных свойств нитинола и конструктивных свойств титановых сплавов в единой конструкции позволит получать разнообразные изделия, прежде всего для использования в аэрокосмической и медицинских областях. Рассмотрены возможности создания высокопрочных неразъемных соединений из титановых сплавов и нитинола. Для получения таких конструкций в настоящее время исследуются различные способы сварки (в основном лазерная и диффузионная) и пайки, а наибольшие возможности связаны с использованием промежуточных прослоек, которые позволят избежать формирования хрупких интерметаллических фаз в неразъемных соединениях.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, нитинол, сплавы с эффектом памяти формы, гибридные конструкции, композиты, сварка, пайка.

**Сенкевич К.С.** – канд. техн. наук, инженер кафедры материаловедения и термической обработки материалов МАИ (125993, г. Москва, Волоколамское ш., 4). Email: senkevichk@yandex.ru.

**Для цитирования:** Сенкевич К.С. Перспективы получения и применения гибридных конструкций и композитов из титановых сплавов и нитинола: Обзор // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 71–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-71-78.

Senkevich K.S.

### **Prospects of production and application of titanium alloy and nitinol hybrid structures and composites. Overview**

Titanium-based alloys are widely used in various industries thanks to a combination of high mechanical properties and low density. The most effective use of these properties is making aircraft components and medical implants. Shape memory alloys based on titanium nickelide (nitinol) are promising materials for production of superelastic medical implants and tools as well as thermo-mechanical elements in aerospace technology. The combination of these materials used as the elements of hybrid structures or composites can allow the creation of products with a unique set of properties such as high mechanical properties, superelasticity and damping capacity, increased wear resistance, and thermal shape memory. The basic properties of alloys based on titanium nickelide and the most widely used titanium alloy VT6 (Ti–6Al–4V) are analyzed. It is found that the functional properties of nitinol combined with structural properties of titanium alloys in an integrated structure make it possible to make a variety of products, especially for aerospace and medical industries. The possibilities to make high-strength permanent joints of titanium alloys with nitinol are analyzed. Various methods of welding (generally laser and diffusion welding) and soldering are currently investigated in order to produce such structures, and best prospects are associated with the use of intermediate layers that eliminate brittle intermetallic phase formation in the permanent joints.

**Keywords:** titanium alloys, nitinol, shape memory alloys, hybrid structures, composites, welding, soldering.

**Senkevich K.S.** – Cand. Sci. (Tech.), engineer of the Department of material science and heat treatment materials, Moscow Aviation Institute (National Research University) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe highway, 4).  
Email: senkevichk@yandex.ru.

**Citation:** Senkevich K.S. Perspektivy polucheniya i primeneniya gibridnykh konstruksii i kompozitov iz titanovykh splavov i nitiноla: Obzor. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 71–78.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-71-78.

## Введение

Появление новых изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками возможно лишь на базе разработки и внедрения новых материалов. Одно из эффективных направлений в этой области — создание композиционных материалов и гибридных конструкций, сочетающих в себе различные, порой взаимоисключающие свойства отдельных элементов — например, такие, как упругость и пластичность. К числу наиболее интересных материалов, применение которых может значительно расширить возможности существующих изделий, относятся сплавы с эффектом памяти формы на основе никелида титана (нитинол). Наличие эффекта памяти формы позволяет создавать гибридные конструкции, совершающие механическую работу в заданных температурных условиях, а сверхупругое поведение — композиционные материалы с высокими демпфирующими свойствами [1–4]. Активно исследуются методы получения и физико-механические свойства сварных конструкций из нитинола и различных марок сталей, которые используются для изготовления термомеханических силовых элементов, сочетающих высокую прочность стали со сверхупругим поведением нитинола. Благодаря таким соединениям обеспечивается экономия дорогостоящего нитинола, так как он будет применяться только в отдельных «рабочих» узлах конструкций. В качестве упрочнителя и упругого компонента композиционных материалов нитинол представляет наибольший интерес в сочетании с алюминием и полимерами [1, 2]. Рассматриваются возможности получения композитов из нитинола и керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  диффузионной сваркой [4].

Перспективным, но малоизученным направлением в области создания композиционных материалов и гибридных конструкций является разработка методов получения неразъемных соединений нитинола с титановыми сплавами. Цель настоящей работы — анализ существующих способов соединения титановых сплавов с нитинолом

и определение перспективных областей применения композиционных материалов и гибридных конструкций, создаваемых на основе данных материалов.

## Анализ информационных источников Свойства элементов гибридных конструкций и композитов

Целью создания конструкций являются повышение комплекса эксплуатационных свойств существующих изделий, расширение области их использования, а также разработка новых изделий с принципиально новыми служебными характеристиками. Для этого требуется проанализировать свойства рассматриваемых материалов с точки зрения возможности их совместного применения.

Основные характеристики сплавов на основе никелида титана, представляющие интерес для их практического использования, — это сверхупругое поведение и возможность реализации эффекта памяти формы при заданных температурах [5]. Сочетание этих качеств определило применение данных сплавов в областях промышленности, где они незаменимы, — термомеханические конструкции с эффектом памяти формы в различных технических устройствах в машиностроении и авиации, сверхупругие имплантаты в медицине.

Высокие механические свойства и низкая плотность титановых сплавов обусловили их широкое использование в самых разнообразных областях, из которых наиболее важной является авиационная промышленность [6]. Также они активно применяются при создании медицинских имплантатов, так как обладают хорошей биологической совместимостью и коррозионной стойкостью в среде организма человека [7].

Таким образом, для рассматриваемых материалов общие области использования — это производство медицинских имплантатов и авиакосмической техники. В таблице представлены неко-

**Свойства титанового сплава ВТ6 и сплавов на основе никелида титана [8–10]**

Сплав	Предел прочности ( $\sigma_B$ ), МПа	Модуль Юнга, ГПа	Максимальная восстанавливаемая упругая/сверхупругая деформация, %
ВТ-6	834–1254	115	1,2
Нитинол	900–2000 (для деформированного состояния)	70–90 (аустенит при 150 °С)	10–12

торые свойства сплавов на основе никелида титана и наиболее распространенного титанового сплава ВТ6.

Можно отметить, что нитинол и титановый сплав обладают высокими прочностными свойствами. При этом они существенно отличаются характеристиками сверхупругого поведения при деформации. Таким образом, возможно создание неразъемных конструкций типа нитинол—титановый сплав, которые способны выдерживать высокие механические нагрузки. При этом нитиноловый элемент, реализуя эффект памяти формы и сверхупругое поведение при деформации, выполняет термомеханическую работу в заданном температурном интервале. Высокие характеристики биологической совместимости и коррозионной стойкости в среде организма человека титановых сплавов и нитинола свидетельствуют о перспективности применения гибридных конструкций из них в медицине.

**Применение конструкций типа нитинол—титановый сплав**

Анализ информационных источников показал, что, несмотря на заманчивые возможности использования таких материалов и конструкций в промышленности, имеется мало примеров их практического применения. Известны лишь отдельные запатентованные разработки и результаты научных экспериментов. Например, в патенте [11] показана возможность создания способом диффузионной сварки лопатки турбины, выполненной из титанового сплава, плакированного слоем из сплава NiTiCr, который должен способствовать повышению износостойкости изделия. В работе [12] изучается возможность получения покрытия из нитинола на изделии из сплава Ti–6Al–4V в процессе горячего изостатического прессования. Высокие демпфирующие возможности сверхупругого нитинола позволяют рассматривать его как элемент броневой защиты в изделии, состоящем из слоев нитинола и различных титановых сплавов [13].

В настоящий момент исследуется и уже применяется в качестве медицинского устройства для эндопротезирования позвоночника транспедикулярный аппарат, включающий титановые винты в качестве крепежа и сверхупругие нитиновые балки, выполняющие функцию упругих элементов, по биомеханическому поведению соответствующие замещаемым костным структурам позвоночника [14]. Однако аппарат является разъемным, с механическим соединением, и возможность замены его сварным или паяным не рассматривалась.

Изучаются механическое поведение при деформации и биологическая совместимость с организмом человека композиционного материала TiAlV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiNi [15].

В работе [16] показано, что для более широкого использования сплавов на основе никелида титана в авиационной технике большое внимание уделяется важной технологической задаче их соединения с разнородными материалами, в частности титановыми сплавами. Наиболее интересным примером разработки и перспективного практического применения в авиации гибридных сварных конструкций типа нитинол—титановый сплав являются совместные исследования фирмы «Роллс-Ройс» и университета Крэнфилда по созданию адаптивного зубчатого сопла ГТД [17]. Оно представляет собой гибридную неразъемную конструкцию, состоящую из монолитной основы из сплава Ti–6Al–4V и присоединенного методом сварки или пайки тонкого листа из нитинола, который при заданной температуре реализует эффект памяти формы и изменяет форму сопла. Исследования включали разработку методов соединения нитинола и титанового сплава Ti–6Al–4V различными методами пайки и сварки. Отмечена перспективность получения таких конструкций, прежде всего методом пайки, обеспечивающим наибольшую прочность.

Таким образом, проведенный анализ уже существующих патентованных разработок и отдельных экспериментальных работ показывает, что в

настоящее время рассматриваются самые разнообразные варианты сочетания в перспективных изделиях титановых сплавов и нитинола.

### Анализ способов соединения нитинола с титановыми сплавами

При сварке разнородных материалов основной причиной пониженной прочности сварных соединений является образование хрупких интерметаллидных фаз в случае отсутствия взаимной растворимости свариваемых материалов. При сварке сплавов на основе TiNi с титаном и его сплавами в зоне соединения всегда возникает переходная зона, обогащенная титаном и представленная фазой  $Ti_2Ni$ , обладающей более высокой твердостью, чем матрица сплава из TiNi. Успешность получения высокопрочных неразъемных соединений титана с нитинолом связана с возможностью избежать формирования такой хрупкой интерметаллидной зоны.

Известно, что наиболее производительными являются различные способы сварки плавлением, однако при их использовании в зоне соединения всегда образуется переходная литая сварная зона, которая может обладать повышенной, по сравнению с основой соединяемых материалов, хрупкостью. Это сильно снижает прочность сварных соединений, особенно в случае, когда одним из соединяемых материалов является интерметаллидный сплав, уже обладающий невысокой пластичностью. Для соединения нитинола с титаном и его сплавами исследовали способ лазерной сварки [16, 17]. Установлено, что получению качественных сварных соединений препятствуют формирование литой дендритной микроструктуры в сварном шве и изменение его фазового состава. Способ лазерной сварки позволяет получить сварное соединение нитинола с титаном с прочностью при растяжении 109 МПа и со сплавом Ti—6Al—4V с прочностью 28,4 МПа.

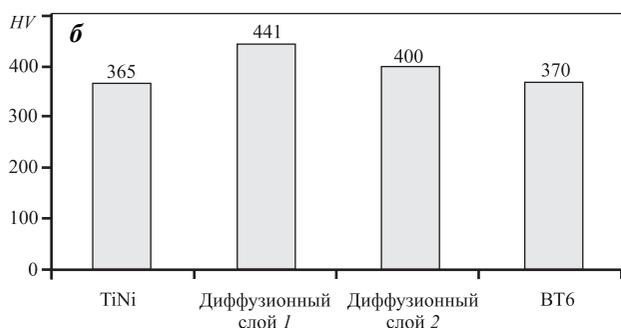
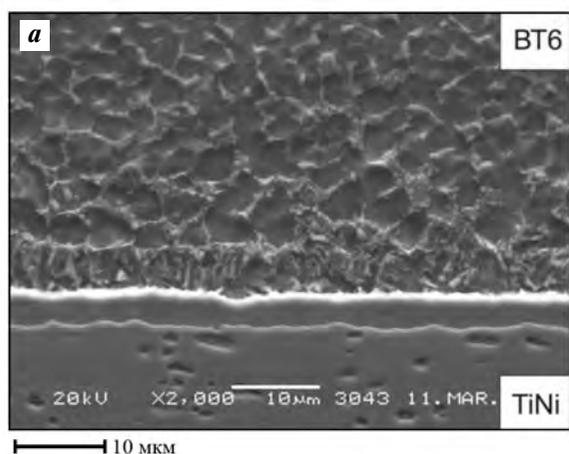
Аналогичные недостатки обнаружены и при применении электронно-лучевой и аргонодуговой сварки. В случае ручной дуговой сварки неплавящимся вольфрамовым электродом в среде инертного защитного газа было получено сварное соединение нитинола с титановым сплавом с прочностью при растяжении 108 МПа [17]. У сварных соединений, полученных электронно-лучевой сваркой, этот показатель составил 70,85 МПа [17]. Использование промежуточной прослойки из меди позволяет избежать образования нежелатель-

ных хрупких фаз в зоне сварки, и прочность сварки при растяжении достигает 300 МПа [18].

Широкие возможности варьирования фазового и химического составов зоны соединения материалов обеспечиваются применением пайки. В работах [17, 19] показаны примеры получения паяных соединений нитинола со сплавом Ti—6Al—4V с помощью различных видов припоев. Так, использование медно-серебряного припоя VAg-8 позволило получить неразъемное соединение с максимальной прочностью при сдвиге, равной 219 МПа [19]. Была изучена пайка нитинола со сплавом Ti—6Al—4V через припой состава TiCuNi, TiCuNi60 и сплав TiNi67. Максимальная прочность на сдвиг паяных соединений, полученная с применением припоя TiCuNi60, составила около 30 МПа [17]. Таким образом, от правильного выбора материала припоя значительно зависит качество неразъемного соединения нитинола с титаном и его сплавами.

Наиболее успешно разнородные металлы соединяются различными методами сварки в твердой фазе, которые позволяют избежать расплавления в зоне соединения, а также обеспечить контролируемую диффузию атомов через границу раздела. Применительно к соединению пары нитинол—титановый сплав уже рассмотрены методы диффузионной сварки и сварки трением [17, 20]. Соединение в твердой фазе способом сварки трением не позволило получить качественное сварное соединение нитинола со сплавом Ti—6Al—4V, так как было установлено, что происходит в основном механическое перемешивание соединяемых материалов за счет их пластической деформации [17].

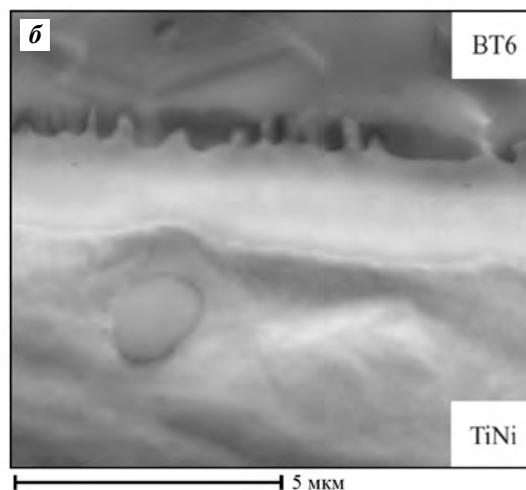
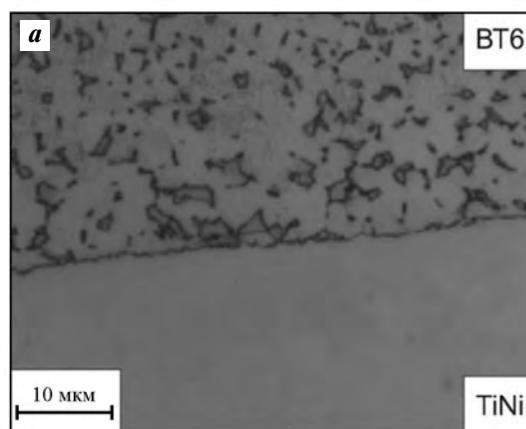
Варьирование различных режимов диффузионной сварки (температуры и времени) показало возможность управления толщиной диффузионной зоны между соединяемыми сплавами, что позволило добиться максимальной прочности соединения при сдвиге, равной 180 МПа [20]. При этом, так же как и при сварке плавлением, в зоне диффузионной сварки формируется область, обогащенная титаном и соответствующая соединению  $Ti_2Ni$  (рис. 1, а). Однако за счет взаимной диффузии из титанового сплава VT6 в нитинол формирование этой зоны происходит плавно, что видно при сравнении микротвердости основ соединяемых сплавов и различных участков диффузионной зоны (рис. 1, б). Добиться такого результата сварка плавлением не позволяет. В работе [21] показано, что при использовании дуговой сварки между титаном и нитинолом формируется литая переходная зона,



**Рис. 1.** Микроструктура зоны диффузионной сварки титанового сплава VT6 и сплава TiNi (а) и распределение микротвердости (б) [20]

имеющая дендритную структуру и отличающаяся по твердости от основы соединяемых материалов почти в 3 раза. Такое же значительное различие в твердости основ и зоны сварки наблюдается при лазерной сварке титанового сплава Ti–6Al–4V и нитинола [18].

Дополнительные возможности оптимизации режимов диффузионной сварки появляются в случае субмикро- и наноструктурного состояний соединяемых сплавов. Использование наноструктурного состояния нитинола [22] и сплава VT6 (Ti–6Al–4V) [23, 24] позволило снизить температуру диффузионной сварки с 900–950 до 750 °C (рис. 2). Показано (см. рис. 2), что уже при температуре 750 °C наблюдается формирование диффузионного соединения. Это связано с повышенной диффузионной свариваемостью титанового сплава VT6 в субмикрокристаллическом состоянии (его высокой пластичностью и формированием физико-механического контакта в зоне сварки в условиях сверхпластичности) и более активным протеканием зернограничной диффузии в процессе сварки [25].



**Рис. 2.** Зона диффузионной сварки субмикрокристаллического сплава VT6 и нитинола, полученная при 750 °C, снятая на оптическом (а) и сканирующем электронном (б) микроскопах<sup>1</sup>

Существует возможность управления фазовым составом диффузионной зоны соединяемых материалов за счет применения промежуточных прослоек [26]. В работе [27] изучены особенности формирования зоны диффузионной сварки между нитинолом и титановым сплавом Ti–6Al–4V, соединяемыми через напыленные чередующиеся нанослои титана и никеля. Показан механизм образования многослойной и многофазной диффузионной зоны, состоящей из различных интерметаллидных фаз, однако наличие этой зоны не способствует получению высоких механических свойств диффузионных соединений [28].

<sup>1</sup> Исследование проводилось совместно с Н.В. Лопатыным в лаборатории объемных наноструктурных материалов БелГУ [22].

Подбор оптимальных составов промежуточных прослоек, позволяющих избежать возникновения хрупких интерметаллидных фаз между титаном и нитинолом, является актуальной задачей.

## Выводы

1. В настоящее время активно изучаются возможности получения гибридных конструкций и композитов на основе сочетания нитинола с титановыми сплавами. Наиболее перспективно их применение в авиационной технике в качестве термомеханических конструкций, работающих при заданной температуре за счет проявления эффекта памяти формы у нитинола. Кроме того, существует возможность создания медицинских имплантатов, обладающих высокими механическими свойствами, присущими титановым сплавам и нитинолу, а также характеризующихся сверхупругим поведением отдельных элементов конструкций из нитинола.

2. Для соединения нитинола с титановыми сплавами рассматриваются практически все существующие методы сварки, а также пайка. Получению высокопрочных сварных соединений нитинола с титаном препятствует образование промежуточной зоны, обогащенной хрупким интерметаллидом  $Ti_2Ni$ . Особенно это критично при использовании способов сварки плавлением, так как при этом дополнительно формируется литая сварная зона с дендритной микроструктурой. Применение диффузионной сварки позволяет обеспечить плавный переход между соединяемыми материалами и переходной зоной за счет взаимной диффузии составляющих компонентов, что обеспечивает повышение прочности соединения по сравнению со сваркой плавлением.

3. Для получения высокопрочных неразъемных соединений нитинола с титановыми сплавами необходимо избегать формирования в зоне соединения фазы  $Ti_2Ni$ , что обеспечивается при использовании промежуточных прослоек или припоя. Для соединения элементов медицинских имплантатов необходим также анализ биологической совместимости материалов припоя и промежуточных прослоек с организмом человека.

## Литература

1. Wei Z.G., Tang C.Y., Lee W.B. Design and fabrication of intelligent composites based on shape memory alloys // J. Mater. Process. Tech. 1997. Vol. 69 (1–3). P. 68–74.
2. Neuking K., Abu-Zarifa A., Youcheu-Kemtchou S., Eggele G. Polymer/NiTi-composites: Fundamental aspects, processing and properties // Adv. Eng. Mater. 2005. Vol. 7. Iss. 11. P. 1014–1023.
3. Беляев С.П., Рубаник В.В., Реснина Н.Н., Рубаник (мл.) В.В., Рубаник О.Е. Влияние отжига на мартенситные превращения в биметаллическом композите «сталь — сплав TiNi», полученном сваркой взрывом // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2010. No. 9. С. 30–34.
4. Kothalkar A.D., Benitez R., Hu L., Radovic M., Karaman I. Thermo-mechanical response and damping behavior of shape memory alloy-MAX phase composites // Metall. Mater. Trans. A. 2014. Vol. 45. Iss. 5. P. 2646–2658.
5. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progr. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 511–678.
6. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической техники. М.: МАИ, 2001.
7. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: A review // Progr. Mater. Sci. 2009. Vol. 54. Iss. 3. P. 397–425.
8. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС—МАТИ, 2009.
9. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Орешко Е.И., Бурнаев А.В. Повышение характеристик работоспособности медицинских имплантатов из сплавов титана и никелида титана методом термической обработки // Технол. легких сплавов. 2013. No. 3. С. 40–46.
10. Муслов С.А., Андреев В.А., Бондарев А.Б., Сухочев П.Ю. Сверхэластичные сплавы с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине: Справ.-библ. изд. М.: Фолиум, 2010.
11. Gigliotti M.F.X., Hardwicke Jr.C.U., Jiang L., Short J.W., Lipkin D.M., Blank J.P., Anand K. Erosion and wear resistant protective structures for turbine engine components: Pat. 7300708 (USA). 2007.
12. Cai C., Song B., Wei O., Xue P., Wen S., Liu J., Shi Y. In-situ integrated fabrication of Ti–Ni coating during hot isostatic pressing of  $Ti_6Al_4V$  parts: Microstructure and tribological behavior // Surf. Coat. Tech. 2015. Vol. 280. P. 194–200.
13. Reichman S.H. Light weight armor with repeat hit and high energy absorption capabilities: Pat. 20030159575 (USA). 2006.
14. Левченко С.К., Древаль О.Н., Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Рынков И.П., Басков А.В., Каримов А.А. Клинические

- исследования функциональной транспедикулярной стабилизации позвоночника // *Вопр. нейрохир.* 2009. No. 4. С. 31—35.
15. Filip P., Musialek J., Michalek K., Yen M., Mazanec K. TiAlV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiNi shape memory alloy smart composite biomaterials for orthopedic surgery // *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 273—275. P. 769—774.
  16. Chau E.T.F., Friend C.M., Allen D.M., Hora J., Webster J.R. A technical and economic appraisal of shape memory alloys for aerospace applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 438—440. P. 589—592.
  17. Chau E.T.F. Comparative study of joining methods for a SMART aerospace application: Eng. doctorate thesis. Cranfield University, 2007.
  18. Zoeram A.S., Akbari Mousavi S.A.A. Laser welding of Ti—6Al—4V to nitinol // *Mater. Design.* 2014. Vol. 61. P. 185—190.
  19. Shiue R.K., Wu Shyi-Kaan. Infrared brazing Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> and Ti—6Al—4V using the BAg-8 Braze alloy // *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. No. 9. P. 2057—2066.
  20. Сенкевич К.С., Князев М.И., Рунова Ю.Э., Шляпин С.Д. Особенности формирования диффузионного соединения TiNi—ВТ6 // *Металловедение и терм. обраб. металлов.* 2013. No. 8. С. 21—24.
  21. Ivanovna A.K., Hirata V.M.L., Lopez E.O., Figueroa R.R., Miramontes J.R. Microstructural and mechanical characterization of nitinol GTAW and FB welds of titanium // *Mater. Sci. Forum.* 2006. Vol. 509. P. 165—170.
  22. Мухаметрахимов М.Х. Твердофазное соединение титанового сплава ВТ6 через наноструктурированную прослойку из сплава TiNi // *Сб. матер. V Междунар. школы «Физическое материаловедение»* (26 сент. — 1 окт. 2011 г.). Тольятти: ТГУ, 2013. С. 128—131.
  23. Лопатин Н.В., Сенкевич К.С., Кудрявцев Е.А., Выдумкина С.В. Влияние микроструктуры титанового сплава ВТ6 на свойства сварных соединений, полученных диффузионной сваркой // *Титан.* 2014. No. 1. С. 41—50.
  24. Lopatin N., Senkevich K., Kudryavtsev E.A. Effect of microstructure state of titanium alloy Ti—6Al—4V on structure and mechanical properties of joints produced by diffusion bonding process // *Mater. Sci. Forum.* 2014. Vol. 783—786. P. 2659—2664.
  25. Лутфуллин Р.Я. Сверхпластичность и твердофазное соединение наноструктурированных материалов (Обзор). Ч. II. Физическая модель формирования твердофазного соединения в титановом сплаве в условиях низкотемпературной сверхпластичности // *Письма о материалах.* 2011. Т. 1. No. 2. С. 88—91.
  26. Казакова Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. М.: Машиностроение, 1981.
  27. Simões S., Viana F., Ramos A.S., Vieira M.T., Vieira M.F. Reaction zone formed during diffusion bonding of TiNi to Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V using Ni/Ti nanolayers // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. Iss. 21. P. 7718—7727.
  28. Emadinia O., Simões S., Viana F.M., Vieira F., Cavaleiro A.J., Ramos A.S., Vieira M.T. Cold rolled versus sputtered Ni/Ti multilayers for reaction-assisted diffusion bonding // *Weld World.* 2016. Vol. 60. P. 337—344.

## References

1. Wei Z.G., Tang C.Y., Lee W.B. Design and fabrication of intelligent composites based on shape memory alloys. *J. Mater. Process. Tech.* 1997. Vol. 69 (1—3). P. 68—74.
2. Neuking K., Abu-Zarifa A., Youcheu-Kemtchou S., Eggeler G. Polymer/NiTi-composites: Fundamental aspects, processing and properties. *Adv. Eng. Mater.* 2005. Vol. 7. Iss. 11. P. 1014—1023.
3. Belyaev S.P., Rubanik V.V., Resnina N.N., Rubanik Jr. V.V., Rubanik O.E. Effect of annealing on martensitic transformations in «steel — TiNi alloy» explosion welded bimetallic composite. *Metal Sci. Heat Treat.* 2011. Vol. 52. Iss. 9. P. 432—436.
4. Kothalkar A.D., Benitez R., Hu L., Radovic M., Karaman I. Thermo-mechanical response and damping behavior of shape memory alloy-MAX phase composites. *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. Vol. 45. Iss. 5. P. 2646—2658.
5. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti—Ni-based shape memory alloys. *Progr. Mater. Sci.* 2005. Vol. 50. P. 511—678.
6. Kolachev B.A., Eliseev Yu.S., Bratukhin A.G., Talalaev V.D. Titanovye splavy v konstruktsiyakh i proizvodstve aviadvigateli i aviatsionno-kosmicheskoi tekhniki [Titanium alloys in the design and manufacture of aircraft engines and aerospace equipment]. Moscow: MAI, 2001.
7. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: A review. *Progr. Mater. Sci.* 2009. Vol. 54. Iss. 3. P. 397—425.
8. Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoistva [Titanium alloys. The composition, structure, properties]. Moscow: VILS—MATI, 2009.
9. Kollerov M.Yu., Gusev D.E., Oreshko E.I., Burnaev A.V. Povyshenie kharakteristik rabotosposobnosti meditsinskikh implantatov iz splavov titana i nikelida titana metodom termicheskoi obrabotki [Improved performance characteristics of medical implants made of titanium alloys and NiTi by heat treatment]. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 2013. No. 3. P. 40—46.

10. Muslov S.A., Andreev V.A., Bondarev A.B., Sukhochev P.Yu. Sverkhelasticheskiye splavy s effektom pamyati formy v nauke, tekhnike i meditsine [Superelasticity alloys with shape memory effect in science, technology and medicine]. Moscow: Folium, 2010.
11. Gigliotti M.F.X., Hardwicke Jr.C.U., Jiang L., Short J.W., Lipkin D.M., Blank J.P., Anand K. Erosion and wear resistant protective structures for turbine engine components: Pat. 7300708 (USA). 2007.
12. Cai C., Song B., Wei O., Xue P., Wen S., Liu J., Shi Y. In-situ integrated fabrication of Ti–Ni coating during hot isostatic pressing of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V parts: Microstructure and tribological behavior. *Surf. Coat. Tech.* 2015. Vol. 280. P. 194–200.
13. Reichman S.H. Light weight armor with repeat hit and high energy absorption capabilities: Pat. 20030159575 (USA). 2006.
14. Levchenko S.K., Dreval' O.N., Il'in A.A., Kollerov M.Yu., Rynkov I.P., Baskov A.V., Karimov A.A. Klinicheskie issledovaniya funktsional'noi transpedikulyarnoi stabilizatsii pozvonochnika [Clinical studies of transpedicular system using TiNi rod with functionally optimal rigidity]. *Voprosy neirokhirurgii*. 2009. No. 4. P. 31–36.
15. Filip P., Musialek J., Michalek K., Yen M., Mazanec K. TiAlV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiNi shape memory alloy smart composite biomaterials for orthopedic surgery. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. Vol. 273–275. P. 769–774.
16. Chau E.T.F., Friend C.M., Allen D.M., Hora J., Webster J.R. A technical and economic appraisal of shape memory alloys for aerospace applications. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 438–440. P. 589–592.
17. Chau E.T.F. Comparative study of joining methods for a SMART aerospace application: Eng. doctorate thesis. Cranfield University, 2007.
18. Zoeram A.S., Akbari Mousavi S.A.A. Laser welding of Ti–6Al–4V to nitinol. *Mater. Design*. 2014. Vol. 61. P. 185–190.
19. Shiue R.K., Wu Shyi-Kaan. Infrared brazing Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> and Ti–6Al–4V using the BAg-8 Braze alloy. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. No. 9. P. 2057–2066.
20. Senkevich K.S., Knyazev M.I., Runova Yu.E., Shlyapin S.D. Special features of formation of a TiNi–VT6 diffusion joint. *Metal Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. Iss. 7. P. 419–422.
21. Ivanovna A.K., Hirata V.M.L., Lopez E.O., Figueroa R.R., Miramontes J.R. Microstructural and mechanical characterization of nitinol GTAW and FB welds of titanium. *Mater. Sci. Forum*. 2006. Vol. 509. P. 165–170.
22. Mukhametrakhimov M.Kh. Tverdogaznoe soedinenie titanovogo splava VT6 cherez nanostrukturirovannuyu prosloiku iz splava TiNi. In: *Sbornik materialov V Mezhdunarodnoi shkoly «Fizicheskoe materialovedenie»* [Solid-state bonding of titanium alloy VT6 through nanostructured layer of TiNi alloy. In: *The collection of materials of the VI International School «Physical material science»* (26 Sept.–1 Oct. 2011)]. Tol'yatti: TGU, 2011. P. 128–131.
23. Lopatin N.V., Senkevich K.S., Kudryavtsev E.A., Vydumkina S.V. Vliyaniye mikrostruktury titanovogo splava VT6 na svoystva svarykh soedinenii, poluchennykh diffuzionnoi svarkoi [Effect of microstructure state of titanium alloy Ti–6Al–4V on properties of joints produced by diffusion bonding]. *Titan*. 2014. No. 1. P. 41–50.
24. Lopatin N., Senkevich K., Kudryavtsev E.A. Effect of microstructure state of titanium alloy Ti–6Al–4V on structure and mechanical properties of joints produced by diffusion bonding process. *Mater. Sci. Forum*. 2014. Vol. 783–786. P. 2659–2664.
25. Lutfullin R.Ya. Sverkhplastichnost' i tverdogaznoe soedinenie nanostruktirovannykh materialov (Obzor). Chast' II. Fizicheskaya model' formirovaniya tverdogaznogo soedineniya v titanovom splave v usloviyakh nizkotemperaturnoi sverkhplastichnosti [Superplasticity and solid-phase bonding of nanostructured materials (Review). Part II. The model of the solid-phase joint formation in titanium alloy under conditions of low temperature superplasticity]. *Pis'ma o materialakh*. 2011. Vol. 1. Iss. 2. P. 88–91.
26. Kazakova N.F. Diffuzionnaya svarka materialov [Diffusion bonding of materials]. Moscow: Mashinostroenie, 1981.
27. Simões S., Viana F., Ramos A.S., Vieira M.T., Vieira M.F. Reaction zone formed during diffusion bonding of TiNi to Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V using Ni/Ti nanolayers. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. Iss. 21. P. 7718–7727.
28. Emadinia O., Simões S., Viana F.M., Vieira F., Cavaleiro A.J., Ramos A.S., Vieira M.T. Cold rolled versus sputtered Ni/Ti multilayers for reaction-assisted diffusion bonding. *Weld World*. 2016. Vol. 60. P. 337–344.

## Уважаемые коллеги!

Поздравляю вас с 10-летием журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия».

Журнал «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» был создан в 2007 г. по инициативе научной общности как единственное в России периодическое издание по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Все эти годы журнал является примером высокопрофессионального освещения научных проблем, представляя на своих страницах материалы о новых достижениях в области порошкового материаловедения и инженерии поверхности.

Издание востребовано научным сообществом и ориентировано на широкий круг читателей, публикуя статьи работников вузов, РАН, промышленных компаний и зарубежных авторов по таким разделам, как: процессы получения и свойства порошков; теория и процессы формования и спекания порошковых материалов; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; тугоплавкие, керамические и композиционные материалы; пористые материалы и биоматериалы; модифицирование поверхности пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы; наноструктурированные материалы и функциональные покрытия.

С 2008 г. статьи журнала стали доступны зарубежным ученым и специалистам металлургической и смежных отраслей посредством переводной версии «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» издательства «Allerton Press, Inc.» (с/o Springer), включенной в системы глобального цитирования Web of Science, Scopus, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Journal Citation Reports/Science Edition, INSPEC, Google Scholar, CSA, Academic OneFile, ChemWeb, EI-Compendex, Expanded Academic, Geobase, GeoRef, OCLC, SCImago, Summon by ProQuest.

Желаю редакционной коллегии новых творческих побед, благополучия, роста числа высокорейтинговых научных статей, увеличения импакт-фактора, расширения географии читателей и авторов.

Успехов вам в освещении научно-практических достижений российских и зарубежных исследователей!



**А.А. Черникова**  
Ректор НИТУ «МИСиС»

## ЮБИЛЕЙ ВЛАДИМИРА ВЛАДИМИРОВИЧА КУДИНОВА

6 октября 2017 г. исполнилось 85 лет главному научному сотруднику Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), лауреату Госпремии СССР, докт. техн. наук, проф. Владимиру Владимировичу Кудинову.

Выпускник МВТУ им. Н.Э. Баумана, он в 1958 г. поступил в аспирантуру ИМЕТ РАН и вот уже 59 лет работает в этом институте.

Владимир Владимирович — крупный специалист в области получения и обработки материалов низкотемпературной плазмой. Он внес большой вклад в теорию процессов химического взаимодействия материалов с плазмой при нанесении покрытий и получении композиционных материалов, а также в изучение проблемы формирования структуры и свойств высокотемпературных сверхпроводников. Им разработан новый ультралегкий композиционный материал — полиэтиленпластик, упрочненный нанокристаллическим высокопрочным высокомодульным СВМПЭ-волокном. По удельным свойствам полиэтиленпластик превосходит углепластики, стеклопластики и алюминиевые сплавы.

В.В. Кудиновым опубликовано более 200 печатных работ и 10 монографий, одна из которых переведена на китайский язык и регулярно переиздается.

Владимир Владимирович — член ученого совета ИМЕТ РАН, двух квалификационных советов, а также трех действующих оргкомитетов международных конференций по покрытиям и физике плазмы. Он входит в состав редколлегии журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия».

В.В. Кудинов принимал активное участие в НИР по организации производства порошковых материалов и получению из них изделий и покрытий. За создание новых материалов в 1986 г. ему была присуждена Государственная премия СССР. В настоящее время он руководит работами по разрушению композиционных материалов при низкоскоростном ударе.

С 1980 г. Владимир Владимирович — преподаватель МАТИ им. К.Э. Циолковского. Им написаны два учебника для вузов по покрытиям, порошковой металлургии и композиционным материалам. Под его руководством успешно защитили кандидатские и докторские диссертации 40 специалистов.

Владимира Владимировича отличают глубокое проникновение в суть явлений с позиций физики и химии, научная принципиальность, любовь к людям, скромность и интеллигентность. Большая ему благодарность за его огромный вклад в науку и доброе, заботливое отношение к коллегам и друзьям.

Поздравляем нашего дорогого юбиляра с 85-летием, желаем ему творческих успехов, здоровья, удачи и счастья!



*В.В. Кудинов (стоит)  
с акад. А.П. Александровым (справа)  
на Всесоюзном совещании по плазменным процессам (31.03.1976 г.)*