

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2018, № 1

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

1
2018

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

1 - 2018

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
Интернет: <http://powder.misis.ru>
Ведущий редактор Соснина О.В.
Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,75

Сдано в набор 15.02.2018 г. Подписано в печать 15.03.2018 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

© ПМ и ФП, НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.
известия вузов

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2018 г.

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара
Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск
Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria
Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск
Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород
Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghausen, Germany
Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ИТА «Порошковая металлургия», Москва
Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва
Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва
Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва
Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф. ВолгГТУ, Волгоград
Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск
Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical Univ. of Denmark, Roskilde, Denmark
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA
Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург
Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь
Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург
Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул
Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург
Rustichelli F. – Prof., Dr., Univ. of Marches, Ancona, Italy
Скороход В.В. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАНУ, Киев
Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск
Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

1 - 2018

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

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

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

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

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,75

Signed print 15.03.2018 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

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

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya», 2018

Editor-in-Chief

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

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Institute of Structural Macrokineitics 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

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

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

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

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

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

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

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

Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA

Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Oglezneva S.A. – Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia

Ordanian S.S. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

Panov V.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

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

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

Процессы получения и свойства порошков

Рябина А.В., Шевченко В.Г.

Исследование адсорбционных свойств ультрадисперсного порошка нитрида алюминия до и после обработки водой 4

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Егоров И.Н., Егорова С.И.

Оптимизация процесса автоматического дозированного заполнения пресс-форм порошками ферромагнитных материалов 11

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Щербakov В.А., Грядунov А.Н., Баринov Ю.Н., Ботвина О.И.

Синтез и свойства композитов на основе боридов циркония и хрома 18

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

Попович А.А., Суфияров В.Ш., Полозов И.А., Григорьев А.В.

Селективное лазерное плавление интерметаллидного титанового сплава 26

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

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

Исследование структуры, кристаллографической текстуры, микрофотографии поверхности функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, и некоторые области их применения. Часть 2. Исследование влияния функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, на некоторые свойства материалов и области их применения 36

Людin В.Б., Эпельфельд А.В., Крит Б.Л., Федичкин И.Д., Мелихов В.В., Чудинов Д.Б.

Стабильность свойств защитных покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования при групповой обработке деталей... 44

Порозова С.Е., Гуров А.А., Каменщиков О.Ю., Шулятникова О.А., Рогожников Г.И.

Изучение покрытия из наноструктурированного анатаза на поверхности рутила 51

Ракоч А.Г., Фан Ван Чыонг, Гладкова А.А., Предеин Н.А.

Фазовый состав покрытий, формирующихся при проведении плазменно-электролитического оксидирования сплава VT6, и их износостойкость 59

Витязь П.А., Талако Т.Л., Лецко А.И., Парницкий Н.М., Яковлева М.С.

Исследование структуры и механизма окисления покрытий FeAlCr/Al₂O₃, полученных детонационным напылением 67

Хроника

Юбилей Валентины Константиновны Нарвы 76

Юрию Михайловичу Королеву — 80 лет 77

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Ryabina A.V., Shevchenko V.G.

Studying adsorption peculiarities of ultradispersed aluminum nitride powder before and after water treatment 4

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Egorov I.N., Egorova S.I.

Optimisation of automatic dosed mould filling with ferromagnetic powders 11

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Barinov Yu.N., Botvina O.I.

Synthesis and properties of composites based on zirconium and chromium borides 18

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

Popovich A.A., Sufiarov V.Sh., Polozov I.A., Grigoriev A.V.

Selective laser melting of intermetallic titanium alloy 26

Nanostructured Materials and Functional Coatings

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 2. Investigation of the effect of functional coatings applied using flexible tool on some properties of materials and applications 36

Lyudin V.B., Apelfeld A.V., Krit B.L., Fedichkin I.D., Melikhov V.V., Chudinov D.B.

Studying stability properties of protective coatings formed by microarc oxidation for workpiece group processing 44

Porozova S.E., Gurov A.A., Kamenshchikov O.Yu., Shuliatnikova O.A., Rogozhnikov G.I.

The study of nanostructured anatase coatings on the surface of rutile 51

Rakoch A.G., Truong Van Phan, Gladkova A.A., Predein N.A.

Phase composition and wear resistance of coatings formed on VT6 (Ti–6Al–4V) titanium alloy by plasma electrolytic oxidation 59

Vityaz P.A., Talako T.L., Letsko A.I., Parnitsky N.M., Yakovleva M.S.

Investigation of the structure and oxidation mechanism of FeAlCr/Al₂O₃ detonation sprayed coatings 67

Chronicle

Valentina Konstantinovna Narva celebrates her anniversary 76

Yury Mikhailovich Korolev celebrates his 80th birthday 77

УДК 533.583.2 : 544.478.32

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-4-10

Исследование адсорбционных свойств ультрадисперсного порошка нитрида алюминия до и после обработки водой

© 2018 г. А.В. Рябина, В.Г. Шевченко

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

Статья поступила в редакцию 16.12.16 г., доработана 10.04.17 г., подписана в печать 12.04.17 г.

Представлены результаты исследования адсорбционно-структурных особенностей взаимодействия нанодисперсного порошка нитрида алюминия с водой, в частности морфология и фазовый состав продуктов окисления. Рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков. Анализируются особенности изотерм адсорбции исследуемых образцов до и после взаимодействия с водой с точки зрения соответствия их конкретному типу согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), а также определенному виду пористости, что необходимо для понимания области их дальнейшего применения. Обсуждается механизм взаимодействия порошка нитрида алюминия с водой. Показано, что имеет место ионно-адсорбционный механизм с формированием пористых агломератов, состоящих из нанопластин оксигидроксида алюминия игольчато-пластинчатой формы, соединенных контактами, с диаметром пор 55 Å. Удельная поверхность при этом возрастает с 48 до 115 м²/г. Установлено, что в результате взаимодействия нанопорошка AlN с водной средой происходит изменение фазового состава – продукты взаимодействия представлены фазами AlO(OH), Al(OH)₃.

Ключевые слова: адсорбция, ультрадисперсные порошки, поры, удельная поверхность, ионность связи, ионно-адсорбционный механизм, нитрид алюминия.

Рябина А.В. – канд. хим. наук, науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91).
E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.

Шевченко В.Г. – докт. хим. наук, гл. науч. сотр., зав. лабораторией ИХТТ УрО РАН. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Для цитирования: Рябина А.В., Шевченко В.Г. Исследование адсорбционных свойств ультрадисперсного порошка нитрида алюминия до и после обработки водой // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-4-10.

Ryabina A.V., Shevchenko V.G.

Studying adsorption peculiarities of ultradispersed aluminum nitride powder before and after water treatment

The paper presents the results obtained when studying the adsorption and structural peculiarities of aluminum nitride nanopowder interaction with water, particularly the morphology and phase composition of oxidation products. Powder surface areas and porosities are calculated. The peculiarities of the adsorption isotherms of the investigated samples are analyzed before and after interaction with water in terms of their correspondence to a certain type according to the recommendation of the International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC), as well as to a certain porosity type, which is necessary for the understanding of their further application. The mechanism of aluminum nitride powder and water interaction is discussed. It is shown that aluminum nitride interacts with water by the ion-adsorption mechanism that leads to the formation of porous agglomerates consisting of needle and platelet shaped aluminum oxyhydroxide nanoplates connected by contacts with pores 55 Å in diameter. Specific surface area increases from 48 to 115 m²/g. It is also found that phase composition changes as a result of AlN nanopowder interaction with aqueous environment, and interaction products are represented by AlO(OH) and Al(OH)₃ phases.

Keywords: adsorption, ultradispersed powders, pores, specific surface, bond ionicity, ion-adsorption mechanism, aluminum nitride.

Ryabina A.V. – Cand. Sci. (Chem.), researcher of the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (ISSC UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91).
E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.

Shevchenko V.G. – Dr. Sci. (Chem.), chief research scientist, head of the laboratory, ISSC UB RAS.
E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Citation: Ryabina A.V., Shevchenko V.G. Issledovanie adsorbtsionnykh svoystv ul'tradispersnogo poroshka nitrída alyuminiya do i posle obrabotki vodoi. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 4–10.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-4-10.

Введение

Соединения металлов с азотом представляют особый интерес благодаря изменению в широких пределах характера химической связи и физико-химических свойств. Нитрид алюминия (AlN) является единственным техническим керамическим материалом, который обладает чрезвычайно интересным сочетанием крайне высокой теплопроводности и отличных изоляционных свойств. Монокристаллический AlN имеет теплопроводность около 350 Вт/(м·К), что сравнимо и даже превосходит теплопроводность меди. Он устойчив в различных коррозионных средах, инертен по отношению к расплавам многих металлов и сплавов, характеризуется низким коэффициентом термического расширения, что обуславливает высокую термостойкость изделий [1–7]. Керамика из нитрида алюминия перспективна для использования в качестве электроизоляторов и огнеупоров.

Нитрид алюминия также применяется в областях машиностроения и металлургии благодаря сочетанию ценных механических и физических свойств. Так, например, в работе [8] было показано, что добавка AlN в карандаш твердой смазки способствует значительному улучшению трибологических характеристик при абразивной обработке различных металлов и сплавов. Использование ультрадисперсного порошка AlN приводит к быстрому образованию плакирующего слоя. Снижается контактная температура в зоне резания до 30 %, что уменьшает вероятность появления прижогов и трещин в поверхностном слое шлифуемых деталей. Известно также применение нитрида алюминия как защитного покрытия на биоинженерных материалах [3–7, 9].

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств (морфологии, текстуры, фазового состава и адсорбции) продуктов реакции взаимодействия нанопорошка нитрида алюминия с водой методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии.

Экспериментальная часть

Адсорбционные измерения проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке «Sorptomatic» (фирма «Carlo Erba Strumentazione», Италия) при температуре жидкого азота в области значений относительного да-

вления $P/P_s = 10^{-3} \pm 0,999$. Диапазон измерения этим методом удельной поверхности составлял от 0,2 до 300 м²/г, погрешность измерения — не более 15 %. Расчет удельной поверхности подробно описан в работе [10]. До и после эксперимента все образцы взвешивали на электронных весах высокой точности марки «Shimadzu AUW 120D» («Shimadzu Corporation», Япония). Процедура синтеза сплава аналогична описанной ранее [11]. Всю серию измерений проводили в одной и той же измерительной бюретке. Объекты исследования настоящей работы были получены распылением расплавов азотом с последующей газоплазменной переконденсацией их в условиях низкотемпературной плазмы на установках ГНИИХТЭОС (Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва) [12].

Результаты исследований и их обсуждение

С целью изучения формы и морфологии частиц порошков, от которых зависит их физико-химическая активность, были сделаны снимки на растровом электронном микроскопе, которые представлены ниже. Электронно-микроскопическое исследование порошка показывает, что образец состоит из частиц, форма которых близка к сферической (рис. 1, а). После плазменной переконденсации мелкая фракция окружает исходные частицы, образуя сетку на их поверхности. За счет этой сетки удельная поверхность данных порошков увеличивается более чем на порядок. Удельная поверхность порошка AlN составила 48 м²/г.

Благодаря высокой поверхностной энергии и химической активности наночастицы уже в процессе синтеза образуют агломераты, которые хорошо видны при увеличении почти в 6000 раз (см. рис. 1, б). Вероятно, при конденсации атомов из паровой фазы в условиях установки, нормального давления, температур низкотемпературной плазмы (4000–6000 К) и скоростей охлаждения 10⁵–10⁶ К/с частота их соударений достаточна для осуществления физического взаимодействия. При последующем сближении на меньшее расстояние образуется химическая связь, возникают центры кристаллизации, на которые из паровой фазы адсорбируются следующие атомы.

Соединения нитридов непереходных металлов принято считать построенными по ковалентно-

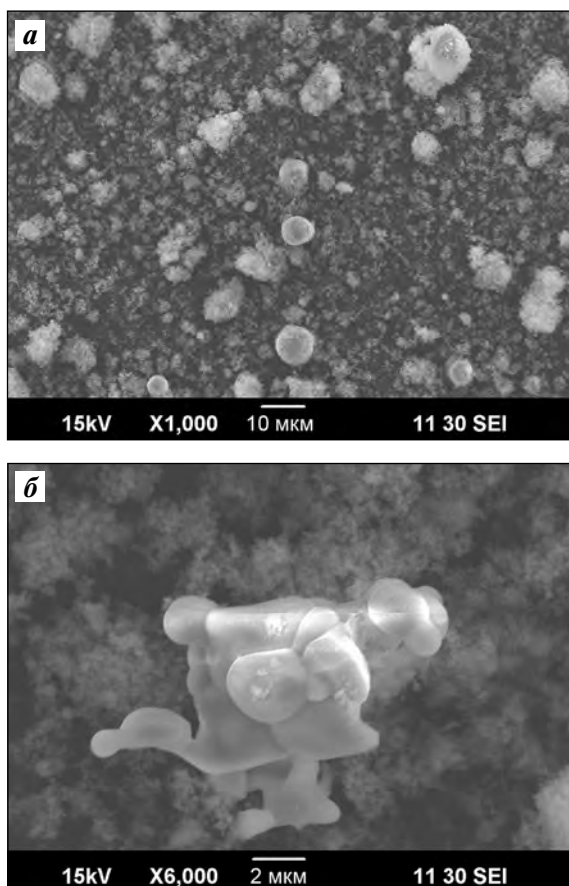


Рис. 1. Микрофотографии порошка AlN до обработки водой

ионному типу с очень малой долей металлической связи в некоторых из них [1]. Расчет энергетического спектра валентных электронов нитрида алюминия в работе [13] также позволил сделать заключение о ковалентно-ионном характере связи. Говоря о полигенности химической связи в нитриде алюминия, можно посчитать долю ее ионности. Отметим, что термин «моно-полигенные сплавы» впервые применил Д.К. Белашенко [14] при анализе межчастичных взаимодействий в металлических расплавах со смешанным типом химической связи. Долю ионности химической связи нитрида алюминия рассчитывали по уравнению (1), значения электроотрицательности (χ) брали из [15]. Заметим, что литературные данные об электроотрицательности элементов различаются весьма существенно. Так, например, в работе [16] (авторы A.L. Allred, E.G. Rochow) для алюминия приводится значение $\chi = 1,47$ эВ, а расчет в [17] (L. Pauling) дает величину $\chi = 1,61$ эВ.

Оценим долю ионности химической связи в нитриде алюминия по уравнению [18]:

$$n = 1 - \xi = 1 - \exp[-(\chi_a - \chi_b)^2/4], \quad (1)$$

где ξ — степень ковалентности (гомеополярности).

Расчеты показали, что в нитриде алюминия доля ионности химической связи составляет ~63 %.

Частицы порошков, полученных газоплазменной переконденсацией, имеющие форму, близкую к сферической, окислялись дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем образец проходил стандартную тренировку длительностью 2 ч в вакууме при $t = 200$ °С до остаточного давления ниже 1 Па перед измерением адсорбции. После взаимодействия с водой происходит разложение нитрида алюминия. Частицы порошка AlN в водной среде, согласно данным РФА, на своей поверхности имеют слой продуктов гидролиза в виде $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$.

В работе [19] изучено взаимодействие порошка нитрида алюминия с различными средами, в том числе с дистиллированной водой. В среде воды ионизация молекул $Al(OH)_3$, находящихся на поверхности наночастиц, происходит по схеме $Al(OH)_3 = Al(OH)_2^+ + OH^-$. В соответствии с правилом избирательной адсорбции Пескова—Панета—Фаянса [20] преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав адсорбента или образующие с его ионами малорастворимые соединения. Именно $Al(OH)_2^+ + OH^-$, а также атомы алюминия, согласно вышеупомянутому правилу, будут играть роль потенциалопределяющих ионов в этой дисперсной системе. Потенциалопределяющим ионом в данном случае является ион $Al(OH)_2^+$, противоионом — OH^- . Наночастица при этом будет заряжена положительно. Измерение электрокинетического потенциала дало возможность утверждать, что взаимодействие порошка нитрида алюминия с дистиллированной водой происходит с образованием положительно заряженных коллоидных частиц вследствие преимущественной диссоциации золя $Al(OH)_3$ по основному типу [19]. Взаимодействие происходит по ионно-адсорбционному механизму. Определенная доля ионной связи в молекулах нитрида алюминия, т.е. ковалентно-ионный характер химической связи, снижает устойчивость порошка AlN в среде воды.

Мощным средством исследования текстуры и генезиса пор в процессе приготовления активных твердых тел являются изотермы адсорбции азота, снятые при температуре жидкого азота. Количественные текстурные характеристики, которые могут быть получены из изотермы адсорбции

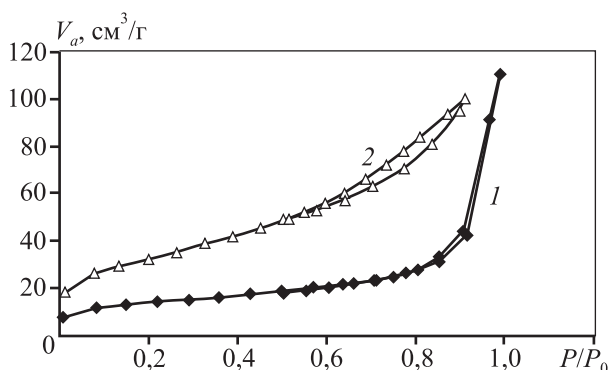


Рис. 2. Изотермы адсорбции AlN до (1) и после (2) взаимодействия с водой

(объем пор, удельная поверхность, средний радиус пор и распределение пор по радиусам), очень важны, поскольку с их помощью можно описать текстуру (пористую структуру) любого вещества.

Силу адсорбционного взаимодействия поверхности адсорбента с парами адсорбата оценивали по характеру начального участка экспериментальной изотермы адсорбции при низких относительных давлениях пара азота ($P/P_0 < 0,2$) при незначительной степени заполнения адсорбционных центров. Изотермы адсорбции для образца AlN до и после гидрообработки (ГО) существенно отличаются друг от друга (см. рис. 2).

На изотерме до ГО азот слабо адсорбируется, что выражается в уменьшении наклона изотермы в начальной области, до тех пор пока величина P/P_0 не станет достаточно большой ($P/P_0 = 0,8$). Затем кривая резко поднимается вверх и при $P/P_0 = 1$ достигает предельной адсорбционной емкости. Слабый гистерезис свидетельствует о капиллярной конденсации — вероятно, вблизи точек контакта соприкасающихся сферических частиц. Для образца поры представляют зазоры между частицами скелета. Проблема капиллярной конденсации в промежутках между сферическими частицами более детально изучена авторами [21], которые показали, что сначала капиллярная конденсация происходит вблизи точек соприкосновения частиц, а на следующей ее стадии седлообразные мениски соединяются вместе. Изотерма адсорбции принадлежит к типу 2 по классификации БДДТ (Брунауэр—Деминг, Деминг—Теллер) согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [21], что соответствует непористому или макропористому телу. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Форма изотер-

мы согласуется с представлением о системе рыхло упакованных непористых частиц с размерами порядка нескольких микрон.

Гидратация порошка AlN вызывает увеличение подъема изотермы адсорбции в мономолекулярной области (благодаря тому, что после ГО поверхность покрыта гидроксильными группами), что говорит о сильном взаимодействии адсорбат—адсорбент. Адсорбционная ветвь образца после ГО выпуклая при малых относительных давлениях. В области насыщения изотерма имеет характерный изгиб, обусловленный переходом полимолекулярной адсорбции в капиллярную конденсацию. Образец AlN, обработанный водой, согласно рекомендациям IUPAC [21], соответствует 4-му типу по классификации БДДТ. Окисление частиц порошка AlN водой приводит к резкому повышению его удельной поверхности до $115 \text{ м}^2/\text{г}$. Петля гистерезиса на изотерме в процессе десорбции смыкается ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, что показывает отсутствие микропор.

Изотермы адсорбции в обоих случаях (до и после обработки водой) обратимы в мономолекулярной области. Как известно [22], каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры. Для изотермы адсорбции после ГО форма гистерезисной петли соответствует щелевидным порам (тип В согласно классификации de Boer [21]). В щелевидных порах, открытых со всех сторон, заполнение осуществляется посредством формирования полимолекулярного слоя, который в определенный момент целиком заполняет пространство между стенками щели. В этот момент возникает мениск, и испарение в ходе десорбции будет контролироваться уже этим мениском. Для расчета размера пор целесообразнее брать десорбционную кривую в интервале относительных давлений от 0,95 до 0,3, так как именно она соответствует полному смачиванию стенок пор [21, 22]. По результатам эксперимента были построены дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам (рис. 3).

Фазовый состав исследуемых образцов до и после испытаний определяли методом РФА на дифрактометре XRD-6000 («Shimadzu Corporation», Япония) (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с использованием банка картотеки стандартов JCPDS. Диапазон углов сканирования составлял $2\theta = 1\text{--}100^\circ$ при скорости сканирования 1 град/мин . Рентгенофазовый анализ показал, что до взаимодействия с

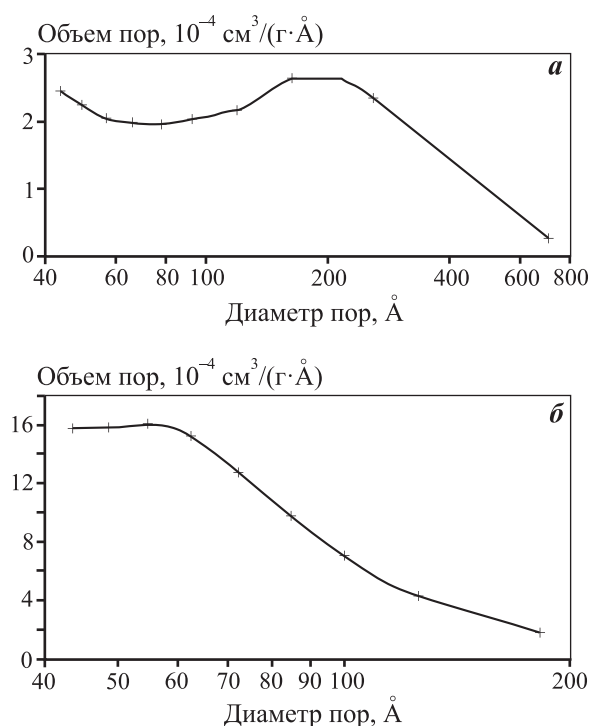


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения объема пор по их эффективным диаметрам до гидрообработки порошка AlN (а) и после (б)
Общий объем пор составил 0,116073 (а) и 0,164392 (б) $\text{см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор – 209 (а) и 55 (б) Å

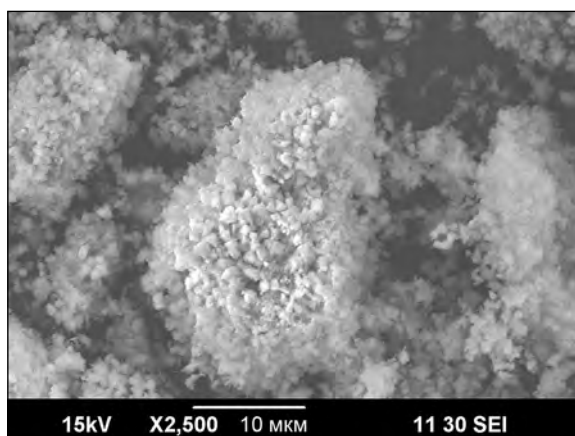


Рис. 4. Микрофотография порошка AlN после обработки водой

водой порошок AlN представлен фазами Al_2O_3 и AlN. Поскольку порошок нитрида алюминия, полученный плазмохимическим методом, в силу своей дисперсности чувствителен к влаге воздуха, условия хранения повлияли на содержание азота, которое изначально не превышало 24 мас.%. После гидрообработки в составе образцов присутствуют фазы $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

С целью изучения формы и морфологии частиц порошков после ГО, были сделаны снимки на растровом электронном микроскопе (рис. 4). Их анализ показывает, что нанопластины оксигидроксида алюминия расположены слоями на поверхности частиц и соединены между собой в агломераты. За счет таких многочисленных слоев частицы заметно укрупнились. Слои нанопластин создают определенную пористую структуру на поверхности частиц, что также обуславливает адсорбционную активность.

Закключение

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

Взаимодействие нитрида алюминия с водой приводит к образованию пористых агломератов, состоящих из нанопластин оксигидроксида алюминия игольчато-пластинчатой формы, соединенных контактами. Агломерированные наночастицы характеризуются щелевидными наноразмерными порами, средний диаметр которых составляет 55 Å. Удельная поверхность порошка AlN после гидрообработки возрастает до $115 \text{ м}^2/\text{г}$. Взаимодействие нитрида алюминия с водой происходит по ионно-адсорбционному механизму. Определенная доля ионной связи (ее возникновение обусловлено переходом электронов от части атомов алюминия к атомам азота с образованием конфигураций $3s^0 3p^0$ для алюминия и $2s^2 2p^6$ для азота) в молекулах нитрида алюминия, т.е. ковалентно-ионный характер химической связи, снижает устойчивость порошка AlN в среде воды. Доля ионности химической связи в нитриде алюминия составила около 63 %.

В результате негерметичных условий хранения и из-за чувствительности порошка AlN, полученного плазмохимическим методом, к влаге воздуха в силу его дисперсности (он легко гидролизует), содержание азота изначально не превышало 24 мас.%. Эти особенности, вероятно, повлияли и на состав продуктов взаимодействия ультрадисперсного порошка AlN с водой — они представлены фазами $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Поскольку различным областям применения требуются новые сорбционные материалы со специфическим набором физико-химических свойств, с открытой системой пор и большой удельной поверхностью, необходимы дальнейшие исследования реакций взаимодействия нанопорошков

алюмонитридной композиции с водой, в которых учитывались бы все факторы, влияющие на протекание процесса, с последующим определением полного комплекса свойств полученных продуктов.

Литература

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.
2. Гаршин А.П., Швайко-Швайковский В.Е. Особенности кинетики и механизма процесса взаимодействия нитрида алюминия с газовыми средами // Огнеупоры и техн. керамика. 1999. No. 11. С. 31—35.
3. Ramisetty Mohan, Sastri Suri, Kashalikar Uday. Manufacturing of aluminium nitride powder for advanced applications // Am. Ceram. Soc. Bull. 2014. Vol. 93. No. 6. P. 28—32.
4. Seong Min Jeonga, Kang Hyuk Leea, Myung Hyun Leea, Won Seon Seoa, Jonghee Hwanga, Seung Min Kangb, Younghee Kima. Efficient particle size control and purification of AlN powder using thermocyclic process, for use in crystal growth // J. Ceram. Process. Res. 2014. Vol. 15. No. 6. P. 497—502.
5. Weimer Alan W., Cochran Gene A., Eisman Glenn A., Henley John P., Hook Bruce D., Mills Lynne K., Guiton Theresa A., Knudsen Arne K., Nicholas Nicholas R., Volmering James E., Moore William G. Rapid process for manufacturing aluminum nitride powder // Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. Iss. 1. P. 3—18.
6. Collange A., Grosseau P., Guilhot B., Disson J.P., Joubert P. Thermal conductivity of compacted AlN samples // J. Europ. Ceram. Soc. 1997. No. 17. P. 1897—1900.
7. Greil P., Kulig M., Hotza D. Aluminium nitride ceramics with high thermal conductivity from gas-phase synthesized powders // J. Europ. Ceram. Soc. 1994. No. 3. P. 229—237.
8. Шевченко В., Рябина А., Торокин В., Алехина В. Смазочная композиция с антиприжоговой добавкой для улучшения абразивной обработки материалов // Наноиндустрия. 2015. No. 4. С. 72—78.
9. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Стрельницкий В.Е., Толстоуцкая Г.Д., Копанец И.Е., Севидова Е.К., Кононенко В.И. Свойства нитрида алюминия как защитного покрытия на биоинженерных материалах // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. 2005. Т. 86. No. 3. С. 167—170.
10. Рябина А.В., Кононенко В.И. Удельная поверхность дисперсных материалов на основе алюминия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 2. С. 3—7.
11. Рябина А.В., Кононенко В.И., Торокин В.В. Свойства сплавов системы Al—La в жидком, твердом и дисперсном состоянии // Металлы. 2013. No. 5. С. 9—12.
12. Шевченко В.Г., Малашин С.И., Латош И.Н., Чупова И.А., Григоров И.Г., Кочедыков В.А. Свойства высокодисперсных сплавов Al—PЗМ, полученных методом плазменной перегонки // Персп. материалы. 2010. No. 1. С. 68—75.
13. Mroz Thomas Jr. Aluminium nitride // Am. Ceram. Soc. Bull. 1992. Vol. 71. No. 5. P. 782—784.
14. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.
15. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. Металлохимические свойства элементов Периодической системы: Справочник. М.: Наука, 1966.
16. Allred A.L., Rochow E.G. A scale of electronegativity based on electrostatic force // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 5. Iss. 4. P. 264—268.
17. Pauling L. The nature of the chemical bond. 3-rd. ed. N.Y.: Cornell Ithaca, 1960.
18. Day M. Clyde, Selbin Joe. Theoretical inorganic chemistry. 2-nd ed. N.Y., Amsterdam, London: Reinhold Book Corp., 1969.
19. Боишцкая Н.В. Сравнительная устойчивость порошков нитридов кремния и алюминия в биологических и неорганических средах // Нанострукт. материаловедение. 2009. No. 2. С. 111—120.
20. Жолнин А.В. Общая химия: Учебник / Под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.
21. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. London: Acad. Press, 1982.
22. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973.

References

1. Samsonov G.V. Nitridy [Nitrides]. Kiev: Nauk. dumka, 1969.
2. Garshin A.P., Shvaiko-Shvaikovskii V.E. Osobennosti kinetiki i mekhanizma protsessa vzaimodeistviya nitrida alyuminiya s gazovymi sredami [Peculiarities of kinetics and mechanism of interaction process of aluminum nitride with gaseous media]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 1999. No. 11. P. 31—35.
3. Ramisetty Mohan, Sastri Suri, Kashalikar Uday. Manufacturing of aluminium nitride powder for advanced applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2014. Vol. 93. No. 6. P. 28—32.
4. Seong Min Jeonga, Kang Hyuk Leea, Myung Hyun Leea, Won Seon Seoa, Jonghee Hwanga, Seung Min Kangb, Younghee Kima. Efficient particle size control and puri-

- fication of AlN powder using thermocyclic process, for use in crystal growth. *J. Ceram. Process. Res.* 2014. Vol. 15. No. 6. P. 497—502.
5. Weimer Alan W., Cochran Gene A., Eisman Glenn A., Henley John P., Hook Bruce D., Mills Lynne K., Guiton Theresa A., Knudsen Arne K., Nicholas Nicholas R., Volmering James E., Moore William G. Rapid process for manufacturing aluminum nitride powder. *Am. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77. Iss. 1. P. 3—18.
6. Collange A., Grosseau P., Guilhot B., Disson J.P., Joubert P. Thermal conductivity of compacted AlN samples. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1997. No. 17. P. 1897—1900.
7. Greil P., Kulig M., Hotza D. Aluminium nitride ceramics with high thermal conductivity from gas-phase synthesized powders. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1994. No. 3. P. 229—237.
8. Shevchenko V., Ryabina A., Torokin V., Alekhina V. Smazochная kompozitsiya s antiprizhogovoi dobavkoi dlya uluchsheniya abrazivnoi obrabotki materialov [Lubricant composition to improve abrasive materials processing]. *Nanoindustriya*. 2015. No. 4. P. 72—78.
9. Vasil'ev V.V., Luchaninov A.A., Strel'nitskii V.E., Tolstolutsкая G.D., Kopanets I.E., Sevidova E.K., Kononenko V.I. Svoistva nitrida alyuminiya kak zashchitnogo pokrytiya na bioinzhenernykh materialakh [The properties of aluminum nitride as a protective coating on bioengineering materials]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie*. 2005. Vol. 86. No. 3. P. 167—170.
10. Ryabina A.V., Kononenko V.I. Udel'naya poverkhnost' dispersnykh materialov na osnove alyuminia [Surface area of dispersion materials on the basis of aluminium]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2014. No. 2. P. 3—7.
11. Ryabina A.V., Kononenko V.I., Torokin V.V. Svoistva splavov sistemy Al—La v zhidkom, tverdom i dispersnom sostoyanii [The properties of alloys of Al—La system in liquid, solid and dispersed states]. *Metally*. 2013. No. 5. P. 9—12.
12. Shevchenko V.G., Malashin S.I., Latosh I.N., Chupova I.A., Grigorov I.G., Kochedykov V.A. Svoistva vysokodispersnykh splavov Al—RZM, poluchennykh metodom plazmennoi perekondensatsii [The properties of finely dispersed Al—REM alloys produced by plasma recondensation method]. *Perspektivnye materialy*. 2010. No. 1. P. 68—75.
13. Mroz Thomas Jr. Aluminium nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1992. Vol. 71. No. 5. P. 782—784.
14. Belashchenko D.K. Yavleniya perenosa v zhidkikh metalakh i poluprovodnikakh [Transport phenomena in liquid metals and semiconductors]. Moscow: Atomizdat, 1970.
15. Kornilov I.I., Matveeva N.M., Pryakhina L.I., Polyakova R.S. Metallokhimicheskie svoistva elementov Periodicheskoi sistemy [Metal-chemical properties of elements of the Periodic system]. Moscow: Nauka, 1966.
16. Allred A.L., Rochow E.G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958. Vol. 5. Iss. 4. P. 264—268.
17. Pauling L. The nature of the chemical bond. 3-rd. ed. N.Y.: Cornell Ithaca, 1960.
18. Day M. Clyde, Selbin Joe. Theoretical inorganic chemistry. 2-nd ed. N.Y., Amsterdam, London: Reinhold Book Corp., 1969.
19. Boshitskaya N.V. Sravnitel'naya ustoichivost' poroshkov nitridov kremniya i alyuminiya v biologicheskikh i neorganicheskikh sredakh [Comparative stability of silicon and aluminum nitride powders in biological and inorganic media]. *Nanostrukturnoe materialovedenie*. 2009. No. 2. P. 111—120.
20. Zholnin A.V. Obshchaya khimiya [General chemistry]. Eds. V.A. Popkov, A.V. Zholnin. Moscow: GEOTAR-Media, 2012.
21. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. London: Acad. Press, 1982.
22. Stroenie i svoistva adsorbentov i katalizatorov [Structure and properties of adsorbents and catalysts]. Ed. B.G. Linsen. Moscow: Mir, 1973.

УДК 621.927.08

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-11-17

Оптимизация процесса автоматического дозированного заполнения пресс-форм порошками ферромагнитных материалов

© 2018 г. И.Н. Егоров, С.И. Егорова

Донской государственный технический университет (ДГТУ), г. Ростов-на-Дону

Статья поступила в редакцию 26.12.16 г., доработана 10.07.17 г., подписана в печать 12.07.17 г.

Экспериментально обоснована эффективность методики автоматического дозированного заполнения пресс-форм тонкодисперсными порошками ферромагнитных материалов, не имеющими естественной текучести. В рассматриваемом устройстве для обеспечения устойчивой текучести порошков на дисперсную систему в бункере воздействуют переменным (частотой 50 Гц) неоднородным магнитным полем, силовые линии которого расположены вертикально с более высоким градиентом индукции в области образования принудительной текучести, и постоянным магнитным полем с горизонтальными силовыми линиями. При определенных параметрах магнитных полей дисперсная система переходит в динамически устойчивое взвешенное состояние, т.е. образуется магнитооживленный слой и порошок перетекает в дозатор. Представлены результаты экспериментального исследования влияния индукции постоянного и градиента индукции переменного магнитных полей на массовую скорость истечения порошков феррита бария (средний размер частиц $d_{cp} = 1$ мкм) и феррита стронция ($d_{cp} = 1, 9$ и 50 мкм) через отверстие диаметром 2 мм. Из приведенных экспериментальных зависимостей следует, что для порошков ферритов бария и стронция, имеющих $d_{cp} = 1$ мкм, массовая скорость транспортировки порошков в дозатор достигает максимума при индукции постоянного магнитного поля $15,7$ мТл и градиенте индукции переменного магнитного поля 593 мТл/м и составляет $96,9$ и $181,1$ мг/с соответственно. На основе анализа экспериментальных данных показано, что минимальная относительная погрешность массы порошка феррита стронция с $d_{cp} = 1$ мкм, просыпавшегося в дозатор, наблюдается при режимах электромагнитного воздействия, обеспечивающих наибольшую текучесть дисперсного материала, и составляет $2,1\text{--}2,3\%$.

Ключевые слова: магнитооживленный слой, порошки ферромагнитных материалов, текучесть, дозированное заполнение пресс-форм.

Егоров И.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики ДГТУ (344010, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1).

E-mail: jstork@yandex.ru.

Егорова С.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры физики ДГТУ. E-mail: svyegorova@yandex.ru.

Для цитирования: Егоров И.Н., Егорова С.И. Оптимизация процесса автоматического дозированного заполнения пресс-форм порошками ферромагнитных материалов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 11–17. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-11-17.

Egorov I.N., Egorova S.I.

Optimisation of automatic dosed mould filling with ferromagnetic powders

The effectiveness of the technique for automatic dosed mould filling with fine ferromagnetic powders without natural fluidity is experimentally proved in the paper. In order to obtain steady powder fluidity, disperse medium in the hopper of the considered device is affected by variable 50 Hz gradient magnetic field with vertical induction lines and higher gradient in the area of stimulated fluidity formation and constant magnetic field with horizontal induction lines. At certain magnetic fields parameters, disperse medium passes to a dynamically steady suspended state thus forming a magnetic fluidized bed, and powder flows into a dispenser. The paper provides the results obtained in experimental studies of constant magnetic field induction and variable magnetic field gradient influence on the mass flowrate of barium ferrite powders with an average particle size d_{av} of $1\text{ }\mu\text{m}$ and strontium ferrite powders with $d_{av} = 1, 9$ and $50\text{ }\mu\text{m}$ through a 2 mm hole. Presented experimental dependencies show that for $d_{av} = 1\text{ }\mu\text{m}$ barium and strontium ferrite powders the speeds of powder transportation to the dispenser reach their maximum values at a constant magnetic field induction of $15,7\text{ mT}$ and a variable magnetic field induction gradient of 593 mT/m and are equal to $96,9$ and $181,1\text{ mg/s}$, respectively. According to experimental data, the minimal relative mass error of $d_{av} = 1\text{ }\mu\text{m}$ strontium ferrite powder flowed in the dispenser is observed at electromagnetic effect modes providing maximal disperse material fluidity and equals to $2,1\text{--}2,3\%$.

Keywords: magnetic fluidized bed, ferromagnetic powders, fluidity, dosed mould filling.

Egorov I.N. – Cand. Sci. (Tech.), assistant professor, Department of physics, Don State Technical University (344010, Russia, Rostov-on-Don, Gagarin square, 1). E-mail: jstork@yandex.ru.

Egorova S.I. – Dr. Sci. (Tech.), professor, Department of physics, Don State Technical University. E-mail: svyegorova@yandex.ru.

Citation: Egorov I.N., Egorova S.I. Optimizatsiya protsessava avtomaticheskogo dozirovannogo zapolneniya press-form poroshkami ferromagnitnykh materialov. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2018. No. 1. P. 11–17. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-11-17.

Введение

Использование порошков ферромагнитных материалов в различных отраслях техники непрерывно расширяется. По мере уменьшения размера частиц возрастает их взаимодействие, что приводит к изменению технологических характеристик дисперсной среды [1]. Накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал о влиянии магнитных полей на реологическое состояние магнитных жидкостей [2–4], дисперсных материалов, находящихся в псевдооживленном состоянии [5–7], порошков магнитных материалов при сепарации, измельчении и прессовании [8–10]. Специфика поведения порошков на различных этапах обработки и целесообразность технологического процесса, обеспечивающего выпуск продукции с заданными конечными свойствами, во многом определяются физико-технологическими свойствами порошков [11–15]. Результативность электромагнитного воздействия на дисперсные материалы зависит от параметров магнитных полей и физико-технологических характеристик дисперсной системы.

С производственной точки зрения для выбора наиболее рациональных режимов электромагнитного воздействия важной технологической характеристикой порошков является текучесть [16]. Порошки ферромагнитных материалов из-за их склонности к агрегированию обладают низкой текучестью, что ограничивает производительность процесса дозированного заполнения пресс-форм, особенно при автоматическом прессовании [17].

Для заполнения пресс-форм применяют различные способы механического разрыхления в бункере [18], воздействия на дисперсную среду электрическим [19] и переменным магнитным [20, 21] полями. Дозировку осуществляют весовым или объемным способами. Для организации принудительной текучести с заданной скоростью при автоматическом заполнении пресс-форм тонкодисперсными порошками магнитотвердых материалов наиболее эффективно воздействие на дисперсную среду переменным неоднородным и постоянным магнитными полями [22].

Цель настоящей работы заключалась в разработке методики определения наиболее рациональных режимов электромагнитного воздействия на порошки ферромагнитных материалов для обеспечения их стабильной текучести при автоматическом заполнении пресс-форм.

Методика исследований

Для проведения исследований дозированное заполнение пресс-форм порошками ферромагнитных материалов, не имеющими естественной текучести, осуществлялось с помощью устройства, схема которого приведена на рис. 1. Порошок из бункера-накопителя 1 посредством привода 2, обеспечивающего вращение шнека 3, поступает в полость цилиндрического бункера 4 с отверстием по центру дна. Под бункером в направляющих стола 5 находится дозатор 6, снабженный обмоткой 7. Бункер 4 и дозатор 6 расположены между полюсами электромагнитов 8 и 9, создающих, соответственно, постоянное (с горизонтальным расположением силовых линий) и неоднородное переменное частотой 50 Гц (с вертикальным расположением силовых линий) магнитные поля.

Магнитные поля оказывают непосредственное воздействие на ориентацию частиц дисперсной среды ферромагнитных материалов. При определенных параметрах магнитных полей из частиц дисперсного материала в бункере образуется магнитооживленный слой [23]. Интенсивность, преимущественное направление движения частиц и агрегатов, процессы структурообразования в магнитооживленном слое зависят от параметров электромагнитного воздействия и топологии магнитных полей. В неоднородном магнитном поле на частицы порошка действует сила, пропорциональная величине градиента индукции. Так как более высокий градиент индукции переменного неоднородного магнитного поля создается в области ниже емкости дозатора 6, то порошок перетекает в дозатор.

Для предотвращения забивания агрегатами выходного отверстия бункера 4 в нижней его части расположена сетка 10. По истечении времени дозирования заданной массы порошка отсекающий лист 11 перекрывает выходное отверстие бункера и дозатор перемещается по направляющим стола 5 с помощью толкателя 12 к матрице пресс-формы. Запонка 13 обеспечивает совмещение отверстия дозатора и входного отверстия матрицы пресс-формы 14. При подаче на обмотку 7 импульса тока в объеме дозатора создается магнитное поле, вектор индукции которого направлен вертикально вниз, и порошок транспортируется в полость пресс-формы. После заполнения пресс-формы порошком дозатор перемещается в положение загрузки, и происходит дозированная подача новой порции

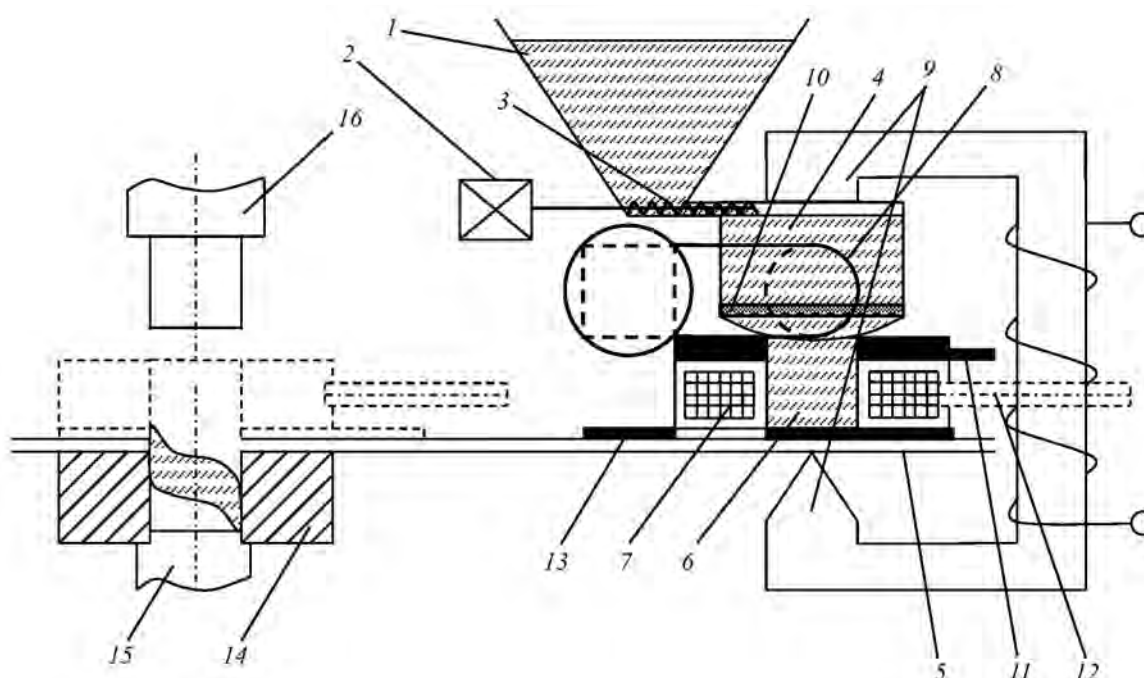


Рис. 1. Схема устройства для заполнения пресс-форм порошками ферромагнитных материалов
 1 – бункер-накопитель; 2 – привод; 3 – шнек; 4 – бункер; 5 – направляющие стола; 6 – цилиндрический дозатор;
 7 – катушка, навитая на дозатор; 8 – полюса электромагнита постоянного тока; 9 – полюса электромагнита переменного тока;
 10 – сетка; 11 – отсекающий лист; 12 – толкатель; 13 – заслонка; 14 – матрица пресс-формы; 15, 16 – пуансоны

порошка. В то же время после загрузки порошка в пресс-форму осуществляются процессы одностороннего или двустороннего прессования порошка и выталкивание спрессованной заготовки.

Результаты и их обсуждение

Для изучения закономерностей скорости истечения порошка из бункера в дозатор от режимов электромагнитного воздействия выбраны порошки ферритов бария и стронция со средним размером частиц $d_{\text{ср}} = 1$ мкм, медианой 0,75 и 0,76 мкм, наиболее вероятным размером частиц 0,51 и 0,49 мкм соответственно, а также порошки феррита стронция, имеющие $d_{\text{ср}} = 9$ и 50 мкм, медианы 6,4 и 44 мкм, наиболее вероятные размеры частиц 2,18 и 27,6 мкм соответственно. Используемые для проведения исследований порошки не обладали способностью вытекать из отверстия диаметром 2 мм.

При определенном режиме электромагнитного воздействия на дисперсную среду, способствующем формированию стимулированной текучести через отверстие в бункере, скорость истечения порошка определяли по массе порошка, просыпавшегося в единицу времени (массовой скорости v , мг/с). Результаты экспериментальных исследо-

ваний скорости истечения порошка в зависимости от индукции (B_0) постоянного и градиента индукции ($\Delta B/\Delta y$) переменного магнитных полей приведены на рис. 2 и 3.

Из зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, а, следует, что для порошков ферритов бария

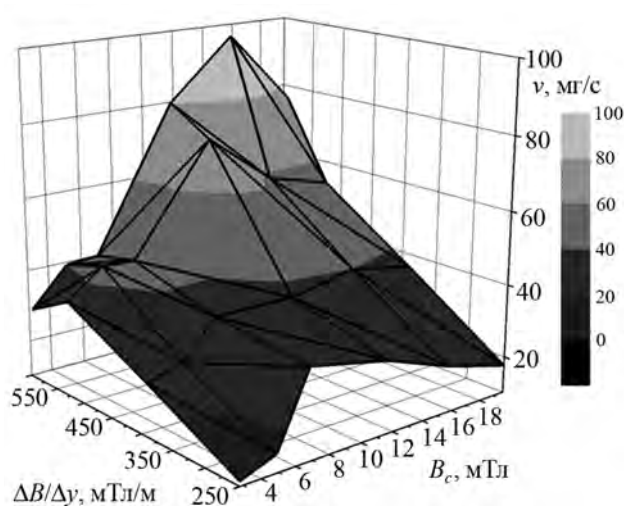


Рис. 2. Зависимость скорости истечения порошка феррита бария с $d_{\text{ср}} = 1$ мкм через отверстие диаметром 2 мм от градиента индукции переменного и индукции постоянного магнитных полей

и стронция со средним размером частиц 1 мкм массовая скорость транспортировки порошков в дозатор возрастает при увеличении индукции

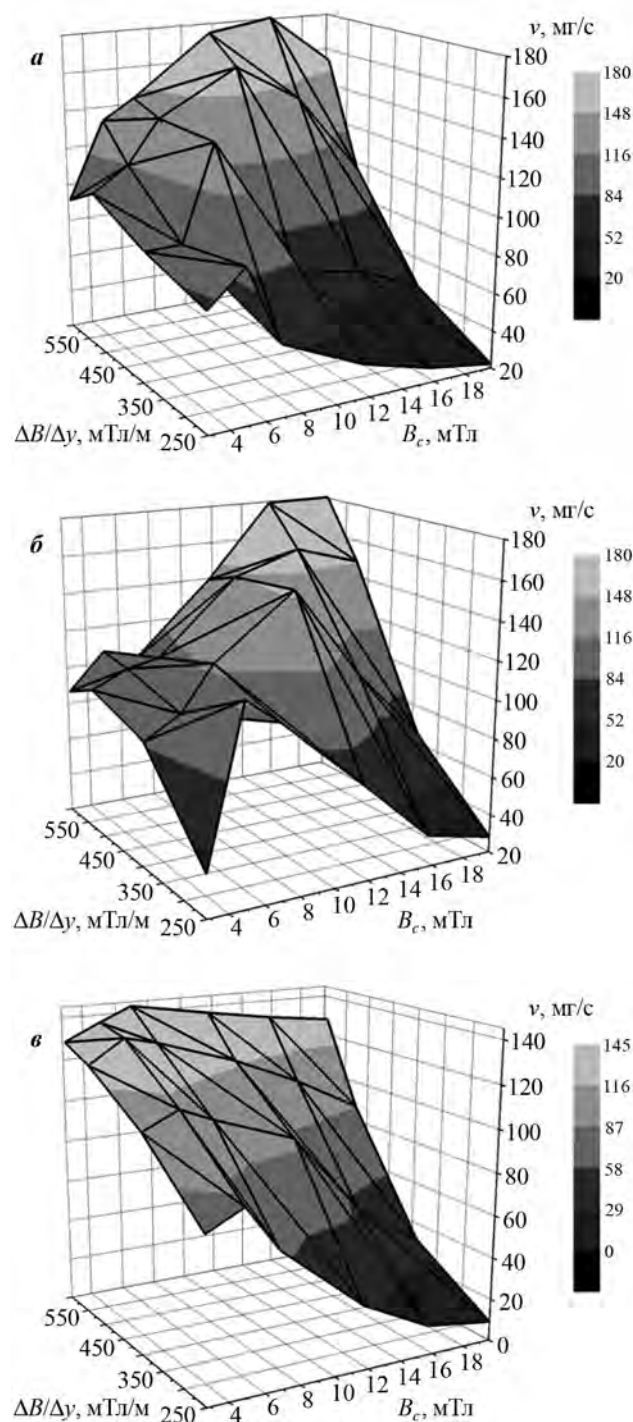


Рис. 3. Зависимости скорости истечения порошков феррита стронция, имеющих $d_{cp} = 1$ (а), 9 (б) и 50 (в) мкм, через отверстие диаметром 2 мм от градиента индукции переменного и индукции постоянного магнитных полей

постоянного и градиента индукции переменного магнитных полей, достигая максимума при $B_c = 15,7$ мТл и $\Delta B/\Delta y = 593$ мТл/м. Дальнейшее повышение B_c и $\Delta B/\Delta y$ приводит к уменьшению массовой скорости. Максимальные значения v для порошков ферритов бария и стронция составляют $96,9 \pm 3,8$ и $181,1 \pm 3,5$ мг/с соответственно. Возрастание только величины индукции постоянного магнитного поля до 19,7 мТл приводит к снижению массовой скорости истечения порошков ферритов бария и стронция на 26,8 и 17,6 % соответственно, что связано с интенсификацией процессов вторичного агрегирования и образования цепочек из частиц вдоль силовых линий постоянного магнитного поля. При градиенте индукции 525 мТл/м наибольшие значения v наблюдаются при $B_c = 11,6$ мТл и составляют для порошков ферритов бария и стронция $72,8 \pm 2,2$ и $161,5 \pm 3,7$ мг/с соответственно. Из полученных результатов видно, что с уменьшением градиента индукции переменного магнитного поля, создаваемого в рабочем объеме для формирования стимулированной текучести, снижается и величина индукции постоянного магнитного поля.

Из сопоставления результатов эксперимента, приведенных на рис. 3, видно, что для порошков феррита стронция со средним размером частиц 1 и 9 мкм зависимости массовой скорости истечения из отверстия диаметром 2 мм от параметров электромагнитного воздействия аналогичны. Максимальное значение v для этих порошков достигается при $\Delta B/\Delta y = 593$ мТл/м. Однако для порошка с $d_{cp} = 1$ мкм индукция постоянного магнитного поля равна 15,6 мТл, а для порошка с $d_{cp} = 9$ мкм — 19,7 мТл. Значения массовых скоростей для этих порошков приблизительно одинаковые и составляют $181,1 \pm 3,5$ мг/с ($d_{cp} = 1$ мкм) и $181,0 \pm 4,5$ мг/с ($d_{cp} = 9$ мкм). Значительное изменение характера зависимостей наблюдается для порошка, имеющего $d_{cp} = 50$ мкм. Так, максимальное значение скорости транспортировки порошка в дозатор достигается при $B_c = 6,8$ мТл и $\Delta B/\Delta y = 593$ мТл/м и составляет $143,4 \pm 6,2$ мг/с. Снижение градиента индукции до 525 мТл/м и индукции постоянного магнитного поля до 4,9 мТл приводит к уменьшению массовой скорости всего на 7 %.

Из полученных результатов следует, что наиболее интенсивное истечение порошка феррита стронция со средним размером частиц 1 мкм осуществляется в переменном неоднородном магнитном поле с градиентом индукции 593 мТл/м. Для

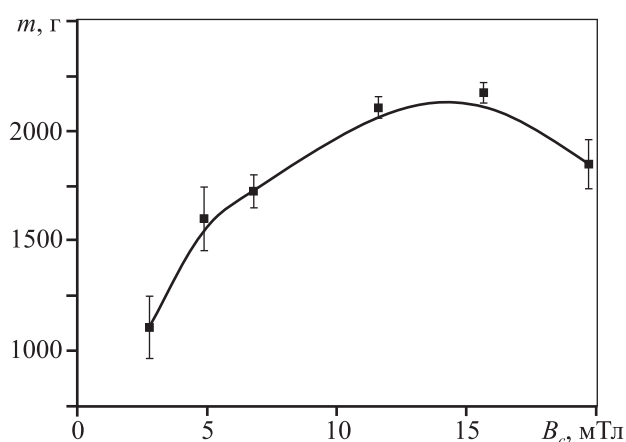


Рис. 4. Зависимость массы порошка феррита стронция со средним размером частиц 1 мкм, просыпавшегося за 12 с через отверстие диаметром 2 мм в переменном магнитном поле с градиентом индукции 593 мТл/м, от индукции постоянного магнитного поля

определения наиболее рационального режима, обеспечивающего повышение точности автоматического заполнения пресс-формы, измеряли массу порошка, просыпавшегося в дозатор за время 12 с, при фиксированной величине градиента индукции переменного магнитного поля и различных значениях индукции постоянного магнитного поля. На рис. 4 представлена зависимость изменения массы (m) порошка, просыпавшегося за фиксированное время, от индукции постоянного магнитного поля. Видно, что величина m возрастает с ростом индукции постоянного магнитного поля, достигает максимального значения $m = 2173$ мг при $B_c = 15,7$ мТл и при дальнейшем увеличении индукции снижается. Наименьшая относительная погрешность массы просыпавшегося порошка (2,1–2,3 %) наблюдается в области наибольшей скорости истечения дисперсного материала. Из экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 4, следует, что при $B_c = 10,6$ мТл и $\Delta B/\Delta y = 593$ мТл/м из бункера в дозатор за время 12 с должно просыпаться 2000 мг порошка. Результаты испытаний показали, что масса порошка, транспортированного в пресс-форму, составила 2000 ± 40 мг.

Заключение

На основании проведенных исследований показана перспективность применения электромагнитного воздействия при формировании стабиль-

ной текучести и управлении скоростью истечения дисперсной среды в условиях производства постоянных магнитов. В значительной степени массовая скорость истечения порошка из отверстия определяется топологией неоднородного магнитного поля и режимами электромагнитного воздействия. Установление рациональных режимов электромагнитного воздействия на тонкодисперсные порошки ферромагнитных материалов позволит осуществить их автоматическую дозировку по массе с точностью не хуже $\pm(2,1 \div 2,3)$ %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-38-00365.

Литература

1. Jose Manuel Valverde Millan. Fluidization of fine powders: Cohesive versus dynamical aggregation. Netherlands: Springer Science and Business Media, 2012.
2. De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: A review // *Soft Matter*. 2001. Vol. 7. No. 8. P. 3701–3710.
3. See H. Field dependence of the response of a magnetorheological suspension under steady shear flow and squeezing flow // *Rheologica Acta*. 2003. Vol. 42. No. 1. P. 86–92.
4. Gadipelly Thirupathi, Rajender Singh. Magneto-viscosity of MnZn-ferrite ferrofluid // *Phys. B: Condensed Matter*. 2014. Vol. 448. P. 346–348. DOI: 10.1016/j.physb.2014.03.042.
5. Hristov J.Y. Rheology of magnetizable powders related to the mechanics of magnetically stabilized beds (gas-solid systems) // *Proc. 5th Europ. Rheology Conf.* / Eds. I. Emri, R. Cvelbar. Portoroz, Slovenia, 1998. P. 133–134.
6. Espin M.J., Quintanilla M.A.S., Valverde J.M. Effect of particle size polydispersity on the yield stress of magnetofluidized beds as depending on the magnetic field orientation // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 277. P. 269–285. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.124.
7. Espin M.J., Valverde J.M., Quintanilla M.A.S. Stabilization of fluidized beds of particles magnetized by an external field: effects of particle size and field orientation // *J. Fluid Mech.* 2013. Vol. 732. P. 282–303. DOI: 10.1017/jfm.2013.403.
8. Егоров И.И., Егорова С.И., Вернигоров Ю.М. Способ измельчения магнитных материалов и устройство для его осуществления: Пат. 2306180 (РФ). 2007.
9. Chou T., Nishizawa G., Hatakeyama M., Ishizaka C. Method for compacting powder in magnetic field, and method for producing rare-earth sintered magnet: Pat. 7416613 (US). 2008.

10. Okumura S., Nakamura A. Method for manufacturing rare earth magnet and powder compacting apparatus: Pat. 2003/0209842 (US). 2003.
 11. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысльский И.Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / Под ред. И.М. Федорченко. Киев: Наук. думка, 1985.
 12. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
 13. Im Doo Junga, Jang Min Parkb, Ji-Hun Yuc, Tae Gon Kangd, See Jo Kime, Seong Jin Parka. Particle size effect on the magneto-rheological behavior of powder injection molding feedstock // Mater. Charact. 2014. Vol. 94. P. 19–25. DOI: 10.1016/j.matchar.2014.05.004.
 14. Sagava M. Development and prospect of the Nd—Fe—B sintered magnets // Proc. 21st Int. Workshop on REPM and their Applications (Bled, Slovenia, 2010). P. 183–410.
 15. Popov A.G., Shitov A.V., Gerasimov E.G., Vasilenko D.Yu., Govorkov M.Yu., Bratushev D.Yu., Vyatkin V.P., Shunyaev K.Yu., Mikhailova T.L. Preparation of sintered Nd—Fe—B magnets by pressless process // Phys. Met. Metallogr. 2012. Vol. 113. No. 4. P. 331–340.
 16. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982.
 17. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979.
 18. Тышковский Б.С., Блохин Г.В. Бункер для подачи порошковой шихты: А.с. 1177053 (СССР). 1985.
 19. Машек А.У., Ходкин В.М., Сеутин В.И. Устройство для дозирования порошка: А.с. 935212 (СССР). 1982.
 20. Биткина Н.С., Вернигоров Ю.М., Егорова С.И., Лемешко Г.Ф. Устройство для заполнения пресс-форм магнитожестким материалом: А.с. 1801784 (РФ). 1993.
 21. Юматов А.И., Гладков Г.И., Тихонов В.С. Устройство для прессования порошков феррита бария: А.с. 535142 (СССР). 1976.
 22. Егоров И.Н., Егорова С.И., Черный А.И. Способ заполнения пресс-форм тонкодисперсными порошками магнитожестких материалов и устройство для его осуществления: Евраз. пат. 022640. 2016.
 23. Egorov I.N., Egorova S.I. Effect of electromagnetic action on dispersed composition on milling ferromagnetic materials in a hammer mill // Rus. J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55. No. 4. P. 371–374.
- ## References
1. Jose Manuel Valverde Millan. Fluidization of fine powders: Cohesive versus dynamical aggregation. Netherlands: Springer Science and Business Media, 2012.
 2. De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: A review. *Soft Matter*. 2001. Vol. 7. No. 8. P. 3701–3710.
 3. See H. Field dependence of the response of a magnetorheological suspension under steady shear flow and squeezing flow. *Rheologica Acta*. 2003. Vol. 42. No. 1. P. 86–92.
 4. Gadipelly Thirupathi, Rajender Singh. Magneto-viscosity of MnZn-ferrite ferrofluid. *Phys. B: Condensed Matter*. 2014. Vol. 448. P. 346–348. DOI: 10.1016/j.physb.2014.03.042.
 5. Hristov J.Y. Rheology of magnetizable powders related to the mechanics of magnetically stabilized beds (gas-solid systems). In: *Proc. 5th Europ. Rheology Conf.* Eds. I. Emri, R. Cvelbar. Portoroz, Slovenia, 1998. P. 133–134.
 6. Espin M.J., Quintanilla M.A.S., Valverde J.M. Effect of particle size polydispersity on the yield stress of magneto fluidized beds as depending on the magnetic field orientation. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 277. P. 269–285. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.124.
 7. Espin M.J., Valverde J.M., Quintanilla M.A.S. Stabilization of fluidized beds of particles magnetized by an external field: effects of particle size and field orientation. *J. Fluid Mech.* 2013. Vol. 732. P. 282–303. DOI: 10.1017/jfm.2013.403.
 8. Egorov I.N., Egorova S.I., Vernigorov Yu.M. Sposob izmel'cheniya magnitnykh materialov i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [Method of magnetic materials milling and device for its implementation]: Pat. 2306180 (RF), 2007.
 9. Chou T., Nishizawa G., Hatakeyama M., Ishizaka C. Method for compacting powder in magnetic field, and method for producing rare-earth sintered magnet: Pat. 7416613 (US). 2008.
 10. Okumura S., Nakamura A. Method for manufacturing rare earth magnet and powder compacting apparatus: Pat. 2003/0209842 (US). 2003.
 11. Fedorchenko I.M., Frantsevich I.N., Radomysel'skii I.D. et. al. Poroshkovaya metallurgiya. Materialy, tekhnologiya, svoystva, oblasti primeneniya: Spravochnik [Powder metallurgy. Materials, technology, properties, application fields: Handbook]. Kiev: Nauk. dumka, 1985.
 12. Kouzov P.A. Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennykh pylei i izmel'chennykh materialov [Basics of disperse compound analysis of industry dusts and milled materials]. Leningrad: Khimiya, 1987.
 13. Im Doo Junga, Jang Min Parkb, Ji-Hun Yuc, Tae Gon Kangd, See Jo Kime, Seong Jin Parka. Particle size effect on the

- magneto-rheological behavior of powder injection molding feedstock. *Mater. Charact.* 2014. Vol. 94. P. 19–25. DOI: 10.1016/j.matchar.2014.05.004.
14. Sagava M. Development and prospect of the Nd—Fe—B sintered magnets. In: *Proc. 21st Int. Workshop on REPM and their Applications* (Bled, Slovenia, 2010). P. 183–410.
 15. Popov A.G., Shitov A.V., Gerasimov E.G., Vasilenko D.Yu., Govorkov M.Yu., Bratushev D.Yu., Vyatkin V.P., Shunyaev K.Yu., Mikhailova T.L. Preparation of sintered Nd—Fe—B magnets by pressless process. *Phys. Met. Metallogr.* 2012. Vol. 113. No. 4. P. 331–340.
 16. Andrianov E.I. Metody opredeleniya strukturno-mekhanicheskikh kharakteristik poroshkoobraznykh materialov [Methods of definition of structure-mechanical characteristics of powder materials]. Moscow: Khimiya, 1982.
 17. Levin B.E., Tret'yakov Yu.D., Letyuk L.M. Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya, svoystva i primeneniye ferritov [Physical and chemical basics of production, properties and application of ferrites]. Moscow: Metallurgiya, 1979.
 18. Tyshkovskii B.S., Blokhin G.V. Bunker dlya podachi poroshkovoi shikhty [Powder charge feeding hopper]: Certificate of authorship 1177053 (SU). 1985.
 19. Mashek A.U., Khodkin V.M., Seutin V.I. Ustroistvo dlya dozirovaniya poroshka [Powder dozing device]: Certificate of authorship 935212 (SU). 1982.
 20. Bitkina N.S., Vernigorov Yu.M., Egorova S.I., Lemeshko G.F. Ustroistvo dlya zapolneniya press-form magnitozhestkim materialom [Device for press mould filling with magneto hard material]: Certificate of authorship 1801784 (RF). 1993.
 21. Yumatov A.I., Gladkov G.I., Tikhonov V.S. Ustroistvo dlya pressovaniya poroshkov ferrita bariya [Device for pressing barium ferrite powders]: Certificate of authorship 535142 (SU). 1976.
 22. Egorov I.N., Egorova S.I., Cherny A.I. Sposob zapolneniya press-form tonkodispersnymi poroshkami magnitozhestkikh materialov i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya [Method of press mould filling with fine powders of magneto hard materials and device for its implementation]: Pat. 022640 (EA). 2016.
 23. Egorov I.N., Egorova S.I. Effect of electromagnetic action on dispersed composition on milling ferromagnetic materials in a hammer mill. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 4. P. 371–374.

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-18-25

Синтез и свойства композитов на основе боридов циркония и хрома

© 2018 г. В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, Ю.Н. Баринов, О.И. Ботвина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 02.03.17 г., доработана 24.05.17 г., подписана в печать 27.05.17 г.

Представлены экспериментальные данные по получению методом СВС-компактирования композитов на основе системы ZrB_2 –CrB. С использованием термодинамических данных рассчитаны адиабатические температуры горения системы Zr–Cr–B, составы равновесных продуктов синтеза и определены оптимальные условия получения СВС-композитов. Показано, что равновесными продуктами синтеза являются тугоплавкие соединения ZrB_2 и CrB, обеспечивающие высокую термодинамическую стабильность СВС-композитов, которые применяются в качестве дисперсной фазы (ZrB_2) и керамической связки (CrB). С ростом содержания связки от 25 до 64 мас.% адиабатическая температура горения уменьшается от 3320 до 2350 К. В этих условиях формируется твердая дисперсная фаза (ZrB_2) и расплавленная связка (CrB). Выявлено, что образование расплавленной связки обеспечивает получение СВС-композитов с остаточной пористостью менее 1 %. Изучено влияние состава реакционной смеси на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики СВС-композитов. Установлено, что при содержании CrB в пределах 30–50 мас.% остаточная пористость СВС-композитов составляет <1 %. При этом твердость по Виккерсу изменяется в интервале 31,3–42,6 ГПа, а предел прочности при изгибе – в диапазоне 480–610 МПа. Показано, что физико-механические характеристики зависят от остаточной пористости СВС-композитов. Из полученного СВС-композита ZrB_2 –30CrB изготовлены режущие пластины и проведены тестовые испытания при обработке высокотвердых закаленных сталей. Результаты свидетельствуют, что керамические резцы из композита ZrB_2 –30CrB обладают высокой износостойкостью при обработке подшипниковой стали ШХ15 твердостью 61–65 HRC.

Ключевые слова: керамические композиты, ZrB_2 , CrB, СВС-компактирование, режущая керамика.

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. акад. Осипьяна, 8). E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Грядунов А.Н. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: gryadunov@ism.ac.ru.

Баринов Ю.Н. – канд. хим. наук, зав. лабораторией химического анализа ИСМАН. E-mail: yubarinov@ism.ac.ru.

Ботвина О.И. – магистрант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).

Для цитирования: Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Баринов Ю.Н., Ботвина О.И. Синтез и свойства композитов на основе боридов циркония и хрома // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 18–25. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-18-25.

Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Barinov Yu.N., Botvina O.I.

Synthesis and properties of composites based on zirconium and chromium borides

This paper provides experimental data on ZrB_2 –CrB composite production by SHS compaction. Thermodynamic data were used to calculate adiabatic flame temperatures of the Zr–Cr–B system and compositions of equilibrium synthesis products and to determine optimum conditions for SHS composite production. It was shown that equilibrium products of combustion synthesis are ZrB_2 and CrB refractory compounds that ensure high thermodynamic stability of SHS composites. They are used as a dispersed phase (ZrB_2) and a ceramic binder (CrB). As the binder content increases from 25 to 64 wt.%, the adiabatic combustion temperature decreases from 3320 to 2350 K. A solid dispersed phase (ZrB_2) and a molten binder (CrB) are formed at these conditions. It was identified that SHS composites with a residual porosity less than 1% can be produced due to molten binder formation. The effect of reaction mixture composition on the phase composition, microstructure, physical and mechanical properties of SHS composites was studied. It was found that the residual porosity of SHS composites is ~1 % at the 30–50 wt.% CrB content. Vickers hardness is 31,3 to 42,6 GPa, and flexural strength is 480 to 610 MPa. It was shown that physical and mechanical properties depend on the residual porosity of SHS composites. The obtained ZrB_2 –30CrB SHS composite was used to make cutting inserts and conduct tests for high-strength hardened steel machining. The test results proved that ZrB_2 –30CrB ceramic inserts feature high wear resistance when machining ShKh15 chromium bearing steel with a hardness of 61–65 HRC.

Keywords: ceramic composites, ZrB_2 , CrB, SHS compaction, ceramic inserts.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science n.a. A.G. Merzhanov of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Gryadunov A.N. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: gryadunov@ism.ac.ru.

Barinov Yu.N. – Cand. Sci. (Chem.), head of the Laboratory of chemical analysis, ISMAN. E-mail: yubarinov@ism.ac.ru.

Botvina O.I. – postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials of the National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

Citation: Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Barinov Yu.N., Botvina O.I. Sintez i svoystva kompozitov na osnove boridov tsirkoniya i khroma. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 18–25.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-18-25.

Введение

Развитие современных технологий металлообработки, аэрокосмической и атомной отраслей промышленности требует создания новых материалов, способных сохранять высокие физико-механические характеристики и работоспособность при экстремально высоких температурах. Для решения этих задач перспективно использование тугоплавких диборидов TiB_2 и ZrB_2 , обладающих уникальным комплексом физико-механических свойств. Основными из них являются высокие температура плавления, твердость, тепло- и электропроводность, износ- и коррозионная стойкость [1–4]. Эти материалы востребованы в станкоинструментальной промышленности, металлургии, микроэлектронике, аэрокосмической промышленности, ядерной энергетике и т.д. [5, 6]. Однако их широкое применение ограничено низкими значениями прочности при изгибе и ударной вязкости.

При разработке керамических композитов необходимо использовать структурные составляющие (дисперсную фазу и связку), которые имеют высокую адгезионную прочность и обеспечивают высокую термодинамическую стабильность в широком температурном интервале. Важной характеристикой высокотемпературной керамики является теплопроводность. Исследования показали, что теплопроводность ZrB_2 в широком интервале температур превосходит теплопроводность TiB_2 [7–11]. Поэтому представляется обоснованным использовать ZrB_2 для получения композитов с высокой теплопроводностью.

Указанными свойствами будут обладать композиты, полученные на основе системы ZrB_2 –CrB. Моноборид хрома характеризуется высокой температурой плавления (2050 °C), значительной твердостью (19,6–35 ГПа) [12], высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью [13, 14].

Важно отметить, что у CrB и ZrB_2 близкие значения плотности — 6,13 и 6,1 г/см³ [15] соответственно. Особенностью системы ZrB_2 –CrB является то, что моноборид хрома не растворяется в дибориде циркония и не образует с ним химических соединений, так как у CrB ромбическая, а ZrB_2 — гексагональная кристаллическая структура [15].

Данный подход был применен в работе [16] для получения композита TiB_2 –CrB методом СВС-компактирования. При СВС образуется двухфазный конечный продукт, где твердые тугоплавкие зерна (TiB_2) находятся в расплавленной связке (CrB). Жидкая фаза повышает пластичность синтезированного продукта и обеспечивает его компактирование до минимальной остаточной пористости.

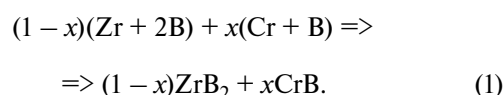
Получение композитов традиционными методами порошковой металлургии затруднено из-за высоких затрат электроэнергии, многостадийности, сложности технологического оборудования и низкой производительности. Перспективный способ получения керамических композитов — СВС-компактирование [17], сочетающее процессы высокотемпературного горения и компактирования продуктов горения высоким давлением. Его отличие от известных в порошковой металлургии методов консолидирования керамических композитов в том, что в данном случае керамический композит нагревается за счет тепла, выделяющегося в ходе высокотемпературного экзотермического синтеза тугоплавких соединений. Достоинствами СВС-компактирования являются простота технологической оснастки, высокая производительность, низкие расход электроэнергии и стоимость целевого продукта.

Цель работы — исследование возможности получения методом СВС-компактирования высоко-

температурных керамических композитов на основе боридов циркония и хрома с использованием керамической матрицы, а также изучение влияния состава реакционной смеси на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механические характеристики СВС-композитов на основе системы ZrB_2-xCrB .

Методика эксперимента

Керамические СВС-композиты получали по реакции



В экспериментах применяли реакционные смеси, составы которых представлены в табл. 1.

Характеристики исходных порошков, использованных для приготовления реакционных смесей, приведены в табл. 2.

Типичные формы частиц циркония, хрома, бора показаны на рис. 1.

Исходные порошки предварительно сушили при температуре 120 °С и смешивали в шаровой мельнице типа «пьяная бочка» объемом 2 л. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 58 мм, вы-

Таблица 1. Составы реакционных смесей

x	Содержание реагентов, мас. %			Расчетный состав СВС-продукта, мас. %	
	Zr	Cr	B	CrB	ZrB ₂
0,1	72,76	8,28	18,96	10	90
0,2	64,69	16,57	18,74	20	80
0,3	56,60	24,84	18,56	30	70
0,4	48,5	33,10	18,40	40	60
0,5	40,42	41,40	18,18	50	50
0,6	32,34	49,68	17,98	60	40

сотой 16 мм до относительной плотности 0,6 и помещали их в реакционную пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции экзотермического синтеза. Свободное пространство в пресс-форме заполняли дисперсной средой, в качестве которой использовали оксид кремния дисперсностью 300–500 мкм [18].

Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью. Экзотермический синтез осуществляли при давлении 10 МПа, а компактирование целевого продукта — при 100 МПа. Низкое давление подпрессовки обусловлено необходимостью удаления

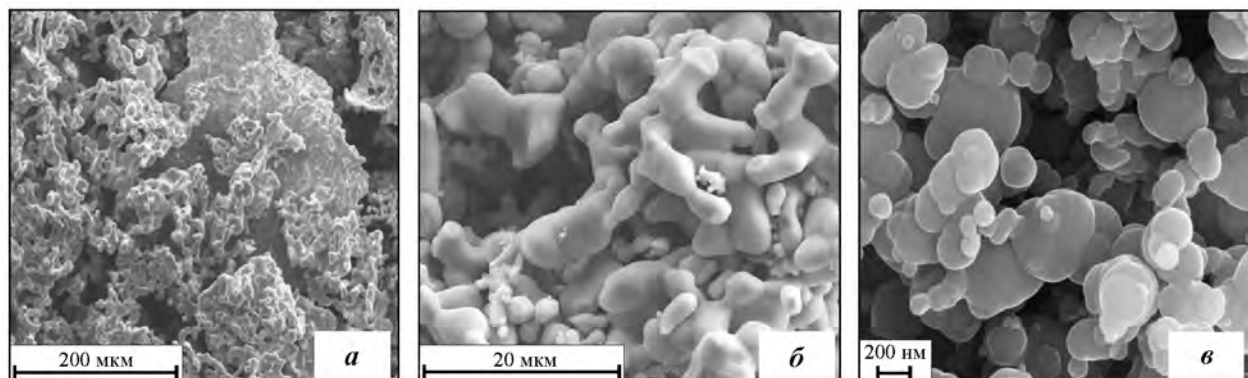


Рис. 1. Типичные формы частиц циркония (а), хрома (б) и бора (в)

Таблица 2. Характеристики исходных реагентов

Реагент	Марка	Содержание, мас. %	Размер частиц, мкм	Содержание кислорода*, мас. %
Zr	ПЦрК-1 (ТУ 48-4-234-84)	99,0	<45	0,48
Cr	ПХ1С (ТУ 14-1-1474-75)	99,3	<150	0,41
B	Черный аморфный Б-99А (ТУ 1-92-154-90)	98,0	<1	0,26

* По данным химического анализа.

примесного газа, выделяющегося в ходе горения и препятствующего уплотнению целевого продукта. Продолжительность первой стадии (2–6 с) соответствует времени горения гетерогенной смеси, а второй (3–10 с) — времени компактирования горячего СВС-композиата, которое должно быть меньше времени потери пластичности синтезированного продукта при остывании. Полученный образец извлекали из пресс-формы и помещали в кварцевый песок для остывания.

Микроструктуру полученных СВС-композиатов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra plus» («Carl Zeiss», Германия) на базе «Ultra 55» с приставкой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» («Oxford Instruments», Великобритания). Фазовый состав СВС-композиатов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (монокроматическое CuK_α -излучение), компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

Твердость по Виккерсу измеряли с помощью прибора PMT-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) в соответствии с ГОСТ 3450-76 [19] при нагрузке 1 Н и времени выдержки под нагрузкой 10 с. Средние значения твердости рассчитывали по 5 измерениям для каждого образца, точность измерения твердости — 5 %. Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 [20]. Содержание кислорода в исходных порошках и конечном продукте устанавливали методами химического анализа.

Термодинамический анализ систем Zr—Cr—B

Возможность получения СВС-композиатов оценивали по результатам термодинамического анализа. С использованием термодинамических данных рассчитывали адиабатическую температуру горения системы Zr—Cr—B и состав равновесного продукта горения в зависимости от состава исходной реакционной смеси. Расчеты проводили с помощью компьютерной программы THERMO, разработанной в ИСМАН [21, 22].

Зависимость адиабатической температуры го-

рения от содержания керамической связки представлена на рис. 2.

Видно, что при содержании CrB до 25 мас.% адиабатическая температура горения остается постоянной, равной температуре плавления ZrB_2 (3320 К). При увеличении доли CrB от 25 до 62 мас.% адиабатическая температура горения уменьшается от температуры плавления ZrB_2 (3320 К) до температуры плавления CrB (2300 К). Максимальное количество расплавленной связки составляет 62 мас.% CrB. Это позволяет значительно повысить пластичность горячего СВС-продукта, чтобы спрессовать его до минимальной остаточной пористости.

Оптимальным условием получения СВС-композиата с мелкокристаллической структурой является формирование целевого продукта, содержащего твердые частицы (ZrB_2) и расплавленную связку (CrB). На рис. 3 представлены зависимости содержания ZrB_2 и CrB в равновесном продукте горения от доли связки. Видно, что указанное выше условие выполняется при содержании 25–62 мас.% связки CrB.

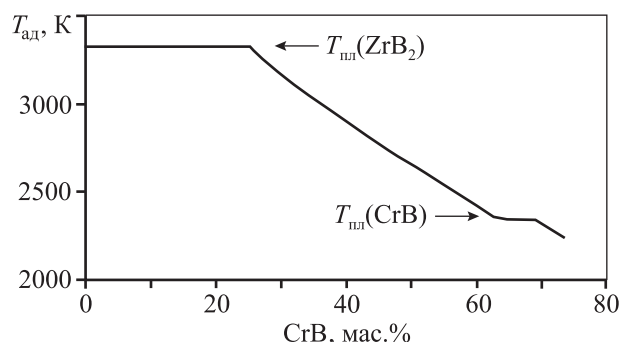


Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры горения от содержания керамической связки (CrB)

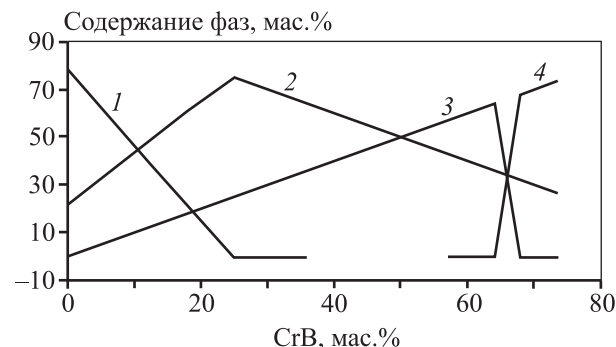


Рис. 3. Зависимости содержания ZrB_2 и CrB в равновесном продукте горения от доли связки 1 — ZrB_2 (L), 2 — ZrB_2 (S), 3 — CrB (L), 4 — CrB (S)

Морфология продуктов СВС

На рис. 4 приведены дифрактограммы СВС-компози́тов с различным содержанием керамической связки CrB. Видно, что во всех случаях конечный продукт содержит ZrB_2 , CrB и незначительное количество оксида циркония (ZrO_2), который присутствовал в исходном порошке циркония. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с расчетными данными термодинамического анализа, что подтверждает высокую термодинамическую стабильность СВС-компози́тов.

На рис. 5 представлены микроструктуры СВС-компози́тов с содержанием связки 20–40 мас.%. Видно, что СВС-компози́ты содержат частицы ZrB_2 игольчатой формы, равномерно распределенные в связке CrB. Благодаря хорошей адгезии расплавленная связка растеклась по поверхности твердых частиц ZrB_2 . С увеличением содержания связки от 20 до 40 мас.% длина (l) частиц ZrB_2 уменьшилась от 4,5 до 0,8 мкм (табл. 3).

Таблица 3. Размер частиц и содержание кислорода в СВС-компози́тах

x	Размер частиц ZrB_2		Содержание кислорода *, мас.%	
	l , мкм	d , мкм	в шихте	в компози́те
0,1	—	—	0,43	0,16
0,2	4,5	1,0	0,43	0,18
0,3	1,5	0,4	0,42	0,21
0,4	0,8	0,2	0,42	0,22
0,5	0,5	0,1	0,41	0,24
0,6	—	—	0,36	0,28

* По данным химического анализа.

Известно [23], что окисление частиц тугоплавких карбидов и боридов при горячем прессовании приводит к образованию на их поверхности оксидных пленок, которые препятствуют уплотнению и снижают физико-механические характеристики компози́тов. Поскольку СВС-компа́ктирование осуществляют без использования защитной ат-

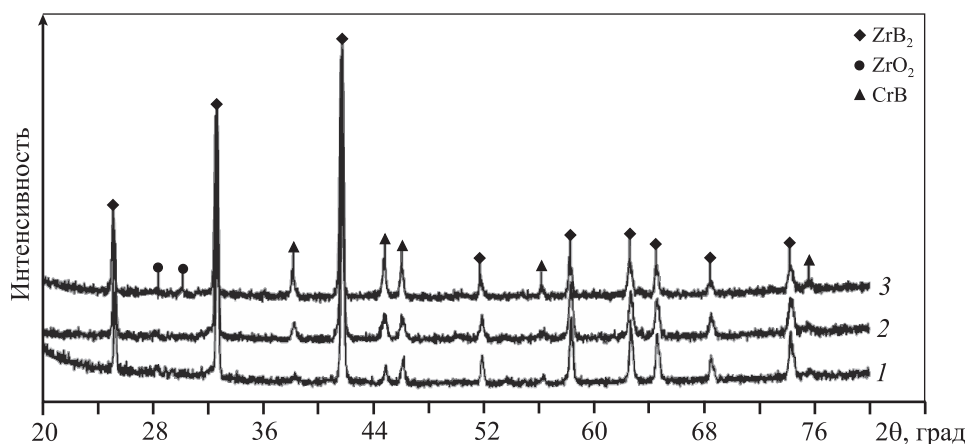


Рис. 4. Дифрактограммы керамических компози́тов ZrB_2 – $xCrB$
CrB, мас.%. 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

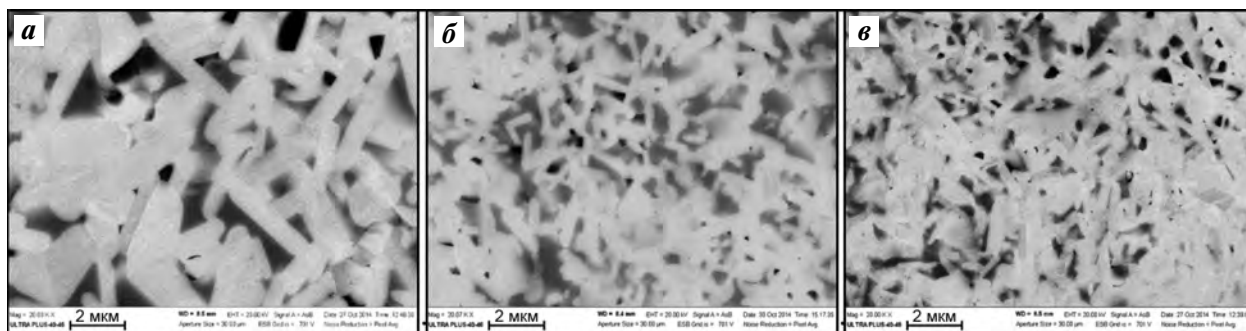


Рис. 5. Микроструктуры СВС-компози́тов ZrB_2 + $xCrB$
CrB, мас.%. а – 20, б – 30, в – 40

мосферы, важно определить содержание кислорода в полученном продукте.

В табл. 3 представлены результаты химического анализа содержания общего кислорода в исходной шихте и СВС-композитах. Видно, что в СВС-композитах содержание примесного кислорода в 2 раза меньше, чем в исходной шихте, что связано с самоочисткой СВС-продуктов, которое происходит при высокой температуре горения. Эти результаты подтверждают высокую эффективность СВС-компактирования, позволяющего получать качественный продукт без использования защитной атмосферы.

Физико-механические характеристики СВС-композитов $ZrB_2 + xCrB$

На рис. 6 приведена зависимость относительной плотности СВС-композитов от содержания в нем связки. Видно, что при содержании 10–25 мас.% CrB остаточная пористость конечного продукта, несмотря на высокую температуру горения, составляет 2–8 %. Это обусловлено тем, что горячий СВС-продукт обладает низкой пластичностью, затрудняющей его прессование. В случае 25–50 мас.% CrB остаточная пористость СВС-композитов менее 1 %. Увеличение количества связки CrB до 50–60 мас.% приводит к росту пористости композитов до 4 % из-за снижения температуры синтеза и быстрого остывания продукта СВС.

В табл. 4 представлены результаты измерения твердости по Виккерсу (HV) и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) композита ZrB_2-xCrB . Видно, что высокая твердость СВС-композитов 31,3–42,6 ГПа достигается при содержании связки от 30 до 50 мас.%. При этом твердость отдельных фа-

Таблица 4. Физико-механические характеристики СВС-композита ZrB_2-xCrB

x	$\sigma_{изг}$, МПа	HV , ГПа
0,2	400	24,0
0,3	520	31,3
0,4	610	42,6
0,5	480	32,1
0,6	440	20,5

зовых составляющих равна 19–34 ГПа (ZrB_2) и 18 ГПа (CrB) [24].

Уменьшение твердости СВС-композитов при содержании связки 20 и 60 мас.% связано с увеличением остаточной пористости. Показано, что с ростом содержания CrB от 20 до 40 мас.% предел прочности при изгибе повышается от 400 до 610 МПа, а с дальнейшим ростом доли CrB — снижается до 440 МПа. Максимальные значения твердости и предела прочности СВС-композита достигаются при содержании связки 40 мас.%, что обусловлено минимальной остаточной пористостью СВС-композита.

Испытания режущих свойств керамики

Из полученного композита $ZrB_2-30CrB$ были изготовлены режущие пластины размером 12×12×5 мм (рис. 7). Их испытания проводили на токарном станке 1К62 при обработке резанием подшипниковой стали ШХ15 твердостью 61–65 HRC [25].

На рис. 8 представлены фотографии обрабатываемого материала и режущего инструмента, оснащенного пластиной из СВС-композита $ZrB_2-30CrB$. Условия испытания были следую-

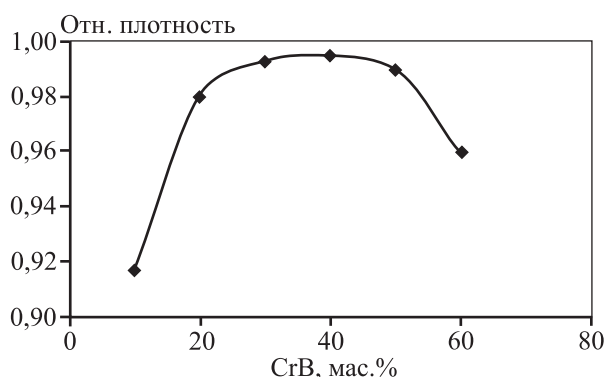


Рис. 6. Зависимость относительной плотности СВС-композитов от содержания связки

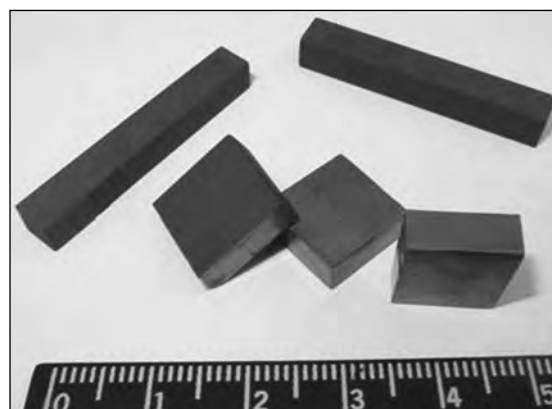


Рис. 7. Режущие пластины из композита $ZrB_2-30CrB$

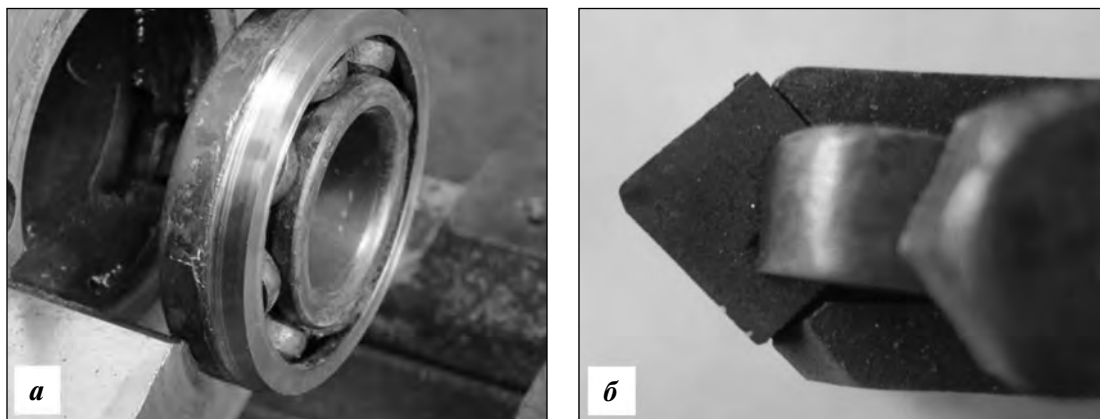


Рис. 8. Фотографии обрабатываемого материала (а) и режущего инструмента (б), оснащенного неперетачиваемой пластиной из композита $ZrB_2-30CrB$

шие: скорость вращения шпинделя — 400 об/мин, скорость подачи — 0,13 мм/об, глубина резания — 1 мм, общее количество проходов — 10. За общее время резания 60 с износ резца по задней поверхности составил 0,1 мм.

Для сопоставления в этих же условиях был испытан резец из сплава ВК8. Он проработал 2 прохода, после чего наступил катастрофический износ — разрушилась режущая кромка резца. Испытания показали, что резец из СВС-композита $ZrB_2-30CrB$ по износостойкости значительно превосходит резец из твердого сплава ВК8.

Выводы

1. Методом СВС-компактирования получены композиты на основе системы ZrB_2-CrB , в которых ZrB_2 используется в качестве дисперсной фазы, а CrB — как керамическая связка.

2. На основе термодинамических расчетов определены оптимальные условия получения СВС-композитов. Показано, что с ростом содержания связки от 25 до 64 мас.% адиабатическая температура горения снижается от 3320 до 2350 К. В этих условиях формируется равновесный продукт синтеза, содержащий твердую фазу (ZrB_2) и расплавленную связку (CrB). Последняя обеспечивает получение СВС-композита с остаточной пористостью менее 1 %.

3. Изучено влияние состава реакционной смеси на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики СВС-композитов. Установлено, что размер частиц ZrB_2 зависит от доли связки в композите — увеличение содержания керамической связки CrB приводит к умень-

шению размера керамических частиц ZrB_2 от 12 до 0,5 мкм.

4. Определено, что при содержании связки 30—50 мас.% твердость по Виккерсу изменяется в интервале 31,3—42,6 ГПа, а предел прочности при изгибе составляет 480—610 МПа.

5. Из СВС-композита $ZrB_2-30CrB$ изготовлены режущие пластины и проведены тестовые испытания при обработке высокотвердых закаленных сталей. Показано, что полученные керамические резцы обладают высокой износостойкостью при обработке подшипниковой стали ШХ15 твердостью 61—65 HRC, превосходящей износостойкость твердого сплава ВК8.

Литература/References

1. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. Iss. 3. P. 279—288. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00284-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00284-9).
2. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Elleryby D.T. High strength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. Iss. 6. P. 1170—1172. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>.
3. Monteverde F., Guicciardi S., Bellosi A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 346. Iss. 1—2. P. 310—319. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00520-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00520-8).
4. Rapp B. Materials for extreme environments. *Mater. Today.* 2006. Vol. 9. Iss. 5. P. 6. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71471-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71471-7).
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J.*

- Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. Iss. 5. P. 1347–1364. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>.
6. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R., Suri A.K. Effect of CrB₂ addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB₂. *Int. J. Refr. Met. Hard Mat.* 2009. Vol. 27. Iss. 6. P. 976 — 984. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.06.004>.
7. Thompson M.J., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Elevated temperature thermal properties of ZrB₂ with carbon additions. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. Iss. 3. P. 1077–1085. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05034.x>.
8. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Dinwiddie R.B., Porter W.D., Wang H. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂–SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 5. P. 1405–1411. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x>.
9. Lonergan J.M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Zirconium diboride with high thermal conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. Iss. 6. P. 1689–1691. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12950>.
10. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of (Zr,TM)B₂ solid solutions with TM = Hf, Nb, W, Ti, and Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. Iss. 5. P. 1552–1558. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12893>.
11. Springer handbook of condensed matter and materials data. Eds. W. Martienssen, H. Warlimont. Berlin: Springer Heidelberg, 2005. 3.2. Ceramics. P. 456–458. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30437-1>.
12. Han L., Wang S., Zhu J., Han S., Li W., Chen B., Wang X., Yu X., Liu B., Zhang R., Long Y., Cheng J., Zhang J., Zhao Y., Jin C. Hardness, elastic, and electronic properties of chromium monoboride. *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 106. Iss. 22. P. 1–4. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922147>.
13. Deng H.L., Li G.L., Song Y.J., Xiao S.R. Microstructure and abrasion resistance mechanism of CrB particles reinforced MMC coating. *Key Eng. Mat.* 2008. Vol. 373–374. P. 35–38. DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.373-374.35>.
14. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. *Corros. Sci.* 2005. Vol. 47. Iss. 5. P. 1085–1096. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>.
15. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975; Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Borides [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975.
16. Шербаков В.А., Грядун А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома. *Письма о материалах*. 2015. Т. 5. No. 1. С. 20–23; Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V. SVS-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома [SHS-compaction of ceramic composites based on titanium and chrome borides]. *Pis'ma o materialakh*. 2015. Vol. 5. No. 1. P. 20–23. DOI: <http://dx.doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>.
17. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В кн. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*. Черно-головка: Территория, 2001. С. 333–353; Pityulin A.N. Silovoe kompaktirovanie v SVS protsessakh. In: *Samoraspromstranyayuchshiysya vysokotemperaturnyi sintez: teoriya i praktika* [Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice*]. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333–353.
18. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B₄C–TiB₂ composite. *Adv. Mater. Technol.* 2016. Iss. 4. P. 16–21. DOI: <http://dx.doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>.
19. ГОСТ Р ИСО 6507-1 2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу; GOST R ISO 6507-1 2007. Metally i splavy. Izmerenie tverdosti po Vikkersu [Metals and alloys. Measurement of Vickers hardness].
20. ГОСТ 25281-82. Metallургия порошковая. Метод определения плотности формовок (с изменением No. 1); GOST 25281-82. Metallurgiya poroshkovaya. Metod opredeleniya plotnosti formovok [Powder metallurgy. Method for determining the density of molds].
21. Shiryaev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach. *Int. J. SHS*. 1995. Vol. 4. Iss. 4. P. 351–362.
22. Mamyan S.S., Shiryaev A.A., Merzhanov A.G. Thermodynamic studies of the possibility of forming inorganic materials by SHS with a reduction stage. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1993. Vol. 65. Iss. 4. P. 974–980. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00862769>.
23. Кунарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980; Kiparisov S.S., Libenson G.A. Poroshkovaya metallurgiya [Powder metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
24. ГОСТ 801-78. Сталь подшипниковая. Технические условия; GOST 801-78. Stal' podshipnikovaya. Tekhnicheskie usloviya [Bearing steel. Technical conditions].

УДК 621.762 : 669.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-26-35

Селективное лазерное плавление интерметаллидного титанового сплава

© 2018 г. А.А. Попович, В.Ш. Суфияров, И.А. Полозов, А.В. Григорьев

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)

Статья поступила в редакцию 09.01.17 г., доработана 10.03.17 г., подписана в печать 13.03.17 г.

Проводилось исследование процесса *in situ* синтеза интерметаллидного сплава на основе соединения Ti_2AlNb с помощью технологии селективного лазерного плавления порошковых материалов. Объектом исследования служил сплав Ti–22Al–25Nb (ат.%), основной фазой которого является интерметаллидное соединение Ti_2AlNb с упорядоченной орторомбической решеткой (О-фаза). Сплав Ti–22Al–25Nb обладает высокими механическими свойствами как при комнатной, так и при повышенной температурах, а также низким удельным весом и считается перспективным материалом для использования в аэрокосмической отрасли. Для проведения экспериментов применялась механическая смесь чистых порошков титана, алюминия и ниобия в соотношении, необходимом для синтеза сплава Ti–22Al–25Nb. Селективное лазерное плавление, относящееся к аддитивным технологиям, наиболее перспективно для изготовления изделий путем послойного добавления материалов. Использование данной технологии позволяет изготавливать сложнопрофильные изделия на основе данных компьютерной модели детали. Селективным лазерным плавлением были изготовлены компактные образцы для исследований. Изучены микроструктура, плотность, фазовый состав и микротвердость этих образцов. Исследовано также влияние термической обработки в виде гомогенизации при температуре 1250 °C в течение 2,5 ч и последующего старения при 900 °C длительностью 24 ч на микроструктуру, фазовый состав и химическую однородность образцов. Показано, что полученный селективным лазерным плавлением компактный материал содержит нерасплавленные частицы ниобия. Проведение гомогенизирующего отжига позволяет достичь полного растворения этих частиц в материале, в результате чего микроструктура материала состоит из зерен В2-фазы различного размера и игольчатых выделений орто-фазы.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, порошковая металлургия, титановые сплавы, интерметаллид, ортосплав.

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

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

Полозов И.А. – аспирант кафедры ТИМ, науч. сотр. НИЛ «Функциональные материалы» СПбПУ. E-mail: igor.polofov@gmail.com.

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

Для цитирования: Попович А.А., Суфияров В.Ш., Полозов И.А., Григорьев А.В. Селективное лазерное плавление интерметаллидного титанового сплава // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 26–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-26-35.

Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Polozov I.A., Grigoriev A.V.

Selective laser melting of intermetallic titanium alloy

The *in-situ* synthesis of the Ti_2AlNb -based intermetallic alloy using selective laser melting of powder materials was studied. The object of research is the Ti–22Al–25Nb alloy (at.%), the main phase of which is the Ti_2AlNb intermetallic compound with an ordered orthorhombic lattice (O phase). The Ti–22Al–25Nb alloy has good mechanical properties at room and elevated temperatures, low specific weight, and is considered as a promising material for aerospace industry applications. Experiments used a mechanical mixture of pure titanium, aluminum and niobium powders in a ratio required for Ti–22Al–25Nb alloy synthesis. Selective laser melting as an additive technology is the most promising way for additive layer manufacturing of parts. This technology allows manufacturing complex-shaped items based on CAD model data. Selective laser melting was used to make compact samples for investigations. Their microstructure, density, phase composition and microhardness were studied. In addition, the effect of heat treatment homogenization at 1250 °C for 2,5 h and then aging at 900 °C for 24 h on the microstructure and chemical homogeneity of samples were studied. It was shown that the compact material obtained by selective laser melting contains unmelted niobium particles. Homogenization annealing makes it possible to dissolve these particles completely in the alloy. As a result, the material microstructure consists of B2 phase grains of different sizes and needle-like precipitates of the orthorhombic phase.

Keywords: additive technologies, selective laser melting, powder metallurgy, titanium alloys, intermetallic alloy, orthorhombic alloy.

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

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

Polozov I.A. – postgraduate student of Department of material science and technology, researcher of Laboratory of functional materials, SPbPU. E-mail: igor.polofov@gmail.com.

Grigoriev A.V. – postgraduate student of Department of material science and technology of SPbPU, chief designer of JSC «Klimov» (194100, Russia, St. Petersburg, Kantemirovskaya str., 11). E-mail: klimov@klimov.ru.

Citation: Popovich A.A., Sufiiarov V.Sh., Polozov I.A., Grigoriev A.V. Selektivnoe lazernoe plavlenie intermetallidnogo titanovogo splava. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 26–35.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-26-35.

Введение

В последние 30 лет большое внимание уделяется исследованию и разработке интерметаллидных титановых сплавов для использования в газотурбинных двигателях вследствие их низкой плотности, высоких прочностных характеристик при повышенных температурах, коррозионной стойкости и предела ползучести [1–3]. Сплавы на основе соединения Ti_2AlNb , называемые орторомбическими, имеют более высокую удельную прочность и лучшую стабильность прочностных свойств при высоких температурах по сравнению с интерметаллидными сплавами на основе соединений $TiAl$ и Ti_3Al [4]. Однако низкая пластичность при комнатной температуре и плохая деформируемость данных сплавов обуславливают множество трудностей при традиционных методах производства (таких, какковка, прокатка, волочение) и существенно ограничивают их применение [5].

Аддитивные технологии (АТ), в отличие от традиционных субтрактивных методов, основаны на послойном изготовлении изделий [6]. Они известны уже более 20 лет и вначале предназначались преимущественно для создания макетов или прототипов деталей. С развитием АТ стало возможным получение сложной геометрии с использованием большого количества различных сплавов с высокими механическими характеристиками и плотностью, близкой к 100 % [7–9].

Селективное лазерное плавление (СЛП) относится к АТ и является одной из наиболее перспективных технологий для изготовления изделий путем послойного добавления материалов. СЛП заключается в послойном выборочном расплавлении металлического порошка в соответствии с конфигурацией сечения детали с помощью воз-

действия лазерного излучения [10]. Применение порошков отдельных элементов сплава для получения их механической смеси и получение из нее изделий — это относительно простой и распространенный прием в традиционной порошковой металлургии [11, 12]. Получение титановых сплавов из смеси порошков отдельных элементов показано на примере сплавов на основе $TiAl$ с помощью горячего прессования [13], а также сплава $Ti-22Al-25Nb$ на основе Ti_2AlNb посредством спекания и последующей термической обработки [11]. Использование смеси порошков отдельных элементов для *in situ* синтеза сплавов в процессе СЛП было продемонстрировано на примере сплавов $Ti-26Nb$ [14], $NiTi$ [15], а также порошка сплава $Ti6Al4V$ и порошка Mo [16].

Процесс изготовления изделий из интерметаллидных титановых сплавов с помощью АТ пока еще слабо изучен. Имеются работы по исследованию процесса послойного электронно-лучевого плавления порошка сплава на основе соединения $TiAl$ [17–19]. Авторами [20, 21] приведены результаты исследования микроструктуры и свойств образцов, полученных по технологии СЛП из порошков сплавов на основе $TiAl$. В настоящий момент процесс СЛП сплавов на основе соединения Ti_2AlNb как из легированных порошков, так и из порошковой смеси отдельных элементов остается неизученным.

Цель данной работы — установление возможности синтеза интерметаллидного сплава $Ti-22Al-25Nb$ из порошковой смеси отдельных элементов с помощью технологии селективного лазерного плавления, проведение исследований структурообразования после СЛП и последующей термической обработки.

Материалы и методика работы

Для изготовления образцов методом селективного лазерного плавления использовалась установка SLM280HL компании «SLM Solutions GmbH» (Германия). Она оборудована двумя лазерами с длиной волны 1,06 мкм мощностью 400 и 1000 Вт. Для исследования свойств изготавливались компактные цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 15 мм. Процесс СЛП осуществлялся в атмосфере аргона.

Плотность компактных образцов определяли с помощью гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 18898-89 «Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости».

Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре «Bruker D8 Advance» («Bruker Corp», США) (излучение CuK_α). Предварительный фазовый анализ проводился с использованием программы DIFFRAC^{plus} Eva и базы данных JCPDS PDF-2.

Микроструктуру компактных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Tescan Mira 3 LMU» («Tescan», Чехия), имеющем приставку для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Травление образцов осуществляли с помощью раствора, содержащего HF, HNO_3 и дистиллированную воду в соотношении 1 : 3 : 10.

Термическая обработка компактных образцов состояла из двух этапов: гомогенизирующий отжиг ($t = 1250^\circ\text{C}$, $\tau = 2,5$ ч) и старение ($t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ ч).

Микротвердость компактных образцов измеряли с помощью твердомера «Buehler VH1150»

Гранулометрический состав исходных порошков

Порошок	d_{10} , мкм	d_{50} , мкм	d_{90} , мкм
Ti	23,8	44,6	76,1
Al	8,5	21,2	41,1
Nb	15,1	32,9	65,1

(«Buehler», США) с нагрузкой 500 г и временем выдержки 10 с.

В качестве исходных материалов использовали порошки чистого титана (CP Ti Grade 2, аналог ВТ1-0), алюминия (чистота 99,9 %) и ниобия (марка НБП-1а, чистота 99,7 %). СЭМ-изображения частиц исходных порошков приведены на рис. 1. Частицы порошков Ti и Al имеют сферическую форму, в то время как для порошка Nb характерна оскольчатая форма частиц.

Распределение размеров частиц исходных порошков представлено в таблице.

Порошковая смесь подготавливалась из исходных компонентов с помощью гравитационного смесителя в течение 12 ч. Использовалась следующая навеска исходных порошков, мас. %: 46,5 Ti, 10,9 Al, 42,6 Nb, что соответствует Ti–22Al–25Nb (ат. %).

Результаты и их обсуждение

Объектом исследования служил сплав Ti–22Al–25Nb (ат. %), основной фазой которого является интерметаллидное соединение Ti_2AlNb с упорядоченной орторомбической решеткой (О-фаза). Сплав Ti–22Al–25Nb обладает высокими механическими свойствами как при комнатной, так и при повы-

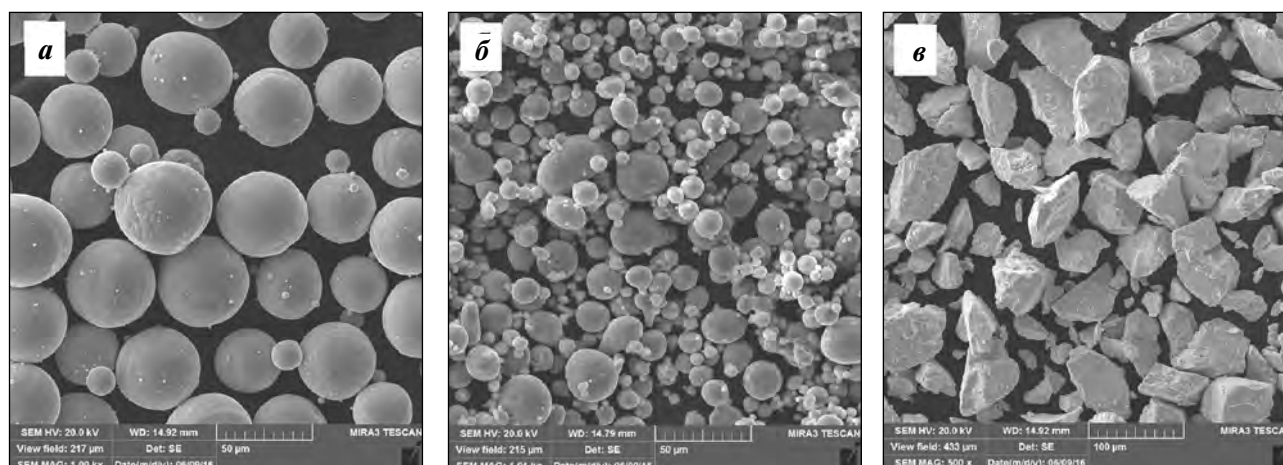


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц исходных порошков Ti (а), Al (б) и Nb (в)

шенной температурах и считается перспективным для использования в аэрокосмической отрасли.

Исследование порошковой смеси

СЭМ-изображение подготовленной порошковой смеси, состав которой соответствует сплаву Ti–22Al–25Nb (ат.%), представлено на рис. 2. Ча-

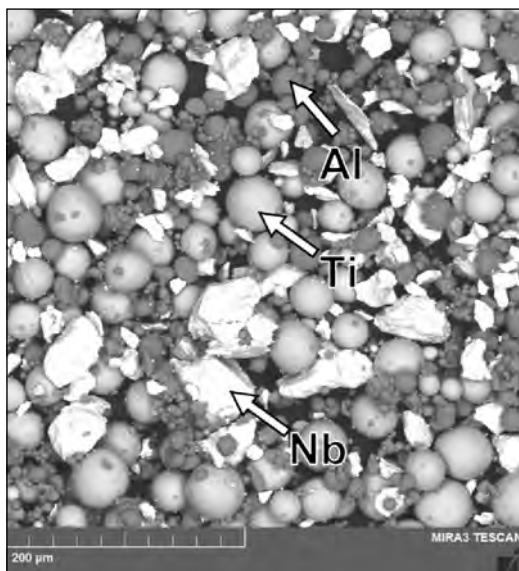


Рис. 2. СЭМ-изображение порошковой смеси сплава Ti–22Al–25Nb (ат.%), снятое в режиме обратноотраженных электронов

стицы порошка титана и алюминия имеют сферическую форму, что является важным для текучести порошковой смеси. Частицы Al-порошка по размеру меньше, чем Ti-частицы, и после перемешивания равномерно распределены в порошковой смеси (см. рис. 2), при этом в некоторых местах наблюдается коагуляция отдельных мелкодисперсных Al-частиц. Частицы Nb-порошка (на рис. 2 белого цвета) имеют оскольчатую форму и равномерно перемешаны с частицами Al и Ti.

Исследование сплава Ti–22Al–25Nb, синтезированного СЛП

На поверхности компактного образца, изготовленного селективным лазерным плавлением порошковой смеси Ti–22Al–25Nb, наблюдаются не полностью расплавленные Nb-частицы (рис. 3). Также присутствуют отдельные частицы Al-порошка, которые остались на поверхности образца и не были удалены с нее перед СЭМ-исследованием.

Измеренная относительная плотность образцов составила $99,55 \pm 0,17$ %.

Исследование подготовленного микрошлифа образца Ti–22Al–25Nb показало присутствие неравномерно расположенных нерасплавленных Nb-частиц (на рис. 4 белого цвета). Аналогичный результат был получен авторами [14] при исполь-

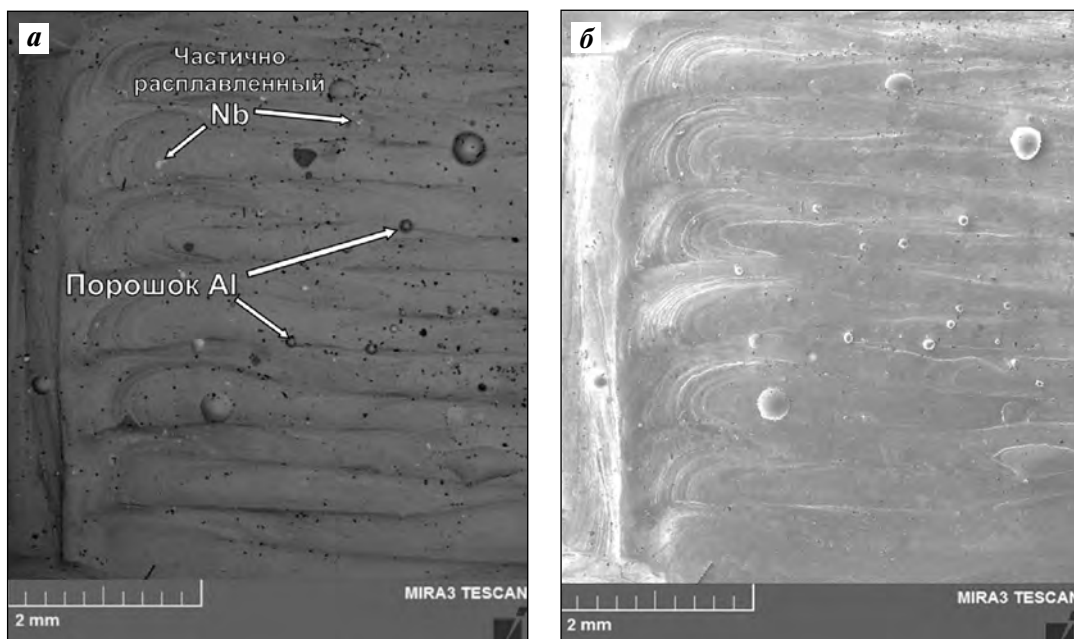


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности компактного образца из сплава Ti–22Al–25Nb, изготовленного методом СЛП

a – в режиме обратноотраженных электронов; *б* – во вторичных электронах

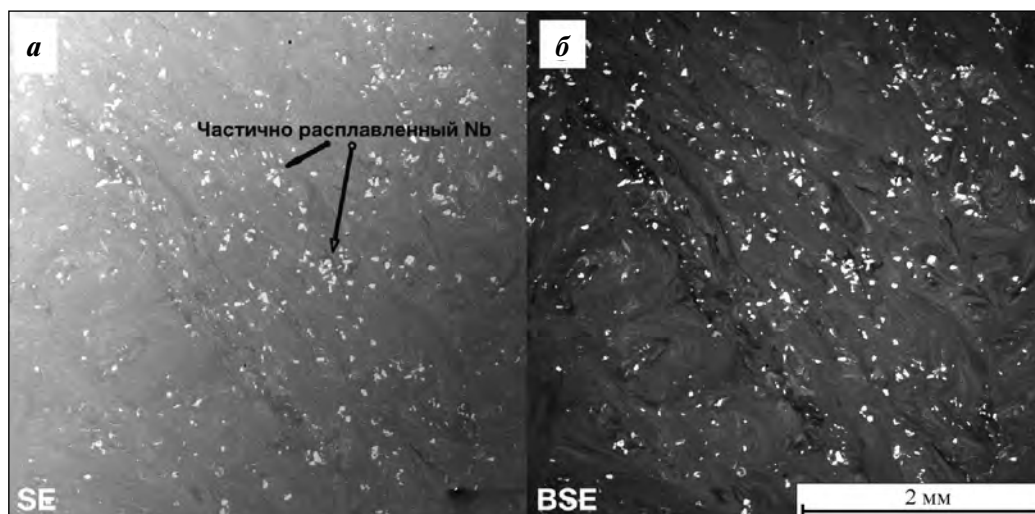


Рис. 4. СЭМ-изображения во вторичных (а) и отраженных (б) электронах микрошлифа сплава Ti–22Al–25Nb, изготовленного методом СЛП

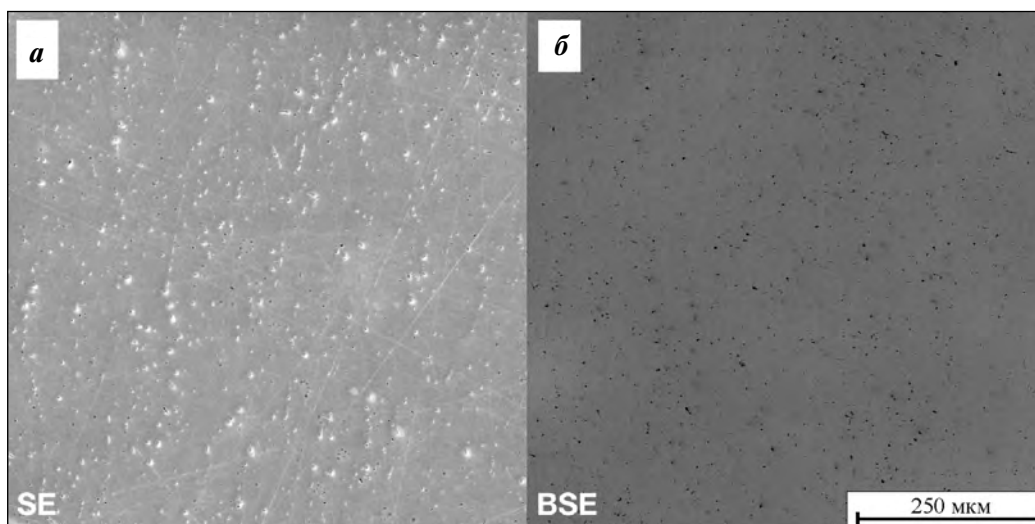


Рис. 5. СЭМ-изображения во вторичных (а) и отраженных (б) электронах микрошлифа сплава Ti–22Al–25Nb, изготовленного методом СЛП, после гомогенизирующего отжига при $t = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

зовании в процессе СЛП порошковой смеси композиции Ti–26Nb. В работе [11] при спекании порошковой композиции Ti–22Al–25Nb при $t = 950\div 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в получаемом материале также наблюдались отдельные частицы Nb, однако в случае повышения температуры спекания $>1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходило растворение частиц Nb с образованием В2-фазы и интерметаллидных соединений.

Для полного растворения частиц ниобия и получения гомогенного сплава был проведен гомогенизирующий отжиг ($t = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Изучение образцов, изготовленных методом СЛП из порошковой смеси Ti–22Al–25Nb с последующим гомогени-

зирующим отжигом, показало, что компоненты сплава Ti, Al и Nb равномерно распределены по всему участку образца (рис. 5). Отдельных частиц Nb не наблюдается, что свидетельствует об их растворении в титановой матрице.

Однако, по результатам исследований энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, в некоторых участках образца отмечены области с повышенной концентрацией Nb и пониженным содержанием Ti и Al по сравнению с другими участками (рис. 6), что, по-видимому, является следствием неполной гомогенизации материала при данном режиме отжига.

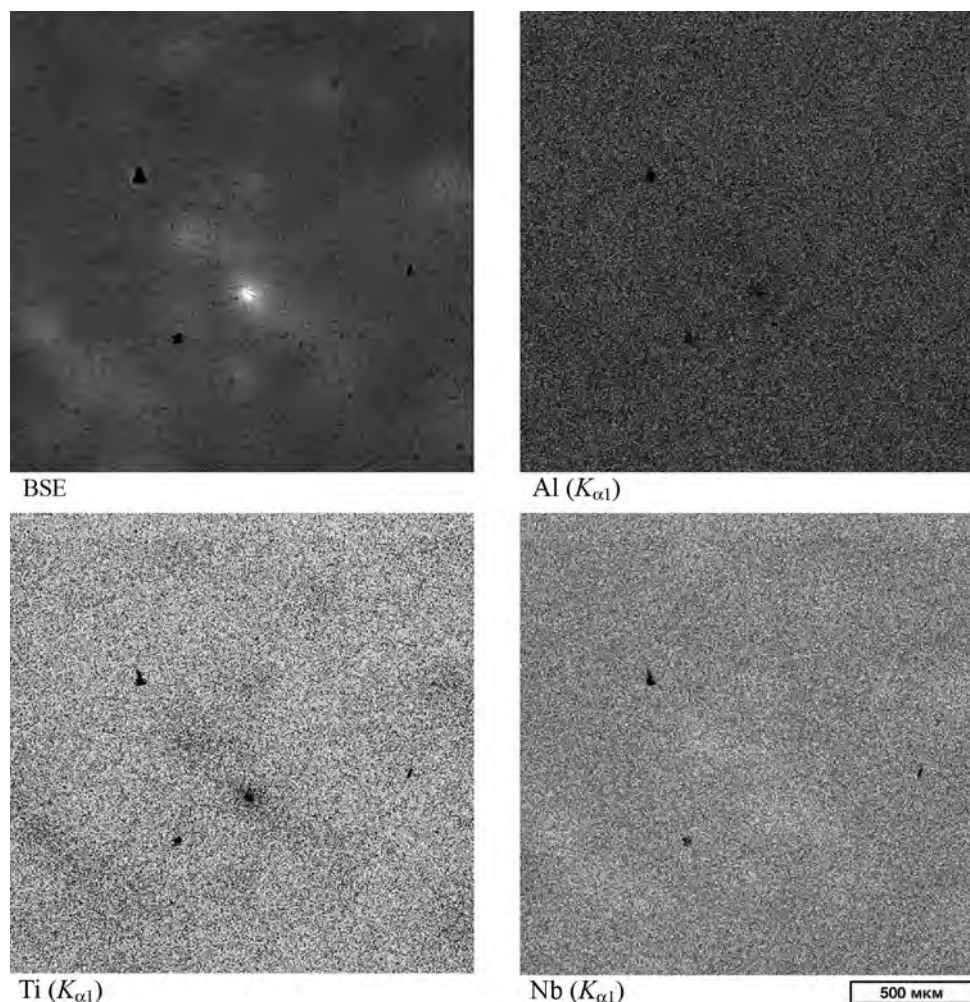


Рис. 6. Химические карты участка образца сплава Ti–22Al–25Nb, изготовленного методом СЛП, после гомогенизирующего отжига

Следующим этапом было изучение микроструктуры, для чего было выполнено травление микрошлифов. Микроструктура материала состоит из зерен В2-фазы (светло-серый цвет на рис. 7, а) различного размера, которые имеют как равноосную, так и неправильную форму. По границам зерен наблюдаются мелкодисперсные игольчатые выделения орто-фазы Ti_2AlNb (темно-серый цвет на рис. 7, б и в) [22]. Внутри зерен В2-фазы имеются выделения α_2-Ti_3Al (черный цвет на рис. 7, в).

Наличие указанных фаз подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рис. 8). Как видно из представленных результатов, материал, полученный с помощью СЛП, состоит из В2-фазы с растворенными в ней частицами Al и Nb.

Оптимальные механические свойства сплавов на основе соединения Ti_2AlNb достигаются с

помощью термической обработки для изменения размеров и объемной доли выделений вторичных фаз [23, 24]. Для увеличения объемной доли выделений О-фазы образцы после гомогенизирующего отжига ($t = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,5\text{ ч}$) были подвергнуты старению при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч с охлаждением на воздухе.

Микроструктура материала после старения представлена на рис. 9. Она состоит из преимущественно равноосных зерен В2-фазы размером от 15 до 340 мкм. Внутри первичных зерен В2-фазы в результате старения образовались пластинчатые выделения О-фазы (рис. 9, б). Объемная доля этих выделений составляет $19,5 \pm 3,4\text{ \%}$. О-фаза также присутствует вдоль границ зерен толщиной около 1–2 мкм. При этом приграничные участки шириной около 2 мкм свободны от выделений и состоят из В2-фазы (рис. 9, в), что может быть вызвано диф-

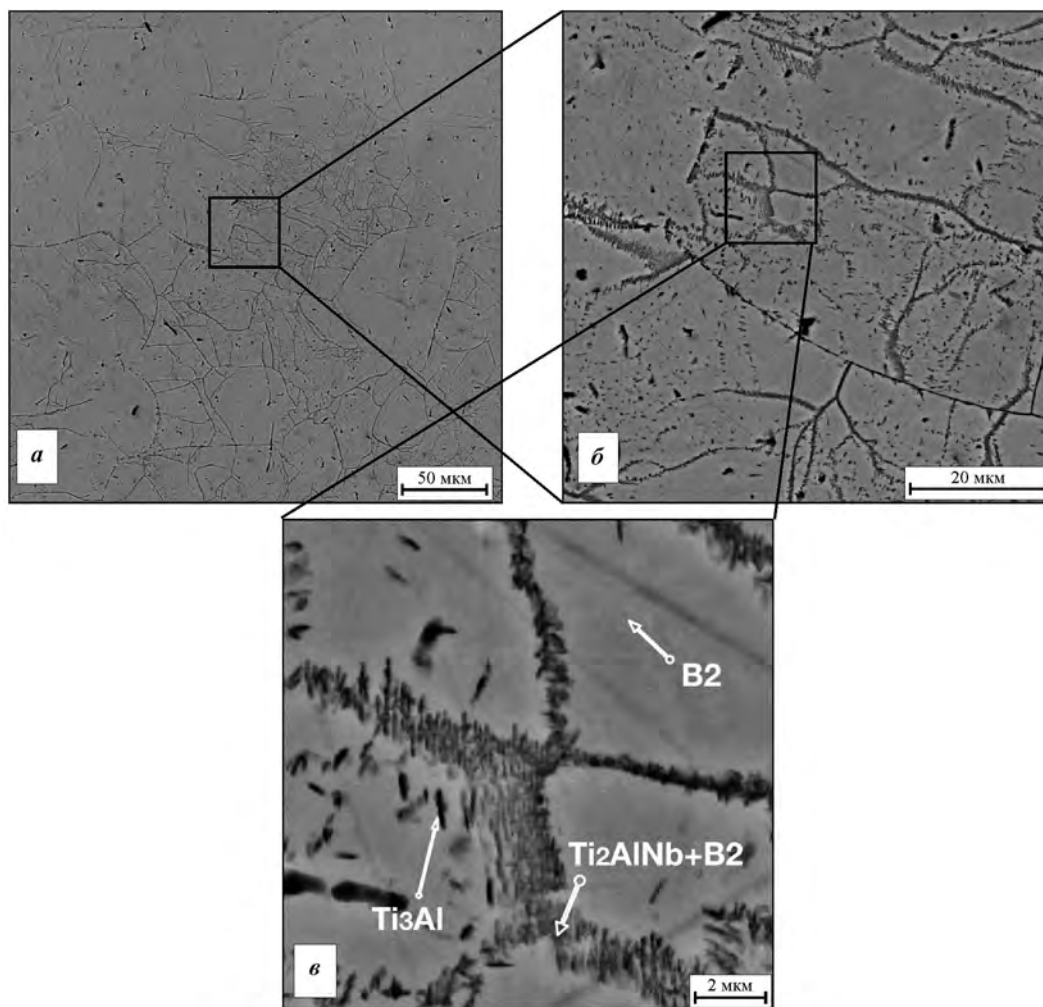


Рис. 7. Микроструктура образца, изготовленного методом СЛП из порошковой смеси Ti–22Al–25Nb, после отжига при $t = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$
a – увеличение 700 $\times$, *b* – 3000 $\times$, *в* – 15000 $\times$

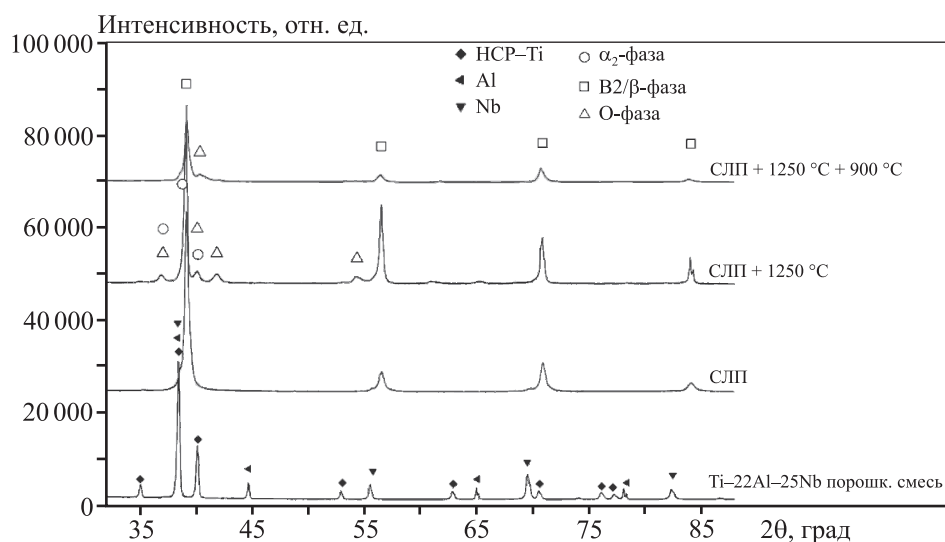


Рис. 8. Рентгенограммы порошковой смеси Ti–22Al–25Nb и образцов, изготовленных методом СЛП, подвергнутых затем гомогенизации и старению

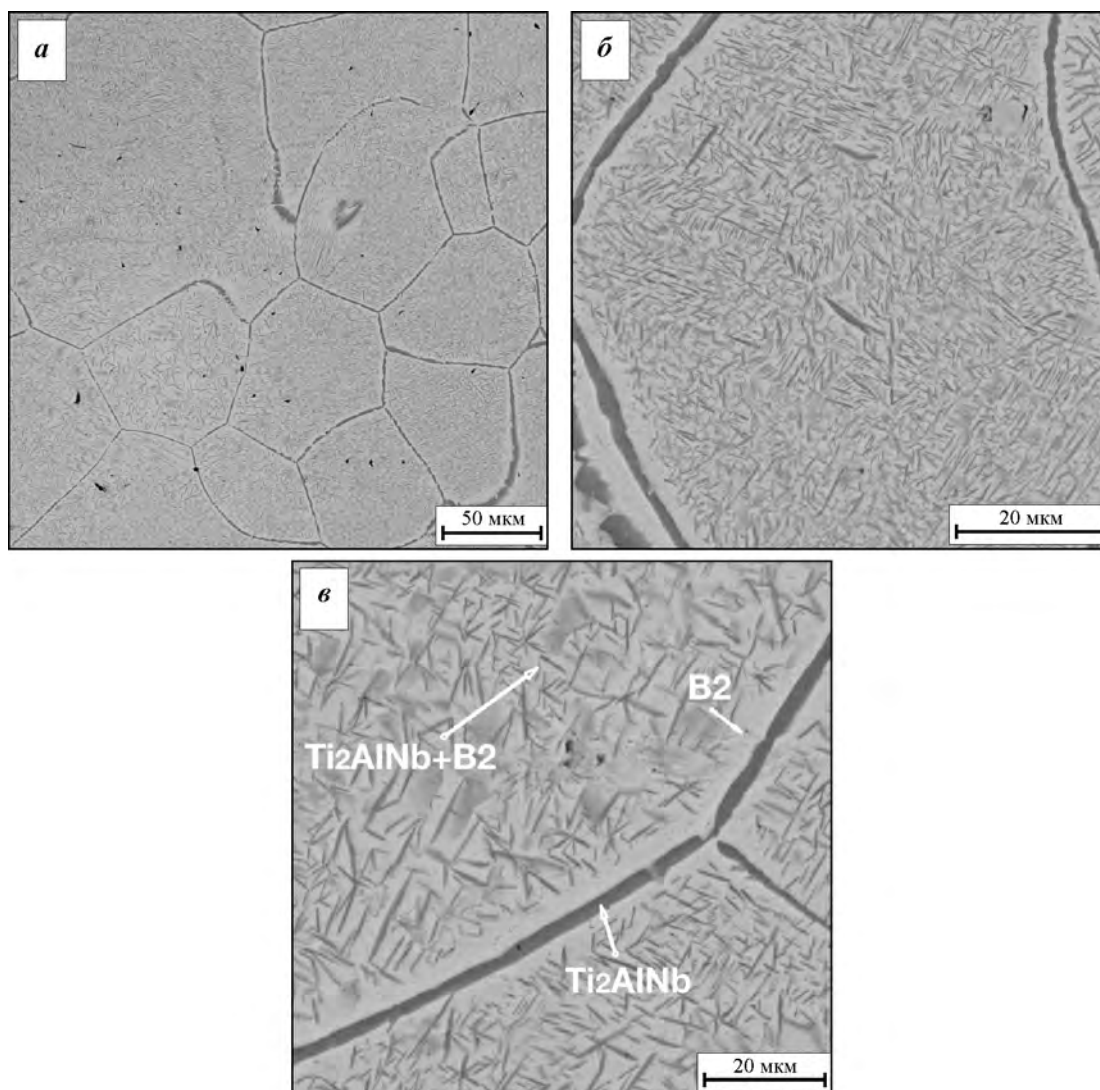


Рис. 9. Микроструктура образца сплава Ti–22Al–25Nb, изготовленного СЛП с последующими отжигом и старением
a – увеличение 800 $\times$, *б* – 3000 $\times$, *в* – 5000 $\times$

фузией легирующих элементов из приграничных зон к границам зерен. Таким образом, в результате старения наблюдается образование Ti_2AlNb -фазы в виде мелкодисперсных пластинчатых выделений внутри равноосных зерен B2-фазы, а также по границам этих зерен.

Для компактных образцов сплава Ti–22Al–25Nb в различных состояниях были проведены измерения микротвердости. У исходного образца она наименьшая: $338,6 \pm 7,4$ HV_{0,5}. После гомогенизирующего отжига при $t = 1250$ °C этот показатель увеличился до $353,3 \pm 6,2$ HV_{0,5}. В результате последующего старения при $t = 900$ °C микротвердость материала выросла незначительно — до $358,1 \pm 5,8$ HV_{0,5}. Повышение микротвердости об-

разца в результате термической обработки объясняется появлением вторичных выделений О-фазы. Незначительная разница значений микротвердости у образцов после гомогенизирующего отжига и после старения может быть обусловлена недостаточным количеством образовавшихся выделений О-фазы, что, по всей видимости, связано с неоптимальными параметрами термической обработки, используемыми в данной работе. Необходимо продолжить работу по поиску оптимального структурно-фазового состояния, обеспечивающего высокие механические характеристики синтезируемого сплава, а также провести испытания на разрыв при комнатной и повышенных температурах.

Заключение

Приведены результаты исследований микро-структуры, фазового состава и микротвердости образцов сплава Ti—22Al—25Nb, изготовленных методом СЛП с использованием порошковых смесей элементных компонентов в качестве исходных материалов.

Установлено, что помощью СЛП возможно получение сплава Ti—22Al—25Nb с равномерным распределением в нем элементов. Присутствие в материале после СЛП не до конца расплавленных частиц Nb устраняется проведением гомогенизирующего отжига при $t = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2,5 ч, что обеспечивает растворение Nb-частиц в результате диффузии. Анализ химических карт подтверждает равномерное распределение элементов по всему участку образца, однако имеются области с более высоким содержанием Nb и меньшей концентрацией Ti и Al, что свидетельствует о, возможно, неполной гомогенизации материала для данного режима отжига.

Проведенные исследования микро-структуры материала после СЛП и гомогенизации показали, что он состоит из зерен В2-фазы различного размера как равноосной, так и неправильной формы. По границам зерен наблюдаются мелкодисперсные игольчатые выделения орто-фазы Ti_2AlNb , внутри зерен В2-фазы имеются выделения $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$.

Результатом старения при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч является образование в микро-структуре материала Ti_2AlNb -фазы в виде мелкодисперсных пластинчатых выделений внутри равноосных зерен В2-фазы, а также по границам этих зерен.

Микротвердость образцов после СЛП составляет $338,6 \pm 7,4\text{ HV}_{0,5}$, гомогенизирующий отжиг приводит к ее увеличению до $353,3 \pm 6,2\text{ HV}_{0,5}$, а последующее старение — к незначительному повышению до $358,1 \pm 5,8\text{ HV}_{0,5}$.

Литература/References

1. Lütjering G., Williams J.C. Titanium. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
2. Kim Y.-W. Ordered intermetallic alloys. Pt. III: Gamma titanium aluminides. *JOM*. 1994. Vol. 46. P. 30—39.
3. Gogia A.K., Nandy T.K., Banerjee D., Carisey T., Strudel J.L., Franchet J.M. Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti—Al—Nb system. *Intermetallics*. 1998. Vol. 6. P. 741—748.
4. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti_2AlNb alloys: opportunities and challenges. *Adv. Mater. Process.* 2014. Vol. 172. P. 23—27.
5. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma titanium aluminide alloys: Science and technology. John Wiley & Sons, 2011.
6. Popovich A., Sufiiarov V. Metal powder additive manufacturing: Chapter 10. In: *New trends in 3D printing*. London: InTech, 2016. P. 215—236.
7. Smelov V.G., Sotov A.V., Agapovichev A.V., Tomilina T.M. Selective laser melting of metal powder of steel 316L. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 142. No. 1. P. 012071.
8. Popovich A., Sufiiarov V., Polozov I., Borisov E., Masaylo D., Orlov A. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured copper alloy. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 179. P. 38—41.
9. Holzweissig M.J., Taube A., Brenne F., Schaper M., Nien-dorf T. Microstructural characterization and mechanical performance of hot work tool steel processed by selective laser melting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2015. Vol. 46. No. 2. P. 545—549.
10. Popovich A., Sufiiarov V., Borisov E., Polozov I. Micro-structure and mechanical properties of Ti—6Al—4V manufactured by SLM. *Key Eng. Mater.* 2015. Vol. 651—653. P. 677—682.
11. Wang G., Yang J., Jiao X. Microstructure and mechanical properties of Ti—22Al—25Nb alloy fabricated by elemental powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 654. P. 69—76.
12. Froes F.H., Mashl S.J., Hebeisen J.C., Moxson V.S., Duz V. The technologies of titanium powder metallurgy. *JOM*. 2004. Vol. 56. P. 46—48.
13. Wang Y.H., Lin J.P., He Y.H., Wang Y.L., Lin Z., Chen G.L. Reaction mechanism in high Nb containing TiAl alloy by elemental powder metallurgy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* (Engl. ed.). 2006. Vol. 16. P. 853—857.
14. Fischer M., Jogue D., Robin G., Peltier L., Laheurte P. In situ elaboration of a binary Ti—26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders. *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. Vol. 62. P. 852—859.
15. Zhang B., Chen J., Coddet C. Microstructure and transformation behavior of in-situ shape memory alloys by selective laser melting Ti—Ni mixed powder. *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. Vol. 29. P. 863—867.
16. Vrancken B., Thijs L., Kruth J.-P., Humbeeck J. Van. Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting. *Acta Mater.* 2014. Vol. 68. P. 150—158.
17. Murr L.E., Gaytan S.M., Ceylan A., Martinez E., Martinez J.L., Hernandez D.H., Machado B.I., Ramirez D.A.,

- Medina F., Collins S., Wicker R.B. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 1887—1894.
18. Schwerdtfeger J., Körner C. Selective electron beam melting of Ti—48Al—2Nb—2Cr: Microstructure and aluminium loss. *Intermetallics*. 2014. Vol. 49. P. 29—35.
19. Biamino S., Penna A., Ackelid U., Sabbadini S., Tassa O., Fino P., Pavese M., Gennaro P., Badini C. Electron beam melting of Ti—48Al—2Cr—2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 776—781.
20. Gussone J., Hagedorn Y.-C., Gherekhloo H., Kasparovich G., Merzouk T., Hausmann J. Microstructure of γ -titanium aluminide processed by selected laser melting at elevated temperatures. *Intermetallics*. 2015. Vol. 66 P. 33—140.
21. Li W., Liu J., Wen S., Wei Q., Yan C., Shi Y. Crystal orientation, crystallographic texture and phase evolution in the Ti—45Al—2Cr—5Nb alloy processed by selective laser melting. *Mater. Character.* 2016. Vol. 113. P. 125—133.
22. Peng J., Mao Y., Li S., Sun X. Microstructure controlling by heat treatment and complex processing for Ti₂AlNb based alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. Vol. 299. P. 75—80.
23. Jia J., Zhang K., Jiang S. Microstructure and mechanical properties of Ti—22Al—25Nb alloy fabricated by vacuum hot pressing sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 616. P. 93—98.
24. Wu J., Xu L., Lu Z., Lu B., Cui Y., Yang R. Microstructure design and heat response of powder metallurgy Ti₂AlNb alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31. P. 1251—1257.

УДК 621.81

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-36-43

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

Часть 2. Исследование влияния функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, на некоторые свойства материалов и области их применения

© 2018 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.

Для наноструктурирования поверхности использован один из простых методов модифицирования поверхности с одновременным нанесением покрытий – фрикционное плакирование (ФП). При ФП интенсивная пластическая деформация осуществляется вращающейся проволочной щеткой (ВПЩ), ворсинки которой оказывают на обрабатываемую поверхность ударно-фрикционное воздействие и одновременно наносят покрытие. Проведено исследование износостойкости стальных образцов (диаметром 45 мм, шириной 10 мм) из стали марки 45, подвергнутых нормализации. Медьсодержащие покрытия наносили на круглошлифовальном станке. Испытания образцов, обработанных по различным режимам, проводили на машине трения СМЦ-2 по схеме «диск по диску». Установлено, что образцы с медным (М1) и латунным (Л63) покрытиями имели, в зависимости от режима обработки, износостойкость выше эталонных в 2–10 раз. Наибольшую износостойкость показали образцы с латунным покрытием толщиной 10–15 мкм, нанесенным за 6 проходов с натягом (подача ВПЩ на обрабатываемое изделие) 2 мм при скорости скольжения 25 м/с. Для изучения влияния режимов процесса ФП на усталостную прочность проведены испытания гладких образцов (4 серии – 60 шт.) из стали марки 20ХН в соответствии с ГОСТ 25502-82 «Методы испытаний на усталость». Анализ результатов показал, что наиболее эффективным является поверхностное пластическое деформирование с нанесением латунного покрытия. Коэффициент повышения предела выносливости составлял $K_0 = 1,41$. Выявлено, что получение покрытий методом ФП не влияет на механические свойства стали (σ_B , σ_T , δ_{10}). Нанесение медного покрытия на штоки и плунжеры гидравлики позволило увеличить срок их службы в 1,4–3,0 раза, на зубья колес волновых передач торцевого исполнения – в 6 раз.

Ключевые слова: фрикционное плакирование, гибкий инструмент, покрытие, износостойкость, механические свойства, предел усталости, лазер.

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 2. Исследование влияния функциональных покрытий, нанесенных гибким инструментом, на некоторые свойства материалов и области их применения // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 36–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-36-43.

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 2. Investigation of the effect of functional coatings applied using flexible tool on some properties of materials and applications

Friction cladding as one of the simplest methods of surface modification with simultaneous coating application was used for surface nanostructuring. Intensive plastic deformation using a rotating wire brush (RWB) was performed during friction cladding. Brush fibers had an impulse-friction effect on the work surface with simultaneous coating application. Normalized steel samples

(diameter 45 mm, width 10 mm) made of Grade 45 steel were tested for wear resistance. A copper-containing coating was applied at a circular grinder. Samples treated by various operating modes were tested at the SMC-2 friction machine using a disk-to-disk friction drive scheme. The tests showed that samples with a copper coating (C1) and a brass coating (B63) feature 2–10 times higher wear resistance in comparison than reference ones depending on the treatment mode. Samples with a brass coating (coating thickness 10–15 μm) applied in 6 passes with 2 mm interference (RWB feed on the work piece) at a sliding speed of 25 m/s demonstrated the highest strength. Smooth specimens (four series, a total of 60 pieces) made of 20CN steel were tested according to GOST 25502-82 «Fatigue Test Methods» to study the effect of friction cladding modes on endurance. Test results showed that the most effective way is surface plastic deformation with brass coating application. The endurance limit increase factor was $K_0 = 1,41$. It was found that steel mechanical properties (σ_B , σ_T , δ_{10}) are not affected by coating application using friction cladding. Copper coating applied on coupling rods and plungers in hydraulic systems ensured 1,4–3,0 times longer service life, and up to 6 times longer life when applied on wave gear teeth in edge version.

Keywords: friction cladding, flexible tool, coating, wear resistance, mechanical properties, fatigue strength, laser.

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' 2. Issledovanie vliyaniya funktsional'nykh pokrytii, nanesennykh gibkim instrumentom, na nekotorye svoystva materialov i oblasti ikh primeneniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 36–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-36-43.

Введение

Для наноструктурирования поверхности изделий могут быть использованы различные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–6], в том числе и фрикционные [7–16]. Одним из простых и перспективных методов модифицирования поверхности с одновременным нанесением покрытий является фрикционное плакирование (ФП), при котором ИПД осуществляется вращающейся проволочной щеткой (ВЩ). Ее ворсинки оказывают на обрабатываемую поверхность ударно-фрикционное воздействие и одновременно наносят покрытие [17]. Фрикционное плакирование гибким инструментом позволяет упрочнять поверхность и получать антифрикционные, антикоррозионные, жаростойкие и другие виды покрытий [18–20]. В работе [21] изложены результаты разработки композиционного материала на основе спеченного порошка алюминия с добавками наночастиц Al_2O_3 . Методом ФП можно наносить покрытия из композиционных материалов с медной матрицей и упрочняющими частицами наномалмазов [22]. В настоящей работе изучено влияние функциональных покрытий на некоторые свойства материалов и рассмотрены области их практического применения.

Материалы, оборудование, методика

Для металлографических исследований использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-6490 LV (Jeol, Япония) во вторичных электронах.

Износостойкость цилиндрических образцов из стали марки 45 исследовали на машине трения СМЦ-2 (завод испытательных приборов, г. Иваново). Испытания на усталость образцов из стали марки 20ХН проводили на машине МУИ-6000 (завод «Импульс», г. Иваново) в соответствии с ГОСТ 25502-82 «Методы испытаний на усталость». Шероховатость измеряли и анализировали на образцах диаметром 10 мм по методике стандарта ISO 25178 на установке «Contour GT K1» (Bruker, Германия).

Результаты и их обсуждение

Антифрикционные медьсодержащие покрытия. Проведено исследование износостойкости стальных нормализованных образцов с покрытиями. Была подготовлена партия образцов (диаметром 45 мм и шириной 10 мм) из стали марки 45, подвергнутых нормализации. Медьсодержащие покрытия наносили на круглошлифовальном стан-

ке. Для выявления влияния режима обработки на толщину покрытия и износостойкость образцов был спланирован эксперимент по симметричному некомпозиционному плану Бокса—Бенкина [13]. Образцы, обработанные по различным режимам (табл. 1), были испытаны на машине трения по схеме «диск по диску». В паре истирались образцы, обработанные по одному режиму.

Всего было испытано 39 серий образцов — в каждой серии по 4 пары образцов, обработанных по одному режиму. Образцы первой серии после шлифования обработке не подвергались. Они являлись эталонными, и их износостойкость принимали за базу для сравнения с ней износостойкости образцов с покрытиями. При испытании на износ следили за потерей массы образцов, взвешивая их через каждые 3000 оборотов нижнего образца на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г, измеряли также их диаметр, контролировали шероховатость поверхности и наличие покрытия. Испытания прекращали после того, как потеря массы верхним образцом достигала значения 1 г. Было установлено, что образцы с медным (М1) и латунным (Л63) покрытиями имели, в зависимости от режима обработки, износостойкость выше эталонных в 2—10 раз. Наибольшую износостойкость показали образцы с латунным покрытием толщиной 10—15 мкм, нанесенным за 6 проходов с натягом (подача ВПШ на обрабатываемое изделие) 2 мм, при скорости скольжения 25 м/с (рис. 1).

Исследована износостойкость стальных образцов из стали марки 45, подвергнутых объемной закалке (твердость поверхности 45—51 HRC). Закаленные образцы испытывали на машине трения по схеме «диск—колодка». Истирание образца о бронзовую колодку проводили со смазкой. Испытания прекращали после того, как потеря массы образца достигала 0,03 г. Установлено, что износостойкость образцов с медным и латунным по-

Таблица 1. Характеристика режимов ФП-обработки образцов

Режим обработки	Натяг, мм	Число проходов	Скорость скольжения, м/с
Без обработки (б/о)	—	—	—
I	1,5	4	25
II	2,0	6	25
III	1,5	3	25
IV	1,0	6	25

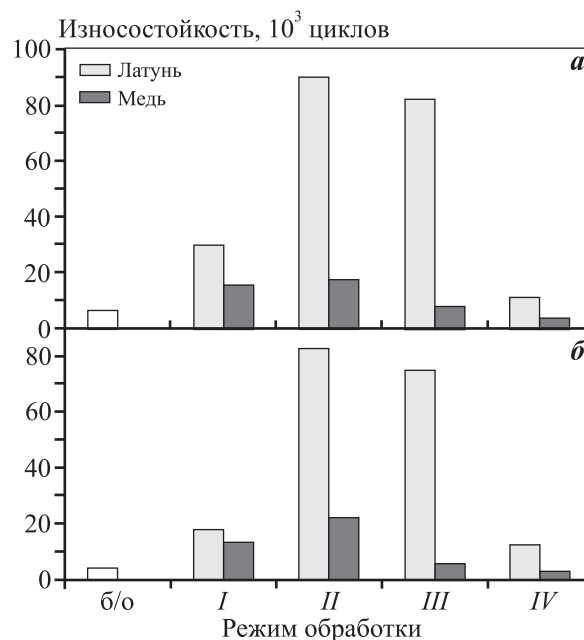


Рис. 1. Влияние режима ФП-обработки (см. табл. 1) на износостойкость образцов при усилии их прижатия 184 Н (а) и 327 Н (б)

крытиями в 2,0—2,1 раза выше, чем образцов без покрытия.

Определение трибологических свойств антифрикционных покрытий на торцевой машине трения¹. Для определения зависимости коэффициента трения от вида покрытия и режима обработки была проведена серия испытаний с использованием торцевой машины трения, разработанной во ВНИИТрансмаш (г. Санкт-Петербург). Образцы 32×40×3 мм изготавливались из холоднокатаной стали 50. На них были нанесены покрытия из следующих материалов: медь, латунь Л68, бронза Бр.ОЦС5-5-5, олово, медь—свинец (30 %), латунь + MoS_2 . Результаты испытаний показали, что при малых скоростях скольжения ($V_{\text{ск}} = 4,2$ м/мин) на незакаленной подложке минимальный коэффициент трения (f_{min}) обеспечивают латунные и медные покрытия. При $V_{\text{ск}} = 84$ м/мин величину f_{min} давало медное покрытие. На закаленных образцах при $V_{\text{ск}} = 84$ м/мин стабильные значения $f_{\text{min}} = 0,045 \pm 0,05$ наблюдали у медного покрытия.

Испытания образцов на усталость. Для изучения влияния режимов процесса ФП на усталостную прочность проведены испытания гладких

¹ Работа выполнена при участии Д.Д. Борисова.

образцов из стали марки 20ХН. Было изготовлено 60 образцов (4 серии). Образцы первой серии после точения и шлифования обработке ВМЩ не подвергались. Рабочую часть образцов остальных серий (ширина рабочей поверхности — 15 мм) обрабатывали ВМЩ с наружным диаметром 250 мм, диаметр проволоки ворса составлял 0,28–0,30, длина ворса — 40 мм, натяг — 1,5 мм, число проходов — 5. Образцы второй серии были обработаны ВМЩ без нанесения покрытия, на образцы третьей серии наносилось алюминиевое покрытие, у четвертой серии — латунное покрытие. Толщина покрытий составляла 7–10 мкм. Для оценки эффективности применения ФП использовали коэффициент повышения предела выносливости

$$K_v = \sigma_{-1y} / \sigma_{-1},$$

где σ_{-1y} — предел выносливости при ФП; σ_{-1} — предел выносливости образцов, не обработанных ВМЩ.

Анализ результатов показывает, что наиболее эффективным является поверхностное пластическое деформирование с нанесением латунного покрытия ($K_v = 1,41$).

Нанесение антифрикционных покрытий на детали машин для повышения износостойкости. Области применения обработки деталей методом ФП. В качестве примера рассмотрим обработку группы деталей металлургического оборудования, контроль над эксплуатацией которого осуществлялся в течение двух лет.

Штоки гидроцилиндров длиной 3190–5165 мм и диаметром 60–90 мм механизма перемещения стола наждачно-зачистных станков прокатного цеха. Штоки изготавливаются из стали марки 45 с последующей закалкой токами высокой частоты до твердости 50–55 HRC. Шток работает в паре с бронзовыми втулками и резиновыми уплотнителями в режиме граничного трения в условиях сильной запыленности. Во время работы окалина вместе с абразивной пылью налипает на маслянистый шток, вызывая его интенсивный износ. Штоки не ремонтируются и после наступления предельно допустимого износа выбраковываются. Все штоки обрабатывали по одному режиму: натяг — 1,5 мм; скорость скольжения — 37,7 м/с; подача — 0,5 мм/об; число проходов — 3; диаметр ворса ВПЩ — 0,25–0,30 мм. Материал покрытия — медь М1. Испытания показали увеличение стойкости в 1,4–3,0 раза.

Плунжеры механизма гидравлического уравнивания рабочих валков клетей чистой и черновой группы стана 2500 горячей прокатки. Плунжеры изготавливаются из стали марки 45 или 20ХГСНМ, термообработка — нормализация или закалка. Все обработанные плунжеры с нанесенным медным покрытием были установлены в подушки рабочих валков. Выявлено, что несмотря на истирание покрытия в процессе работы интенсивного износа плунжеров не наблюдается, на рабочей поверхности нет задиров, рисок, царапин. Результаты испытаний показали увеличение стойкости в 1,4–1,7 раза.

Зубчатые венцы волновых передач и роторы электрических машин. Покрытия наносили на зубчатые венцы цилиндрических колес и волновых передач электрических машин малой мощности (ЭМММ) на специально разработанной установке. Модуль зацепления составлял 0,15÷0,5 мм, диаметры торцевых колес — 40÷200 мм, диаметры цилиндрических колес — 25÷100 мм, материал колес — сталь марок 14Х14Н2, Х16Н6, 20Х13. Условия эксплуатации: рабочие температуры — от –60 до +200 °С, механические воздействия — вибрационные нагрузки, диапазон частот — 1÷2000 Гц, ускорение — 10 g, удары многократные — 40 g, удары одиночные — 150 g, линейное ускорение — 20 g, атмосферное давление — до 10^{–6} мм рт. ст.

На рис. 2 показана микроструктура двух участков поверхности зуба цилиндрического колеса. Под медьсодержащим покрытием толщиной ~1 мкм наблюдается деформированный слой, в котором происходит фрагментация феррита на более мелкие зерна (см. рис. 2) и отмечается разрушение цементных пластин (рис. 2, б).

Зубья волновых передач торцевого исполнения изготавливаются трапецеидальной формы, поэтому в зацеплении имеет место трение скольжения, вызывающее сильный износ зубьев. При работе со смазкой (смазка 274) в условиях очень низких температур возможны отказы ЭМММ, что недопустимо по условиям эксплуатации изделия. Был необходим выбор материала покрытия зубьев колес, обеспечивающего работу без смазки или со смазкой, исключающей отказы в диапазоне рабочих температур. Было испытано 20 пар колес волновых передач торцевого исполнения на стендах ВНИИМЭМ (г. Санкт-Петербург). Срок службы колес без смазки (сталь по стали) при $t = 93 \pm 110$ °С в коррозионной камере составил 15–30 ч. При медьсодержащем покрытии гибкого колеса

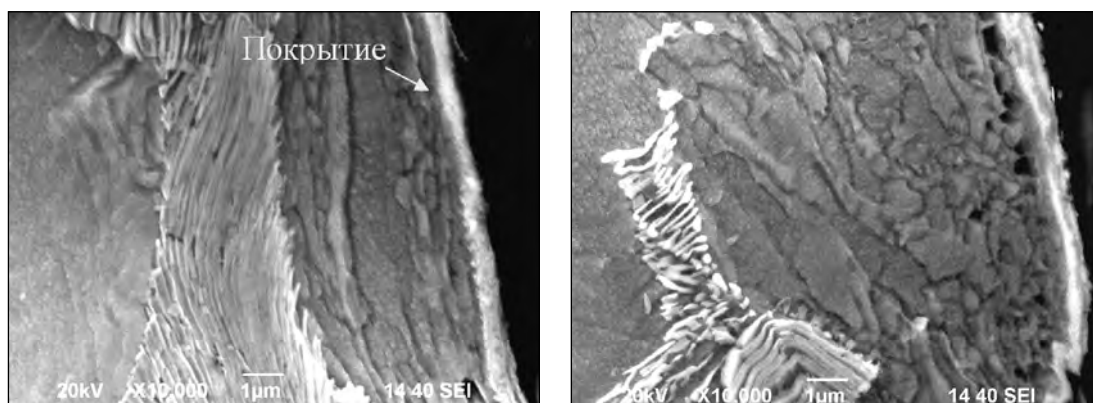


Рис. 2. Микроструктура поверхности зуба цилиндрического колеса с медьсодержащим покрытием

продолжительность работы в тех же условиях была 30 ч. Покрытие торцевого колеса сталью марки 20X13 увеличило этот показатель до 160 ч. На рис. 3 представлена микроструктура поверхности зуба торцевого колеса волновой передачи с покрытием из стали марки 20X13.

Микротвердость покрытия из стали марки 20X13 (толщина ~7 мкм) составляла ~9000 МПа, основы из стали марки 14X14H2 — 3000 МПа. Наилучшие результаты получены при нанесении медьсодержащих покрытий на оба сопрягаемых колеса торцевой волновой зубчатой передачи — их срок службы увеличился до 200 ч.

Для защиты от коррозии роторов ЭМММ применяются лакокрасочные и гальванические никелевые покрытия толщиной 0,02 мм и более. Методом ФП возможно нанесение защитного металлического покрытия толщиной не более 0,007—0,01 мм, что позволит повысить энергетические показатели ЭМММ за счет уменьшения воздуш-

ного зазора между ротором и статором. Условия эксплуатации роторов ЭМММ — такие же, как и для волновых передач.

Нами была обработана партия роторов ЭМММ, которые в дальнейшем проходили испытания во ВНИИМЭМ. Были испытаны роторы с покрытиями толщиной от 5 до 10 мкм из алюминия, цинка, кадмия, а также ряда сплавов. Результаты показали, что при толщине покрытия 7—9 мкм можно подобрать его состав, отвечающий перечисленным выше требованиям.

Нанесение покрытий на поверхность, обработанную лазером¹. На рис. 4 показан вид поверхности ролика из стали марки 20, предварительно обработанного лазером (нагрев на глубину 50 мкм с оплавлением), без покрытия (рис. 4, а) и слатунным покрытием (рис. 4, б, в). Более толстое покрытие (рис. 4, в) почти полностью заполняет впадины между выступами; кроме того, вследствие фрикционного действия ВПЩ сглаживаются их вершины.

В табл. 2 представлены характеристики поверхности образца до и после нанесения покрытия, а на рис. 5 приведена диаграмма соотношения значений параметров микротопографии.

Вследствие заполнения неровностей и пустот латунью поверхность образца становится более «гладкой» и менее «развитой», о чем свидетельствует уменьшение значений S_a , V_{vc} , S_{dq} , S_{dr} и возрастание S_{sk} . Увеличение количества пиков подтверждается повышением параметра S_{ds} и одновременным снижением S_{al} .

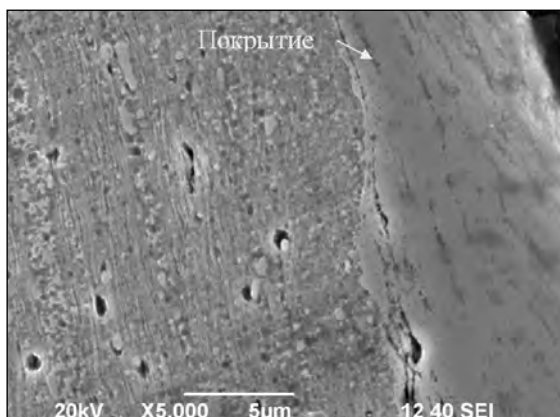


Рис. 3. Микроструктура поверхности зуба торцевого колеса волновой передачи с покрытием из стали марки 20X13

¹ Исследование проводилось в лаборатории Научно-исследовательского центра «Микротопография» МГТУ им. Г.И. Носова.

Таблица 2. Характеристики поверхности образца до и после нанесения латунного покрытия

Толщина покрытия, мкм	S_a , мкм	S_{ku}	S_{sk}	S_{dq} , град	S_{dr} , %	S_{ds} , мм ⁻²	S_{al} , мкм	V_{vc} , мкм ³ /мкм ²
Отсутствует	6,7	4,52	0,917	21,4	7,2	253	213	11,8
5–7	10,2	3,42	0,213	20,2	6,3	270	237	16,8
15–20	5,32	3,33	0,519	18,1	5,1	312	173	9,0

Примечание: S_a – среднее арифметическое отклонение выборки ординат поверхности; S_{ku} – коэффициент эксцесса выборки ординат поверхности; S_{sk} – коэффициент асимметрии выборки ординат поверхности; S_{dq} – параметр, отображающий средний угол наклона микрограней шероховатой поверхности; S_{dr} – показатель, характеризующий площадь шероховатой поверхности по отношению к площади гладкой номинальной поверхности; S_{ds} – количество выступов на единицу площади; S_{al} – автокорреляционная длина; V_{vc} – параметр, определяющий объем пустот шероховатого слоя.

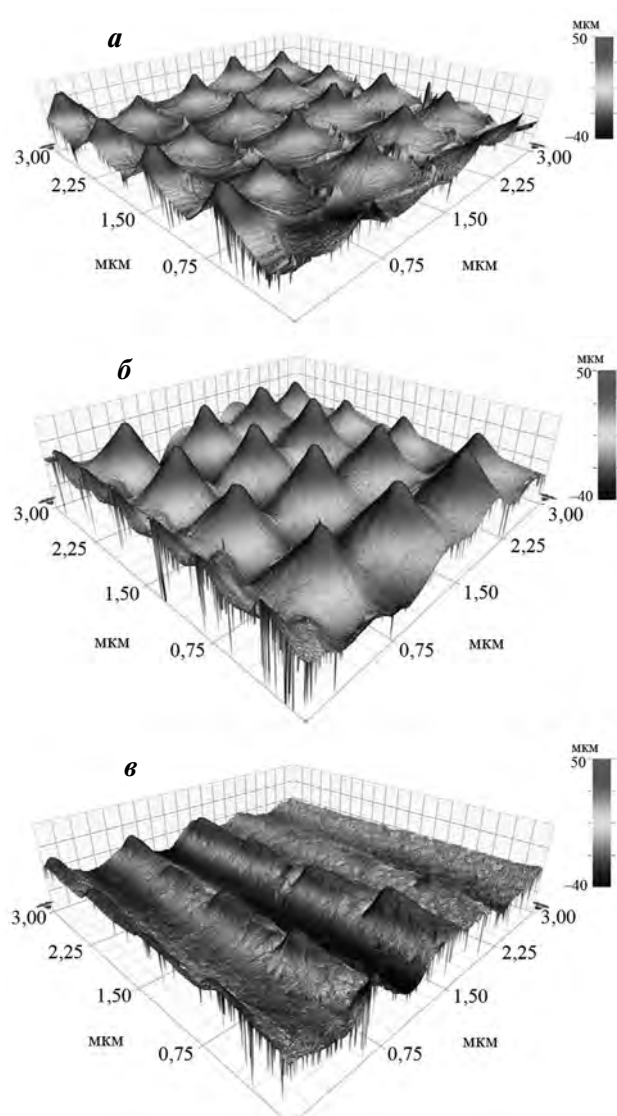


Рис. 4. Вид поверхности ролика из стали 20 после лазерной обработки

a – без покрытия

б, в – с последующим нанесением латунного покрытия
Толщина покрытия: 5–7 мкм (*б*) и 20–25 мкм (*в*)

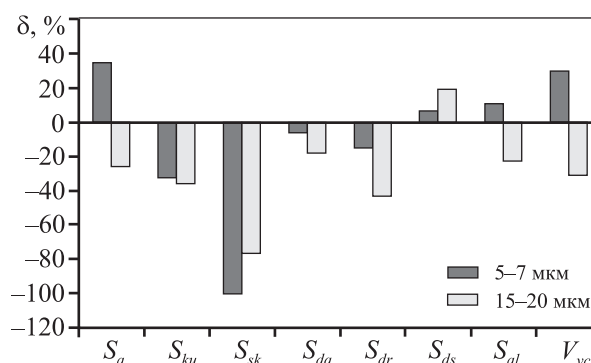


Рис. 5. Диаграмма процентного соотношения значений параметров микротопографии поверхности образца до и после нанесения покрытия различной толщины

С увеличением толщины покрытия следы лазерной обработки, представляющие собой отдельно стоящие вершины, объединяются в «хребты» и переходят из детерминированного профиля в периодический. Это видно по уменьшению коэффициента анизотропии текстуры поверхности S_{tr} ($S_{tr} = 0,877$ – изотропная поверхность, $S_{tr} = 0,072$ – анизотропная).

Нанесение антифрикционного покрытия может быть использовано для повышения износостойкости пар трения. Покрытия из алюминия или меди на обработанной лазером поверхности приводят к увеличению площади фактического контакта, его теплопроводности и несущей способности соединений с натягом.

Заключение

Исследование стальных нормализованных образцов из стали марки 45 с покрытиями показало, что наибольшую износостойкость имеют образ-

цы с латунным покрытием толщиной 10–15 мкм, которая в 10 раз превышает износостойкость необработанных образцов. У стальных закаленных образцов с медным и латунным покрытиями износостойкость оказалась в 2,0–2,1 раза выше, чем у образцов без покрытия.

Установлено, что обработка поверхности ВПШ (нанесение покрытий методом ФП) не влияет на механические свойства стали (σ_B , σ_T , δ_{10}).

Промышленные испытания деталей металлургического оборудования (штоки и плунжеры гидроцилиндров) с медным покрытием показали, что их износостойкость в 1,4–3,0 раза выше, чем в отсутствие покрытия.

Нанесение медьсодержащего покрытия на зубья волновых передач повысило срок их службы в 6 раз.

Покрытия из алюминия или меди обработанной лазером поверхности могут применяться для увеличения площади фактического контакта, его теплопроводности и несущей способности соединений с натягом.

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. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
2. Ivanisenko Yu., Winderlich R.K., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Annealing behaviour of nanostructured carbon steel produced by severe plastic deformation // Scr. Mater. 2003. Vol. 49. P. 947–952.
3. Zhou L., Liu G., Han Z., Lu K. Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI52100 steel // Scr. Mater. 2008. Vol. 58. P. 445–448.
4. Столяров В.В. Объемное и поверхностное наноструктурирование титановых сплавов // Физ.-хим. аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. No. 6. С. 379–389.
5. Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline materials // Encyclopedia of materials science and engineering / Ed. R.W. Cahn. Oxford: Pergamon Press, 1998. Vol. 1 (Suppl.). P. 339–349.
6. Baranov Yu.V. Influence of surface layer conditions on metals plasticity and strength // Dependability and quality management: Proc. of 10th Intern. conf. ICDQM-2007 (Belgrade, Serbia, 13–14 June 2007). 2007. P. 55–59.
7. Макаров А.В., Поздеева Н.А., Малыгина И.Ю. Повышение микротвердости и теплостойкости низкоуглеродистых сплавов железа при наноструктурировании поверхности фрикционной обработкой // Деформация и разрушение материалов. 2010. No. 5. С. 32–35.
8. Makarov A.V., Savrai R.A., Gorkunov E.S., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Structure, mechanical characteristics, and deformation and fractures of quenched structural steel under static and cyclic loading after combined strain-heat nanostructuring treatment // Phys. Mesomech. 2015. Vol. 18. No. 1. P. 43–57.
9. Kuznetsov V.P., Makarov A.V., Psakhie S.G., Savrai R.A., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Tribological aspects in nanostructuring burnishing of structural steels // Phys. Mesomech. 2014. Vol. 17. No. 4. P. 250–264.
10. Makarov A.V., Pozdeeva N.A., Savrai R.A., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu. Improvement of wear resistance of hardened structural steel by nanostructuring frictional treatment // J. Frict. Wear. 2012. Vol. 33. No. 6. P. 433–442.
11. Makarov A.V., Savrai R.A., Pozdejeva N.A., Smirnov S.V., Vichuzhanin D.I., Malygina I., Korshunov L.G. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. No. 3. P. 841–852.
12. Wang Z.B., Tao N.R., Li S., Wang W., Liu G., Lu J., Lu K. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel // Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 352. No. 1–2. P. 144–149.
13. 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.
14. Ba D.M., Ma S.N., Meng F.J., Li C.Q. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of chrome-silicon alloy steel // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 202. P. 254–260.
15. Xu Y.H., Peng J.H., Fang L. Nano-crystallization of steel wire and its wear behavior // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 483–484. P. 688–691.
16. Golubchik E., Polyakova M., Gulin A. Adaptive approach to quality management in combined methods of material processing // Appl. Mech. Mater. 2014. Vol. 656. P. 497–506.
17. 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.
18. Белевский Л.С. Повышение надежности машин и материалов нанесением покрытий механическим способом // Машиноведение. 1989. No. 3. С. 39–41.
19. Белевский Л.С., Анцупов В.П., Досманов В.А. Повышение износостойкости нанесением медьсодержащих покрытий проволочными щетками // Трение и износ. 1989. Т. 10. No. 1. С. 119–123.
20. Анцупов В.П., Белевский Л.С., Досманов В.А. Уменьшение изнашиваемости закаленных деталей метал-

- лизацией поверхности проволочными щетками // Трение и износ. 1991. Т. 12. No. 2. С. 365—368.
21. Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Еремеева Ж.В. Разработка упрочненных наночастицами алюмокомпозитов для ракетно-космической техники // Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 1. С. 35—38.
 22. Popov V.A., Zaitsev V.A., Belevskiy L.S., Tulupov S.A., Matveyev D.V., Khodos I.I., Kovalchuk M.N. Investigations into the structure of nanocomposite materials and coatings on their basis applied by friction cladding // Inorg. Mater. Appl. Res. 2011. Vol. 2. No. 1. P. 57—64.
 11. Makarov A.V., Savrai R.A., Pozdejeva N.A., Smirnov S.V., Vichuzhanin D.I., Malygina I., Korshunov L.G. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. No. 3. P. 841—852.
 12. Wang Z.B., Tao N.R., Li S., Wang W., Liu G., Lu J., Lu K. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 352. No. 1—2. P. 144—149.
 13. 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.
 14. Ba D.M., Ma S.N., Meng F.J., Li C.Q. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of chrome-silicon alloy steel. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 254—260.
 15. Xu Y.H., Peng J.H., Fang L. Nano-crystallization of steel wire and its wear behavior. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483—484. P. 688—691.
 16. Golubchik E., Polyakova M., Gulin A. Adaptive approach to quality management in combined methods of material processing. *Appl. Mech. Mater.* 2014. Vol. 656. P. 497—506.
 17. Belevskii L.S., Belevskaya I.V., Efimova Yu.Yu. Friksionnaya nanostrukturiruyushchaya obrabotka metallicheskikh 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.
 18. Belevskii L.S. Povyshenie nadezhnosti mashin i materialov naneseniem pokrytii mekhanicheskim sposobom [Increasing the reliability of the machines and materials by applying coatings mechanical method]. *Mashinovedenie.* 1989. No. 3. P. 39—41.
 19. Belevskii L.S., Antsupov V.P., Dosmanov V.A. Povyshenie iznosostoikosti naneseniem med'soderzhashchikh pokrytii provolochnymi shchetkami [Increasing wear resistance by applying of copper-containing coatings by wire brushes]. *Trenie i iznos.* 1989. Vol. 10. No. 1. P. 119—123.
 20. Antsupov V.P., Belevskii L.S., Dosmanov V.A. Umen'shenie iznashivaemosti zakalennykh detalei metallizatsiei poverkhnosti provolochnymi shchetkami [The reduction of wear of hardened parts by metallization of surface by wire brushes]. *Trenie i iznos.* 1991. Vol. 12. No. 2. P. 365—368.
 21. Kostikov V.I., Agureev L.E., Eremeeva Zh.V. Razrabotka uprochnennykh nanochastitsami alyumokompozitov dlya raketno-kosmicheskoi tekhniki [Development of aluminium composites strengthened by nanoparticles for rocket and space technology]. *Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 1. P. 35—38.
 22. Popov V.A., Zaitsev V.A., Belevskiy L.S., Tulupov S.A., Matveyev D.V., Khodos I.I., Kovalchuk M.N. Investigations into the structure of nanocomposite materials and coatings on their basis applied by friction cladding. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2011. Vol. 2. No. 1. P. 57—64.
 1. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation.]. Moscow: Logos, 2000.
 2. Ivanisenko Yu., Winderlich R.K., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Annealing behaviour of nanostructured carbon steel produced by severe plastic deformation. *Scr. Mater.* 2003. Vol. 49. P. 947—952.
 3. Zhou L., Liu G., Han Z., Lu K. Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI52100 steel. *Scr. Mater.* 2008. Vol. 58. P. 445—448.
 4. Stolyarov V.V. Ob'emnoe i poverkhnostnoe nanostrukturirovanie titanovykh splavov [Surface and surface nanostructuring of titanium alloys]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov.* 2014. No. 6. P. 379—389.
 5. Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline materials. In: *Encyclopedia of materials science and engineering.* Ed. R.W. Cahn. Oxford: Pergamon Press, 1998. Vol. 1 (Suppl.). P. 339—349.
 6. Baranov Yu.V. Influence of surface layer conditions on metals plasticity and strength. In: *Dependability and quality management: Proc. of 10th Intern. conf. ICDQM-2007* (Belgrade, Serbia, 13—14 June 2007). 2007. P. 55—59.
 7. Makarov A.V., Pozdeeva N.A., Malygina I.Yu. Povyshenie mikrotverdosti i teplostoikosti nizkouglerodistykh splavov zheleza pri nanostrukturirovanii poverkhnosti friksionnoi obrabotkoi [Increasing the micro-hardness and heat resistance of low carbon iron alloys when nanostructuring of surface by friction processing]. *Deformatsiya i razrushenie materialov.* 2010. No. 5. P. 32—35.
 8. Makarov A.V., Savrai R.A., Gorkunov E.S., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Structure, mechanical characteristics, and deformation and fractures of quenched structural steel under static and cyclic loading after combined strain-heat nanostructuring treatment. *Phys. Mesomech.* 2015. Vol. 18. No. 1. P. 43—57.
 9. Kuznetsov V.P., Makarov A.V., Psakhie S.G., Savrai R.A., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Tribological aspects in nanostructuring burnishing of structural steels. *Phys. Mesomech.* 2014. Vol. 17. No. 4. P. 250—264.
 10. Makarov A.V., Pozdeeva N.A., Savrai R.A., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu. Improvement of wear resistance of hardened structural steel by nanostructuring frictional treatment. *J. Frict. Wear.* 2012. Vol. 33. No. 6. P. 433—442.

УДК 620.197

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-44-50

Стабильность свойств защитных покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования при групповой обработке деталей

© 2018 г. **В.Б. Людин, А.В. Эпельфельд, Б.Л. Крит, И.Д. Федичкин, В.В. Мелихов, Д.Б. Чудинов**

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

Статья поступила в редакцию 21.01.17 г., доработана 20.04.17 г., подписана в печать 24.04.17 г.

Работа посвящена исследованию стабильности воспроизведения характеристик защитных покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования (МДО) при групповой обработке деталей. Керамикоподобные МДО-покрытия отличаются высокой стойкостью к износу, коррозии, ударным термическим нагрузкам и при этом имеют высокую адгезионную прочность. Вместе с тем существенным показателем любого технологического процесса является стабильность его результатов. В большинстве опубликованных результатов научных исследований в области МДО, как правило, не уделяется достаточного внимания анализу стабильности получаемых результатов и изучению влияния технологических параметров на этот показатель. В данной работе впервые приведены данные экспериментальной оценки стабильности воспроизведения основных характеристик (толщина, сквозная пористость и микротвердость) формируемых МДО-покрытий при одновременной обработке группы образцов и влияния на величину этих характеристик степени выработки электролита. В результате проведенных исследований было установлено, что стабильность показателей указанных характеристик МДО-покрытий во многом зависит от выработки электролита и продолжительности технологического процесса микродугового оксидирования. Отмечено, что значения этих характеристик могут существенно различаться у покрытий, одновременно сформированных на деталях в одной и той же группе, и выявлено, что стабильность показателей толщины, сквозной пористости и микротвердости покрытий повышается при увеличении продолжительности МДО-обработки. Также обосновано предположение, что изменения характеристик покрытий, формируемых при обработке группы деталей, связаны с неравномерным распределением плотности электрического тока между этими деталями и, как следствие, неодинаковым количеством электричества, прошедшим в гальванической цепи, что и определяет формирование вещества покрытия.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, групповая обработка, толщина, покрытие, сквозная пористость, микротвердость поверхности, выработка электролита.

Людин В.Б. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологий производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов МАИ (НИУ) (109383, г. Москва, ул. Полбина, 45).
E-mail: tompve-2005@yandex.ru; ludin-nine@yandex.ru.

Эпельфельд А.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры МАИ. E-mail: apelfeld@yandex.ru.

Крит Б.Л. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры МАИ. E-mail: bkrit@mail.ru.

Федичкин И.Д. – аспирант той же кафедры МАИ (НИУ). E-mail: oliono1391@gmail.com.

Мелихов В.В. – аспирант той же кафедры МАИ (НИУ). E-mail: byldog2007@gmail.com.

Чудинов Д.Б. – аспирант той же кафедры МАИ (НИУ). E-mail: danil1788@mail.ru.

Для цитирования: Людин В.Б., Эпельфельд А.В., Крит Б.Л., Федичкин И.Д., Мелихов В.В., Чудинов Д.Б. Стабильность свойств защитных покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования при групповой обработке деталей // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 44–50.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-44-50.

Lyudin V.B., Apelfeld A.V., Krit B.L., Fedichkin I.D., Melikhov V.V., Chudinov D.B.

Studying stability properties of protective coatings formed by microarc oxidation for workpiece group processing

The paper studies performance reproduction stability for protective coatings formed by microarc oxidation (MAO) when processing the group of workpieces. Ceramic-like MAO coatings exhibit high resistance to wear, corrosion, shock temperature impact while featuring high adhesive strength. At the same time, an essential indicator of any technological process is the stability of its results. In general, most research findings published in the MAO field disregard the analysis of stability of obtained results and fail to study the effect that technological factors have on this parameter. This paper is the first one that provides experimental reproduction stability estimates for the key characteristics (thickness, through porosity and microhardness) of MAO coatings formed while processing

the group of workpieces and for electrolyte exhaustion effect on the values of these characteristics. The studies allow for a conclusion that the stability of these MAO coating indicators depends largely on electrolyte exhaustion and the time of microarc oxidation process. It is noted that values of these characteristics can significantly differ for coatings formed simultaneously on workpieces in the same group, and the stability of coating characteristics (thickness, through porosity and microhardness) increases with an increase in MAO processing time. The results also prove the assumption about changes in the characteristics of coatings formed when processing the group of workpieces are due to unevenly distributed electric current density between these workpieces and resulting unequal electricity amount flowed in the galvanic circuit, that determines the formation of the coating substrate.

Keywords: microarc oxidation, workpiece group processing, coating, thickness, through porosity, microhardness, electrolyte exhaustion.

Lyudin V.B. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of technology of production devices and information control systems of aircraft (TPD&ICSA), Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI (NRU)) (109383, Russia, Moscow, Polbina str., 45). E-mail: tompve-2005@yandex.ru; ludin-nine@yandex.ru.

Apelfeld A.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of TPD&ICSA, MAI (NRU). E-mail: apelfeld@yandex.ru.

Krit B.L. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of TPD&ICSA, MAI (NRU). E-mail: bkrit@mail.ru.

Fedichkin I.D. – postgraduate student of the Department of TPD&ICSA, MAI (NRU). E-mail: oliono1391@gmail.com.

Melikhov V.V. – postgraduate student of the Department of TPD&ICSA, MAI (NRU). E-mail: byldog2007@gmail.com.

Chudinov D.B. – postgraduate student of the Department of TPD&ICSA, MAI (NRU). E-mail: danil1788@mail.ru.

Citation: Lyudin V.B., Apelfeld A.V., Krit B.L., Fedichkin I.D., Melikhov V.V., Chudinov D.B. Stabil'nost' svoystv zashchitnykh pokrytiy, formiruemyykh metodom mikrodogovogo oksidirovaniya pri gruppovoi obrabotke detalei. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funks. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 44–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-44-50.

Введение

Технология микродугового оксидирования (МДО) позволяет формировать на поверхности вентильных металлов (алюминий, магний, титан, ниобий, тантал, цирконий и др.) и их сплавов [1–3] керамикоподобные защитные покрытия, используемые в машино- и приборостроении, авиакосмической, электронной, медицинской, нефтегазовой и других отраслях промышленности [1, 4, 5]. Вентильными часто называют металлы, которые в системе металл–оксид–электролит обладают вентильным (выпрямляющим) действием, т.е. асимметрией проводимости, при которой положительный потенциал на металле (полупроводнике) со сформированной на нем электрохимическим путем анодной оксидной пленкой соответствует запирающему (обратному) направлению и, наоборот, отрицательный потенциал — проводящему (прямому) направлению тока [1].

Формируемые керамикоподобные оксидные слои (покрытия) являются продуктами поверхностной модификации металла основы под воздействием электрических разрядов [6–10] и обладают рядом защитных свойств: высокой термостойкостью [11], коррозионной и износостойкостью [12] и др. При этом МДО-покрытия характеризуются высокой адгезионной прочностью [13].

Микродуговое оксидирование относится к методам электролитно-плазменной обработки, про-

водящейся в жидких электролитах под воздействием поверхностных электрических микрозарядов [14]. Характеристики МДО-покрытий зависят как от природы металла основы, так и от состава электролита (в частности, степени его выработки) и параметров электрического режима обработки [15–18].

Существенным показателем любого технологического процесса является стабильность его результатов [19]. В опубликованных результатах научных исследований процессов МДО мало уделяется внимания анализу стабильности получаемых результатов при одновременной обработке группы деталей (образцов) [1–18]. В настоящей работе впервые приведены результаты экспериментальной оценки стабильности воспроизведения основных параметров (толщины, сквозной пористости и микротвердости) формируемых МДО-покрытий при одновременной обработке группы образцов и влияния на эти параметры степени выработки электролита.

Методика проведения экспериментов

Экспериментальные исследования проводили на образцах, изготовленных из алюминиевого сплава АМг6, с площадью поверхности 0,1 дм². МДО-обработку выполняли в силикатно-щелоч-

ном электролите в анодно-катодном режиме при равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 15 А/дм² при различной продолжительности (t_n) процесса: 15, 60 и 120 мин.

В качестве показателя выработки электролита (D , %) было выбрано отношение количества электричества ($\int Idt$, А·ч), прошедшего через электролит от момента его приготовления, к предельному значению количества электричества для данного типа электролитов:

$$D = \frac{\int Idt}{qV} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где q — предельное удельное значение количества электричества ($q = 8$ А·ч/л [20]), V — объем электролита в ванне, л.

Эксперимент проводили в 5 этапов, на каждом из которых МДО-обработке подвергали 4 партии по 6 образцов (по 2 образца для каждой продолжительности процесса). Изменения выработки электролита на каждом этапе приведены ниже:

Этап.....	I	II	III	IV	V
D , %	0–30	30–60	60–90	90–120	120–150

После МДО-обработки образцы в течение 1 ч промывали в проточной воде, а затем сушили горячим воздухом. Толщину покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 (ООО «Контроль. Измерение. Диагностика», г. Химки). Пористость МДО-покрытий определяли согласно методике [21]. Микротвердость МДО-покрытий, сформированных в течение 60 и 120 мин, измеряли с помощью прибора ПМТ-3М (АО «ЛОМО», г. С.-Петербург).

Для оценки повторяемости показателей свойств МДО-покрытий, формируемых при групповом (одновременном) оксидировании образцов, определяли относительные отклонения (γ_o , %) соответствующих величин с учетом возможных погрешностей (Δ_B) оценки этих величин:

$$\gamma_o = \frac{\bar{\Delta}_o + \Delta_B}{X} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

$$\Delta_B = t_r \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta_{oi} - \bar{\Delta}_o)^2}{N(N-1)}}, \quad (3)$$

где $\bar{X}$ — среднее значение показателя для группы одновременно обработанных образцов; Δ_{oi} — от-

клонение показателя для i -й выборки одновременно обработанных образцов; $\bar{\Delta}_o$ — среднее значение модуля отклонения показателя для группы одновременно обработанных образцов; N — количество образцов в группе; t_r — квантиль распределения Стьюдента.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1–3.

Выработка электролита влияет на толщину (h) формируемых в нем МДО-покрытий (рис. 1). Так, в диапазоне $D = 0 \div 60$ % наблюдается увеличение толщины, а при дальнейшей выработке электролита может происходить ее уменьшение (рис. 1, а, б)

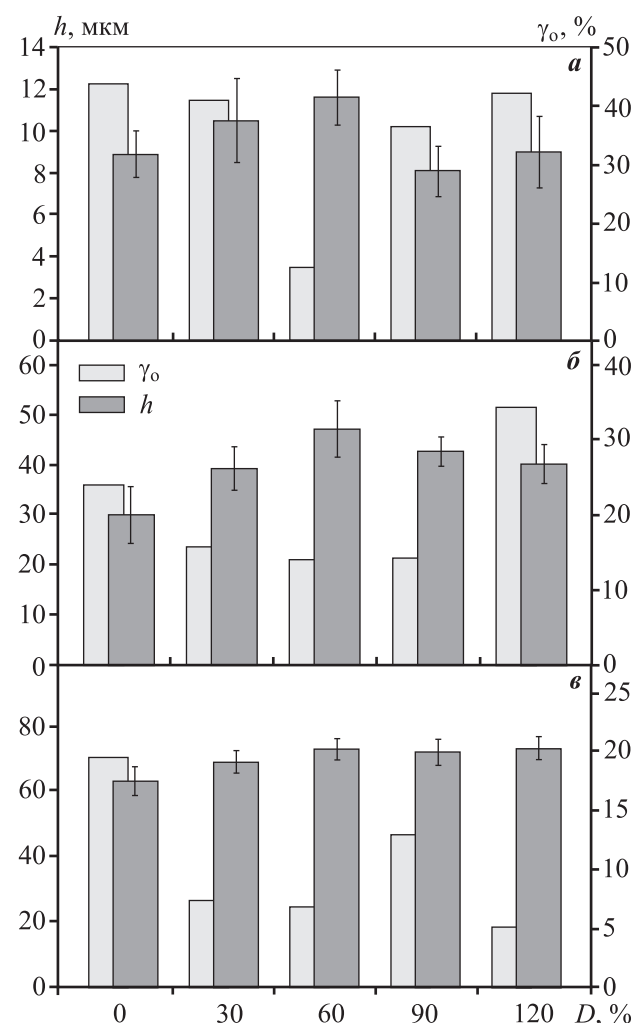


Рис. 1. Толщина (h) и ее относительное отклонение (γ_o) МДО-покрытий, сформированных при групповой обработке в течение 15 (а), 60 (б) и 120 (в) мин

или стабилизация (рис. 1, *в*) в зависимости от продолжительности МДО-обработки.

Максимальная толщина МДО-покрытий при 60 %-ной выработке силикатно-щелочного электролита может объясняться тем, что в начале своей эксплуатации электролит является практически истинным раствором (визуально прозрачным). Далее в нем постепенно накапливаются продукты гидролиза силиката (гель кремниевой кислоты) и продукты анодного растворения алюминия (взвесь $\text{Al}(\text{OH})_3$), а сам раствор становится коллоидным с признаками электролита-суспензии (т.е. визуально оказывается непрозрачным). В таких электролитах, как известно, скорость формирования МДО-покрытий выше, чем в «обычных». Затем, после инкорпорации этих вновь образовавшихся компонентов электролита в покрытие, оксидный слой создается только за счет анодного окисления металла основы и скорость формирования МДО-покрытия снижается.

Следует отметить, что толщина покрытий у одновременно обрабатываемых образцов существенно отличалась. Ее относительные отклонения достигали 45, 35 и 20 % при продолжительности МДО-обработки соответственно 15, 60 и 120 мин.

Для коррозионно-защитных МДО-покрытий наиболее существенной характеристикой является сквозная пористость (P_c), которая не должна превышать 5 % [1]. Это значение нами было принято в качестве порогового для выбраковки образцов. По этому показателю из 120 оксидированных образцов было отбраковано 5. При этом у 3 из 5 дефектных образцов сквозная пористость была аномально высокой (8–16 %), что, скорее всего, было случайным явлением, связанным с исходными дефектами поверхности образцов. У остальных 115 образцов данный показатель находился в диапазоне $P_c = 1,0 \div 4,5$ %. Таким образом, на 96 % образцов были сформированы коррозионно-защитные покрытия, показатели сквозной пористости которых представлены на рис. 2.

Результаты эксперимента показали существенные относительные отклонения сквозной пористости покрытий у образцов, обработка которых проводилась одновременно. Без учета данного показателя у дефектных образцов значения γ_o достигали 106, 77 и 50 % соответственно при продолжительности МДО-обработки 15, 60 и 120 мин.

Полученные значения микротвердости покрытий (H_μ) также варьировались в широких пределах

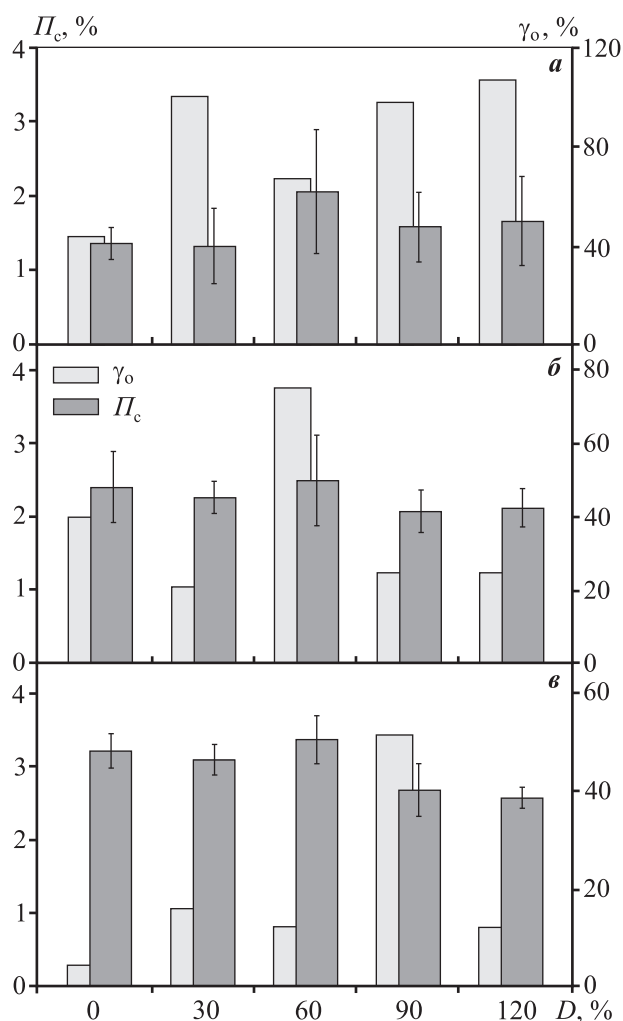


Рис. 2. Сквозная пористость (P_c) и ее относительное отклонение (γ_o) МДО-покрытий, сформированных при групповой обработке в течение 15 (*а*), 60 (*б*) и 120 (*в*) мин

от 500 до 1800 кг/мм² (рис. 3). Наибольшие значения H_μ были получены в случае формирования МДО-покрытий в свежеприготовленном электролите. У покрытий, сформированных в течение 60 мин, микротвердость снижалась на 25 % после 30 %-ной выработки электролита. Дальнейшая его выработка в пределах 30–150 % не приводила к существенным изменениям средних значений H_μ (см. рис. 3, *а*). Микротвердость покрытий, сформированных в течение 120 мин (см. рис. 3, *б*), плавно уменьшалась на 25–30 % с повышением величины D до 90 %, а затем наблюдался локальный максимум микротвердости в диапазоне $D = 90 \div 120$ %.

Относительные отклонения значений микротвердости покрытий на одновременно обработан-

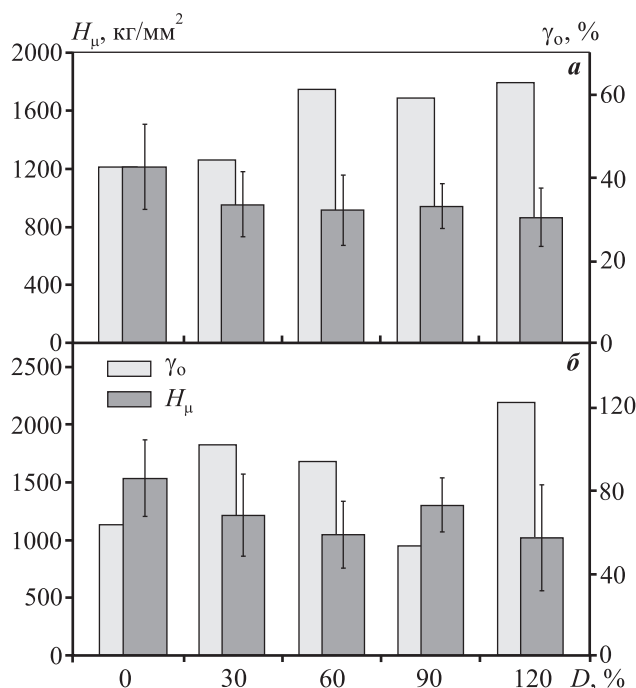


Рис. 3. Микротвердость (H_μ) и ее относительное отклонение (γ_o) МДО-покрытий, сформированных при групповой обработке в течение 60 мин (а) и 120 мин (б)

ных образцах составляли 42–63 % для 60 мин процесса МДО и 55–123 % — для 120 мин. При этом наименьшие отклонения отмечались в диапазоне выработки электролита 60–90 %.

На рис. 4 представлены относительные отклонения, рассчитанные по формуле (2), показателей свойств покрытий, сформированных во всех группах с одинаковыми продолжительностями обработки. Эти отклонения достигают: 25 % для толщины и 50 % для сквозной пористости (при МДО-обработке в течение 15 мин); 40 % для микротвердости ($t_{\text{п}} = 60$ мин). При этом с повышением продолжительности процесса МДО-обработки значения γ_o существенно уменьшаются. Так, при $t_{\text{п}} = 120$ мин отклонения толщины снижаются до 8 %, сквозной пористости — до 13 %, а микротвердости — до 11 %.

Изменения параметров формируемых покрытий связаны с особенностями МДО-обработки, проводимой в водных растворах при участии поверхностных микрозарядов. Разряды в ходе обработки локализуются в случайных пятнах, относительно медленно мигрирующих по обрабатываемой поверхности. Это приводит к неравномерному распределению плотности электрического тока между образцами (детальями) в группе,

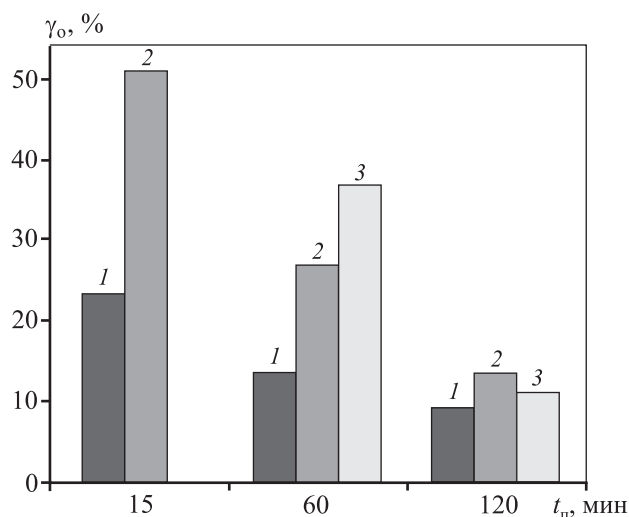


Рис. 4. Относительные отклонения (γ_o) показателей свойств для МДО-покрытий, сформированных во всех группах с одинаковыми продолжительностями обработки 1 – толщина; 2 – сквозная пористость; 3 – микротвердость

неодинаковому количеству электричества, прошедшему через них и, как результат, к различию параметров покрытий, формируемых на отдельных деталях [22–24]. Вместе с тем при повышении продолжительности процесса количество «проходов» локализованных пятен разрядов по обрабатываемой поверхности увеличивается. За счет этого выравниваются значения количества электричества, прошедшего через одновременно обрабатываемые детали, и уменьшаются различия в параметрах покрытий на этих деталях.

Закключение

Таким образом, установлено, что стабильность показателей толщины, сквозной пористости и микротвердости МДО-покрытий во многом зависит от выработки электролита и продолжительности технологического процесса микродугового оксидирования. Значения этих показателей могут существенно различаться у покрытий, одновременно формируемых на деталях в одной группе. Стабильность показателей толщины, сквозной пористости и микротвердости покрытий повышается при увеличении продолжительности МДО-обработки.

Литература/References

1. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин, В.А. Суми-

- нов И.В., Францевич В.П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3-х т. Т. I: Микродуговое оксидирование. М.; СПб.: Реноме, 2017; *Apelfeld A.V., Belkin P.N., Borisov A.M., Vasin V.A., Krit B.L., Lyudin V.B., Somov O.V., Sorokin V.A., Suminov I.V., Frantskevich V.P.* Sovremennye tekhnologii modifikatsii poverykhnosti materialov i naneseniya zashchitnykh pokrytii. Vol. I: Mikrodugovoe oksidirovanie [Modern technologies for surface modification of materials and plating of protective coatings. Vol. I: Microarc oxidation]. Moscow; St. Petersburg: Renome, 2017.
2. *Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E.* Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 2207–2220.
 3. *Matykina E., Berkani A., Skeldon P., Thompson G.* Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53. P. 1987–1994.
 4. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J.* Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 122. P. 73–93.
 5. *Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Ефименко А.В.* Микродуговое оксидирование металлов и сплавов. Владивосток: Изд. дом Дальневост. федер. ун-та, 2013; *Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Efimenko A.V.* Mikrodugovoe oksidirovanie metallov i splovov [Microarc oxidation of metals and alloys]. Vladivostok: Izdatel'skii dom Dal'nevostochnogo federal'nogo universiteta, 2013.
 6. *Мамаев А.И., Мамаева В.А.* Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005; *Mamaev A.I., Mamaeva V.A.* Sil'notokovye mikroplazmennye protsessy v rastvorakh elektrolitov [High current microplasma processes in electrolyte solutions]. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN, 2005.
 7. *Yerokhin A.L., Snizhko L.A., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A.* Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 2110–2120.
 8. *Klapkiv M.D., Nikiforchin G.M., Posuvailo V.M.* Spectral analysis of electrolytic plasma during oxides synthesis on aluminum. *J. Mater. Sci.* 1995. Vol. 30. P. 333–343.
 9. *Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A.* Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 177–178. P. 779–783.
 10. *Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W.* Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3410–3419.
 11. *Curran J.A., Clyne T.W.* Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 199. P. 168–176.
 12. *Wu X., Xie F., Hu Z., Wang L.* Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. P. 1032–1036.
 13. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И.* Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013; *Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I.* Kompozitsionnye mnogofunktsional'nye pokrytiya na metallakh i splavakh, formiruemye plazmennym elektroliticheskim oksidirovaniem [Composite multi-functional coatings on metals and alloys formed by plasma electrolytic oxidation]. Vladivostok: Dal'nauka, 2013.
 14. *Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р., Горбатков С.А., Ерохин А.Л.* Электролитно-плазменная обработка: моделирование, диагностика, управление. М.: Машиностроение, 2014; *Parfenov E.V., Nev'yantseva R.R., Gorbatkov S.A., Erokhin A.L.* Elektrolitno-plazmennaya obrabotka: modelirovanie, diagnostika, upravlenie [Electrolytic-plasma treatment: modeling, diagnosis, control]. Moscow: Mashinostroenie, 2014.
 15. *Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L., Misnyankin D.O., Leyland A., Matthews A.* Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 2085–2095.
 16. *Aliofkhazraei M., Sabour Rouhaghdam A.* Fabrication of functionally gradient nanocomposite coatings by plasma electrolytic oxidation based on variable duty cycle. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 2093–2097.
 17. *Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E., Belenguer P.* AC PEO of aluminium with porous alumina precursor films. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1668–1678.
 18. *Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Matthews A.* Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 199. P. 150–157.
 19. *Казанцев И.А., Кривенков А.О.* Технология получения композиционных материалов микродуговым оксидированием. Пенза: Инф.-изд. центр ПГУ, 2007; *Kazantsev I.A., Krivenkov A.O.* Tekhnologiya polucheniya

- kompozitsionnykh materialov mikrodugovym oksidirovaniem [The technology of obtaining composite materials by microarc oxidation method]. Penza: Inf.-izd. tsentr PGU, 2007.
20. Дунькин О.Н., Людин В.Б., Суминов И.В., Шичков Л.П., Эпельфельд А.В. Система цифрового управления и мониторинга установок плазменно-электролитической обработки. *Приборы*. 2003. No. 4. С. 30—44, No. 5. С. 27—41, No. 6. С. 35—45; Dunkin O.N., Lyudin V.B., Suminov I.V., Shichkov L.P., Apelfeld A.V. Sistema tsifrovogo upravleniya i monitoringa ustanovok plazmenno-elektroliticheskoi obrabotki [Digital control and monitoring system for plasma electrolytic treatment equipment]. *Pribory*. 2003. No. 4. P. 30—44, No. 5. P. 27—41, No. 6. P. 35—45.
 21. Эпельфельд А.В. Методика измерения сквозной пористости диэлектрических покрытий, получаемых микродуговым оксидированием. В сб. *Тр. 3-й Международ. науч.-техн. конф.* Ч. 2. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2003. С. 325—329; Apelfeld A.V. Metodika izmereniya skvoznoi poristosti dielektricheskikh pokrytii, poluchaemykh mikrodugovym oksidirovaniem [Methods of measurement through porosity of dielectric coatings obtained by microarc oxidation method]. In: *Trudy 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Trans. 3rd Intern. sci.-techn. conf.]. Pt. 2. Moscow: GNU VIESKh, 2003. P. 325—329.
 22. Mecuson F., Czerwec T., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Henrion G. Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 804—808.
 23. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 167. P. 269—273.
 24. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 1985—1993.

УДК 54-114 : 546.824-31

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58

Изучение покрытия из наноструктурированного анатаза на поверхности рутила

© 2018 г. **С.Е. Порозова, А.А. Гуров, О.Ю. Каменщиков, О.А. Шулятникова, Г.И. Рогожников**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ)

Пермский государственный медицинский университет им. акад. Е.А. Вагнера (ПГМУ)

Статья поступила в редакцию 25.02.17 г., доработана 10.04.17 г., подписана в печать 12.04.17 г.

Наноразмерный диоксид титана позволяет решать сложные инженерные задачи. Одной из них является создание материалов и покрытий, уменьшающих вероятность возникновения нозокомиальных инфекций на поверхности ортопедических конструкций, в том числе и имплантационных систем. В работе представлены результаты исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии), рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии керамических покрытий из анатаза, нанесенного по золь-гель-технологии на спеченный материал на основе наноразмерного порошка диоксида титана (модификация рутил). Полученное покрытие имеет сложную слоистую структуру, которая, по данным КР-спектроскопии, почти полностью представлена диоксидом титана в фазе анатаза. Зафиксировано одновременное существование в покрытии обеих фаз. Идентификация рутила на дифрактограммах, по-видимому, связана с тем, что на первых этапах нанесения покрытия на поверхность поликристаллического рутила формируется преимущественно рутил с измененной интенсивностью пиков. Наличие на дифрактограммах также нестехиометрических фаз позволяет предположить, что фазовый состав покрытия по толщине неодинаков и представлен постепенным послойным переходом от рутила к анатазу. Толщина покрытия составляет 60 ± 15 мкм. Оно представлено ламеллярными блоками различного размера. Толщина отдельной пластины в покрытии – в пределах 60–80 нм. Разработанная методика позволяет наносить покрытие из анатаза не только на образцы из керамики на основе диоксида титана, но также и на поверхность титановых имплантатов при предварительном формировании слоя диоксида титана в форме рутила на поверхности металла. Эксперименты по изучению антибактериальных свойств и морфологических характеристик костной ткани, контактирующей с имплантатом, проведены на кафедре ортопедической стоматологии ПГМУ.

Ключевые слова: диоксид титана, нанопорошок, анатаз, рутил, покрытие, КР-спектроскопия, антибактериальные свойства.

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

Гуров А.А. – аспирант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ, мл. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ. E-mail: gurov5991@yandex.ru.

Каменщиков О.Ю. – инженер-исследователь лаборатории электронной микроскопии ПГНИУ (614068, г. Пермь, ул. Генделя, 4). E-mail: ya.kot94@mail.ru.

Шулятникова О.А. – канд. мед. наук, доцент кафедры ортопедической стоматологии ПГМУ (614990, г. Пермь, ул. Петропавловская, 26). E-mail: anasko06@mail.ru.

Рогожников Г.И. – докт. мед. наук, профессор кафедры ортопедической стоматологии ПГМУ. E-mail: anasko06@mail.ru.

Для цитирования: Порозова С.Е., Гуров А.А., Каменщиков О.Ю., Шулятникова О.А., Рогожников Г.И. Изучение покрытия из наноструктурированного анатаза на поверхности рутила // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 51–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58.

Porozova S.E., Gurov A.A., Kamenshikov O.Yu., Shuliatnikova O.A., Rogozhnikov G.I.

The study of nanostructured anatase coatings on the surface of rutile

Nanosized titanium dioxide allows solving complex engineering problems. One of such tasks is the creation of materials and coatings that reduce the likelihood of nosocomial infections on the surface of orthopedic structures including implant systems. The paper presents the results of the Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy of anatase ceramic coatings deposited by sol-gel technology on a sintered material based on a nanosized titanium dioxide powder (rutile modification). The resulting coating has a complex layered structure, which is almost completely represented by titanium dioxide in the anatase phase according to the Raman spectroscopy data. The simultaneous existence of both phases in the coating was

recorded. The identification of rutile on diffractograms seems to be due to the fact that modified peak intensity rutile is mainly formed during the first stages of coating application on the polycrystalline rutile surface. The fact that non-stoichiometric phases also present in the diffractograms suggests that coating phase composition is not the same in thickness and is represented by a gradual layerwise transition from rutile to anatase. The coating thickness is $60 \pm 15 \mu\text{m}$. The coating is represented by lamellar blocks of various sizes. The thickness of a single plate in the coating is 60–80 nm. The developed technique makes it possible to apply the anatase coating not only on samples of titanium dioxide ceramics but also on the surface of titanium implants with the preliminary formation of a titanium dioxide layer in the form of rutile on the metal surface. Experiments on the study of antibacterial properties and morphological characteristics of bone tissue in contact with the implant were carried out at the Department of Prosthetic Dentistry at the PSMU.

Keywords: titanium dioxide, nanopowder, anatase, rutile, coating, Raman spectroscopy, antibacterial properties.

Porozova S.E. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department «Materials, technology and design of machines» of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), senior researcher of the Center of Powder Material Science PNRPU (614013, Russia, Perm, Professor Pozdeev str., 6). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Gurov A.A. – postgraduate student, Department «Materials, technology and design of machines» of the PNRPU, senior researcher of the Center of Powder Material Science PNRPU. E-mail: gurov5991@yandex.ru.

Kamenschikov O.Yu. – researcher of the Laboratory of electronic microscopy of the Perm State National Research University (614068, Russia, Perm, Henkel str., 4). E-mail: ya.kot94@mail.ru.

Shuliatnikova O.A. – Dr. Sci. (Med.), associate prof. of the Department of prosthetic dentistry of State Budgetary Institution of the Perm State Medical University n.a. acad. E.A. Wagner (PSMU) (614990, Russia, Perm, Petropavlovskaya str., 26). E-mail: anasko06@mail.ru.

Rogozhnikov G.I. – Dr. Sci. (Med.), prof. of the Department of prosthetic dentistry of State Budgetary Institution of the PSMU. E-mail: anasko06@mail.ru.

Citation: Porozova S.E., Gurov A.A., Kamenschikov O.Yu., Shuliatnikova O.A., Rogozhnikov G.I. Izuchenie pokrytiya iz nanostrukturirovannogo anataza na poverkhnosti rutila. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 51–58. DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58).

Введение

Сплавы титана и его оксиды достаточно давно используются в различных отраслях промышленности — при изготовлении лакокрасочных изделий, в целлюлозно-бумажном производстве, катализе, медицине (стоматология, протезирование) и др. [1–4]. Такое широкое применение связано с природными магнитными, каталитическими и биологически активными (с сохранением естественной структуры живых организмов) свойствами титана и его оксидов [5–7]. Диоксид титана имеет несколько структурных модификаций, из них наиболее распространены анатаз и рутил. Анатаз — реакционноспособная низкотемпературная фаза диоксида титана (температура перехода в рутил составляет 850–900 °C). Высокотемпературная модификация диоксида титана — рутил — наиболее устойчива [8, 9].

Особый интерес в последнее время представляет наноразмерный диоксид титана, который позволяет решать сложные инженерные задачи. Одной из них является разработка материалов и покрытий, уменьшающих вероятность возникновения нозокомиальных инфекций на поверхности ортопедических конструкций, в том числе и имплантационных систем [10–15]. Это дости-

гается созданием на поверхности титановых имплантатов покрытий с различными компонентами [16–19].

Цель данного исследования — изучение структуры покрытия из наноразмерного анатаза на поверхности рутила.

Методики исследований

По авторской методике из водно-этанольных растворов с полимерными добавками синтезирован порошок TiO_2 с размером частиц 25–35 нм (данные получены методами тепловой десорбции азота и сканирующей электронной микроскопии) [20]. Фазовый состав порошка после термообработки коагулята представлен только низкотемпературной модификацией анатаза.

Полученный порошок активировали в течение 0,5 ч в планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1) с добавкой 0,5 мас.% агар-агара в виде предварительного приготовленного водного раствора. Образцы

формовали методом холодного одноосного прессования в закрытой пресс-форме при давлении 200 МПа. Затем сформованные образцы отжидали и спекали в воздушной атмосфере при $t = 1350$ °С с изотермической выдержкой 60 мин. Фазовый состав спеченных образцов представлен только высокотемпературной модификацией рутила.

Спеченные образцы были разделены на две группы. В первой — поверхность образцов изменениям не подвергалась, во второй — на нее наносили слой из наноразмерного диоксида титана. Режим формирования покрытия был выбран на основании ранее проведенных экспериментов [21]. Первым этапом в подготовке поверхности образцов к нанесению покрытия являлась механическая обработка на шлифовальной бумаге с размерами зерна от 200 до 400 мкм. Травление поверхности продолжительностью 60 мин осуществляли в 40 %-ном растворе NaOH с последующей промывкой в дистиллированной воде. Нанесение анатаза проводили путем обработки подготовленных образцов в золе, из которого был получен исходный наноразмерный порошок TiO_2 , в течение 60 мин. Высушенные образцы прокаливали в атмосфере воздуха при $t = 550$ °С в течение 1 ч.

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Фазовый состав определяли также путем исследования поверхности образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на Фурье-спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Изображения нанесенного покрытия и его профиля получены на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» (Япония).

Результаты и их обсуждение

Было проведено изучение образцов диоксида титана без покрытия и с нанесенным покрытием с помощью КР-спектроскопии. На рис. 1 представлены КР-спектры анатаза и рутила.

Аналогичные спектры получены у спеченных образцов (см. рис. 1, б) и образцов с нанесенным покрытием (см. рис. 1, а). При исследовании процесса нанесения покрытия пик фазы анатаз при волновом числе $\nu = 145$ см^{-1} детектируется по всей площади поверхности, однако в диапазоне

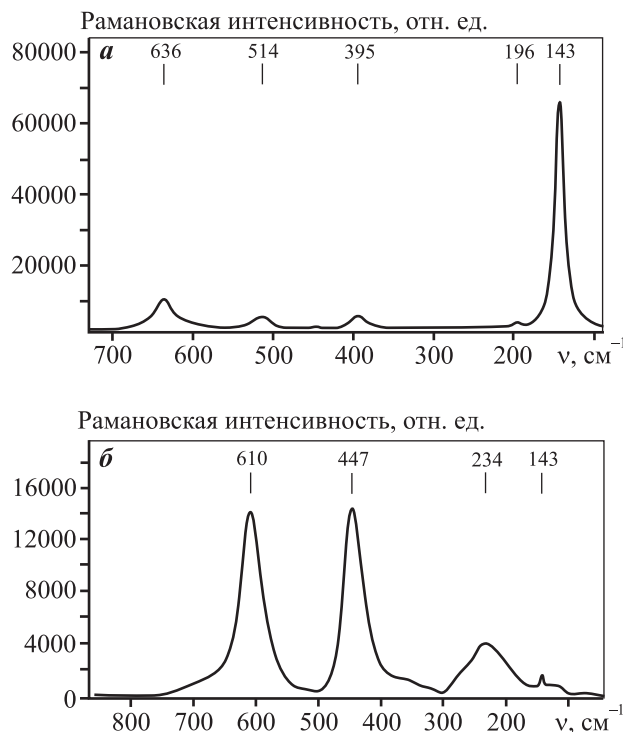


Рис. 1. КР-спектры анатаза (а) и рутила (б)

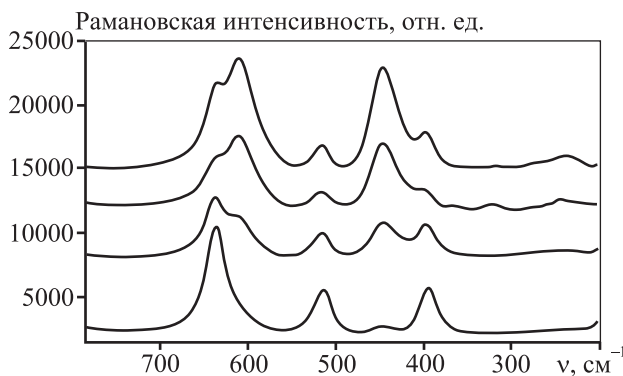


Рис. 2. Фрагменты КР-спектров в различных точках покрытия

$\nu = 250\div 750$ см^{-1} наблюдаются заметные изменения фазового состава в различных точках покрытия (рис. 2).

На рис. 3 представлена обработка фрагментов КР-спектров в диапазоне $\nu = 550\div 700$ см^{-1} методом Левенберга—Марквардта с использованием функции Гаусса.

На поверхности рутила после нанесения покрытия в качестве основной фазы фиксируется анатаз (см. рис. 1, а). При этом одновременно в различных точках покрытия могут быть идентифицированы и пики, относящиеся к рутилу (рис. 3, б, в). К сожалению, КР-спектроскопия не дает ответа

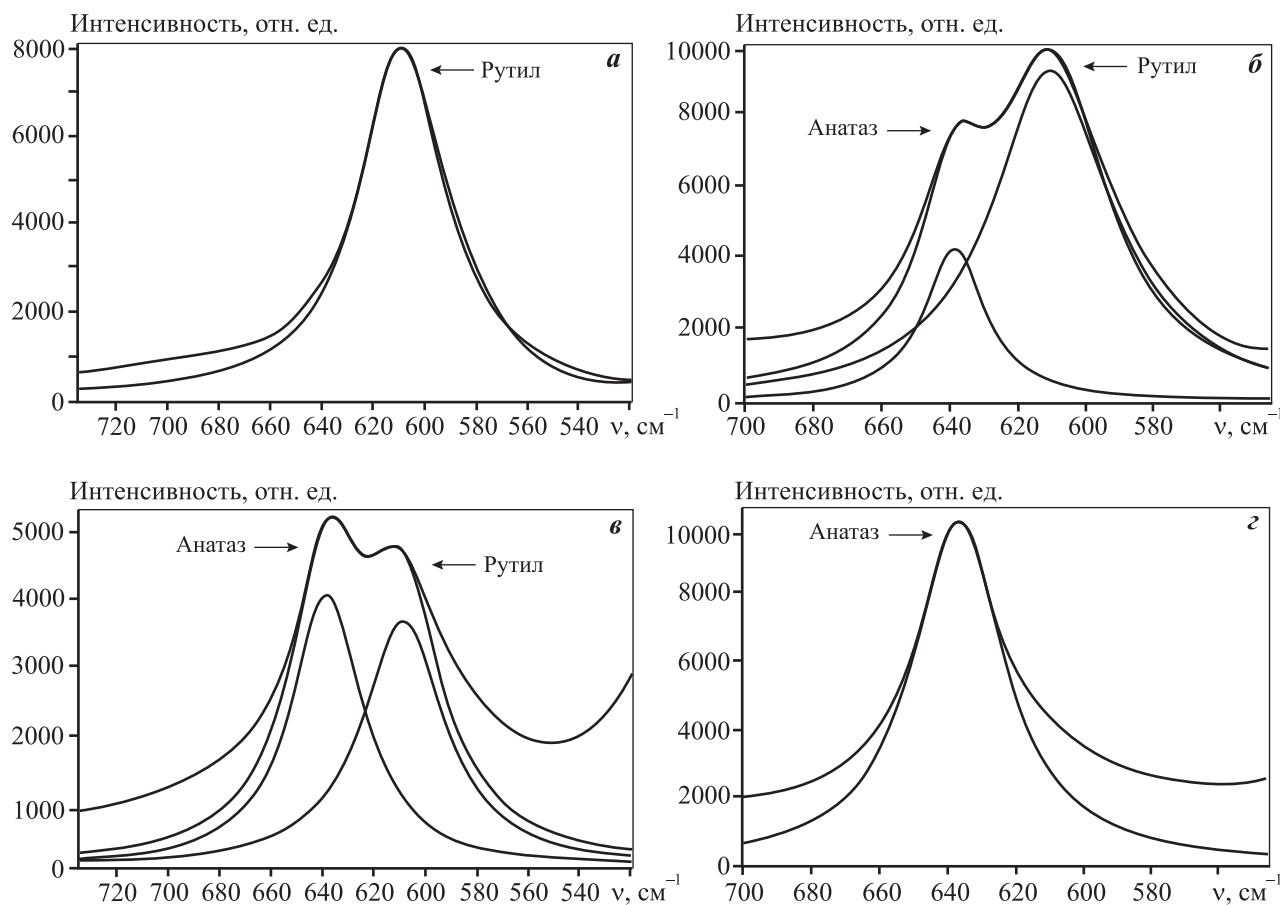


Рис. 3. Формирование покрытия (фаза анатаз) на материале-основе (фаза рутил)
а–г — для различных участков покрытия

на вопрос, идентичны ли рутил основы (рис. 1, б и 3, а) и рутил покрытия (рис. 3, б, в).

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения профиля полученного покрытия (рис. 4, а) и общего вида (рис. 4, б–г).

Толщина покрытия составляет 60 ± 15 мкм. СЭМ-изображения поверхности подтверждают результаты КР-спектроскопии о наличии на поверхности рутила. При этом форма кристаллов рутила отличается от исходной поверхности материала. Нанесенный слой анатаза представлен мелкими кристаллами (рис. 4, г) и пластинчатыми структурами (рис. 4, в), которые наслаиваются друг на друга, образуя так называемые островки.

Дифрактограммы образцов без покрытия и с покрытием показаны на рис. 5. Поверхность исходного материала монофазная и представлена только диоксидом титана в фазе рутил.

В спектре образца с покрытием зафиксировано появление наряду с рутилом пиков анатаза. Данные рис. 5, б свидетельствуют о том, что по-

крытие из наноразмерного диоксида титана представлено как фазой анатаз, так и нестехиометрическими фазами. Наиболее интенсивные пики относятся все-таки к рутилу, т.е. к материалу основы. Однако при практически неизменном положении пиков (см. рис. 5, а и б) отмечено существенное искажение их интенсивности. В таблице приведены соотношения интенсивностей некоторых близлежащих пиков рутила в основе и в покрытии. Появление рутила с искаженными, по сравнению с исходной поверхностью, соотношениями интенсивностей пиков демонстрирует то, что этот вариант рутила является переходным (т.е. полученным из коагулята при прокаливании), поскольку изменение каких бы то ни было характеристик хорошо окристаллизованного рутила в предложенных достаточно мягких условиях невозможно.

Исследования антибактериальных свойств полученного покрытия и морфологических характеристик костной ткани, проведенные на кафедре

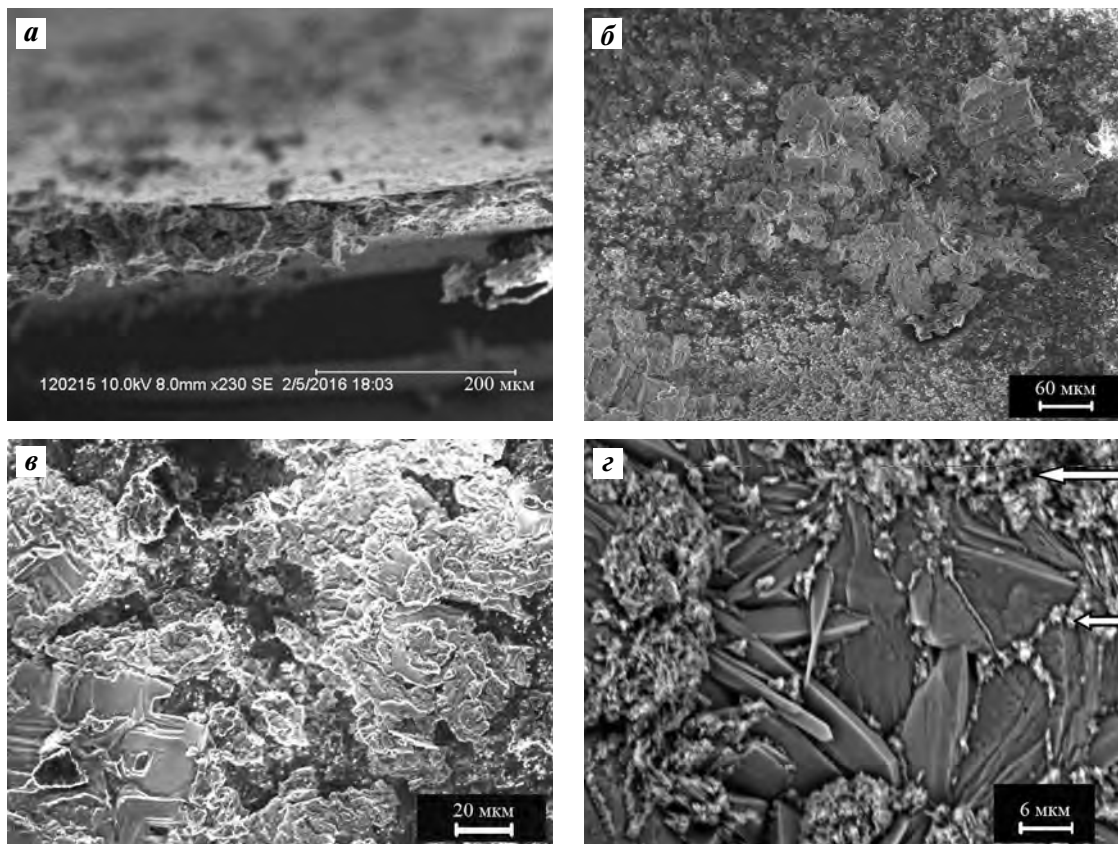


Рис. 4. СЭМ-изображения покрытия
а – вид сбоку; **б–г** – вид сверху (стрелками показаны скопления кристаллов анатаза)

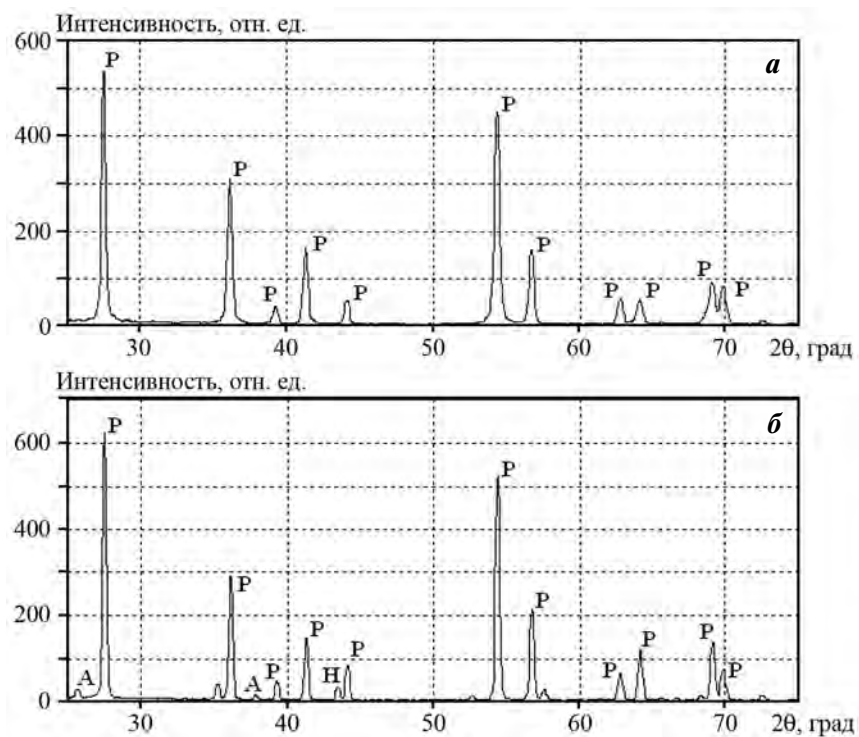


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм исходных образцов (**а**) и образцов с покрытием (**б**)
 P – рутил, A – анатаз, H – нестехиометрическая фаза диоксида титана

Межплоскостные расстояния и соотношение интенсивностей некоторых близлежащих пиков рутила в основе и в покрытии*

2θ, град	(hkl)	Межплоскостные расстояния, нм	Соотношение интенсивностей близлежащих пиков
27,47 / 27,50	(110)	0,3244 / 0,3241	1,93 / 2,52
36,10 / 36,11	(101)	0,2486 / 0,2485	
54,36 / 54,34	(211)	0,1686 / 0,1687	2,92 / 2,61
56,72 / 56,69	(220)	0,1622 / 0,1623	
62,76 / 62,75	(002)	0,1479 / 0,1480	1,38 / 0,39
64,11 / 64,10	(310)	0,1451 / 0,1452	
69,02 / 69,04	(301)	0,1360 / 0,1359	1,04 / 1,93
69,79 / 69,78	(112)	0,1347 / 0,1347	
* Числитель — в основе, знаменатель — в покрытии.			

ортопедической стоматологии ПГМУ и в Институте экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (г. Пермь), показали значительное снижение роста и жизнеспособности бактериальных пленок штаммов стафилококков (*Staphylococcus epidermidis* 33) по сравнению с поверхностью рутила без покрытия [22] и хорошую адгезию покрытия к костной ткани [23].

Заключение

В ходе проведенного эксперимента получены керамические образцы на основе наноразмерного порошка диоксида титана (модификация рутил) с нанесенным поверхностным слоем из диоксида титана (модификация анатаз).

По данным КР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии полученное покрытие имеет сложную слоистую структуру, которая почти полностью представлена диоксидом титана в фазе анатаз. Идентификация рутила на дифрактограммах, по-видимому, связана с образованием на первых этапах преимущественно рутила. Толщина покрытия составляет 60 ± 15 мкм. Оно представлено ламеллярными блоками различного размера. Толщина отдельной пластины в покрытии 60–80 нм.

Литература

1. Song H., Qiu X., Li F. Effect of heat treatment on the performance of TiO₂ Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 3708–3713. DOI:10.1016/j.electacta.2007.11.080.
2. Михайлова А.М., Лясников В.Н. Дентальные имплантаты и суперионный эффект // *Новое в стоматологии*. 1999. No. 2. С. 13–23.
3. Фелелов А.В. Клинико-экспериментальное обоснование применения имплантатов из пористого никелида титана для зубного протезирования: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Омск: Омск. гос. мед. академия, 1995.
4. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. No. 7. P. 2891–2959.
5. Лозинская Е.Ф., Николаева Т.В., Шустова Ю.В. Определение ХПК_{K₂Cr₂O₇} вод с использованием в качестве катализатора нанодисперсного диоксида титана // *ELPIT* 2011. Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов: Сб. тр. III Междунар. эколог. конгресса (Тольятти—Самара, 21–25 сент. 2011 г.). Тольятти: ТГУ, 2011. Т. 4. С. 176–181.
6. Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ — new photochemical processes // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. No. 10. P. 4428–4453. DOI: 10.1021/cr050172k.
7. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. No. 36. P. 167–181.
8. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. No. 18. P. 4708–4709.
9. Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51. No. 19. P. 13023–13032. DOI: 0163-1829/95/51(19)/13023(10).
10. Ушаков Р.В., Царев В.Н. Микрофлора полости рта и ее значение в развитии стоматологических заболеваний // *Стоматология для всех*. 1998. No. 3. С. 22–26.
11. Leonhard A., Olsson J., Dahlen G. Bacterial colonization on titanium, hydroxyapatite, and amalgam surfaces in vivo // *J. Dent. Res.* 1995. Vol. 74 (9). P. 1607–12.

12. Cho D.G., Kim C.H., Lee B.K., Cho S.H. Comparison of antibiotic resistance of blood culture strains and saprophytic isolates in the presence of biofilms, formed by intercellular adhesion (ica) gene cluster in *Staphylococcus epidermidis* // J. Microbiol. Biotechnol. 2005. Vol. 15. P. 728—733.
13. Kiem S., Oh W.S., Peck K.R., Lee N.Y., Lee J.Y., Song J.-H., Hwang E.S., Kim E.-C., Cha C.Y., Choe K.-W. Phase variation of biofilm formation in *Staphylococcus aureus* by IS256 insertion and its impact on the capacity adhering to polyurethane surface // J. Korean Med. Sci. 2004. Vol. 19 (6). P. 779—782. DOI: 10.3346/jkms.2004.19.6.779.
14. Каламкаргов А.Э., Саввиди К.Г., Костин И.О. Основные закономерности возникновения патологических изменений в костной ткани при ортопедическом лечении пациентов с использованием дентальных внутрикостных имплантатов // Ин-т стоматологии. 2014. No. 2 (63). С. 45—48.
15. Яременко А.И., Котенко М.В., Мейснер С.Н., Раздорский В.В. Анализ осложнений дентальной имплантации. // Ин-т стоматологии. 2015. No. 2 (67). С. 46—50.
16. Andersson O.H., Lui G., Kangasniemi K., Juhanova J. Evaluation of the acceptance of glass in bone // J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 1992. Vol. 3. P. 145—150.
17. Сухорукова И.В., Швейко А.Н., Штанский Д.В. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытия TiCaPCON—Ag на кинетику выхода Ag в физиологический раствор // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 53—61.
18. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Induced reactivity of titanium dioxide // Progr. Solid State Chem. 2004. Vol. 32. P. 33—177.
19. Yoshiya K., Shin-ya M., Hiroshi K., Bunsho O. Design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts // Photocatalysis: science and technology / Eds. M. Kaneko, I. Okura. Berlin: Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 29—49.
20. Гуров А.А., Порозова С.Е. Получение диоксида титана из водно-этанольных растворов с полимерными добавками // Функциональные материалы и высококачественные вещества: Сб. матер. III Всерос. молодеж. конф. с элементами научной школы (Москва, 28 мая — 1 июня 2012 г.). М.: Изд-во ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 187—188.
21. Гуров А.А., Порозова С.Е. Создание полифазных керамических образцов на основе наноразмерного диоксида титана // Master's J. 2016. No. 1. С. 36—40.
22. Шулятникова О.А., Коробов В.П., Порозова С.Е., Рогожников А.Г., Лемкина Л.М., Рогожников Г.И., Гуров А.А., Гридина В.О. Способ ингибирования образования микробной пленки *Staphylococcus epidermidis* 33 на поверхности диоксида титана с наномодифицированной поверхностью // Пробл. стоматологии. 2016. Т. 12 (3). С. 65—72. DOI: 10.18481/2077-7566-2016-12-3-65-72.
23. Шулятникова О.А., Косарева П.В., Рогожников Г.И., Порозова С.В. Морфологические характеристики костной ткани экспериментальных животных при внутрикостной имплантации титановых образцов с поверхностной обработкой наномодифицированным диоксидом титана (экспериментально-лабораторное исследование) // Урал. мед. журн. 2017. No. 1 (145). С. 120—124.

References

1. Song H., Qiu X., Li F. Effect of heat treatment on the performance of TiO₂ Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 3708—3713. DOI:10.1016/j.electacta.2007.11.080.
2. Mikhailova A.M., Lyasnikov V.N. Dental'nye implantaty i superionnyi effect [Dental implants and superionic effect]. *Novoe v stomatologii*. 1999. No. 2. P. 13—23.
3. Fefelov A.V. Kliniko-eksperimental'noe obosnovanie primeneniya implantatov iz poristogo nikelida titana dlya zubnogo protezirovaniya [Clinico-experimental substantiation of the use of implants from porous nickel titanium for dental prosthetics]: Abstract of the dissertation of PhD. Omsk: Omskaya gos. meditsinskaya akademiya, 1995.
4. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. No. 7. P. 2891—2959.
5. Lozinskaya E.F., Nikolaeva T.V., Shustova Yu.V. Opredelenie $\text{KhPK}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ vod s ispol'zovaniem v kachestve katalizatora nanodispersnogo dioksida titana. In: *ELPIT 2011. Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti promyshlennno-transportnykh kompleksov*: Sbornik trudov III Mezhdunar. ekolog. kongressa [Determination $\text{HPK}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ water using as a catalyst nanosized titanium dioxide. In: *ELPIT 2011. Ecology and life safety of industrial-transport complexes*: Collection of works III Intern. ecologist. congress (Togliatti-Samara, Russia, 21—25 Sept. 2011)]. Tol'yatti: TGU, 2011. Vol. 4. P. 176—181.
6. Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ — new photochemical processes. *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. No. 10. P. 4428—4453. DOI: 10.1021/cr050172k.
7. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. No. 36. P. 167—181.

8. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile. *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. No. 18. P. 4708—4709.
9. Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51. No. 19. P. 13023—13032. DOI: 0163-1829/95/51(19)/13023(10).
10. Ushakov R.V., Tsarev V.N. Mikroflora polosti rta i ee znachenie v razvitii stomatologicheskikh zabolevaniy [Microflora of the oral cavity and its importance in the development of dental diseases]. *Stomatologiya dlya vsekh.* 1998. No. 3. P. 22—26.
11. Leonhard A., Olsson J., Dahlen G. Bacterial colonization on titanium, hy-droxyapatite, and amalgam surfaces in vivo. *J. Dent. Res.* 1995. Vol. 74 (9). P. 1607—12.
12. Cho D.G., Kim C.H. Lee B.K., Cho S.H. Comparison of antibiotic resistance of blood culture strains and saprophytic isolates in the presence of biofilms, formed by intercellular adhesion (ica) gene cluster in *Staphylococcus epidermidis*. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2005. Vol. 15. P. 728—733.
13. Kiem S., Oh W.S., Peck K.R., Lee N.Y., Lee J.Y., Song J.-H., Hwang E.S., Kim E.-C., Cha C.Y., Choe K.-W. Phase variation of biofilm formation in *Staphylococcus aureus* by IS256 insertion and its impact on the capacity adhering to polyurethane surface. *J. Korean Med. Sci.* 2004. Vol. 19 (6). P. 779—782. DOI: 10.3346/jkms.2004.19.6.779.
14. Kalamkarov A.E., Savvidi K.G., Kostin I.O. Osnovnye zakonomernosti vozniknoveniya patologicheskikh izmenenii v kostnoi tkani pri ortopedicheskom lechenii patsientov s ispol'zovaniem dental'nykh vnutrikostnykh implantatov [The main regularities of the appearance of pathological changes in bone tissue during orthopedic treatment of patients with the use of dental intraosseous implants]. *Institut stomatologii.* 2014. No. 2 (63). P. 45—48.
15. Yaremenko A.I., Kotenko M.V., Meisner S.N., Razdorskii V.V. Analiz oslozhnenii dental'noi implantatsii [Analysis of complications of dental implantation]. *Institut stomatologii.* 2015. No. 2 (67). P. 46—50.
16. Andersson O.H., Lui G., Kangasniemi K., Juhanoja J. Evaluation of the acceptance of glass in bone. *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine.* 1992. Vol. 3. P. 145—150.
17. Sukhorukova I.V., Sheveiko A.N., Shtanskii D.V. Vliyanie sostava i sherokhovatosti poverkhnosti pokrytiya TiCaPCON—Ag na kinetiku vykhoda Ag v fiziologicheskii rastvor [Effect of the composition and surface roughness of the TiCaPCON—Ag coating on the kinetics of Ag yield in saline solution]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2015. No. 3. P. 53—61.
18. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Induced reactivity of titanium dioxide. *Progr. Solid State Chem.* 2004. Vol. 32. P. 33—177.
19. Yoshiya K., Shin-ya M., Hiroshi K., Bunsho O. Design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts. In: *Photocatalysis: science and technology.* 2002. Eds. M. Kaneko, I. Okura. Berlin: Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 29—49.
20. Gurov A.A., Porozova S.E. Poluchenie dioksida titana iz vodno-etanol'nykh rastvorov s polimernymi dobavkami. In: *Funktsional'nye materialy i vysokochistye veshchestva: Sbornik materialov III Vserossiiskoi molodezhnoi konferentsii s elementami nauchnoi shkoly* [Production of titanium dioxide from water-ethanol solutions with polymer additives. In: *Functional materials and high-purity substances: Collection of materials III All-Russian youth conf. with elements of a scientific school* (Moscow, May 28—June 1, 2012)]. Moscow: Izd-vo IMET RAN, RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2012. P. 187—188.
21. Gurov A.A., Porozova S.E. Sozдание polifaznykh keramicheskikh obraztsov na osnove nanorazmernogo dioksida titana [Creation of polyphase ceramic samples based on nanosized titanium dioxide]. *Master's J.* 2016. No. 1. P. 36—40.
22. Shulyatnikova O.A., Korobov V.P., Porozova S.E., Rogozhnikov A.G., Lemkina L.M., Rogozhnikov G.I., Gurov A.A., Gridina V.O. Sposob ingibirovaniya obrazovaniya mikrobnnoi plenki *Staphylococcus epidermidis* 33 na poverkhnosti dioksida titana s nanomodifitsirovannoi poverkhnost'yu [Method for inhibiting the formation of a microbial film of *Staphylococcus epidermidis* 33 on a surface of titanium dioxide with a nanomodified surface]. *Problemy stomatologii.* 2016. Vol. 12 (3). P. 65—72. DOI: 10.18481/2077-7566-2016-12-3-65-72.
23. Shulyatnikova O.A., Kosareva P.V., Rogozhnikov G.I., Porozova S.E. Morfologicheskie kharakteristiki kostnoi tkani eksperimental'nykh zhivotnykh pri vnutrikostnoi implantatsii titanovykh obraztsov s poverkhnostnoi obrabotkoi nanomodifitsirovannym dioksidom titana (eksperimental'no-laboratornoe issledovanie) [Morphological characteristics of bone tissue of experimental animals with intraosseous implantation of titanium samples with surface treatment with nanomodified titanium dioxide (experimental laboratory tests)]. *Ural'skii meditsinskii zhurnal.* 2017. No. 1 (145). P. 120—124.

УДК 544.653.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-59-66

Фазовый состав покрытий, формирующихся при проведении плазменно-электролитического оксидирования сплава ВТ6, и их износостойкость

© 2018 г. А.Г. Ракоч, Фан Ван Чыонг, А.А. Гладкова, Н.А. Предеин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.04.17 г., доработана 17.04.17 г., подписана в печать 19.04.17 г.

Исследована кинетика роста покрытия при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО) сплава ВТ6 с заданной плотностью 10 A/dm^2 в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия (NaAlO_2). Изучена износостойкость покрытий различной толщины (30 и 80 мкм), сформированных на сплаве ВТ6, методом «шарик-диск» с использованием автоматической машины трения «High-temperature tribometer» и оптического профилометра WYKO NT1100B. Установлены зависимости фазового состава покрытий от длительности протекания процесса ПЭО, а также износостойкости покрытий от этого состава. Предложены следующие механизмы роста толщины покрытий, которые объясняют его кинетические особенности: 1) миграция и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микроразрядам; 2) термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов, в частности тетрагидроксоалюмината; 3) высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды. Рассмотренная эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при ПЭО титанового сплава позволяет понять причины существенного первоначального снижения скорости роста покрытия при ПЭО сплава ВТ6 без уменьшения анодного напряжения. Особенностью этой схемы является наличие реостатов, так как сопротивление протеканию составяющих переменного тока в значительной степени зависит от длительности проведения процесса ПЭО. Показано, что присутствие высокотемпературной модификации ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в покрытии, основой которого является шпинель TiAl_2O_5 , позволяет увеличить износостойкость сплава ВТ6 практически в 6 раз, если толщина покрытия составляет ~80 мкм.

Ключевые слова: титановый сплав ВТ6, плазменно-электролитическое оксидирование, износостойкость, механизм роста покрытий, высокотемпературная модификация алюминия.

Ракоч А.Г. – докт. хим. наук, профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» (119049, Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Фан Ван Чыонг – аспирант той же кафедры. E-mail: Mr.Phan112@yandex.ru.

Гладкова А.А. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Предеин Н.А. – аспирант той же кафедры. E-mail: predein.nik@mail.ru.

Для цитирования: Ракоч А.Г., Фан Ван Чыонг, Гладкова А.А., Предеин Н.А. Фазовый состав покрытий, формирующихся при проведении плазменно-электролитического оксидирования сплава ВТ6, и их износостойкость // Изв. вузов.

Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 59–66.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-59-66.

Rakoch A.G., Truong Van Phan, Gladkova A.A., Predein N.A.

Phase composition and wear resistance of coatings formed on VT6 (Ti–6Al–4V) titanium alloy by plasma electrolytic oxidation

The study covers the growth kinetics of the coating formed on VT6 titanium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) at a specified current density of 10 A/dm^2 in the alkali aqueous solution containing 40 g/l of NaAlO_2 . Coatings with varied thicknesses (30, 80 μm) formed on VT6 titanium alloy was tested for wear resistance by the «pin-on-disc» test using the High-temperature tribometer and WYKO NT1100B optical surface profiler. Relationships between phase coating composition and PEO process duration, as well as wear resistance are determined. The mechanisms of coating thickness growth that explain its kinetic features are suggested. The mechanisms are as follows: 1) migration and diffusion of metal cations towards the outer phase boundary on sections adjacent to microdischarges; 2) thermochemical transformation of deposited ions or polyanions, in particular, tetrahydroxyaluminate; 3) high-temperature oxidation of the metal substrate at the bottom of coating pores where plasma anode microdischarges occurred. The considered equivalent scheme of the anodic component of the alternating current at titanium alloy PEO allows us to understand the causes of a significant decrease in the initial coating growth rate at VT6 alloy PEO without anodic voltage reduction. The peculiarity of this scheme is the presence of rheostats since the flow resistance of alternate current components depends largely on the PEO process time. It is shown that the presence of a high-temperature

modification (α -Al₂O₃) in the TiAl₂O₅ spinel coating makes it possible to increase VT6 alloy wear resistance by almost 6 times when the coating thickness is ~80 μ m.

Keywords: VT6 titanium alloy, plasma electrolytic oxidation, wear resistance, coating growth mechanism, high-temperature alumina modification.

Rakoch A.G. – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals» (MSNPT&PM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Truong Van Phan – postgraduate student, Department of MSNPT&PM, NUST «MISIS». E-mail: Mr.Phan112@yandex.ru.

Gladkova A.A. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of MSNPT&PM, NUST «MISIS». E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Predein N.A. – postgraduate student, Department of MSNPT&PM, NUST «MISIS». E-mail: predein.nik@mail.ru.

Citation: Rakoch A.G., Truong Van Phan, Gladkova A.A., Predein N.A. Fazovyi sostav pokrytii, formiruyushchikhsya pri provedenii plazmenno-elektroliticheskogo oksidirovaniya splava VT6, i ikh iznosostoičnost'. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 59–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-59-66.

Введение

В различных отраслях промышленности находят широкое применение титановый сплав ВТ6 — в первую очередь благодаря его высокой удельной прочности, пластичности и коррозионной стойкости в большом ряду агрессивных сред [1–5]. Использование данного сплава может в значительной степени возрасти при повышении теплостойких, диэлектрических и износостойких свойств его поверхности. Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) титановых сплавов в щелочно-алюминатных электролитах является наиболее перспективным методом получения многофункциональных покрытий на их поверхности [6–9].

Сочетание высокой температуры в плазменных микроразрядах и электролиза анионов гидроксида алюминия при проведении ПЭО титановых сплавов в водных растворах, содержащих щелочь и алюминат натрия, обеспечивает получение покрытий с высокой концентрацией в них высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃) [9].

Однако в работах [6–12], посвященных исследованию процессов ПЭО титановых сплавов как в щелочно-алюминатных, так и в щелочно-силикатных водных растворах, не установлены причины особенностей в кинетике роста покрытий на их поверхности и не изучены зависимости фазового состава и износостойкости покрытий от их толщины. Вместе с тем, в отличие от увеличения толщины покрытий практически по линейному закону при ПЭО алюминия и Al-сплавов [13–15], скорость нарастания покрытий на титановых сплавах сначала интенсивно уменьшается с повышением длительности проведения этого процесса.

Так, в работах [9, 10] было установлено следующее: 1) начальная скорость роста (~4 мкм/мин) при ПЭО в водном растворе, содержащем 12 г/л Na₂SiO₃·9H₂O и 15 г/л (NaPO₃)₆, и заданных плотностях анодной (20 А/дм²) и катодной (15 А/дм²) составляющих тока частотой 1000 Гц уменьшается до 0,66 мкм/мин через 20 мин от начала проведения этого процесса, а затем остается практически неизменной [10]; 2) в водном растворе, содержащем 12,375 г/л алюмината натрия и 2,5 г/л гипофосфата натрия, при пропускании между электродами переменного тока, заданная плотность которого 16 А/дм², средняя скорость роста покрытия на сплаве составляет ~1,6 мкм/мин во временном интервале $\tau = 0\div30$ мин и <0,45 мкм/мин при $\tau = 60\div90$ мин [9].

Несомненно, что с изменением кинетики роста покрытия на титановом сплаве при его ПЭО происходят и изменения строения и фазового состава покрытия, которые и определяют его основные свойства, в частности износостойкость.

Цель данной работы заключалась в выяснении причины замедления (сначала интенсивного, а затем незначительного) роста толщины покрытия с увеличением продолжительности проведения ПЭО титанового сплава в щелочно-алюминатном электролите, а также в изучении зависимости фазового состава и износостойкости покрытий от их толщины.

Методика проведения экспериментов

Нанесение покрытий методом ПЭО осуществляли на цилиндрические образцы ($d = 16$ мм, $h = 15$ мм) из титанового сплава ВТ6 (класс $\alpha + \beta$).

Концентрация основных легирующих элементов в сплаве ВТ6, согласно данным спектрального анализа, составляла, мас. %: V — 4,30, Al — 5,70, Fe — 0,57, Si — 0,12, Zr — 0,30.

В качестве токоподвода и держателя образцов использовали алюминиевый провод АПВ-6. Контакт образцов и токоподвода обеспечивали резьбовым соединением М3. Место контакта изолировали от электролита при помощи силикона.

Процессы ПЭО проводили при помощи емкостной установки, краткое описание которой приведено в работе [16], в щелочном (pH ≈ 12,4) водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия (NaAlO₂).

Измерения pH электролита осуществляли прибором «pH 211» («HANNA Instruments», США). Для поддержания температуры электролита в интервале 18–200 °С использовали теплообменник, собранный из пластин из нержавеющей стали (X18H10), и микропроцессорный измеритель-регулятор типа ТПМ-1 (фирма «ОВЕН», г. Москва). При помощи насоса электролит из рабочей ванны прокачивался через теплообменник и вновь поступал в нее.

При проведении ПЭО между электродами пропускали переменный ток с заданной плотностью (10 А/дм²), который был стабилизирован по его средневыпрямленному значению.

Толщину покрытий оценивали посредством толщиномера ISOSCOPE FMP10 (HELMUT FISHER, Германия). Предварительно его калибровали с применением материалов подложки (сплав ВТ6) и соответствующих эталонов.

Износ сплава ВТ6 и покрытий определяли на автоматической машине трения «High-temperature tribometer» («CSM Instruments», Швейцария). Контролем служил шарик из оксида алюминия. Линейная скорость возвратно-поступательного движения образца относительно контртела составляла 10 см/с; нагрузка — $P = 5$ Н. Площадь вертикального сечения бороздок износа измеряли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B («Veeco Instruments Inc.», США) в 3 точках. Этот же прибор позволял получать 3-мерные изображения для оценки глубины бороздок износа. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны компьютерной программой «Instrum X» («CSM Instruments», Швейцария). Приведенный износ покрытий рассчитывали по формуле

$$V = \frac{2\pi RA}{Pl},$$

где A — площадь поперечного сечения канавки износа, мм²; P — нагрузка, Н; l — пройденная контролем дистанция — 100 и 300 м при толщине покрытий 30 и 80 мкм соответственно; R — радиус дорожки износа, равный 3,4 мм.

Фазовый состав покрытий определяли на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» («Tokyo Boeki», Япония) с применением монохроматизированного CoK_α -излучения. Для оценки содержания (об. %) входящих в покрытие фаз использовали программу, разработанную авторами работы [17], при этом исключали пики титана, имеющиеся на дифрактограмме, поскольку они обусловлены проникновением рентгеновского луча до металлической основы.

Ниже приведены средние значения полученных результатов, которые рассчитаны из совокупности экспериментальных данных после не менее чем 5 воспроизведений каждого эксперимента.

Результаты опытов и их обсуждение

В начальном временном интервале (I) протекания процессов ПЭО титанового сплава в щелочно-алюминатном электролите (рис. 1, 2, кр. I), как и в щелочно-силикатном [10], скорость роста покрытий (v) значительно уменьшается. При этом не происходит снижения анодного напряжения (рис. 2, кр. 2).

Сопоставление результатов экспериментов по оценке кинетики формирования толщины покрытий с данными рентгенофазового анализа (рис. 3 и таблица) позволило выдвинуть гипотезу, что рост покрытий при ПЭО титанового сплава протекает в основном по следующим механизмам: миграция

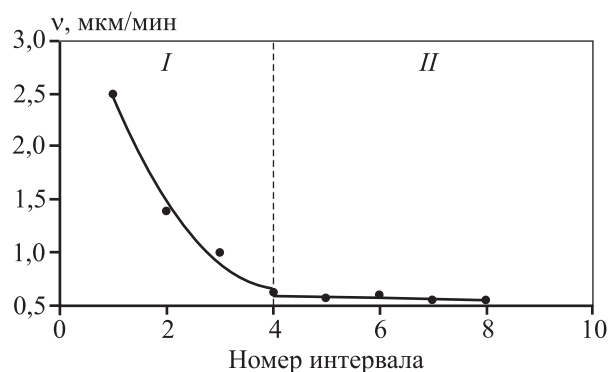


Рис. 1. Зависимость средней скорости роста толщины покрытия от интервалов проведения МДО сплава ВТ6

Длительность интервала — 10 мин

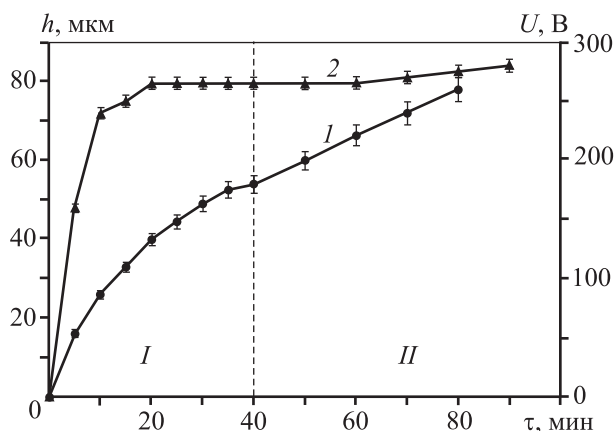


Рис. 2. Кинетика роста толщины (h) покрытия (1) и зависимость амплитудного анодного напряжения (U) от времени (2) при ПЭО сплава ВТ6

и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микро-разрядам (1-й механизм роста); термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов (2-й механизм роста); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микро-разряды (3-й механизм роста).

Действительно, первоначальное интенсивное замедление увеличения толщины покрытия (см. рис. 1, 2, участки I), большое количество оксидов Al_2O_3 и TiO_2 и двойного оксида $TiAl_2O_5$ в покрытиях (а—г на рис. 3 и в таблице), отсутствие «блинчиков» на их поверхности (рис. 4, а), которые всегда присутствуют после ПЭО алюминиевых сплавов (рис. 4, б) [10, 13, 15], указывают на то, что сначала рост покрытия протекает в основном по 1-му и 2-му механизмам (высокие значения токов $I_{м.д}$ и $I_{э.р}$, см. рис. 5). Возрастание толщины покрытия с большим временем проведения процесса ПЭО, образование пор в покрытии, перекрытие путей диффузии оксидом алюминия, входящим в состав покрытия, приводят к значительному уменьшению скорости роста пленки по миграционно-диффузионному механизму (низкое значение $I_{м.д}$, см. рис. 5). Рост покрытия по 2-му механизму можно описать реакцией



где $nAl(OH)_4^-$ — полианионы тетрагидроксида, образующиеся в щелочном растворе при растворении в нем алюмината натрия.

С увеличением длительности протекания процесса ПЭО происходит повышение мощности, вы-

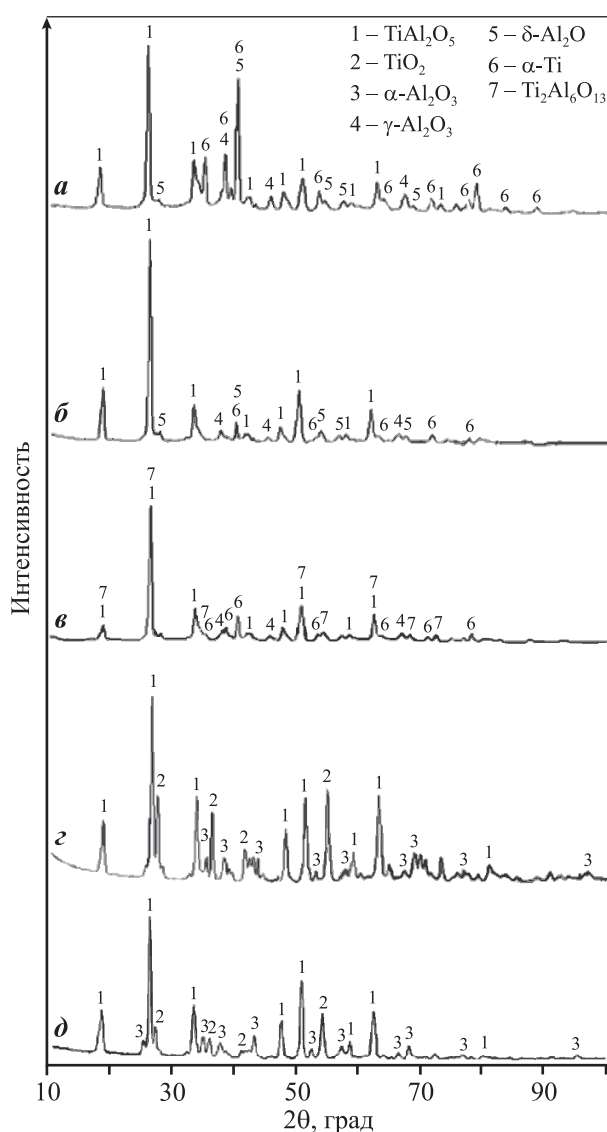


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий различной толщины, полученных методом МДО на сплаве ВТ6
 h , мкм: $16,2 \pm 0,8$ (а); $26,1 \pm 1,2$ (б); $30,4 \pm 2,0$ (в); $40,0 \pm 2,5$ (г); $80,2 \pm 3,6$ (д)

деляемой в анодных плазменных микро-разрядах [13, 15], и, как следствие, возрастает площадь образца, закрытая паровой фазой. При этом сокращается его площадь, на которой реализуется электролиз (значительное уменьшение $I_{э.р}$, см. рис. 5).

Несомненно, при снижении скорости роста покрытия по 1-му и 2-му механизмам и величины $I_{а.р}$ (тока, протекающего через анодные реакции, реализующиеся на разогретых участках покрытия) повышается скорость окисления металлической основы пор покрытия (3-й механизм его роста), так как токи, способствующие росту покрытия, про-

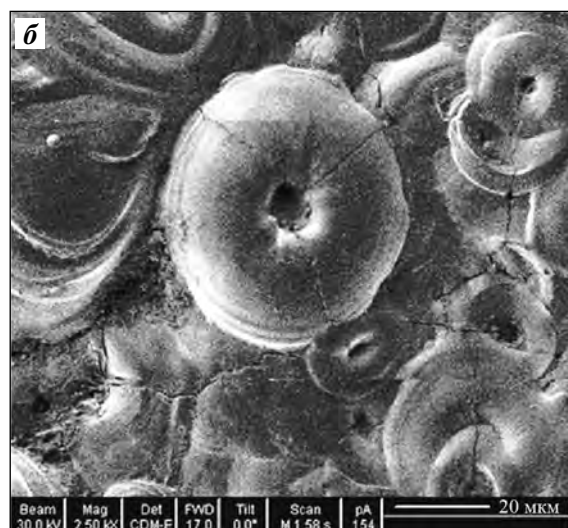
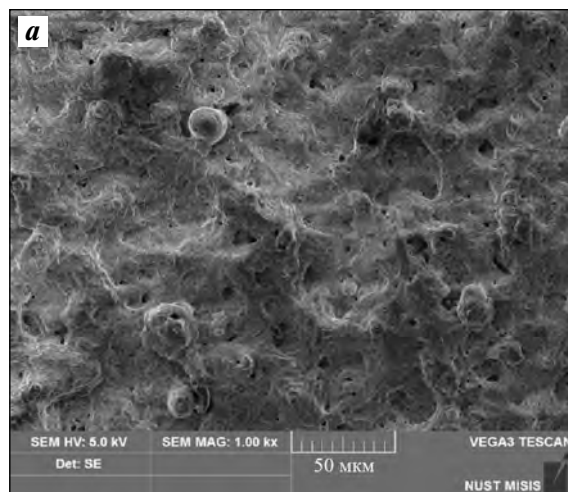


Рис. 4. Морфология внешней поверхности покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах ВТ6 (а) и Д16 (б) в щелочно-алюминатном электролите

текают параллельно (см. рис. 5). Механизм 3 роста покрытий аналогичен таковому при анодировании металлических материалов в газовой плазме [18].

Таким образом, при ПЭО титанового сплава сопротивление протеканию токов разряда ионов и/или полианионов ($R_{з.р.}$, см. рис. 5) через покрытие и сопротивление миграции и диффузии катионов титана ($R_{м.д.}$ на рис. 5) увеличиваются и значительная часть анодного тока начинает протекать через плазму в микрозарядах. Следует отметить, что до его протекания через плазму в микрозарядах сопротивление реостата $R_{а.р.} \rightarrow \infty$ вследствие образования парогазовой фазы в сквозных порах покрытия. Повышение мощности, выделяемой в каналах микропробоев, приводит к возрастанию ионизации плазмы и, как следствие, к увеличению

Количественный рентгенофазовый анализ покрытий различной толщины, полученных методом МДО на сплаве ВТ6

Фаза	Структур- ный тип	Содержание		Периоды, нм
		об. %	мас. %	
а) $h = 16,2 \pm 0,8$ мкм				
α -Ti	hP2/1	13,9	16,5	—
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	64,9	63,2	$A = 0,3598$ $B = 0,9420$ $C = 0,9660$
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	8,8	8,4	$A = 0,7913$ $A = 11,742$
δ -Al ₂ O ₃	oP80/27	12,4	11,9	$B = 7,913$ $C = 7,940$
б) $h = 26,1 \pm 1,2$ мкм				
α -Ti	hP2/1	2,5	3	—
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	82,0	81,6	$A = 0,3596$ $B = 0,9425$ $C = 0,9659$
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	8,9	8,7	$A = 0,7914$
δ -Al ₂ O ₃	oP80/27	6,7	6,6	—
в) $h = 30,4 \pm 2,0$ мкм				
α -Ti	hP2/1	4,2	5,2	$A = 0,2924$ $C = 0,4658$
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	56,1	55,7	$A = 0,3589$ $B = 0,9434$ $C = 0,9662$
Ti ₂ Al ₆ O ₁₃ (2TiO ₂ ·3Al ₂ O ₃)	oC42/2	27,8	27,3	$A = 1,2527$ $B = 0,3617$ $C = 0,9328$
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	11,9	11,9	$A = 0,7914$
г) $h = 40,0 \pm 2,5$ мкм				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	73,9	71,3	$A = 0,3589$ $B = 0,9444$ $C = 0,9672$
TiO ₂	tP6/1	17	19,1	$A = 0,4589$ $C = 0,2959$
α -Al ₂ O ₃	hR10/1	9,1	9,6	$A = 0,4762$ $C = 1,3022$
д) $h = 80,2 \pm 3,6$ мкм				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	65,4	63,3	$A = 0,3586$ $B = 0,9441$ $C = 0,9666$
TiO ₂	tP6/1	8,5	9,5	$A = 0,4586$ $C = 0,2957$
α -Al ₂ O ₃	hR10/1	26,1	27,2	$A = 0,4760$ $C = 1,3007$

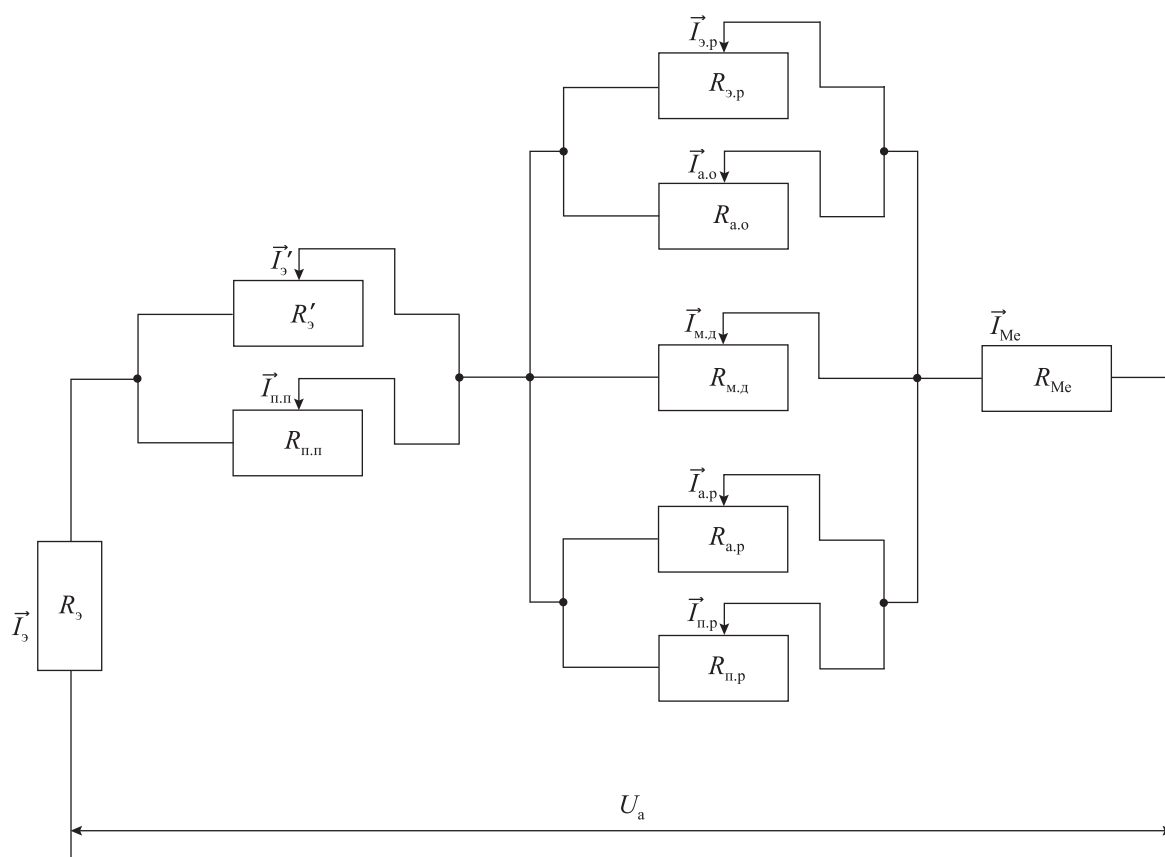


Рис. 5. Эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при ПЭО титанового сплава

U_a — напряжение в анодный полупериод; I_{Me} , I_3 — измеряемые значения тока, протекающего соответственно через металлическую основу и электролит, находящийся в объеме рабочей ванны; $I_{а.р}$ — ток, протекающий через анодные реакции до образования парогазовой фазы в сквозных порах и/или идущий на зарядку поверхности раздела «барьерный слой — металлическая основа»; $I_{э.р}$ — ток, протекающий вследствие электролиза ионов и/или полианионов; $I_{а.о}$ — ток, протекающий в результате анодного выделения кислорода на разогретых участках покрытия, вблизи которых реализовались плазменные микроаряды; $I_{м.д}$ — ток, протекающий вследствие миграции и диффузии катионов металла и/или анионов кислорода к границам разделов «покрытие—электролит» и/или «металлическая основа — покрытие» на участках, прилегающих к микроарядам; $I_{п.р}$ — ток, протекающий через плазму в микроарядах; I'_3 , $I_{п.п}$ — токи соответственно через слой электролита, прилегающий к рабочему электроду [19, 20], и через плазму, образующуюся в результате пробоя газовых пузырей, реализующихся в этом слое [10]

скорости окисления металлического дна сквозных пор.

На корректность предлагаемого механизма роста покрытий при ПЭО титанового сплава указывают следующие экспериментальные данные:

а) отношение количеств молекул оксида алюминия к оксиду титана — рассчитанное из массовых долей оксидов с учетом их молекулярной массы, в том числе для TiO_2 и Al_2O_3 , входящих в оксид $TiAl_2O_5$, оно изменяется незначительно (1,47—1,60) с увеличением толщины покрытия от ~16 до ~80 мкм;

б) присутствие только $\gamma-Al_2O_3$ в относительно тонких (не более 30 мкм) покрытиях (а—в на рис. 3 и в таблице), когда оксид титана формируется в

основном по механизму миграции и диффузии катионов титана, и идентификация только $\alpha-Al_2O_3$ в более толстых покрытиях (г и д на рис. 3 и в таблице), когда образование оксида титана начинает интенсивно протекать и по механизму окисления металлической основы в сквозных порах покрытия (происходит разогрев не только внутренних, но и внешних слоев покрытия вследствие большой энергии, выделяющейся в анодных плазменных микроарядах (увеличение $I_{п.р}$ и U_a)).

Покрытие толщиной 80 мкм, полученное в результате ПЭО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном растворе при пропускании переменного ($I_a/I_k = 1$) тока между электродами, в значительной степени повышает износостойкость сплава ВТ6.

При нагрузке 10 Н средний приведенный износ покрытия толщиной ~ 80 мкм ($8,8 \cdot 10^{-5}$ мм³/(м·Н)) практически в 6,0 и 4,7 раз меньше, чем таковой у сплава ВТ6 без покрытия ($5,3 \cdot 10^{-4}$ мм³/(м·Н)) и с покрытием толщиной ~ 30 мкм ($4,0 \cdot 10^{-4}$ мм³/(м·Н)) соответственно. Высокая износостойкость покрытия толщиной 80 мкм, полученного методом ПЭО в щелочном электролите, содержащем 40 г/л NaAlO₂, несомненно, связана с наличием в нем (см. рис. 3 и таблицу) высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃).

Выводы

1. Предложены следующие механизмы кинетических особенностей роста покрытий на сплаве ВТ6 при его ПЭО в гальваностатическом режиме: а) первоначально резкое уменьшение скорости роста покрытия вследствие торможения миграции и диффузии катионов титана через оксидную пленку и электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината из-за увеличения площади образца, закрываемой паровой фазой; б) дальнейший рост покрытия в основном за счет высокотемпературного окисления металлической основы дна сквозных пор и, с незначительно убывающей скоростью, электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината.

2. Показано, что только на стадии, когда рост покрытия протекает в основном по механизмам окисления металлической основы дна сквозных пор и электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината, в покрытии образуется на основе двойного оксида TiAl₂O₅ высокотемпературная модификация оксида алюминия (α -Al₂O₃), приводящая к высокой его износостойкости.

Литература

1. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве и авиационно-конструкторской технике. М.: Изд-во МАИ, 2001.
2. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. М.: Metallurgia, 1974.
3. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергозатрат, 1991.
4. Глазунов С.Г., Важенкин С.Ф., Зюков-Батырев Г.Д., Ратнер Я.Л. Применение титана в народном хозяйстве. Киев: Техника, 1975.

5. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Metallurgia, 1974.
6. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое окисление титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.
7. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminiumtitanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 200. P. 172—184.
8. Жуков С.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Желтухин Р.В., Кантаева О.А. Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане // Вестн. МАТИ. 2007. No. 13 (85). С. 60—66.
9. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti—6Al—4V alloy // Thin Solid Films. 2005. No. 471. P. 194—199.
10. Cheng Yingliang, Peing Shaomei, Wu Xianguan, Jiu Hui Cao, Sheldon P., Thompson G.E. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti—6Al—4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte // Electrochim. Acta. 2015. No. 165. P. 301—313.
11. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti—6Al—4V alloy // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 130. P. 195—206.
12. Wang Y.M., Jia D.C., Guo L.X., Lei T.Q., Jiang B.L. Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti—6Al—4V alloy // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 90. P. 128—139.
13. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology // Surf. Coat. Technol. 2003. Vol. 167. P. 269—277.
14. Баковец В.В., Полякова О.В., Долговесова И.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990.
15. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М: ООО «Старая Басманная», 2012.
16. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M. The evidence of cathodic microdischarges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // Surf. Coat. Technol. 2015. No. 269. P. 138—144.
17. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000. Vol. 42. No. 8. P. 309—313.
18. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М: Машиностроение, 1988.

19. *Мамаев А.И., Мамаева В.А.* Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
 20. *Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.* Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.
- ## References
1. *Kolachev B.A., Eliseev Yu.S., Bratukhin A.G., Talalae V.D.* Titanovye splavy v konstruktsiyakh i proizvodstve i aviatsionno-konstruktorskoi tekhnike [Titanium alloys in structures and production and aircraft engineering]. Moscow: Izd-vo MAI, 2001.
 2. *Kolachev B.A., Livanov V.A., Bukhanova A.A.* Mekhanicheskie svoystva titana i ego splavov [Mechanical properties of titanium and its alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1974.
 3. *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. et al.* Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical quantities: Reference book]. Eds. I.S. Grigor'ev, E.Z. Meilikhov. Moscow: Energozatr, 1991.
 4. *Glazunov S.G., Vazhenin S.F., Zyukov-Batyrev G.D., Ratner Ya.L.* Primenenie titana v narodnom khozyaistve [The use of titanium in the national economy]. Kiev: Tekhnika, 1975.
 5. *Glazunov S.G., Moiseev V.N.* Konstruktsionnye titanovye splavy [Structural titanium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1974.
 6. *Gordienko P.S., Gnedenkov S.V.* Mikrodrugovoe oksidirovanie titana i ego splavov [Microarc oxidation of titanium and its alloys]. Vladivostok: Dal'nauka, 1997.
 7. *Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A.* Kinetic aspects of aluminiumtitanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 200. P. 172–184.
 8. *Zhukov S.V., Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Zheltukhin R.V., Kantaeva O.A.* Fiziko-mekhanicheskie svoystva, struktura i fazovyi sostav MDO-pokrytii na titane [Physico-mechanical properties, structure and phase composition of MAO coatings on titanium]. *Vestnik MATI*. 2007. No. 13 (85). P. 60–66.
 9. *Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P.* Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α - Al_2O_3 produced by microarc oxidation on Ti–6Al–4V alloy. *Thin Solid Films*. 2005. No. 471. P. 194–199.
 10. *Cheng Yingliang, Peing Shaomei, Wu Xianguan, Jiu Hui Cao, Sheldon P., Thompson G.E.* A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti–6Al–4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2015. No. 165. P. 301–313.
 11. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A.* Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 130. P. 195–206.
 12. *Wang Y.M., Jia D.C., Guo L.X., Lei T.Q., Jiang B.L.* Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy. *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 90. P. 128–139.
 13. *Sundararajan G., Rama Krishna L.* Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 167. P. 269–277.
 14. *Bakovets V.V., Polyakova O.V., Dolgovesova I.V.* Plazmenno-elektroliticheskaya anodnaya obrabotka metallov [Plasma electrolytic anodic treatment of metals]. Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe otделение, 1990.
 15. *Rakoch A.G., Dub A.V., Gladkova A.A.* Anodirovanie legkikh splavov pri razlichnykh elektricheskikh rezhimakh. Plazmenno-elektroliticheskaya nanotekhnologiya [Anodizing of light alloys under various electrical conditions. Plasma electrolytic nanotechnology]. Moscow: ООО «Staraya Basmannaya», 2012.
 16. *Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M.* The evidence of cathodic microdischarges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2015. No. 269. P. 138–144.
 17. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42. No. 8. P. 309–313.
 18. *Aver'yanov E.E.* Spravochnik po anodirovaniyu [Anodizing handbook]. Moscow: Mashinostroenie, 1988.
 19. *Mamaev A.I., Mamaeva V.A.* Sil'notokovye mikroplazmennye protsessy v rastvorakh elektrolitov [High-current microplasma processes in electrolyte solutions]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2005.
 20. *Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M.* Mikrodrugovoe oksidirovanie (teoriya, tekhnologiya, oborudovanie) [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow: EКОМЕТ, 2005.

УДК 621.762/536.46/621.793.79

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-67-75

Исследование структуры и механизма окисления покрытий $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных детонационным напылением

© 2018 г. П.А. Витязь, Т.Л. Талако, А.И. Лецко, Н.М. Парницкий, М.С. Яковлева

Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Институт порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

Статья поступила в редакцию 09.06.17 г., доработана 27.11.17 г., подписана в печать 29.11.17 г.

Исследована стойкость к окислению покрытий, полученных детонационным напылением композиционного порошка $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, изготовленного методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС) с использованием алюминотермических реакций восстановления оксидов. Порошок имеет достаточно однородную композиционную структуру, состоящую из легированного хромом упорядоченного $\text{B}_2\text{-FeAl}$ и мелких включений $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. У детонационных покрытий, напыленных на основу из нержавеющей стали, наблюдалась типичная слоистая структура без трещин и отслоений. Толщина покрытий составляла 250–300 мкм, микротвердость находилась в пределах 5,9–6,1 ГПа. Покрытия из синтезированного порошка в основном наследуют его структуру и фазовый состав, хотя в процессе напыления происходит некоторое окисление алюминия и хрома. Изучены особенности циклического и изотермического окисления полученных покрытий в воздушной атмосфере в диапазоне температур 900–1000 °С. Установлено, что стойкость к окислению детонационных покрытий из синтезированного порошка в результате окисления на воздухе при температуре 950 °С в течение 48 ч близка к стойкости к окислению покрытий, полученных из порошка $\text{FeAl-Fe}_x\text{Al}_y$ с содержанием алюминия 45 мас.%. В то же время коэффициент температурного линейного расширения (КТЛР) покрытий $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ближе к КТЛР материала основы, а их сопротивление ползучести выше, чем у него, за счет присутствия тонких включений тугоплавких оксидов. Предполагается, что $\alpha\text{-Cr}$, Cr_2O_3 и множество мелких включений оксида алюминия, присутствующих в синтезированном порошке и формирующихся в процессе напыления, ускоряют образование защитной пленки, подавляя зарождение и рост гематита на ранних стадиях окисления при температурах до 950 °С.

Ключевые слова: интерметаллид, композиционный порошок, механоактивируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез (МАСВС), детонационное покрытие.

Витязь П.А. – академик, докт. техн. наук, проф., рук-ль аппарата НАН Беларуси (220072, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 66). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

Талако Т.Л. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. Института порошковой металлургии (220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: talako@tut.by.

Лецко А.И. – канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией «Новые материалы и технологии» Института порошковой металлургии. E-mail: letsko@tut.by.

Парницкий Н.М. – мл. науч. сотр. Института порошковой металлургии. E-mail: skeyone@rambler.ru.

Яковлева М.С. – науч. сотр. Института проблем материаловедения (03680, Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3). E-mail: sirov78@ukr.net.

Для цитирования: Витязь П.А., Талако Т.Л., Лецко А.И., Парницкий Н.М., Яковлева М.С. Исследование структуры и механизма окисления покрытий $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных детонационным напылением // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. С. 67–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-67-75.

Vityaz P.A., Talako T.L., Letsko A.I., Parnitsky N.M., Yakovleva M.S.

Investigation of the structure and oxidation mechanism of $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ detonation sprayed coatings

Oxidation resistance of detonation sprayed coatings obtained from $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ powder produced by the method of mechanically assisted self-propagating high-temperature synthesis (MASHS) using aluminothermic reactions has been investigated. The powder has a sufficiently homogeneous composite structure consisting of chromium-alloyed ordered $\text{B}_2\text{-FeAl}$ and fine inclusions of $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Detonation coatings sprayed on a stainless steel substrate have a typical layered coating structure without cracks or spalling. The coating thickness is 250–300 μm , microhardness is 5,9–6,1 GPa. Coatings of a synthesized powder mainly inherit its structure and phase composition although some aluminum and chromium oxidation takes place when spraying. The features of cyclic and isothermal oxidation of the obtained coatings in air within a temperature range of 900–1000 °C have been studied. The oxidation resistance of synthesized powder detonation coatings after 48 h of oxidation in air at 950 °C is close to that of coatings obtained from $\text{FeAl-Fe}_x\text{Al}_y$ powder with an aluminum content of 45 wt.%. At the same time, the coefficient of linear

thermal expansion of FeAlCr/Al₂O₃ coatings is closer to that of the substrate, and their creep resistance is higher as compared with the substrate due to the presence of fine inclusions of refractory oxides. α -Cr, Cr₂O₃ and a lot of fine alumina inclusions present in the synthesized powder and formed when spraying are supposed to accelerate the protective film formation while suppressing the nucleation and growth of hematite at early oxidation stages at temperatures up to 950 °C.

Keywords: intermetallic, composite powder, mechanically assisted self-propagating high-temperature synthesis (MASHS), D-gun coatings.

Vityaz P.A. – academician, Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Staff of the National Academy of Sciences of Belarus (220072, Belarus, Minsk, Nezavisimosti pr., 66). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

Talako T.L. – Dr. Sci. (Tech.), principal researcher, Powder Metallurgy Institute (220005, Belarus, Minsk, Platonov str., 41). E-mail: talako@tut.by.

Letsko A.I. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., head of the laboratory «New materials and technologies», Powder Metallurgy Institute. E-mail: letsko@tut.by.

Parnitsky N.M. – research assistant, Powder Metallurgy Institute. E-mail: skeyone@rambler.ru.

Yakovleva M.S. – researcher, Institute for Problems in Materials Science (03680, Ukraine, Kiev, Krzhizhanovsky str., 3). E-mail: sirov78@ukr.net.

Citation: Vityaz P.A., Talako T.L., Letsko A.I., Parnitsky N.M., Yakovleva M.S. Issledovanie struktury i mekhanizma okisleniya pokrytii FeAlCr/Al₂O₃, poluchennykh detonatsionnym napyleniem. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 1. P. 67–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-67-75.

Введение

Благодаря своей уникальной комбинации свойств (высокий модуль Юнга, высокая прочность при повышенной температуре, превосходная коррозионная стойкость в окислительных, сульфидирующих или карбюризирующих средах до 1000 °C, относительно небольшая плотность по сравнению с нержавеющей сталями и никелевыми суперсплавами и низкая стоимость исходных материалов) интерметаллидные сплавы на основе упорядоченной структуры B2–FeAl являются привлекательными материалами для работы при повышенных температурах [1–7].

Однако недостаточная пластичность при комнатной температуре и низкое сопротивление ползучести, а также склонность к охрупчиванию во влажной атмосфере ограничивают их промышленное применение в качестве конструкционных материалов. С 1960-х годов значительные усилия были затрачены на преодоление указанных недостатков. Существенное улучшение свойств этих материалов было достигнуто дополнительным легированием (в основном Cr, В и Zr) и дисперсионным упрочнением наноразмерными добавками, например Y₂O₃ [8–17].

Практически все современные технологии производства материалов на основе FeAl многоступенчаты и энергоемки, что нивелирует преимущество их потенциально низкой стоимости. Гораздо более привлекательной альтернативой использованию материалов на основе алюминидов железа являются

защитные покрытия. Для обеспечения высокой стойкости к окислению технологии напыления должны обеспечивать высокое качество покрытий при их достаточной толщине и низкой пористости. Поэтому к числу наиболее перспективных относят технологии высокоскоростного газопламенного (High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF)) [18–21] и детонационного (D-gun) [22, 23] напылений. Однако выбор материалов для газотермического напыления достаточно ограничен. Для нанесения покрытий применяются, как правило, либо порошки однофазных интерметаллидов FeAl и Fe₃Al, полученные распылением расплава инертным газом, либо механически легированные материалы, в которых содержание упорядоченной фазы невелико. Работ по влиянию хрома на жаростойкость газотермических покрытий на основе упорядоченной B2-фазы в литературе не обнаружено.

Авторы работы [17] сообщили о возможности нанесения FeAlCr-покрытий методом магнетронного распыления при доле хрома в покрытии от 6,5 до 45 мас.%. Установлено, что наиболее высокой стойкостью к окислению обладает покрытие, содержащее 6,5 мас.% Cr. Однако авторы не отмечали формирование упорядоченной структуры интерметаллида, а толщина полученных покрытий не превышала нескольких микрон.

Исследования, представленные в работах [24, 25], показали, что композиционный порошок FeAlCr/Al₂O₃, полученный механоактивируемым

самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (МАСВС) с использованием алюмини-термических реакций и содержащий упорядоченный интерметаллид В2 и включения α -Cr, демонстрирует значительно более высокую стойкость к окислению в диапазоне температур 700–1000 °С по сравнению с порошком на основе неупорядоченного сплава FeAlCr со значительно большим содержанием растворенного хрома. Однако кинетика и механизм окисления детонационных покрытий из этого порошка до настоящего времени не изучены.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей окисления детонационных покрытий из композиционного порошка FeAlCr/ Al_2O_3 на основе легированного хромом упорядоченного В2-интерметаллида с дисперсными включениями свободного хрома и α - Al_2O_3 .

Методика исследований

Реакционная смесь ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{Fe}$) была рассчитана для получения композиции, содержащей ≈ 92 мас.% интерметаллида $\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$ и ≈ 8 мас.% Al_2O_3 при общем содержании хрома ≈ 6 мас. %. Процедура получения порошков детально описана в работах [26, 27].

Покрытия наносили на подложку из нержавеющей стали в виде пластин и цилиндров. Образцы для испытаний перед напылением подвергали пескоструйной обработке. Детонационное напыление проводили на установке «Днепр-3», разработанной в ИПМ НАН Украины, с использованием порошка фракции 20–45 мкм. Толщина покрытий составила 250–300 мкм. Режим детонационного напыления представлен в таблице.

Исследования структуры порошков осуществляли с помощью оптической (оптические микроскопы «Polyvar» (Австрия) и «Neophot-20» (Германия)) и сканирующей (микроскоп «Mira» фирмы «Tescan», Чехия) электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA 350» («Oxford Instruments», Великобритания), а также

Режим детонационного напыления синтезированного порошка

Дистанция напыления, мм	Количество выстрелов в секунду	Расход газов, л/мин		
		Кислород	Ацетилен	Воздух
300	3	47,5	38	74

рентгеноструктурного анализа. Микротвердость измеряли на микротвердомере «Akashi» (Япония) при нагрузке 25 и 200 г.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в монокроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием системы автоматизации, включающей все функции управления гониометром и программную часть, содержащую пакет программ по сбору, обработке и анализу полученных данных. Для сбора и обработки информации применяли программу «WinDif», для идентификации фаз — программу «Crystallographica SearchMatch».

Окисление покрытий проводили в печи с естественной конвекцией. Стойкость к окислению оценивали по приросту массы образцов после охлаждения на воздухе. Испытания на кратковременную стойкость к окислению осуществляли при $t = 900$ и 1000 °С с выдержкой 2 ч и последующим охлаждением на воздухе в течение 5 мин. Кинетику окисления оценивали по приросту массы образцов после их изотермического окисления при $t = 950$ °С в течение 24 и 48 ч. Константу скорости окисления вычисляли, используя уравнение параболического закона роста оксидной пленки [28]. Структура оксидного слоя была исследована на образцах в виде пластин после 48 ч окисления методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Типичная микроструктура и дифрактограмма синтезированного порошка представлены на рис. 1. В соответствии с рентгенофазовым анализом основные идентифицируемые фазы в порошке — В2—FeAl и α - Al_2O_3 с небольшим количеством металлического хрома (рис. 1, б). Исходных реагентов на дифрактограмме не обнаружено, что является косвенным свидетельством полноты превращения при СВС [29]. Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) свидетельствуют о том (рис. 1, а), что хром присутствует как в интерметаллидной фазе (до 3,5 мас.%) [24, 25], так и в форме отдельных включений размером 0,5–2,5 мкм. Включения оксида алюминия располагаются как вокруг частиц хрома (сформировались в процессе алюминиотермического восстановления оксида хрома), так и в объеме интерметаллидной матрицы (образовались в процессе алюмини-

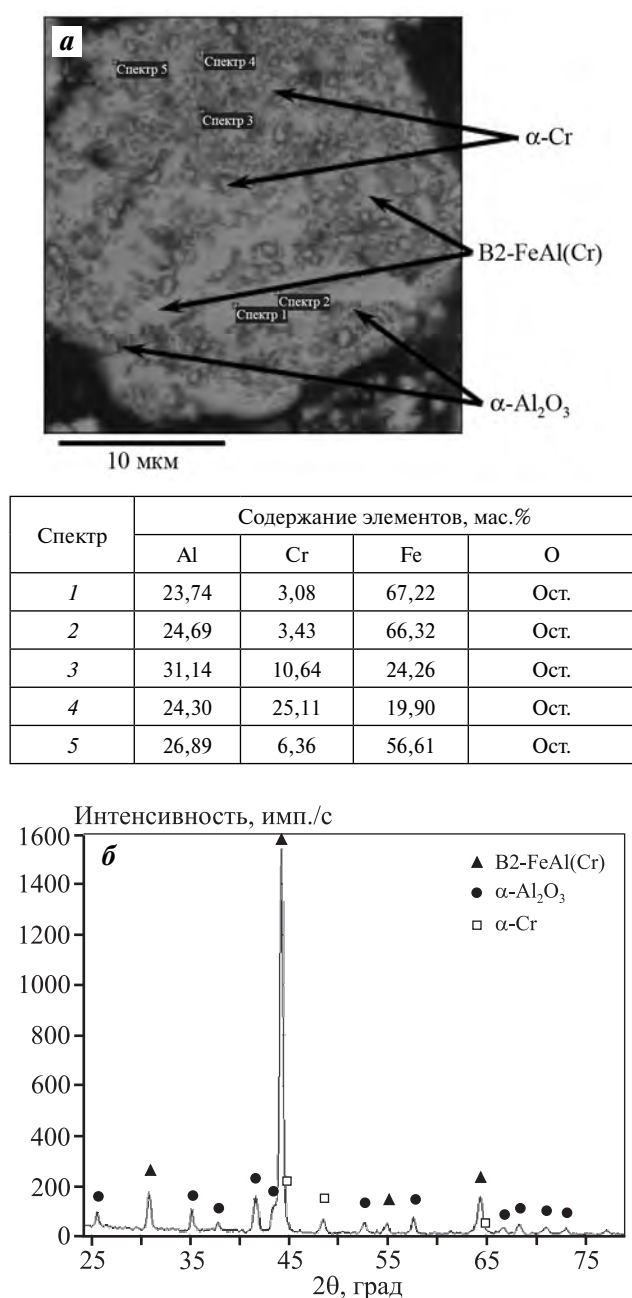


Рис. 1. Поперечное сечение (а) и дифрактограмма (б) композиционного порошка FeAlCr/Al₂O₃, полученного МАСВС

термического восстановления оксида железа), а их размер, как правило, меньше 1 мкм. Микро-твердость порошка составляет $HV_{0,025} = 2,95$ ГПа (1,68—4,64 ГПа).

Поперечное сечение и типичная дифрактограмма детонационного покрытия из синтезированного порошка приведены на рис. 2. Толщина покрытий составляла около 250—300 мкм. Пористость покрытий не превышала 1 %, микротвер-

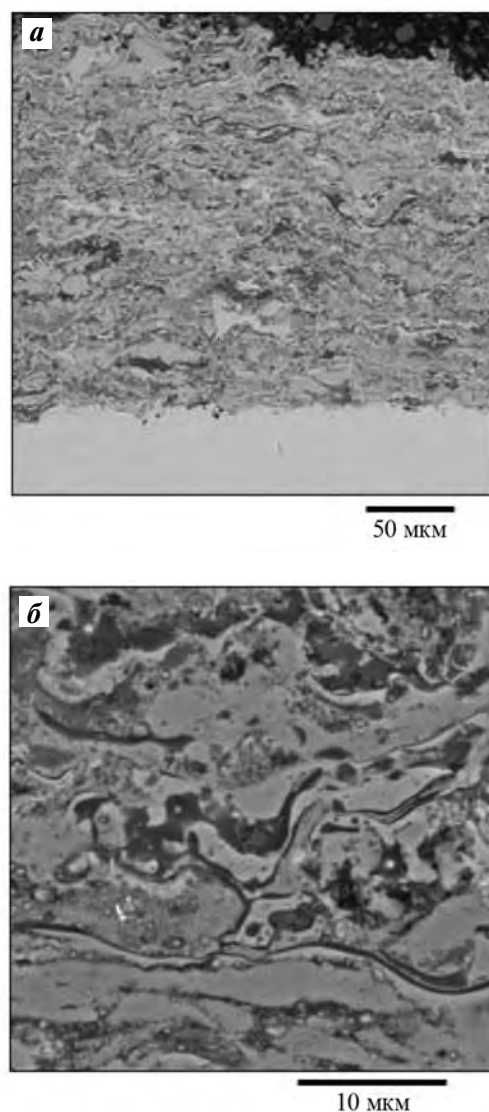


Рис. 2. Поперечное сечение (а, б) и дифрактограмма (в) детонационного покрытия из синтезированного порошка FeAlCr/Al₂O₃

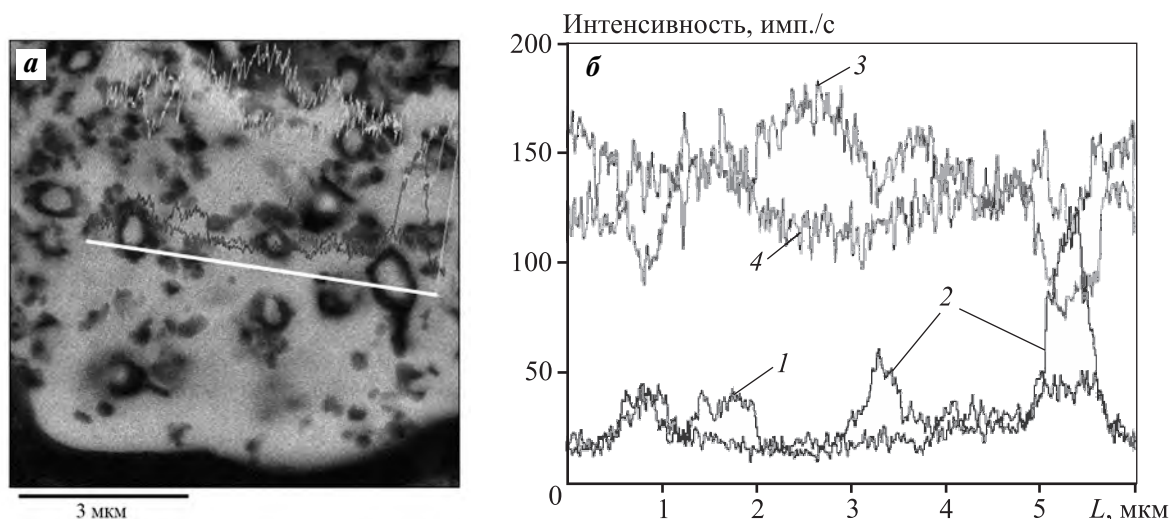


Рис. 3. Поперечное сечение детонационного покрытия $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и концентрационные кривые элементов (б) вдоль указанной линии сканирования (а)
1 – O, 2 – Cr, 3 – Fe, 4 – Al

дость $HV_{0,2}$ варьировалась в диапазоне 5,9–6,1 ГПа. Видно, что детонационные покрытия имеют типичную слоистую структуру без трещин и отслоений (см. рис. 2, а, б). Кроме интерметаллида В2, хрома и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дифрактограмма покрытий (см. рис. 2, в) содержит дополнительные рефлексы небольшой интенсивности, которые могут принадлежать $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Анализ концентрационных кривых (рис. 3, б) позволяет считать, что оксидные слои толщиной 80–120 нм, формирующиеся вокруг включений хрома (не всегда сплошные), представляют собой скорее оксид алюминия, чем оксид хрома, хотя могут также присутствовать оксид хрома и двойной оксид хрома-алюминия. Эти предположения подтверждаются картинами распределения элементов в их характеристических излучениях (рис. 4, б–г). Последние свидетельствуют также о формировании оксидных пленок Al_2O_3 толщиной 0,5–1,5 мкм на границах так называемых «сплэт» в процессе напыления. В результате содержание оксида алюминия в покрытии оказывается несколько выше, чем в напыляемом порошке (в покрытии — до 15–20 об.%, в порошке — 10–13 об.%). Кроме того, в покрытии идентифицируются также отдельные области с повышенной концентрацией железа (рис. 4, б).

На рис. 5 представлены сравнительные дифрактограммы детонационных покрытий из синтезированного порошка после окисления в течение 2 ч. После окисления при $t = 900^\circ\text{C}$ идентифицируются рефлексы небольшой интенсивности $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинельной фазы $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, а величина

на прироста массы достаточно мала ($4,8\cdot 10^{-8}$ г/см²), что косвенно свидетельствует против образования Fe_2O_3 на первой стадии окисления. При увеличении температуры до 950°C интенсивность рефлексов шпинельной фазы $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ заметно возрастает. При повышении температуры до 1000°C на дифрактограмме появляются типичные рефлексы гематита. При этом значительно увеличивается интенсивность линий $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наблюдаются следы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Раздвоение типичных рефлексов интерметаллидной фазы В2– FeAl в области $2\theta \approx 65^\circ$ и более дальних углов может быть связано с формированием некоторого количества разупорядоченного твердого раствора $\alpha_2\text{-FeAlCr}$.

В исследованиях, представленных в работе [30], было показано, что первая стадия окисления HVOF-покрытий из порошка $\text{FeAl}-\text{Fe}_x\text{Al}_y$, не содержащего хрома, зато со значительно более высокой концентрацией алюминия (45 мас.%) на воздухе при $t = 950^\circ\text{C}$ [26] контролируется образованием игл Fe_2O_3 , которые затем зарастают глобулами из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Несмотря на то, что прирост массы покрытий $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после выдержки $\tau = 24$ ч существенно выше, чем у покрытия из порошка $\text{FeAl}-\text{Fe}_x\text{Al}_y$ ($6,5\cdot 10^{-3}$ и $5,5\cdot 10^{-3}$ г/см² соответственно), после выдержки $\tau = 48$ ч значения прироста массы обоих покрытий близки ($1,25\cdot 10^{-2}$ и $1,23\cdot 10^{-2}$ г/см² соответственно). Кинетика окисления обоих покрытий подчиняется параболическому закону, и расчетные значения константы скорости окисления (k_p) также

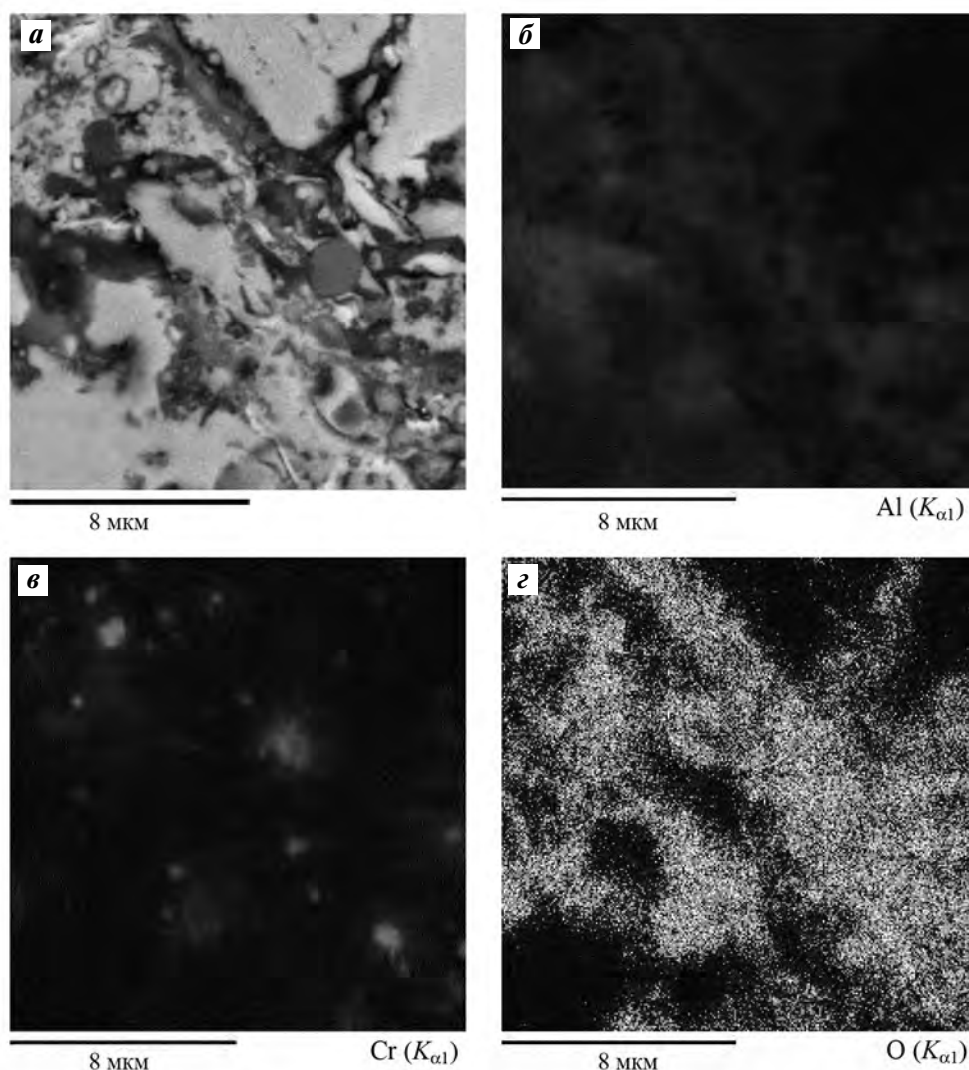


Рис. 4. Поперечное сечение (а) и картины распределения элементов (б–г) в области у границы «сплэт» детонационного покрытия из синтезированного порошка $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$
б – Al, г – Cr, з – O

близки: $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ — для $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3,4 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ — для $\text{FeAl}-\text{Fe}_x\text{Al}_y$.

Следует отметить, что в случае покрытий из порошка $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ относительная интенсивность рефлексов оксида железа Fe_2O_3 после выдержки 48 ч на воздухе при $t = 950^\circ\text{C}$ значительно ниже по сравнению с покрытиями из порошка $\text{FeAl}-\text{Fe}_x\text{Al}_y$ [30], что свидетельствует о подавлении процессов образования гематита на начальных этапах окисления при введении хрома. Сравнительно высокий прирост массы покрытий из порошка $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после $\tau = 24$ ч выдержки, вероятно, связан с интенсивным образованием сложных оксидов хрома-железа и метастабильных оксидов алюминия на начальной стадии окисления. Таким

образом, большое количество мелких включений и тонких слоев $\alpha\text{-Cr}$, Cr_2O_3 и различных модификаций Al_2O_3 способствует быстрому формированию защитной пленки, подавляя зарождение и рост Fe_2O_3 . Схема эволюции оксидной пленки на покрытиях из синтезированного порошка $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе окисления изображена на рис. 6.

Морфология поверхности покрытия после окисления продолжительностью $\tau = 48$ ч на воздухе при $t = 950^\circ\text{C}$ представлена на рис. 7. Картины распределения алюминия и кислорода (рис. 7, з, д) практически идентичны и воспроизводят морфологию поверхности образца (черные области соответствуют областям, расположенным ниже фокуса

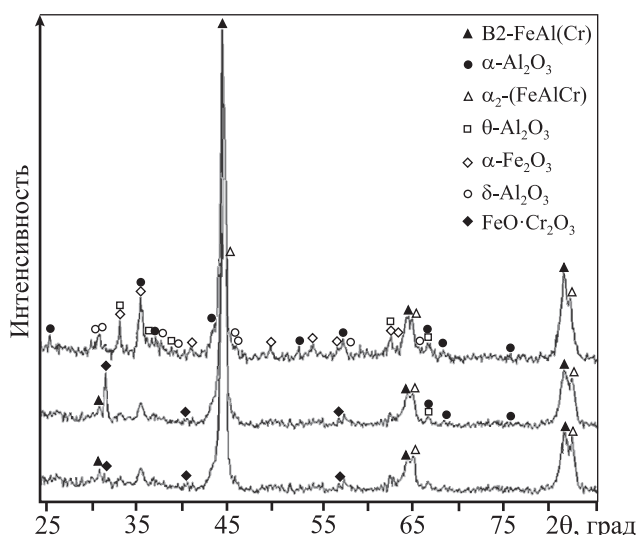


Рис. 5. Сравнительные дифрактограммы детонационных покрытий из синтезированного порошка FeAlCr/Al₂O₃ после окисления на воздухе в течение 2 ч

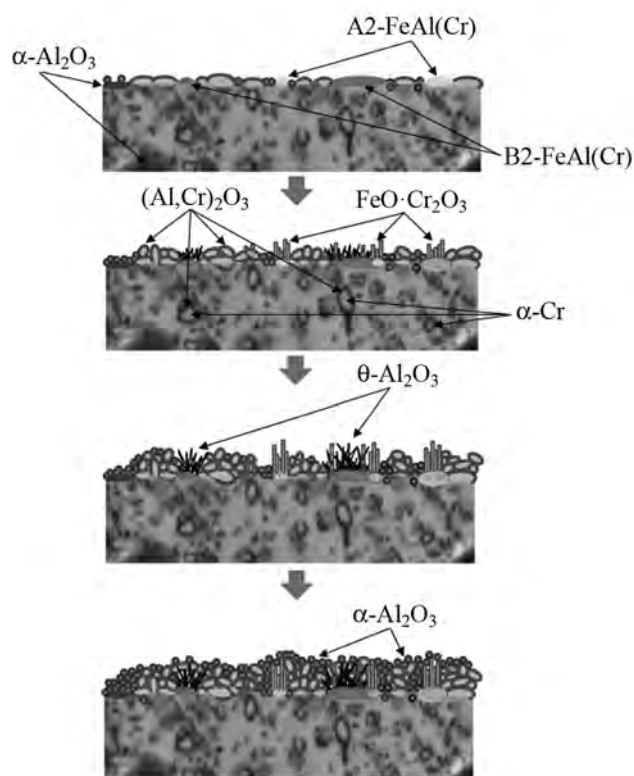


Рис. 6. Схема эволюции оксидной пленки на покрытиях из синтезированного порошка FeAlCr/Al₂O₃

сканирования). Согласно СЭМ-микрофотографиям при больших увеличениях (рис. 7, в), поверхностная пленка имеет мелкозернистую структуру (размер зерен 400–700 нм) с равноосными зерна-

ми близкой к сферической формы, типичной для α-Al₂O₃. Сравнение данных МРСА с поверхности детонационных покрытий после изотермической выдержки на воздухе при температуре 950 °С продолжительностью 2 и 48 ч показывает, что после 48 ч на поверхности значительно возрастает концентрация алюминия и кислорода и снижается содержание хрома и железа, что свидетельствует о преимущественном формировании на более поздних стадиях окисления оксида алюминия.

В то же время картина распределения хрома (рис. 7, е) и данные локального МРСА (рис. 7, в) указывают на возможное присутствие мелких включений (предположительно Cr₂O₃) в поверхностной пленке. Кристаллы с вытянутой морфологией, типичной для θ-оксида алюминия и гематита, не наблюдались на поверхности покрытия после выдержки в течение 48 ч при температуре 950 °С на воздухе.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования синтезированного порошка FeAlCr/Al₂O₃ для получения жаростойких покрытий, работающих при температурах до 950 °С. Стойкость к окислению детонационных покрытий из синтезированного порошка после 48 ч окисления на воздухе при температуре 950 °С близка к стойкости к окислению покрытий, полученных из порошка FeAl–Fe_xAl_y с содержанием алюминия 45 мас.%. В то же время коэффициент температурного линейного расширения покрытий FeAlCr/Al₂O₃ ближе к КТР материала основы, а их сопротивление ползучести выше за счет присутствия тонких включений тугоплавких оксидов. Тем не менее окончательное заключение о перспективах использования жаростойких газотермических покрытий из синтезированного порошка FeAlCr/Al₂O₃ будет сделано после завершения испытаний на длительную жаростойкость.

Заключение

Синтезированный порошок FeAlCr/Al₂O₃, полученный методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием алюминотермических реакций, является перспективным материалом для жаростойких покрытий, работающих при температурах до 950 °С. Легированная хромом упорядоченная структура B2–FeAl и большое количество тонких включений и слоев α-Cr (0,5–2,5 мкм),

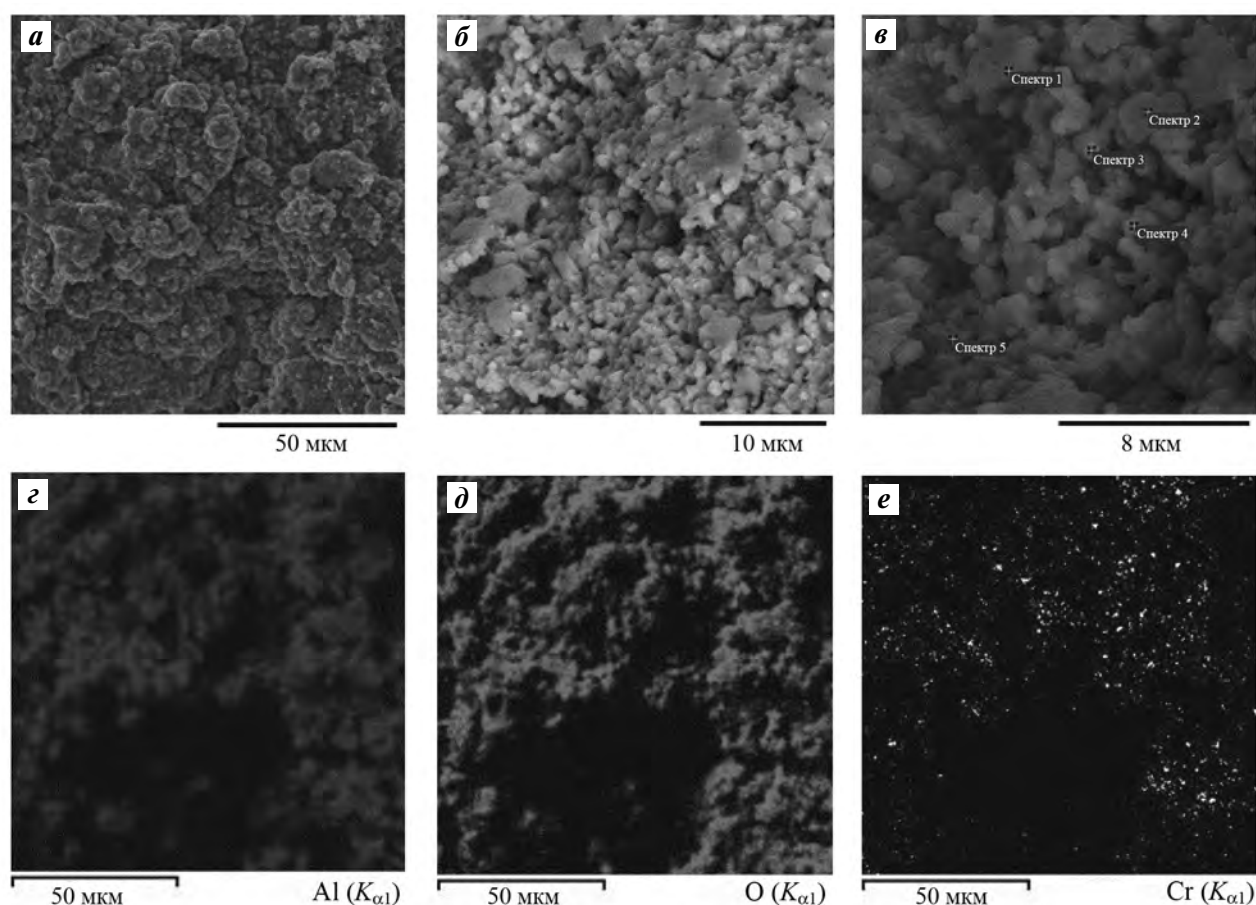


Рис. 7. Морфология поверхности детонационных покрытий из порошка $\text{FeAlCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после окисления на воздухе в течение 48 ч при $t = 950^\circ\text{C}$

а–в — общий вид при различных увеличениях; *г–е* — картины распределения элементов: Al (*г*), O (*д*), Cr (*е*)

Cr_2O_3 и различных модификаций Al_2O_3 в покрытиях способствуют быстрому формированию защитной оксидной пленки (на основе шпинельного оксида $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ и/или Al_2O_3 в зависимости от температуры испытаний) на начальных этапах окисления и подавляют зарождение и рост гематита, наблюдаемые в покрытиях, не содержащих хрома, даже при значительно более высоком содержании алюминия.

Литература/References

1. Stolf N.S. Iron aluminides: present status and future. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 258. P. 1–14.
2. Kang B.S.J., Cisloiu R. Evaluation of fracture behaviour of iron aluminides. *Theor. Appl. Fracture Mech.* 2006. Vol. 45. P. 25–40.
3. Kuc D., Niewielski G., Jablonska M., Bednarczyk I. Deformability and recrystallization of Fe–Al intermetallic phase — base alloy. *JAMME*. 2007. Vol. 20. P. 143–146.
4. Sikka V.K., Welsch G., Desai P.D. Oxidation and corrosion of intermetallic alloys. West Lafayette, Indiana: Metal Information Analysis Centre, 1996.
5. Stott F.H., Grabke H.J., Schutze M. Oxidation-sulphidation of iron aluminides. *Oxidation of Intermetallics*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
6. Klower J., Grabke H.J., Schutze M. High temperature corrosion behaviour of iron aluminides and iron aluminium-chromium alloys. *Oxidation of intermetallics*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
7. Morris D.G., Muñoz-Morris M.A., Chao J. Development of high strength, high ductility and high creep resistant iron aluminide. *Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 821–826.
8. Tortorelli P.F., DeVan J.H., Goodwin G.M., Howell M. Elevated temperature coatings. Science and technology. Warrendale, PA: TMS, 1995.
9. Pint B.A., Tortorelli P.F., Wright I.G. Oxidation of intermetallics. N.Y.: Wiley, 1996.
10. Subramanian R. Iron-aluminide- Al_2O_3 composites by in situ displacement reactions: processing and mechanical

- properties. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 254. P. 119—128.
11. Grabke H.J., Schütze M. Oxidation of intermetallics. N.Y.: Wiley, 2007.
12. Tortorelli P.F., DeVan J.H. Compositional influences of the high temperature corrosion resistance of iron aluminides, in processing, properties, and applications of iron aluminides. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.
13. DeVan J.H. Oxidation behaviour of Fe₃Al and derived alloys. Oxidation of high temperature intermetallics. Warrendale: TMS, 1989.
14. Halfa H. Oxidation behavior of Fe₃Al–5Cr–(0, 0.5, 1.5)Ti alloys at temperature ranges from 800 °C to 1200 °C. *JMMCE*. 2010. Vol. 9. P. 775—786.
15. Doychak J., Smialek J.L., Barrett C.A. Oxidation of high temperature intermetallics. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1989.
16. Smialek J.L., Doychak J., Gaydos D.J. Oxidation behavior of FeAl + Hf, Zr, B. *Oxid. Met.* 1990. Vol. 34. P. 259—270.
17. Zhenyu Liu, Gao Wei. Effects of chromium on the oxidation performance of β-FeAlCr coatings. *Oxid. Met.* 2000. Vol. 54. P. 189—209.
18. Gang Ji, Elkedim O., Grosdidier T. Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 190. P. 406—416.
19. Guilemany J.M., Lima C.R.C., Cinca N., Miguel J.R. Studies of Fe—40Al coatings obtained by high velocity oxy-fuel. *Surf. Coat. Tech.* 2006. Vol. 201. P. 2072—2079.
20. Guilemany J.M., Cinca N. High-temperature oxidation of Fe—40Al coatings obtained by HVOF thermal spray. *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 1384—1394.
21. Guilemany J.M., Cinca N., Dosta S., Cano I.G. FeAl and NbAl₃ intermetallic-HVOF coatings: Structure and properties. *J. Therm. Spray Technol.* 2009. Vol. 18. P. 536—545.
22. Senderowski C., Bojar Z. Gas detonation spray forming of Fe—Al coatings in the presence of interlayer. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 3538—3548.
23. Senderowski C., Bojar Z., Wołczyński W., Pawłowski A. Microstructure characterization of D-gun sprayed Fe—Al intermetallic coatings. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. P. 1405—1409.
24. Vityaz P.A., Letsko A.I., Talako T.L., Parnitsky N.M. Chromium alloyed FeAl-based powder for oxidation resistant coatings. *Euro PM2015 Proceedings*. 2015. Paper 3213202 (6p).
25. Витязь П.А., Лецко А.И., Талако Т.Л., Парницкий Н.М. Влияние структурного состояния хрома на стойкость к окислению композиционного порошка на основе алюминида железа, упрочненного включениями Al₂O₃. *Порошковая металлургия*: Республ. межвед. сб. науч. тр. Минск: Изд. дом «Беларуская наука», 2014. Вып. 37. С. 167—173; Vityaz P.A., Letsko A.I., Talako T.L., Parnitsky N.M. Vliyanie strukturnogo sostoyaniya khroma na stoikost' k okisleniyu kompozitsionnogo poroshka na osnove alyuminida zheleza, uprochnennogo vklucheniymi Al₂O₃. In: *Poroshkovaya metallurgiya: Sbornik nauchnykh trudov* [Effect of structural condition on chrome oxidation resistance of the composite powders based iron aluminide reinforced Al₂O₃ inclusions In: *Powder metallurgy: Collection of proceedings*]. Minsk: Izd. dom «Belaruskaya nauka», 2014. No. 37. P. 167—173.
26. Талако Т.Л., Беляев А.В., Ильюченко А.Ф., Лецко А.И. Порошковый материал на основе моноалюминида железа и способ его получения: Пат. 6545 (РБ). 2004; Talako T.L., Belyaev A.V., Ilyushchenko A.F., Letsko A.I. Poroshkovyi material na osnove monoalyuminida zheleza i sposob ego polucheniya [Powder material based on iron monoaluminide and method of its production]: Pat. 6545 (RB). 2004.
27. Лецко А.И., Талако Т.Л., Реутенок Ю.А., Парницкий Н.М. Состав шихты композиционного порошка FeAl(Cr)/Al₂O₃: Пат. 19172 (РБ). 2015; Letsko A.I., Talako T.L., Reutenok Yu.A., Parnitsky N.M. Sostav shikhty kompozitsionnogo poroshka FeAl(Cr)/Al₂O₃ [Charge mixture composition for composite powder FeAl(Cr)/Al₂O₃]: Pat. 19172 (RB). 2015.
28. Grabke H.G. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*. 1999. Vol. 7. P. 1153—1158.
29. Левашов Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999; Levashov E.A. Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie osnovy samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Physicochemical and technological foundations of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: BINOM, 1999.
30. Szczucka-Lasota B., Formanek B., Szymanski K., Bierska B. Oxidation of thermally sprayed coatings with FeAl intermetallic matrix. In: *Proc of 12th Int. Sci. Conf. «Achievements in materials and manufacturing engineering»*. 2004. P. 901—904.

Юбилей Валентины Константиновны Нарвы

31 марта отмечает свой юбилей заместитель заведующего кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» профессор Нарва Валентина Константиновна.

В 1961 г. после окончания с отличием Московского института цветных металлов и золота им. М.И. Калинина она была направлена на работу в НИИГрафит. В 1965 г. В.К. Нарва поступила в очную аспирантуру МИСиС, в 1970 г. защитила кандидатскую диссертацию и с 1968 г. работает

в этом вузе — сначала ассистентом на кафедре редких, радиоактивных металлов и порошковой металлургии, потом, с 1974 г., — доцентом, а с 2004 г. и по настоящее время — профессором кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП).

Проф. В.К. Нарва является известным ученым и педагогом в области порошковой металлургии и функциональных покрытий. Она обладает международным авторитетом, была научным руководителем и ответственным исполнителем многочисленных проектов по созданию технологий производства карбидосталей и покрытий. В настоящее время Валентина Константиновна руководит хоздоговорной работой по получению порошковых материалов на основе железа. Ею опубликовано более 200 научных работ, в числе



которых известная монография «Карбидостали» (в соавторстве с Ю.Г. Гуревичем и Н.Р. Фраге, 1988 г.). Результаты научных изысканий регулярно докладываются на международных конференциях, а труды широко цитируются в литературе.

Преподаватели и студенты высоко ценят Валентину Константиновну за ее профессионализм, доброту, искренность и пунктуальность. Она замечательно читает лекции, руководит научными работами студентов и аспирантов, является автором

многочисленных методических пособий, выполняет большую учебно-методическую работу на кафедре ПМиФП по организации учебного процесса, составлению учебных планов и образовательных программ. Под ее руководством подготовлено 6 кандидатских диссертаций, выпущено более 250 специалистов различного профиля. Заслуги проф. В.К. Нарвы отмечены почетными знаками и медалями МИСиС, дипломами международных выставок и конкурсов.

Редколлегия и редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», коллеги, друзья, ученики поздравляют Валентину Константиновну с юбилеем и желают ей крепкого здоровья, семейного счастья, творческих успехов и дальнейшей плодотворной работы.

Королеву Юрию Михайловичу — 80 лет

24 марта 2018 г. исполнилось 80 лет известному специалисту в области металлургии и материаловедения тугоплавких металлов, докт. техн. наук, проф., чл.-кор. Российской и Международной инженерных академий, президенту научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» Юрию Михайловичу Королеву.

После окончания с отличием в 1961 г. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева по специальности «Технология радиоактивных редких и рассеянных элементов» Ю.М. Королев был направлен в Подольский научно-исследовательский технологический институт (ныне НИИ «НПО «ЛУЧ»). Работая в области газофазной металлургии, он стал в ней одним из наиболее известных в мире специалистов. Его работы посвящены глубоким исследованиям процессов осаждения металлов из газовой фазы. На основе физико-химических закономерностей газофазного осаждения различных материалов разработаны принципы конструирования и методы расчета технологических аппаратов для практического использования описанных процессов. При участии Ю.М. Королева разработаны и осуществлены на практике принципиально новые технологические процессы:

- нанесение покрытий из тугоплавких металлов на поверхность теплонапряженных конструкций, применяемых в современной технике, в том числе катодов термоэмиссионных преобразователей тепловой энергии в электрическую, ионных решеток для термоядерных реакторов типа «Токамак», электродов газоразрядных устройств и рентгеновских трубок, сопел реактивных двигателей и т. д.;

- организация опытно-промышленного производства труб из вольфрама;

- изготовление уникальных изделий из вольфрама (в том числе первой стенки термоядерного реактора типа «Токамак»), когда невозможно использование других методов;

- получение тугоплавких металлов высокой чистоты;



- разработка принципиально новых композитов на основе керамических частиц, диспергированных в металлической матрице, в том числе дисперсионных тепловыделяющих элементов ядерных реакторов;

- создание полного цикла целевого использования вольфрама, обогащенного изотопом 184, включая сбор и переработку отходов.

По результатам этих исследований Юрий Михайлович за-

щитил кандидатскую (1967 г.) и докторскую (1973 г.) диссертации. За оригинальные разработки он награжден серебряной (1972 г.) и золотой (1976 г.) медалями ВДНХ СССР.

В 1976 г. Ю.М. Королев переходит работать во Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС, г. Москва) начальником лаборатории плазменной металлургии и плазмохимии. Накопленные знания он использует для совершенствования процессов нанесения износостойких покрытий на твердосплавный инструмент, повышающих его эксплуатационную стойкость в 3—5 раз. Глубокие знания и большой опыт в области физико-химических исследований позволили ему внести существенный вклад в создание и освоение в производстве плазмохимического процесса получения мелкодисперсных порошков вольфрама.

Под руководством Ю.М. Королева разработаны новые материалы и технологические процессы:

- синтез и отливка уникального инструментального материала на основе эвтектики «карбид титана — молибден», способного работать, не теряя своей износостойкости и прочности, до 1500 °С, что обеспечивает повышение стойкости инструмента для деформации жаропрочных сталей в 30—50 раз;

- лигатуры на основе вольфрама, молибдена и рения с никелем для легирования жаропрочных сплавов и высококачественных сталей, сокращающие время плавки;

- молибденовый прокат, плакированный никелем, для электротехники, который значительно повышает качество силовых полупроводниковых приборов;

— серия пирометаллургических процессов переработки отходов тугоплавких металлов и твердых сплавов, не сопровождающихся выделением вредных выбросов.

В 1982 г. Ю.М. Королев стал заместителем директора ВНИИТС по научной работе, а в 1983 г. — директором этого института. На этом этапе своей деятельности он активно способствует техническому прогрессу на предприятиях твердосплавной подотрасли (вводится в эксплуатацию 7 новых цехов), активно участвует в разработке и организации производства ряда материалов и изделий, необходимых современной промышленности, таких как:

— безвольфрамовые твердые сплавы с повышенной прочностью для замены твердых сплавов с содержанием 10—15 %W;

— более совершенные режущие материалы из слоистой керамики и синтетических алмазов, обеспечивающие увеличение скорости резания в металлообработке в 2—3 раза и стойкости инструмента в 3—5 раз;

— изделия из тяжелых сплавов, по размерам и характеристикам значительно превосходящие зарубежные аналоги;

— высокоэффективные поражающие элементы для стрелкового оружия;

— бронезащитные конструкции на основе различных керамических материалов для защиты техники и личного состава.

С 1993 г. Ю.М. Королев является бессменным президентом научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (НТА ПМ), которая до 1997 г. осуществляла координацию деятельности и финансовую поддержку российских организаций, ранее входивших в состав Межотраслевого научно-технического комплекса «Порошковая металлургия».

Большая заслуга Юрия Михайловича в том, что он сформулировал, теоретически обосновал, а в 2017 г. практически осуществил экологически чистый безотходный фторидный передел в технологии вольфрама, открывающий перспективы для коренного преобразования промышленного производства.

Ю.М. Королев является автором более 250 научных трудов, в том числе двух монографий, бо-

лее 120 статей и 74 изобретений. Его монография (в соавторстве с В.И. Столяровым) «Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом» (1981 г.) сохраняет свою актуальность до настоящего времени. Под редакцией Ю.М. Королева выпущен справочник «Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов» (1999 г.).

Наряду с научно-производственной деятельностью большое внимание им уделяется подготовке кадров. По его инициативе при ВНИИТС были созданы филиалы 3 базовых кафедр: порошковой металлургии (МИТХТ), обработки металлов давлением (МИСиС) и высокотемпературных материалов (МИСиС). Он работал профессором на кафедре химии МВТУ им. Н.Э. Баумана (1977—1982 гг.), на кафедре высокотемпературных материалов МИСиС (1987—1992 гг.), а с 1993 г. является председателем ГАК на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС.

Юрий Михайлович активно способствовал развитию науки и техники в стране, являясь членом научно-технического совета Бюро по машиностроению Совета Министров СССР; научного совета АН СССР по химии высокочистых веществ; трех научных советов при ГК СССР по науке и технике по проблемам: порошковая металлургия и композиционные материалы, металлические материалы, новые процессы в цветной металлургии, а также членом президиума центрального правления Всесоюзного научно-технического общества цветной металлургии СССР и председателем подкомитета «Отбор проб и методы испытаний твердых сплавов» Международной организации по стандартизации (ISO).

Ю.М. Королев стоял у истоков создания в 2007 г. журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» и является активным членом его редакционной коллегии.

Особо хочется отметить общечеловеческие черты характера Юрия Михайловича — отзывчивость, заботу о близких, надежность, чувство юмора, увлеченность классической музыкой и горнолыжным спортом.

От всей души поздравляем Юрия Михайловича с юбилеем и желаем ему долгих лет жизни, крепкого здоровья, дальнейших творческих успехов!



Известия вузов

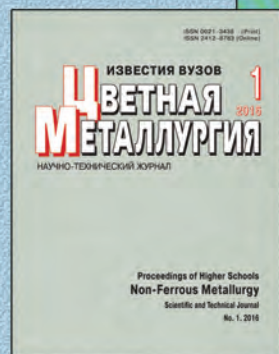
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

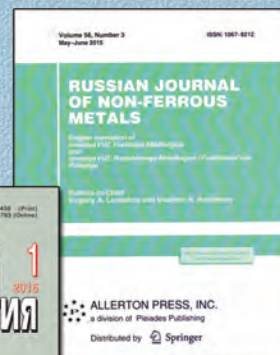
Основан в 1958 г.

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

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



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



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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис»

В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» – индекс 70382
Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 38610



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

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков.

В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

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