

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2018, № 2

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2
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

2 - 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) ВИНТИ.

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

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

Учредители

ФГАОВ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

ООО «Калвис» (издатель)

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

Редакция журнала

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

Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,5

Подписано в печать 15.06.2018 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 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
Блинов 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
Ильющенко А.Ф. – докт. техн. наук, чл.-кор. НАН Беларуси, проф., ГНПО ПМ НАН Беларуси, Минск
Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород
Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия», Москва
Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва
Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва
Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва
Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф. ВолгГТУ, Волгоград
Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск
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
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

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

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

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

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

2 - 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 Kudina A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10,5

Signed print 15.06.2018 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПИИ 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., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia

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

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

Chukin M.V. – Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

Danninger H. – Prof., Dr. Sci., 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

Ilyushchanka A.F. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus

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

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

Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Popovich A.A. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the 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

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

Крючков Д.И., Залазинский А.Г., Романова О.В., Нестеренко А.В., Смирнова Е.О.
Определение значений коэффициентов модели пластического деформирования частиц порошка сплава ВТ-22 4

Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.
Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. 1. Особенности структуры и состояния частиц порошков алюминия, полученных в результате механохимической обработки 13

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Гасанов Б.Г., Передерий В.Г., Ефимов А.Д., Баев С.С.
Влияние режима двухступенчатого спекания на структурообразование и свойства порошковых цельнопрессованных биметаллических материалов на основе железа 23

Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Шукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д.
Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала..... 35

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Прибытков Г.А., Фирсина И.А., Коржова В.В., Крилицын М.Г., Полянская А.А.
Синтез композиционных порошков «TiC – связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий» 43

Алымов М.И., Вадченко С.Г., Гордолова И.С.
Воспламенение смеси вольфрама с тефлоном и добавками алюминия 54

Карпов А.В., Коновалихин С.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.
Электропроводящая композиционная СВС-керамика на основе TiB₂–AlN–BN 61

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Русин Н.М., Скоренцев А.Л.
Макроструктура и прочность композита Al–Zn–Sn, полученного жидкофазным спеканием смеси порошков сплава Al–Zn и чистого олова 69

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

Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В.
Исследование влияния температурных полей нагрева при непрерывной лазерной обработке на эксплуатационные свойства пластин твердого сплава Т15К6 76

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Kryuchkov D.I., Zalazinskii A.G., Romanova O.V., Nesterenko A.V., Smirnova E.O.
Determination of parameters for the plasticity model of VT-22 alloy powder particles 4

Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A.
Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energy-intensive combustible compositions. 1. Features of the structure and state of aluminum powder particles obtained as a result of mechanochemical treatment 13

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Gasanov B.G., Perederiy V.G., Efimov A.D., Baev S.S.
Influence of the two-stage sintering mode on structure formation and properties of powdered all-pressed bimetallic iron-based materials 23

Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D.
Mechanical alloying with partial amorphization of Fe–Cr–Co–Ni–Mn multicomponent powder mixture and its spark plasma sintering for compact high-entropy material production..... 35

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitcyn M.G., Polyanskaya A.A.
Synthesis of composite powders «TiC–NiCrBSi alloy binder» for cladding and deposition of wear-resistant coatings 43

Alymov M.I., Vadchenko S.G., Gordopolova I.S.
Ignition and combustion of W–Teflon–Al mixtures..... 54

Karpov A.V., Konovalikhin S.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.
Conductive TiB₂–AlN–BN-based composite SHS ceramics 61

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Rusin N.M., Skorentsev A.L.
Macrostructure and strength of Al–Zn–Sn composite obtained by liquid phase sintering of Al–Zn alloy powder mixture and pure tin 69

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

Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V.
Research into the effect of temperature fields of heating during continuous laser treatment on T15K6 carbide insert performance..... 76

Определение значений коэффициентов модели пластического деформирования частиц порошка сплава ВТ-22

© 2018 г. **Д.И. Крючков, А.Г. Залазинский, О.В. Романова, А.В. Нестеренко, Е.О. Смирнова**

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 19.07.17 г., доработана 19.12.17 г., подписана в печать 26.12.17 г.

Предложен расчетно-экспериментальный способ определения модели среды для описания механических свойств частиц порошка из высокопрочного титанового сплава ВТ-22, полученного распылением плазмой в струе инертного газа. Метод основан на косвенном определении диаграммы деформационного упрочнения $\sigma_s \sim \varepsilon$ (зависимость сопротивления деформации от степени пластической деформации). Для натурных испытаний подготовлен образец, представляющий шлиф из залитых в специальную смолу частиц порошка. Приведены результаты вдавливания индентора Виккерса в частицы порошка ВТ-22 и данные компьютерного моделирования этого процесса методом конечных элементов. Среднее значение максимальной глубины индентирования составило $h_{\max} = 6,56$ мкм при наибольшей величине нагружения 2 Н. При компьютерном моделировании для рассматриваемого элемента объема применялась упругопластическая модель материала с нелинейным упрочнением Джонсона–Кука. Для идентификации параметров искомого уравнения предложен алгоритм поиска коэффициентов путем многоступенчатого планирования вычислительного эксперимента. В качестве критериев отбора выбраны оценки максимального совпадения экспериментальных и расчетных данных, в частности по величине максимальной глубины индентирования. В результате исследования из возможной совокупности значений коэффициентов модели материала выбраны наиболее удовлетворяющие условиям поиска. По предложенному алгоритму удалось достичь результата через 4 расчетных цикла. Проведено металлографическое исследование порошка. Установлено, что его частицы имеют грубое внутризеренное строение с преобладанием β -фазы, образованное при плазменном распылении. Вероятно, это привело к снижению сопротивления деформации сплава ВТ-22 в частицах порошка.

Ключевые слова: частицы порошка, титан, метод конечных элементов, индентирование, диаграмма деформационного упрочнения.

Крючков Д.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН (620049 г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). E-mail: kru4koff@bk.ru.

Залазинский А.Г. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН. E-mail: zalaz@list.ru.

Романова О.В. – инженер лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: pridize@mail.ru.

Нестеренко А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории микромеханики материалов ИМАШ УрО РАН. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Смирнова Е.О. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории микромеханики материалов ИМАШ УрО РАН. E-mail: evgeniya@imach.uran.ru.

Для цитирования: Крючков Д.И., Залазинский А.Г., Романова О.В., Нестеренко А.В., Смирнова Е.О. Определение значений коэффициентов модели пластического деформирования частиц порошка сплава ВТ-22 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-4-12.

Kryuchkov D.I., Zalazinskii A.G., Romanova O.V., Nesterenko A.V., Smirnova E.O.

Determination of parameters for the plasticity model of VT-22 alloy powder particles

A computational and experimental method is proposed to determine the medium model for describing the mechanical properties of powder particles of a high-strength VT-22 titanium alloy obtained by plasma spraying in an inert gas jet. The method is based on the indirect determination of the $\sigma_s \sim \varepsilon$ strain hardening diagram (yield stress dependence on plastic deformation). A specimen for full-scale tests was prepared as a section of powder particles filled into a special resin. The paper provides the results of Vickers indentation into VT-22 powder particles and the results of computer simulation of this process by the finite element method. The average value of the maximum indentation depth was $h_{\max} = 6,56$ μm with a maximum loading value of 2 N. The Johnson-Cook elasto-plastic model of a material with nonlinear hardening was used for the volume element considered during the computer simulation. An algorithm for searching coefficients by computational experiment multistage planning was proposed to identify the parameters

of the equation sought. Estimated maximum coincidences of experimental and calculated data were chosen as selection criteria, in particular, based on maximum indentation depth. As a result of the study, material model coefficient values that meet search conditions best were chosen from a possible set of such values. According to the algorithm proposed, the result was achieved in 4 calculation cycles. Powder metallographic study was carried out. It was found that particles have a coarse intragranular structure with the dominating β phase formed during plasma spraying. This probably led to a decrease in VT-22 alloy deformation resistance in the powder particles.

Keywords: powder particles, titanium, finite element method, indentation, strain hardening diagram.

Kryuchkov D.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Laboratory of system simulation, Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IES UB RAS) (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomolskaya str., 34). E-mail: kru4koff@bk.ru.

Zalazinskii A.G. – Dr. Sci. (Tech.), Principal researcher, Laboratory of system simulation, IES UB RAS. E-mail: zalaz@list.ru.

Romanova O.V. – Engineer, Laboratory of powder, composite and nanomaterials, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsena str., 101). E-mail: pridlize@mail.ru.

Nesterenko A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Laboratory of material micromechanics, IES UB RAS. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Smirnova E.O. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Laboratory of material micromechanics, IES UB RAS. E-mail: evgeniya@imach.uran.ru.

Citation: Kryuchkov D.I., Zalazinskii A.G., Romanova O.V., Nesterenko A.V., Smirnova E.O. Opredelenie znachenii koefitsientov modeli plasticheskogo deformirovaniya chastits poroshka splava VT-22. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-4-12.

Введение

Изучение процессов формирования порошковых материалов требует оценки механических характеристик частиц порошка, поскольку каждый процесс их получения накладывает свои особенности на свойства частиц металла. В предлагаемой работе рассматриваются порошки сплава ВТ-22, полученные из отходов промышленного производства титана. Естественно, что использование таких порошков требует определения их свойств [1].

Исследование механических характеристик частиц порошков представляет определенные трудности ввиду невозможности изготовить стандартизированные образцы и использовать их в традиционных испытаниях, в частности на одноосное растяжение, сжатие, кручение. В связи с этим возникает необходимость использования косвенных методов.

Способ измерения кинетической (инструментированной) твердости с одновременной регистрацией величины нагрузки и глубины вдавливания позволяет рассчитывать комплекс механических свойств материала. Значительный вклад в развитие метода внесли авторы [2–6]. Это стимулировало появление исследований с целью создания методик обработки диаграмм вдавливания инденторов, которые позволили бы получить из них информацию, достаточную для построения диаграмм деформационного упрочнения [7–11]. В ра-

ботах [12–14] представлены способы получения всех участков деформационной кривой путем применения нескольких инденторов с разными углами при вершине.

Неотъемлемой частью исследований по восстановлению диаграмм деформационного упрочнения по данным индентирования становится использование компьютерного моделирования. Авторами [15, 16] осуществлена попытка проверки способов определения пластических свойств металлических материалов методом индентирования с привлечением конечно-элементного моделирования. Сочетание микроиндентирования и конечно-элементного моделирования для установления особенностей при пластическом деформировании материала для частиц порошка изучено в [17]. В работе [18] описан алгоритм поиска параметров кривой упрочнения методом одиночного внедрения острого индентора (Берковича, Виккерса или конического).

В настоящей работе с использованием микроиндентирования деформируемого материала предложен расчетно-экспериментальный метод, позволяющий осуществить параметрическую идентификацию модели частиц порошкового материала. Необходимость такого исследования связана с развитием систем автоматизированного проектирования материалов с использованием концеп-

туальных принципов микро- и мезомеханики [19], в соответствии с которыми можно прогнозировать свойства материала, если они определены на более низких масштабных уровнях. Результаты изучения механических характеристик частиц порошкового материала необходимы для идентификации условия текучести и решения задач его уплотнения.

Материал и методы исследования

Предлагаемый расчетно-экспериментальный метод определения диаграммы деформационного упрочнения $\sigma_s \sim \epsilon$ (зависимость сопротивления деформации от степени пластической деформации) деформируемого материала включает несколько этапов: первый — предусматривает проведение серии испытаний на вдавливание индентора Виккерса и построение диаграммы вдавливания (зависимость нагрузки F от глубины индентирования h); второй — включает компьютерное моделирование процесса индентирования деформируемого тела с принятой моделью среды методом конечных элементов; на заключительном этапе осуществляется отбор коэффициентов принятой модели среды в результате сравнения диаграмм вдавливания, полученных при моделировании и в ходе натурных испытаний.

Объектом исследования были частицы из высокопрочного титанового сплава ВТ-22 состава Ti—5Al—5Mo—5V—1Cr—1Fe, полученных плазменным распылением в струе инертного газа. Они имеют сферическую форму и гладкую поверхность (рис. 1, а). Порошок представлен фракцией менее 440 мкм, средний размер частиц составлял 156 мкм.

Образец для проведения испытаний по экспериментальному определению диаграммы вдавливания был подготовлен следующим образом: частицы порошка заливались специальной смолой на эпоксидной основе, после ее высыхания производилась шлифовка до состояния полусфер на наждачной бумаге № 150, 300, 600 и 800, затем на алмазной пасте № 10, 7, 5, 1 и завершалась обработка на бархате с применением взвеси из оксида хрома. Вид металлографического шлифа приведен на рис. 1, б.

На первом этапе исследования проведена серия вдавливаний в частицы наконечником Виккерса на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН в системе для измерения микротвердости Fisherscope НМ 2000 ХУм. Нагрузка составляла до 2 Н за 20 с и разгрузка — тоже за 20 с. Каждое внедрение индентора осуществлялось в отдельные частицы, расположенные в разных частях образца. Всего проведено 12 вдавливаний.

В рамках используемого метода по определению параметров диаграммы $\sigma_s \sim \epsilon$ выполнена серия моделирующих экспериментов так, чтобы зависимость $F-h$, получаемая при конечно-элементном моделировании, максимально близко приближалась к экспериментальной. При этом использован метод последовательных приближений, графическая интерпретация которого показана на рис. 2.

В первую очередь строился план эксперимента, максимально охватывающий комбинации значений коэффициентов, входящих в искомое уравнение (в настоящей работе — трехпараметрическое). Для матрицы планирования коэффициенты обозначены X_1 , X_2 и X_3 . Число комбинаций из их максимальных и минимальных значений состав-

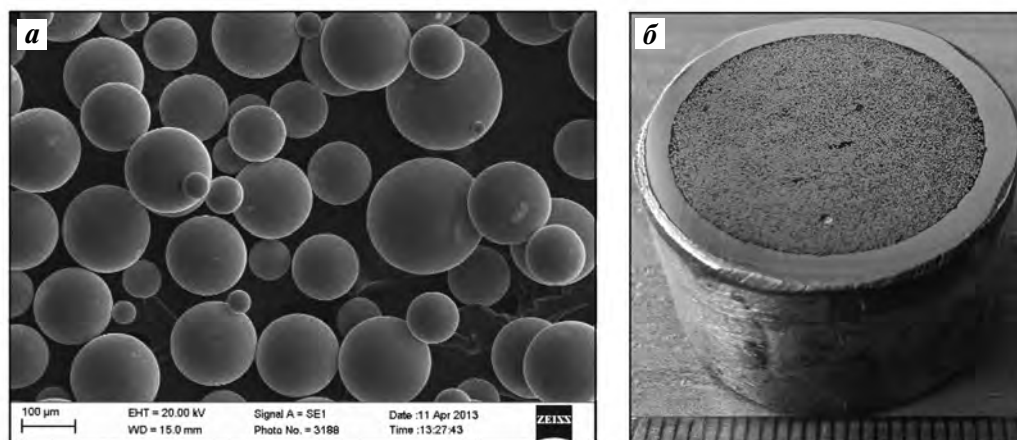


Рис. 1. Порошок сплава ВТ-22 (а) и образец для индентирования его частиц (б)

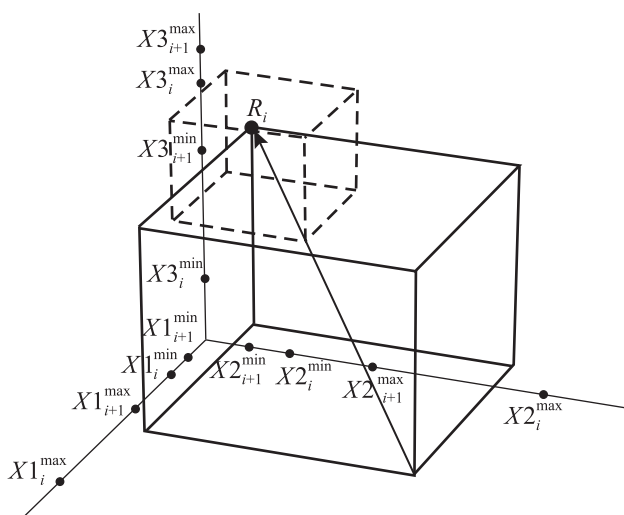


Рис. 2. Графическая интерпретация сужения пространства поиска комбинации значений коэффициентов X_1 , X_2 и X_3

ляло 8, и они образуют параллелепипед в области пространства поиска. После первого приближения производилось сравнение данных, полученных в результате моделирования, с экспериментом. При этом учитывались значения максимальной глубины индентирования ($h_{\max}$). Затем проводился расчет оценки отклонения экспериментальных данных глубины вдавливания индентора от рассчитанных значений в результате компьютерного моделирования по формуле

$$K = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_p |F_i - h_3 |F_i|^2)}, \quad (1)$$

где h_p и h_3 — расчетное и экспериментальное значения глубины проникновения индентора соответ-

ственно; N — количество точек на диаграмме $F(h)$, полученных в процессе вдавливания, для которых определены h_p и h_3 при равных значениях нагрузки F .

После сравнения в первом приближении для комбинации значений с минимальной оценкой (K) строился новый план эксперимента, и все действия повторялись. На рис. 2 показана графическая интерпретация сужения пространства поиска комбинации значений коэффициентов X_1 , X_2 и X_3 . Сплошными линиями обозначена область текущего поиска, штриховыми — область для следующего этапа, которая строится около комбинации значений X_1 , X_2 , X_3 (на рисунке точка R_i), максимально удовлетворяющей условиям поиска.

Поскольку алмазный наконечник Виккерса представляет собой симметричное тело в виде правильной четырехгранной пирамиды, в конечно-элементной модели исследовалась $1/4$ часть индентора и деформируемого тела (рис. 3). Алмазный индентор рассматривался как абсолютно твердое тело. Геометрические размеры деформируемого тела выбирались такими, чтобы пластическая деформация не достигала его границ. Размеры выбранного элемента объема составили $100 \times 100 \times 100$ мкм. Граничные условия задавались в перемещениях. Полагалось, что на контактной поверхности действуют силы трения, подчиняющиеся закону Амонтона—Кулона.

Для рассматриваемого элемента объема применялась упругопластическая модель материала с нелинейным упрочнением. Из перечня моделей САЕ-системы Abaqus была выбрана модель Джонсона—Кука [20], поскольку она представляет

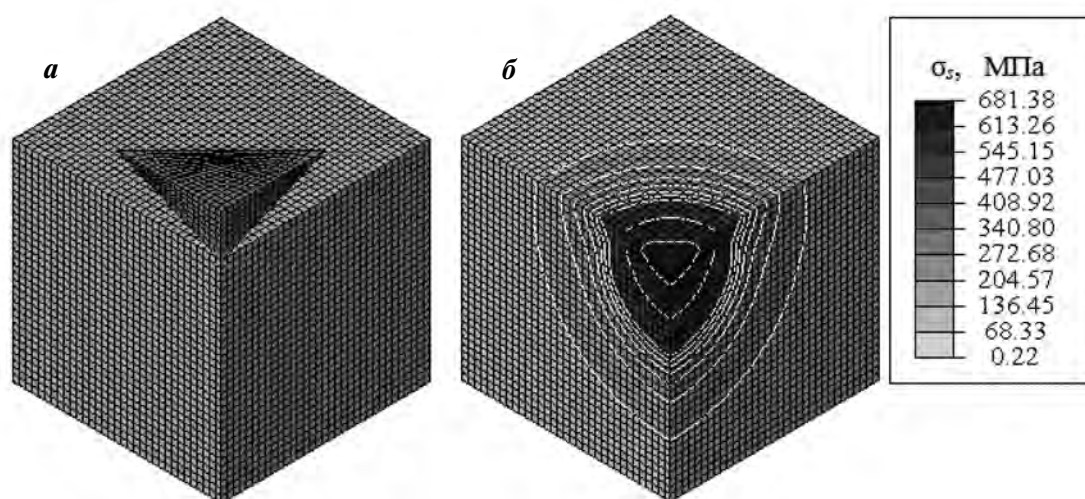


Рис. 3. Конечно-элементная модель (а) и напряженное состояние выбранного элемента объема (б)

собой тип модели в аналитической форме и отражает зависимость упрочнения, а также не требует обязательного использования полной формы, т.е. параметров зависимости скорости деформации. Данная модель удобна для сравнительного исследования при варьировании параметров с использованием метода конечных элементов, в частности для определения свойств титановых сплавов [21].

В работе [21] также приводится методика повторного моделирования процесса вдавливания сферического индентора с систематическим сравнением экспериментальных и прогнозируемых результатов.

В соответствии с моделью связь между интенсивностью напряжений и полной деформацией задается в упругом и пластическом интервалах. В интервале упругой деформации, когда пластические деформации отсутствуют, имеет место линейная упругость.

Известно, что сопротивление металла пластической деформации зависит от типа кристаллической решетки, химического состава и структуры металла, степени накопленной деформации, температурно-скоростных условий деформирования и других параметров. Для описания пластического поведения материала при деформировании материала использовалось уравнение вида [22]

$$\begin{aligned}\sigma_s &= \sigma_s^0(\varepsilon_{pl}, \Theta)R(\dot{\varepsilon}_{pl}), \\ \sigma_s^0 &= [a + b(\varepsilon_{pl})^n](1 - \hat{\Theta}^m).\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь a, b, n, m — параметры модели; ε_{pl} — накопленная интенсивность деформации; $\dot{\varepsilon}_{pl}$ — скорость пластической деформации; $R(\dot{\varepsilon}_{pl})$ — показатель, учитывающий условия скоростного упрочнения (при статических испытаниях принимается $R(\dot{\varepsilon}_{pl}) = 1$); σ_s^0 — предел текучести, определяемый при статических испытаниях (при воздействии на образец постоянно действующей нагрузки со скоростью от 10^{-4} до 10^{-1} с^{-1}); $\hat{\Theta}$ — гомологическая температура:

$$\hat{\Theta} = \begin{cases} 0 & \text{при } \Theta < \Theta_{trans}, \\ \frac{\Theta - \Theta_{melt}}{\Theta_{melt} - \Theta_{trans}} & \text{при } \Theta_{trans} \leq \Theta \leq \Theta_{melt}, \\ 1 & \text{при } \Theta > \Theta_{melt}. \end{cases}$$

где Θ_{trans} — температура перехода, с которой наблюдается температурная зависимость предела текучести, Θ_{melt} — температура плавления.

Поскольку испытания на вдавливание индентора происходят в нормальных условиях, а при

определении твердости использовался статический метод, то $\hat{\Theta} = 0$ и $R(\dot{\varepsilon}_{pl}) = 1$. При холодной деформации влияние степени деформации является определяющим и преобладает над воздействием других факторов, поэтому их влияние принято сводить к изменениям в характере кривых упрочнения, которые они вызывают. Это означает, что для уравнения (2) достаточно определить коэффициенты a, b и n .

Для деформируемого материала приняты значения модуля Юнга $E = 115 \text{ ГПа}$ и коэффициента Пуассона $\nu = 0,34$. Напряженное состояние выделенного элемента объема показано на рис. 3, б.

Результаты и их обсуждение

В результате экспериментального определения зависимости $F-h$ (рис. 4) среднее значение максимальной глубины индентирования составило 6,56 мкм при максимальной нагрузке 2 Н. Расчетная диаграмма $F-h$ строилась по данным компьютерного моделирования. Последовательно изменяя коэффициенты уравнения (2), аппроксимирующего кривую упрочнения $\sigma_s \sim \varepsilon$, в соответствии с выбранным планом эксперимента осуществлялось приближение расчетной диаграммы $F-h$ к экспериментальной.

При планировании серии численных экспериментов использовались данные литературы о свойствах стандартных образцов из сплава ВТ-22 после различной термообработки. В матрице планирования вычислительного эксперимента максимальное и минимальное значения варьируемых факторов составляли +1 и -1. В первом приближении

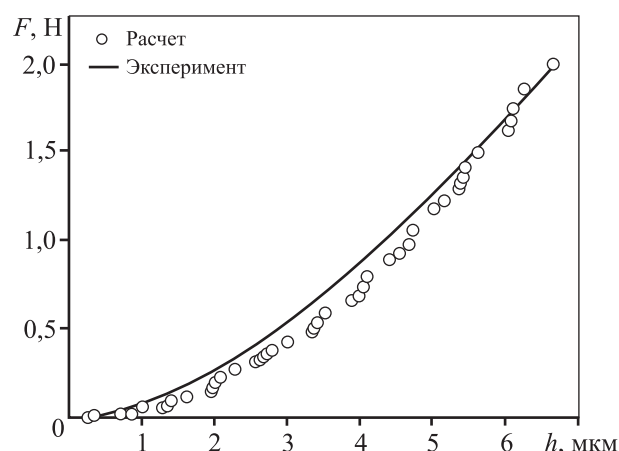


Рис. 4. Экспериментальная и расчетная диаграммы вдавливания

План расчетного эксперимента

i	№ опыта	$X1$	a , МПа	$X2$	b , МПа	$X3$	n	$h_{\max}$, мкм	K
1	1	+1	845	+1	630	+1	0,2	4,89	0,7965
	2	-1	420	+1	630	+1	0,2	5,85	0,2815
	3	+1	845	-1	320	+1	0,2	5,19	0,5609
	4	-1	420	-1	320	+1	0,2	6,22	0,2097
	5	+1	845	+1	630	-1	0,08	4,74	0,8352
	6	-1	420	+1	630	-1	0,08	5,97	0,2678
	7	+1	845	-1	320	-1	0,08	4,98	0,6543
	8	-1	420	-1	320	-1	0,08	6,0	0,2546
4	25	+1	530	+1	200	+1	0,65	6,46	0,3982
	26	-1	500	+1	200	+1	0,65	6,61	0,4294
	27	+1	530	-1	180	+1	0,65	6,53	0,299
	28	-1	500	-1	180	+1	0,65	6,62	0,4136
	29	+1	530	+1	200	-1	0,5	6,22	0,5261
	30	-1	500	+1	200	-1	0,5	6,34	0,4341
	31	+1	530	-1	180	-1	0,5	6,44	0,4079
	32	-1	500	-1	180	-1	0,5	6,6	0,4118

числовые коэффициенты уравнения (2) приняты следующими: $a_{\max} = 845$ МПа, $a_{\min} = 420$ МПа, $b_{\max} = 630$ МПа, $b_{\min} = 320$ МПа, $n_{\max} = 0,2$, $n_{\min} = 0,08$. В таблице представлены коэффициенты для уравнения (2) в первом приближении (опыты 1–8) и последнем (25–32). Для проведения моделирования значения коэффициентов для уравнения (2) брали в соответствии с данными таблицы.

В результате достижение минимума оценки отклонения K и максимального совпадения по величине $h_{\max}$ удалось достичь через 4 цикла. Коэффициенты a , b и n составили 530 МПа, 180 МПа и 0,65 соответственно. На рис. 5 представлена кривая упрочнения для найденных коэффициентов уравнения (2). Коэффициент a характеризует начальный предел текучести, b и n — интенсивность упрочнения по мере развития пластической деформации. С уменьшением каждого из значений a и b и ростом показателя n наблюдается увеличение глубины вдавливания. При малых степенях деформации ($\varepsilon_{pl} < 1$) повышение n означает, что по мере развития пластической деформации интенсивность упрочнения (размерность этой величины Н/мм²) исследованного материала снижается.

Для сопоставления результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными

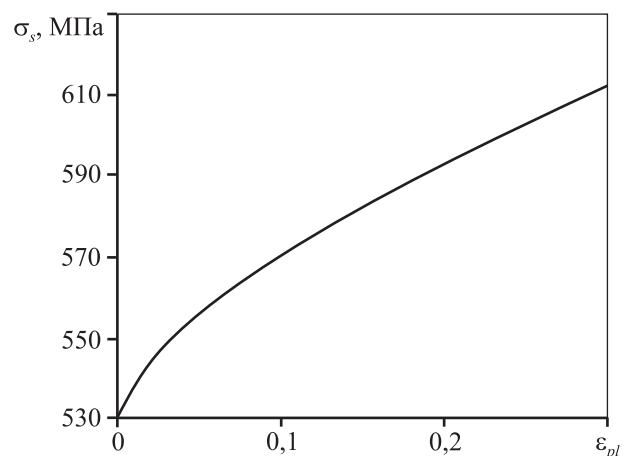


Рис. 5. Кривая упрочнения для найденных коэффициентов уравнения (2)

были измерены размеры отпечатка. Результаты представлены на рис. 6. Длина половины диагонали отпечатка, полученного при натурном эксперименте, составила 17,3 мкм, а при моделировании — 17,5 мкм.

Природа α/β -сплава такова, что термическая обработка может кардинально изменить его микроструктуру [23, 24]. С целью объяснения прочностных характеристик материала гранул, определенных по результатам индентирования, по

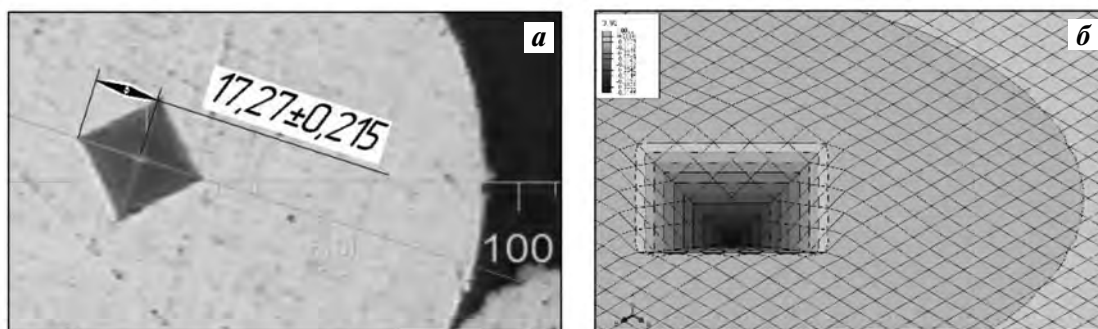


Рис. 6. Размеры отпечатка, полученного экспериментально (а) и при моделировании (б)

сравнению со свойствами массивных (стандартных) образцов из сплава ВТ-22 было проведено металлографическое исследование с использованием микроскопа Olympus GX-51 (ЦКП «Урал-М», ИМЕТ УрО РАН). Выявлено, что микроструктура материала гранул характерна для литого состояния.

Невысокие значения полученных коэффициентов a и b , в частности начального предела текучести, вероятно, можно объяснить особенностями микроструктуры, образовавшейся в результате плазменного распыления. Как отмечают авторы [25], нагрев титанового сплава до температуры полиморфного превращения $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ сопровождается значительным повышением пластичности и снижением сопротивления деформации.

Заключение

На основе испытаний по внедрению индентора Виккерса в исследуемый материал и компьютерного моделирования этого процесса предложен расчетно-экспериментальный метод определения коэффициентов упрочнения в функциональной зависимости сопротивления деформации от степени пластической деформации для частиц металлического порошка.

Метод позволил с достаточной точностью определить коэффициенты уравнения (2), описывающего кривую упрочнения сплава ВТ-22, полученного плазменным распылением в струе инертного газа из отходов промышленного производства титана.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук на 2013–2020 годы по теме 0391-2016-0002 (№ гос. регистрации АААА-А18-118020790145-0) с использованием оборудования ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Литература

1. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980.
2. Алехин В.П., Булычев С.И. Расчет механических характеристик при испытании на вдавливание с учетом упругих деформаций // Физика и химия обработки материалов. 1978. No. 3. С. 134–138.
3. Bulychov S.I., Alekhin V.P. Method of kinetic hardness and microhardness in testing impression by an indenter // Industrial Laboratory. 1988. Vol. 53. No. 11. P. 1091–1096.
4. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990.
5. Булычев С.И. О корреляции диаграмм вдавливания и растяжения // Зав. лаборатория. 2001. Т. 67. No. 11. С. 33–41.
6. Булычев С.И., Кравченко А.Н. Новые параметры подобия при переходе от диаграмм вдавливания к диаграммам растяжения // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. No. 2. С. 49–54.
7. Федосов С.А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. М.: Физический факультет МГУ, 2004.
8. Федосов С.А. Индентирование материалов // Нанотехнологии. 2014. No. 10 (40). С. 35–48.
9. Смирнов С.В., Смирнов В.К., Солошенко А.Н., Швейкин В.П. Определение сопротивления деформации по результатам внедрения конического индентора // Кузн.-штамп. пр-во. 2000. No. 3. С. 3–6.
10. Коновалов Д.А., Смирнов С.В., Коновалов А.В. Определение кривых деформационного упрочнения металлов по результатам вдавливания конических инденторов // Дефектоскопия. 2008. No. 12. С. 55–63.
11. Смирнова Е.О. Определение диаграмм деформационного упрочнения поверхностных слоев метал-

- лических материалов по результатам испытаний на вдавливание и царапание индентора Берковича // Мезо-, нано-, биомеханика и механика природных процессов: Вестник НГУ им. Н.И. Лобачевского. 2011. No. 4 (2). С. 533—534.
12. *Vasauskas C.S., Жидонис В.Ю.* Диаграмма твердости и ее применение для определения характеристики прочности металлов // Зав. лаборатория. 1962. No. 5. С. 605—608.
 13. *Atkins A.G., Tabor D.* Plastic indentation in metals with cones // J. Mech. Phys. Solids. 1965. No. 13. P. 149—164.
 14. *Cheng Y.-T., Li Z.* Hardness obtained from conical indentation with various cone angles // J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. No. 12. P. 2830—2835.
 15. *Bucaille J.L., Stauss S., Felder E., Michler J.* Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters // Acta Mater. 2003. Vol. 51. P. 1663—1678.
 16. *Dean J., Clyne T.W.* Extraction of plasticity parameters from a single test using a spherical indenter and FEM modelling // Mechanics of Materials. 2017. Vol. 105. P. 112—122. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.11.014.
 17. *Olsson E., Larsson P.-L.* A numerical analysis of cold powder compaction based on micromechanical experiments // Powder Technology. 2013. No. 243. P. 71—78. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.040.
 18. *Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S.* Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation // Acta Mater. 2001. Vol. 49. P. 3899—3918.
 19. *Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В.* Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. 1. Физические основы многоуровневого подхода // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. No. 3. С. 9—22.
 20. *Abaqus/CAE User's Manual (Version 6.10)* Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc. 2009.
 21. *Wang F., Zhao J., Zhu N., Li Z.* A comparative study on Johnson—Cook constitutive modeling for Ti—6Al—4V alloy using automated ball indentation (ABI) technique // J. Alloys and Compd. 2015. Vol. 633. No. 5. P. 220—228. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.284.
 22. *Johnson G.R., Cook W.H.* Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures // Eng. Fract. Mech. 1985. Vol. 21. No. 1. P. 31—48.
 23. *Fujii H.* Strengthening of alpha+beta titanium alloys by thermomechanical processing // Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 243. No. 1. P. 103—108.
 24. *Birta A.M., Champagne Jr. V.K., Sisson Jr. R.D., Apelian D.* Microstructural analysis of Ti—6Al—4V powder for cold gas dynamic spray applications // Adv. Powder Technol. 2015. Vol. 26. No. 5. P. 1335—1347.
 25. *Илларионов А.Г., Понов А.А.* Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: Учеб. пос. Екатеринбург: УрФУ, 2014.

References

1. *Kiparisov S.S., Libenson G.A.* Poroshkovaja metallurgija [Powder metallurgy]. Moscow: Metallurgija, 1980.
2. *Alekhin V.P., Bulychev S.I.* Raschet mekhanicheskikh kharakteristik pri ispytanii na vдавlivaniye s uchedom uprugikh deformatsiy [Calculation of mechanical characteristics in the test for indentation with allowance for elastic deformations]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1978. No. 3. P. 134—138.
3. *Bulychev S.I., Alekhin V.P.* Method of kinetic hardness and microhardness in testing impression by an indenter. *Industrial Laboratory*. 1988. Vol. 53. No. 11. P. 1091—1096.
4. *Bulychev S.I., Alekhin V.P.* Ispytaniye materialov nepre-ryvnyim vдавlivaniyem indentora [Testing of materials by depression]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1990.
5. *Bulychev S.I.* O korrelyatsii diagramm vдавlivaniya i rast-yazheniya [On the correlation of the indentation and ex-tension diagrams]. *Zavodskaya laboratoriya*. 2001. Vol. 67. No. 11. P. 33—41.
6. *Bulychev S.I., Kravchenkov A.N.* Novyye parametry po-dobiya pri perekhode ot diagramm vдавlivaniya k dia-grammam rastyazheniya [New similarity parameters in transition from indentation diagrams to tensile diagrams]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2014. Vol. 80. No. 2. P. 49—54.
7. *Fedosov S.A., Peshek L.* Opredelenie mekhanicheskikh svo-jstv materialov mikroindentirovaniem: Sovremennyye zarubezhnyye metodiki [Determining mechanical prop-erties of materials by microindentation: Modern foreign methods]. Moscow: Faculty of Physics of MSU, 2004.
8. *Fedosov S.A.* Indentirovanie materialov [The indentation of materials]. *Nanoinzheneriya*. 2014. No. 10 (40). P. 35—48.
9. *Smirnov S.V., Smirnov V.K., Soloshenko A.N., Shvejkina V.P.* Opredelenie soprotivleniya deformatsii po rezul'tatam vnedreniya konicheskogo indentora [Determination of the yield stress on the results of the penetration of the conical indenter]. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo*. 2000. No. 3. P. 3—6.
10. *Kononov D.A., Smirnov S.V., Kononov A.V.* Determina-tion of metal strain-hardening curves from conical-in-denter impression results. *Russ. J. Nondestructive Testing*. 2008. Vol. 44. No. 12. P. 847—853.
11. *Smirnova E.O.* Opredelenie diagramm deformatsionnogo uprochneniya poverhnostnykh slojov metallicheskih mate-

- rialov po rezul'tatam ispytanij na vdavlivanje i carapanie indentora Berkovicha [Determination of strain hardening diagrams of metallic materials surface layers based on the results of the indentation tests and the tests for the Berkovich indenter scratching]. In: *Mezo-, nano-, biomehanika i mehanika prirodnih processov: Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. 2011. No. 4 (2). P. 533—534.
12. Vasauskas S.S., Zhidonis V.Ju. Diagramma tverdosti i ee primenenie dlja opredelenija karakteristiki prochnosti metallov [The hardness diagram and its application for determining the strength characteristics of metals]. *Zavodskaja laboratorija*. 1962. No. 5. P. 605—608.
 13. Atkins A.G., Tabor D. Plastic indentation in metals with cones. *J. Mech. Phys. Solids*. 1965. No. 13. P. 149—164.
 14. Cheng Y.-T., Li Z. Hardness obtained from conical indentation with various cone angles. *J. Mater. Res.* 2000. Vol. 15. No. 12. P. 2830—2835.
 15. Bucaille J.L., Stauss S., Felder E., Michler J. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 1663—1678.
 16. Dean J., Clyne T.W. Extraction of plasticity parameters from a single test using a spherical indenter and FEM modeling. *Mechanics of Materials*. 2017. Vol. 105. P. 112—122. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.11.014.
 17. Olsson E., Larsson P.-L. A numerical analysis of cold powder compaction based on micromechanical experiments. *Powder Technology*. 2013. No. 243. P. 71—78. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.040.
 18. Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 3899—3918.
 19. Panin V.E., Egorushkin V.E., Panin A.V. Fizicheskaja mezomehanika deformiruемого tvjordogo tela kak mnogourovnevoj sistemy. 1. Fizicheskie osnovy mnogourovneвого podhoda [Physical mesomechanics of a deformed solid as a multilevel system. I. Physical fundamentals of the multilevel approach]. *Fizicheskaja mezomehanika*. 2006. Vol. 9. No. 3. P. 9—22.
 20. Abaqus/CAE User's Manual (Version 6.10) Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc. 2009
 21. Wang F., Zhao J., Zhu N., Li Z. A comparative study on Johnson—Cook constitutive modeling for Ti—6Al—4V alloy using automated ball indentation (ABI) technique. *J. Alloys and Compnd.* 2015. Vol. 633. No. 5. P. 220—228. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.284.
 22. Johnson G.R., Cook W.H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures. *Eng. Fract. Mech.* 1985. Vol. 21. No. 1. P. 31—48.
 23. Fujii H. Strengthening of alpha+beta titanium alloys by thermomechanical processing. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 243. No. 1. P. 103—108.
 24. Birta A.M., Champagne Jr. V.K., Sisson Jr. R.D., Apelian D. Microstructural analysis of Ti—6Al—4V powder for cold gas dynamic spray applications. *Adv. Powder Technol.* 2015. Vol. 26. No. 5. P. 1335—1347.
 25. Illarionov A.G., Popov A.A. Tehnologicheskie i jekspluatacionnye svojstva titanovyh splavov: uchebnoe posobie [Technological and exploitation properties of titanium alloys: educational material]. Ekaterinburg: UrFU, 2014.

УДК 541.124.16

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-13-22

Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций

1. Особенности структуры и состояния частиц порошков алюминия, полученных в результате механохимической обработки

© 2018 г. **Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, А.Е. Баккара, З.А. Мансуров**

Институт проблем горения (ИПГ), г. Алматы, Казахстан

Казахский национальный университет (КазНУ) им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 21.02.2018 г., доработана 27.04.18 г., подписана в печать 03.05.2018 г.

В работе представлены результаты механохимической обработки частиц порошков алюминия в мельнице динамического действия с использованием различных органических модификаторов (графит, стеариновая кислота, поливиниловый спирт) в качестве поверхностно-активной добавки с целью повышения дисперсности порошков и модифицирования поверхностного слоя исходных частиц. Методами электронно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и EDX исследованы морфология, дисперсность, структура и средний размер частиц порошков алюминия после механохимической обработки, показавшие значительные изменения поверхностного слоя частиц. Установлено, что при механохимической обработке алюминия с органическими добавками происходит частичное восстановление оксидного поверхностного слоя, образуются несколько типов активных центров, способных вступать в химические реакции при использовании полученных композиций в составе различных горючих смесей. Выявлено, что при увеличении содержания модификаторов, т. е. графита и поливинилового спирта, в композите с этими добавками активность алюминия вырастает. При повышении содержания стеариновой кислоты в Al-композите прирост показателя активности падает. Это может быть связано с тем, что в процессе измельчения смеси $\text{Al}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ с большим количеством стеариновой кислоты (более 5 %) на поверхности частиц алюминия образуется плотный капсулирующий слой, плохо растворимый щелочью. При механическом воздействии в порошках исследуемых композиций происходят как накопление, так и перераспределение дефектов по объему частицы, повышение количества активного алюминия, образование активных центров и формирование на поверхности алюминия капсулирующего слоя на основе органических модификаторов.

Ключевые слова: механохимическая обработка, алюминий, модификатор, графит, стеариновая кислота, поливиниловый спирт, композит, активные центры.

Мофа Н.Н. – докт. хим. наук, зав. лабораторией механохимических процессов ИПГ (050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172). E-mail: nina.mofa@kaznu.kz.

Садыков Б.С. – PhD, науч. сотрудник лаборатории механохимических процессов ИПГ. E-mail: sadykoff_baha@mail.ru.

Баккара А.Е. – PhD, ст. преподаватель кафедры химической физики и материаловедения КазНУ им. аль-Фараби (050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71), ст. науч. сотрудник лаборатории синтеза углеродных наноматериалов в пламени ИПГ. E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru.

Мансуров З.А. – докт. хим. наук, профессор кафедры химической физики и материаловедения КазНУ, ген. директор ИПГ. E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Для цитирования: Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. 1. Особенности структуры и состояния частиц порошков алюминия, полученных в результате механохимической обработки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-13-22.

Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A.

Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energy-intensive combustible compositions: 1. Features of the structure and state of aluminum powder particles obtained as a result of mechanochemical treatment

The paper presents the results of mechanochemical treatment of aluminum powder particles in a ball mill using various organic modifiers (graphite, stearic acid, polyvinyl alcohol) as a surfactant additive in order to increase powder dispersity and modify the surface layer of initial particles. Scanning force microscopy, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy and EDX methods were used to study the morphology, dispersion, structure, and the average particle size of aluminum powders after mechanochemical

treatment, and this study showed significant changes in the surface layer of particles. It is found that mechanochemical treatment of aluminum with organic additives leads to partial recovery of the oxide surface layer with several types of active centers formed capable of chemical reactions using the resulting compositions in various combustible mixtures. The study showed that with an increase in the content of modifiers, i.e. graphite and polyvinyl alcohol, the activity of aluminum rises in the composite with these additives. When the content of stearic acid in the Al composite increases, the activity index decreases. This may be due to the fact that $\text{Al}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ mixture milling with a large amount of stearic acid (more than 5 %) forms a dense capsule layer on the surface of aluminum particles that is poorly soluble in alkali. During mechanical action the composition powders under study show both the accumulation and redistribution of defects throughout the particle, an increase in the active aluminum content, generation of active centers, and formation of an encapsulating layer based on organic modifiers on the aluminum surface.

Keywords: mechanochemical treatment, aluminum, modifier, graphite, stearic acid, polyvinyl alcohol, composite, active centers.

Mofa N.N. – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of mechanochemical processes, Institute of Combustion Problems (ICP) (050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, Bogenbay batyr str., 172). E-mail: mofa46@mail.ru.

Sadykov B.S. – PhD, Research fellow, Laboratory of mechanochemical processes, ICP. E-mail: sadykoff_baha@mail.ru.

Bakkara A.E. – PhD, Senior research, Laboratory of synthesis of carbon nanomaterials in the flame, ICP, Senior lecturer, Department of chemical physics and materials science, Kazakh National University (KazNU) (050040, Republic of Kazakhstan, Almaty, al-Farabi av., 71). E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru.

Mansurov Z.A. – Dr. Sci. (Chem.), General director of the Institute of Combustion Problems, Professor of the Department of chemical physics and materials science, KazNU. E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Citation: Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A. Poluchenie mekhanokhimicheskoi obrabotkoi metallicheskih poroshkov dlya energoemkikh goryuchikh kompozitsii: 1. Osobennosti struktury i sostoyaniya chastits poroshkov alyuminiya, poluchennykh v rezul'tate mekhanokhimicheskoi obrabotki. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-13-22.

Введение

Механохимическая обработка (МХО) занимает исключительно важное место среди множества способов воздействия на твердое тело с целью изменения его состояния, структуры и, соответственно, свойств вещества, в частности реакционной способности, и составляет основу многих технологических процессов получения материала с заданными свойствами [1, 2]. При обработке материалов в мельницах измельчение частиц сопровождается изменением их энергетического состояния, т.е. активацией, и взаимодействием между компонентами смеси, результатом чего является синтез новых материалов [3]. При МХО в мельницах высокой энергонапряженности в измельчаемом материале происходят образование и миграция дислокаций, а также возникают области микропластичности с частично разрушенной структурой. После упругой и пластической деформаций частиц формируются и развиваются трещины, что влечет за собой разрушение твердого тела (т.е. измельчение). При этом рвутся межатомные связи и образуется свежая поверхность. Возникновение высокоактивного короткоживущего состояния на поверхности, разрыв химических связей и увеличение поверхности при измельчении порошков — каждый из этих процессов по отдельности и все они вместе могут вызвать химическое взаимодействие между компонентами измельчаемой смеси [3–5].

Все процессы структурной перестройки и химического взаимодействия начинаются на поверхности, а скорость гетерофазных реакций, как известно [1], пропорциональна величине поверхности твердого тела. Она обогащена дефектами и радикальными центрами, которые благодаря своей высокой реакционной способности вступают в различные взаимодействия с газообразными, жидкими и твердыми компонентами, что приводит к изменению структуры поверхности (т.е. к модификации).

Широкие возможности МХО, в которой преобладают нетепловые низкотемпературные реакции, иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, созданы новые композиционные материалы [2, 5–7]. Доказано, что при деформировании и разрушении твердых тел в первую очередь возникают различные богатые энергией промежуточные состояния, при дальнейшем распаде которых и выделяется значительная часть теплоты. Между работой и теплотой существует так называемый черный ящик, и если к нему подводить энергию быстрее, чем она будет превращаться в теплоту, то можно реализовать различные и неожиданные химические превращения [8].

Модифицирование частиц порошка непосредственно в ходе измельчения — одно из направлений механохимической обработки неорганических материалов [2]. Этот процесс позволяет одновременно доводить материал до требуемой степени дисперсности, целенаправленно формировать активные центры на поверхности, модифицировать поверхность диспергируемых частиц и получать пластичные, хорошо формуемые массы. Механохимическая обработка расширяет спектр используемых модификаторов. Объем научных работ и публикаций в печати, а также представленных на международных конференциях по механохимии с каждым годом значительно возрастает, что отражает перспективность и эффективность исследований в этом направлении [9—11].

В последние десятилетия большое внимание уделяется использованию МХО металлических порошков, в том числе алюминиевых [12, 13]. Такой интерес обусловлен их применением в различных энергетических системах. Однако плотная оксидная пленка на поверхности частиц алюминия затрудняет воспламенение составов, что влечет за собой низкую скорость горения. Для удаления или уменьшения толщины оксидной пленки применяют различные методы, одним из которых и является механохимическая обработка [14, 15]. При МХО не только уменьшается размер частиц, но и увеличивается площадь контакта между реагентами, происходит очистка поверхности частиц от оксидной пленки, накапливаются дефекты в объеме материала, которые обеспечивают повышение химической активности порошков. При этом важно подобрать оптимальные условия обработки порошков в мельнице: время, соотношение масс шаров и порошка, тип и массовую долю модифицирующего агента.

Цель настоящей работы состояла в исследовании изменения структуры поверхностного слоя и химической активности частиц порошков алюминия при механохимической обработке с различными модифицирующими добавками, которые способствуют измельчению металлических частиц, изменению морфологии и состава поверхности, а также повышению и стабилизации активного состояния алюминия.

Методика эксперимента

Исследования проводились с использованием алюминиевого порошка марки ПА-4 со средним

размером частиц 50 мкм. В качестве органического модифицирующего реагента служили графит (С), поливиниловый спирт $(C_2H_3OH)_n$ (ПВС) и стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ (СК).

Механохимическая обработка осуществлялась в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ «Пульверизетте 5» («FRITSCH», Германия): объем рабочей камеры из стали 500 см³, скорость вращения 400 об/мин, ускорение 40 g. Для размолва порошков использовались стальные шары. Обработка проводилась в воздушной среде при соотношении масс порошка и шаров $M_{\text{п}}/M_{\text{ш}} = 1/4$. При измельчении варьировалось количество вводимых модифицирующих добавок (3—20 %). Время процесса составляло 20 мин — это оптимальное значение для исключения самовоспламенения, выбранное по результатам ранее проводимых исследований [16, 17]. Чтобы предотвратить окисление частиц алюминия кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировались гексаном (C_6H_{14}).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены электронно-микроскопический снимок, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов исходного алюминиевого порошка. Частицы Al имеют сферическую форму, а согласно результатам энергодисперсионного анализа исходного порошка количество металлического алюминия составляет 89,33 мас.%, кислорода — 10,67 мас.%. Присутствие атомов кислорода свидетельствует о наличии достаточно плотного слоя оксидной пленки на поверхности частиц.

После МХО алюминия с графитом и ПВС частицы имеют пластинчатую (чешуйчатую) форму различной толщины. Частицы Al, обработанные в присутствии СК, частично сохранили сферическую форму (рис. 2).

Согласно результатам EDX-анализа количество кислорода после МХО в композите Al—3%С не превышает 2,96 %, в Al— $(C_2H_3OH)_n$ — 3,34 %, а в Al— $C_{17}H_{35}COOH$ — 3,93 %. В исходном же Al-порошке содержание кислорода составляло 10,67 %, следовательно, в процессе МХО алюминия с модифицирующими добавками происходит частичное восстановление его частиц в поверхностном оксидном слое.

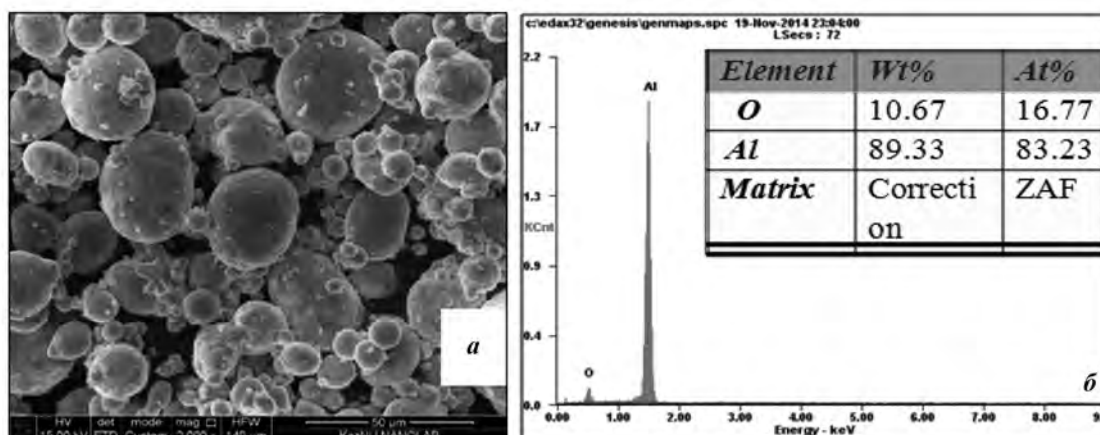


Рис. 1. Характеристики исходного порошка алюминия марки ПА-4

a – электронно-микроскопический снимок; *б* – энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов

Превышение содержания углерода в композите после МХО по сравнению с вводимым его количеством связано с тем, что при механической обработке модифицированный слой поверхности частиц алюминия насыщается пассивирующим агентом (гексаном C_6H_{14}). При использовании стеариновой кислоты этот эффект проявляется более значительно.

В ходе МХО происходит измельчение алюминия. Распределение его частиц по размерам как до, так после обработки определялось на приборе Mastersizer 2000 («Malvern Instruments», Великобритания). Если средний размер частиц исходного порошка составляет $d = 50$ мкм, то для алюминия, обработанного с 3 % С в течение 20 мин, он снижается до 36,0 мкм, а в случае с 3 % ПВС $d = 16,1$ мкм, при МХО с 3 % СК $d = 38$ мкм. При увеличении содержания графита до 20 % в алюминии при МХО размер частиц Al уменьшается до 15 мкм и, соответственно, повышается удельная поверхность ($S_{уд}$) порошка, измеренная методом БЭТ (табл. 1).

При обработке образцов с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой размер частиц, наоборот, увеличивается соответственно до 30 и 45 мкм. Это обусловлено тем, что в таких условиях одновременно с измельчением происходит агломерация частиц, следствием чего и является уменьшение величины $S_{уд}$. Полученные образования имеют слоистую структуру. Однако удельная поверхность частиц алюминия, обработанного с 20 % ПВС, возрастает на порядок, что связано с разрушением агломератов.

Для оценки субструктурных особенностей ча-

стиц алюминия после МХО были исследованы размеры кристаллитов (L) методом Шеррера по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и выявлено, что в процессе механохимической обработки они изменяются в зависимости от вида и количества используемого модификатора. При механическом измельчении алюминия прежде всего происходит разрушение оксидной пленки, покрывающей Al-частицы [18]. Оксид алюминия дробится в зонах повышенных напряжений, и его осколки могут скапливаться в зазорах между частицами алюминия и по границам субзерен или перемещаться в объеме зерна в направлении пла-

Таблица 1. Удельная поверхность и размер кристаллитов алюминия после МХО Al-композитов с модифицирующей добавкой

Состав композита	$S_{уд}, м^2/г$	$L, \text{\AA}$
Al _{исх}	3,692	560
Al–3%С	4,379	410
Al–5%С	4,843	490
Al–10%С	7,955	540
Al–20%С	9,554	690
Al–3%ПВС	4,979	374
Al–5% ПВС	1,485	408
Al–10% ПВС	1,303	415
Al–20% ПВС	14,48	343
Al–3%СК	5,310	500
Al–5%СК	4,371	500
Al–10%СК	3,167	700
Al–20%СК	2,568	700

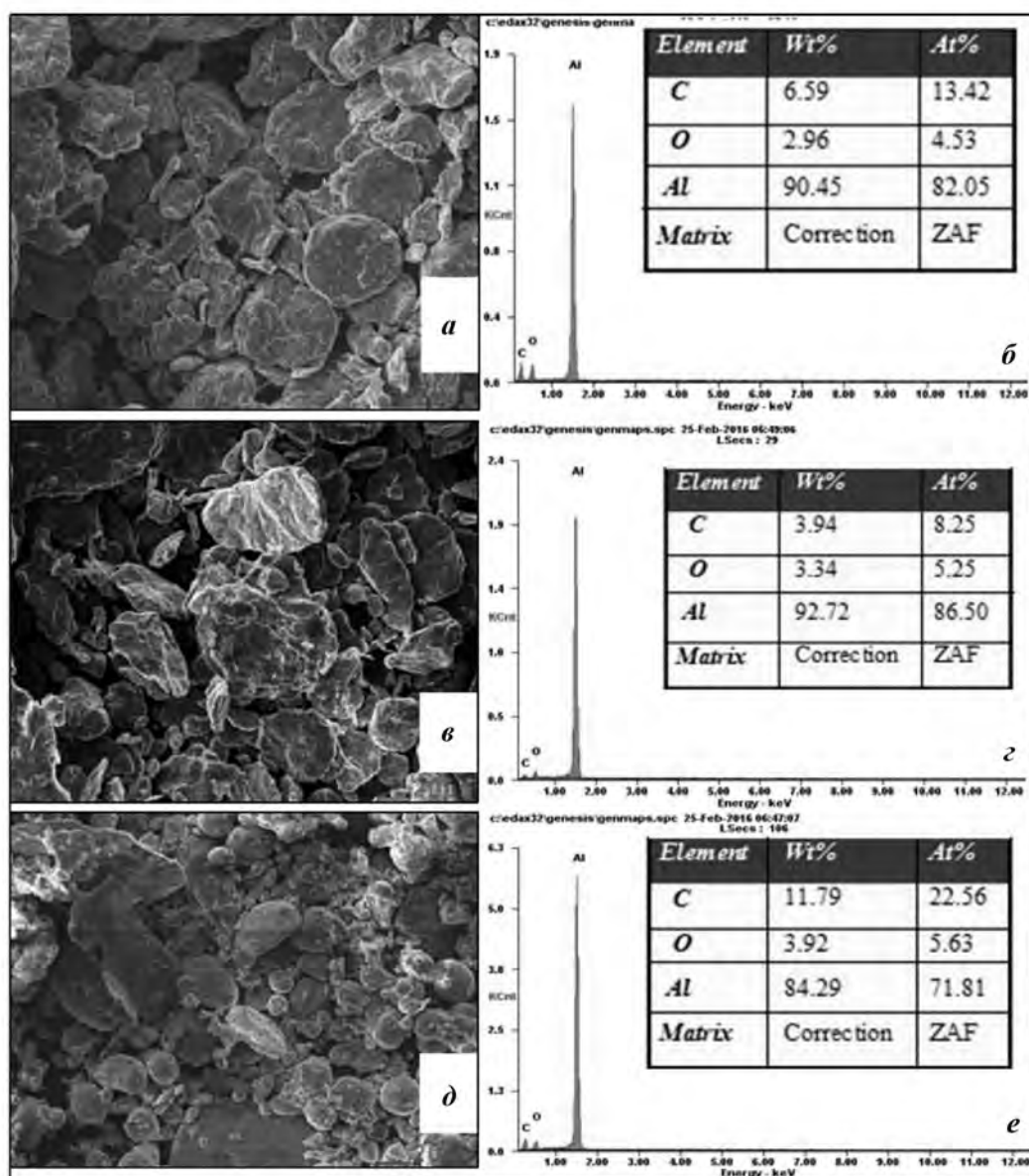


Рис. 2. Структурные характеристики композитов после МХО

a, б – образец Al–3%C, *в, г* – Al–3%(C₂H₃OH)_n, *д, е* – Al–3%C₁₇H₃₅COOH

a, в, д – электронно-микроскопические снимки; *б, г, е* – энергодисперсионные спектры и массовая доля элементов

стической деформации [19]. Следствием этого является дальнейшее дробление субзерен.

Кроме того, при механическом воздействии происходят как накопление, так и перераспределение дефектов по объему частицы. В результате МХО алюминия с графитом наблюдается рост кристаллитов с увеличением содержания углерода в композите Al–C. Это может быть связано с тем, что во время МХО атомы углерода проникают в зерно алюминиевой частицы и вместе с дефектами диффундируют по ее объему под действием механических напряжений. Вероятно, это процесс

способствует выносу дефектов на границу зерна частицы и, как следствие, росту размера кристаллитов [20]. При обработке образца Al–ПВС наблюдается общая тенденция к уменьшению размера кристаллитов Al-частиц, а при МХО композита Al–СК, наоборот, — рост с увеличением количества модифицирующей добавки.

Причиной роста кристаллитов также может быть сток дислокаций, генерируемых при механическом (силовом) воздействии на поверхность образца, в зоны, где происходят химическое взаимодействие частицы Al с органическими добавка-

ми-модификаторами и формирование на поверхности алюминия капсулирующего слоя, который защищает частицу от окисления.

Спектроскопические методы анализа дают возможность понять, в какой взаимосвязи находятся между собой элементы, представляющие различные функциональные группы, из которых

формируется структура поверхности частиц материала. На рис. 3 приведены ИК-спектры исследуемых порошков. Для алюминия в исходном состоянии на ИК-спектрах (рис. 3, а) присутствуют линии валентных и деформационных колебаний гидроксильной группы $-OH$ в области $\nu = 3400$ и 1631 см^{-1} . При частоте 1186 см^{-1} наблюдается сред-

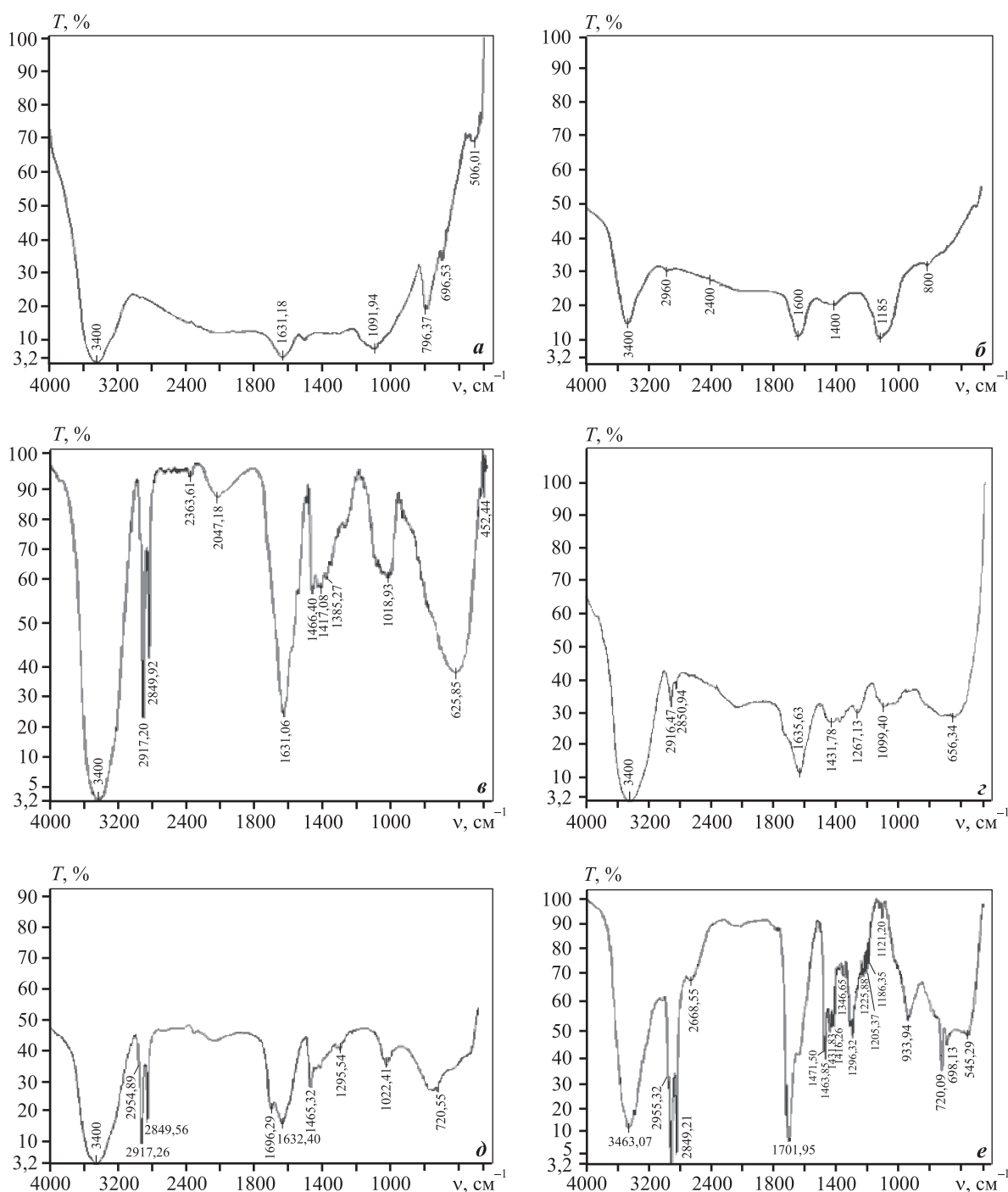


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых порошков – исходного (а) и после МХО (б–е)

а – $\text{Al}_{\text{исх}}$, б – $\text{Al-3\% C}$, в – $\text{Al-3\% C}_2\text{H}_3\text{OH}_n$, г – $\text{Al-20\% C}_2\text{H}_3\text{OH}_n$, д – $\text{Al-3\% C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, е – $\text{Al-20\% C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

ний сигнал деформационных колебаний соединения $\delta_{as}Al-OH$. Следовательно, поверхностный слой Al-частиц содержит не только оксид, но и гидроксид алюминия. После совместной механической обработки порошков алюминия с 3 % графита интенсивность гидроксильных групп $-OH$ снижается в 3 раза (см. рис. 3, б), т.е. в процессе МХО происходит частичная очистка поверхности частиц от гидроксида.

После механоактивации образца Al-ПВС на ИК-спектрах наблюдаются значительные изменения (см. рис. 3, в). На поверхности порошков алюминия имеют место полосы поглощения, принадлежащие колебаниям связей $-CH_3$ - и $-CH_2$ -групп ($\nu \approx 2917$ и 2849 см^{-1}), четкие полосы $\nu(OH)$ молекулы воды (1631 см^{-1}) и карбоксилат-иона (1466 см^{-1}), а также полосы поглощения первичных, вторичных и третичных спиртов при $\nu = 1385$ и 1417 см^{-1} .

Интенсивность основных линий, которые наблюдались в спектре композиции Al-3%С, значительно усилились. Особенно это относится к гидроксильной группе $-OH$ (3400 см^{-1}). В результате МХО алюминия с поливиниловым спиртом зафиксирована интенсивная полоса поглощения при частоте $1018,93\text{ см}^{-1}$, которая относится к группе Al-O. Наблюдаемые спектры являются результатом деструкции поливинилового спирта при механическом воздействии и формирования радикальных групп на поверхности частицы.

С увеличением в Al-композите количества ПВС (от 3 до 20 %) снижается интенсивность практически всех полос поглощения, в том числе и гидроксильных групп (см. рис. 3, г). Эти изменения в структуре поверхностного слоя, возможно, обусловлены взаимодействием поливинилового спирта с гексаном, обеспечивающим дополнительное диспергирование частиц и увеличение удельной поверхности, следствием чего является снижение количества органических групп на единице вновь образованной активной поверхности.

Подобные структурные изменения поверхности наблюдаются и при совместной обработке алюминия с 3 % стеариновой кислоты (см. рис. 3, д). При МХО на вновь вскрываемых поверхностях Al-частиц формируются поверхностные центры основного характера, появляются четкие полосы $\nu(OH)$, $\delta(OH)$ молекул связанной группы OH при частотах 3400 и 1632 см^{-1} . При $\nu = 2954$, 2917 и 2849 см^{-1} наблюдаются сильные интенсивные сигналы карбоксилат-ионов с типом колебаний

$\nu^{as} C-O$ и $\nu^s C-O$. Как и в случае с композицией Al-3%ПВС, зафиксирован сигнал от группы Al-O, но смещенный от 1018 см^{-1} к частоте 1022 см^{-1} . Имеется еще ряд сигналов малой интенсивности на правом склоне основной полосы CH_2 (маятниковое колебание) в интервале $\nu = 770\div 720\text{ см}^{-1}$.

С увеличением в обрабатываемой системе содержания стеариновой кислоты до 20 % повышается интенсивность полос поглощения от гидроксильных групп, особенно при $\nu = 3464$ и 1701 см^{-1} (см. рис. 3, е). Кроме того, наблюдаются в больших количествах сигналы от валентных асимметричных колебаний алифатических $-CH_3$ -групп (2955 см^{-1}) и валентных симметричных колебаний алифатических $-CH_2$ -групп (2849 см^{-1}). Частоты поглощения 1346 и 1431 см^{-1} относятся к карбонильным группам, полоса 1701 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям групп $C=O$. В сравнении с образцом, содержащим 3 % СК, в композите Al-20%СК ярко выражены интенсивные полосы низкочастотных колебаний $-CH$ -групп в интервале $\nu = 720\div 540\text{ см}^{-1}$. Однако вместо Al-O появляются полосы поглощения деформационных колебаний Al-O-Al в диапазоне $\nu = 990\div 715\text{ см}^{-1}$. В результате МХО образца Al-20%СК увеличивается интенсивность сигнала почти всех групп, включая $-OH$, $-CH_2$, CH_3 , $-C-O$ и $-C=O$.

Таким образом, результаты инфракрасной спектроскопии механохимически обработанного и модифицированного порошка алюминия показали, что при МХО происходят значительные изменения в структуре поверхностного слоя Al-частиц. Во время механоактивации алюминия с органическими добавками образуются несколько типов активных центров, способных вступать в химические реакции при использовании полученных композиций в составе различных горючих смесей. На примере композита Al-СК показано, что с увеличением в его составе количества модификатора значительно усиливается интенсивность полос поглощения от различных групп, что свидетельствует об увеличении толщины органического слоя на поверхности частиц.

Содержание активного алюминия ($C_{Al_{акт}}$) в составе порошка, измельченного в механическом реакторе и модифицированного органическими добавками, оценивалось волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с 20 %-ным водным раствором гидроксида натрия [21]. Твердым продуктом реакции является псевдобемит $AlO(OH)$.

В исследуемых композициях с различными модификаторами содержание активного алюминия меняется в пределах 79,95–96,9 % (табл. 2). При этом следует принимать во внимание, что массовая доля алюминия в изучаемых смесях уменьшается от 5 до 20 %, т.е. во всех случаях имеет место повышение содержания активного алюминия в композите по отношению к исходному алюминию. Это обусловлено прежде всего тем, что оксидная пленка на поверхности Al-частицы в процессе МХО частично восстанавливается углеродным модификатором, и за счет этого содержание активного алюминия в композите возрастает.

Отсутствие устойчивой закономерности в изменении содержания активного алюминия в композите от содержания модифицирующей добавки при обработке с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой может быть связано с образованием органической капсулирующей пленки на поверхности частиц.

Относительный показатель прироста активного алюминия в композите Al–модификатор можно оценить по формуле [22]

$$\Delta J = J_x - \frac{J_0 \omega_{Al}}{100},$$

где J_x и J_0 — экспериментальные данные содержания активного алюминия в Al-композите с модификатором и порошке исходного алюминия соот-

Таблица 2. Содержание активного алюминия в составе Al-композитов с модификаторами после МХО

Состав композита	$C_{Al_{акт}}$, %
Al _{исх}	97,70
Al–3%C	96,90
Al–5%C	95,90
Al–10%C	90,35
Al–20%C	88,06
Al–3%ПВС	91,00
Al–5%ПВС	95,50
Al–10%ПВС	86,05
Al–20%ПВС	89,05
Al–3%СК	98,90
Al–5%СК	96,75
Al–10%СК	85,80
Al–20%СК	79,95

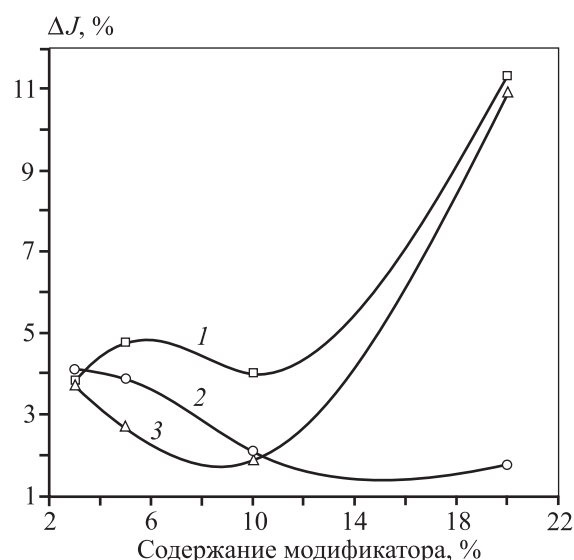


Рис. 4. Относительный показатель прироста активного алюминия в композитах Al–C (1), Al–СК (2) и Al–ПВС (3) после МХО

ветственно, %; ω_{Al} — массовая доля алюминия в Al-композите с модификатором, %.

На рис. 4 представлена зависимость относительного прироста активности алюминия после МХО смеси Al–модификатор от содержания в ней органической добавки. Наилучший результат (11,34 %) показал композит Al–20%С.

Для композита Al–20%ПВС также наблюдается относительно высокий показатель $\Delta J = 10,89$ %, тогда как для образца Al–20%СК он составил всего 1,79 %. Наибольший прирост активности алюминия при МХО алюминия со стеариновой кислотой зафиксирован только при ее содержании не более 3 %.

Из представленных данных следует, что с увеличением содержаний углерода и поливинилового спирта в Al-композите активность алюминия повышается. Однако в случае добавки стеариновой кислоты ее повышение снижает этот показатель, что может быть связано с тем, что в процессе измельчения смеси Al–СК с большим количеством стеариновой кислоты (более 5 %) на поверхности частиц алюминия образуется плотный капсулирующий слой, плохо растворимый щелочью.

Заключение

Таким образом, комплексный анализ активированных и модифицированных порошков алюминия показал, что в процессе механохимической обработки поверхность частиц насыщается твер-

дыми растворами углеродсодержащих соединений. Модифицирование поверхности позволяет исключить сброс дефектов из объема частицы на ее поверхность, т.е. зафиксировать активное состояние металлических частиц и энергоемкость системы в целом.

Использование таких порошковых материалов эффективно, в частности, при получении СВС-композитов с повышенной химической активностью [16, 17], а также для разных энергоемких систем различного назначения (взрывчатые вещества, твердые ракетные топлива).

Литература

1. *Heinicke G.* Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
2. *Мансуров З.А., Мофа Н.Н.* Механохимический синтез композиционных материалов. Алматы: Қазақ университеті, 2016.
3. *Аввакумов Е.Г.* Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.
4. *Zhang D.L.* Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling // *Progr. Mater. Sci.* 2004. Vol. 49. P. 537–560.
5. *Koch C.C., Whittenberger J.D.* Mechanical milling alloying of intermetallics // *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 5. P. 339–355.
6. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // *Progr. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1–184.
7. *Gaffet E., Bernard F., Nierce J.-C., Charlot F., Gras C., Le Caer G.* Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 305–314.
8. *Бутягин П.Ю.* Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. No. 12. С. 1031–1043.
9. *Avvakumov E., Senna M., Kosova N.* Soft mechanochemical synthesis: A basics for new chemical technologies. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ., 2001.
10. *Balaz P.* Mechanochemistry in nano science and mineral engineering. Springer, 2008.
11. *Fman S., Toas. J.* Mechanoluminescence of quartz particles in stirred media mill // Fourth international conference on mechanochemistry and mechanical alloying. Braunschweig, Germany, 2003. P. 56–57.
12. *Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L.* Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation // *AIAA*. 2015. P. 4206-4221.
13. *Стрелецкий А.Н., Колбанев К.В., Трошин К.Я., Борисов А.А., Леонов А.В., Мудрецов С.Н., Артемов В.В., Долгобородов А.Ю.* Структура и реакционная способность механоактивированных нанокомпозитов Mg(Al)MoO₃ // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. No. 7. С. 79–91.
14. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю.* Механическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. No. 5. С. 694–701.
15. *Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Колбанев К.В., Фортков В.Е.* Взрывчатые составы на основе механоактивированных смесей металл-окисел // *Хим. физика*. 2007. Т. 26. No. 12. С. 40–45.
16. *Sadykov B., Sabayev Zh., Bakkara A., Deluca L., Mofa N., Mansurov Z.* SH-synthesis of aluminosilicate ceramics: mechanochemical activation and regularities of combustion // *Sci. Res. Abstr. Appl. Miner. Adv. Mater.* 2015. Vol. 4. P. 49.
17. *Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.* Особенности горения энергетических конденсированных систем с механоактивированными металлизированными композитами // Тр. 7-й Междунар. конф. SPACE'2015 «Космический вызов XXI века». Севастополь, 2015. С. 61–63.
18. *De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A.* Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. Weinheim: Wiley-VHC, 2014.
19. *Кириченко О.А., Ушаков В.А., Андрюшкова О.А., Ивченко С.В., Полубояринов В.А.* Фазовые превращения и массоперенос в механически активированных низкотемпературных оксидах алюминия // *Неорган. матер.* 1999. Т. 15. No. 35. С. 333–341.
20. *Аввакумов Е.Г.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Наука, 2009.
21. ГОСТ 9454-95. Пудра алюминиевая. Технические условия (Введен 01.01.1997). Минск, 1997.
22. *Баккара А.Е.* Влияние добавок наночастиц металлов на горение конденсированных систем: Дисс. ... докт. филос. наук. Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 2017.

References

1. *Heinicke G.* Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
2. *Mansurov Z.A., Mofa N.N.* Mekhanokhimicheskii sintez kompozitsionnykh materialov [Mechanochemical synthesis of composite materials]. Almaty: Kazakh university, 2016.
3. *Avvakumov Ye.G.* Mexanokhimicheskie metody aktivatsii khimicheskix processov [The methane chemistry of the activation of chemical processes]. Novosibirsk: Nauka, 1986.

4. Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progr. Mater. Sci.* 2004. Vol. 49. P. 537–560.
5. Koch C.C., Whittenberger J.D. Mechanical milling. alloying of intermetallics. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 5. P. 339–355.
6. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progr. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1–184.
7. Gaffet E., Bernard F., Nierce J.-C., Charlot F., Gras C., Le Caer G. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 305–314.
8. Butyagin P.Yu. Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhimii [Problems and perspectives of the development of mechanochemistry]. *Uspekhi khimii*. 1994. Vol. 63. No. 12. P. 1031–1043.
9. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: A basics for new chemical technologies. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ., 2001.
10. Balaz P. Mechanochemistry in nano science and mineral engineering. Springer, 2008.
11. Fman S., Toas. J. Mechanoluminescence of quartz particles in stirred media mill. Fourth international conference on mechanochemistry and mechanical alloying. Braunschweig, Germany, 2003. P. 56–57.
12. Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation. *AIAA*. 2015. P. 4206–4221.
13. Streletskii A.H., Kolbanev K.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Leonov A.V., Mudretsov S.N., Artemov V.V., Dolgoborodov A.Yu. Struktura i reakcionnaya sposobnost' mekhanooaktivirovannykh nanokompozitov Mg(Al) MoO₃ [Structure and reactivity of mechanoactive Mg(Al) MoO₃ nanocomposites]. *Khimicheskaya fizika*. 2016. T. 35. No. 7. P. 79–91.
14. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu. Mekhanicheskaya aktivatsiya alyuminiya. 3. Kinetika vzaimodeistviya alyuminiya s vodoi [Mechanical activation of aluminum. 3. Kinetics of the interaction of aluminum with water]. *Kolloidnyi zhurnal*. 2005. Vol. 67. No. 5. P. 694–701.
15. Dolgoborodov A.Yu., Streletskii A.H., Makhov M.N., Kolbanev K.V., Fortov V.E. Vzryvchatye sostavy na osnove mekhanooaktivirovannykh smesei metall-okisel [Explosive compositions based on mechanically activated metal-oxide mixtures]. *Khimicheskaya fizika*. 2007. Vol. 26. No. 12. P. 40–45.
16. Sadykov B., Sabayev Zh., Bakkara A., Deluca L., Mofa N., Mansurov Z. SH-synthesis of aluminosilicate ceramics: mechanochemical activation and regularities of combustion. *Sci. Res. Abstr. Appl. Miner. Adv. Mater.* 2015. Vol. 4. P. 49.
17. Mofa N.N., Sadykov B.C., Bakkara A.Ye., Mansurov Z.A. Ocobennocti gorenija energeticheskix kondencirovannyx sistem s mekhanooaktivirovannyimi metallizirovannyimi kompozitami [Combustion of the generation of energetic encoded systems with mechanically activated metallized composites]. In: *Proc. 7-th Mezhdunarodnoy konf. SPACE'2015 «Kosmicheskii vyzov XXI veka»*. Sevastopol', 2015. P. 61–63.
18. De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A. Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. Weinheim: Wiley-VHC, 2014.
19. Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Andryushkova O.A., Ivchenko S.V., Poluboyarinov V.A. Fazovye prevrashcheniya i massoperenos v mekhanicheski aktivirovannykh nizkotemperaturnykh oksidakh alyuminiya [Phase transformations and mass transfer in mechanically activated low-temperature aluminum oxides]. *Neorgan. mater.* 1999. Vol. 15. No. 5. P. 333–341.
20. Avakumova E.G. Fundamental'nye osnovy mekhanicheskoi aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologii [Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies]. Novosibirsk: Nauka, 2009.
21. GOST 9454-95. Pudra alyuminievaya. Tekhnicheskie usloviya [Aluminum powder. Technical specifications]. Minsk, 1997.
22. Bakkara A.E. Vliyanie dobavok nanochastits metallov na gorenje kondensirovannykh sistem [Effect of additives of metal nanoparticles on combustion of condensed systems]: Abstr. Diss. ... PhD. Almaty: al-Farabi KazNU, 2017.

УДК 621.762.4:621.891.620

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-23-34

Влияние режима двухступенчатого спекания на структурообразование и свойства порошковых цельнопрессованных биметаллических материалов на основе железа

© 2018 г. **Б.Г. Гасанов, В.Г. Передерий, А.Д. Ефимов, С.С. Баев**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова (ЮРГПУ), г. Новочеркасск

Статья поступила в редакцию 30.01.18 г., доработана 26.03.18 г., подписана в печать 30.03.18 г.

Обоснована актуальность и эффективность получения биметаллических материалов на основе железа двухступенчатым изотермическим спеканием, позволяющим на первой стадии формировать структуру основы изделий, а на второй – активизировать диффузионные процессы только в износостойком слое, что исключает появление зон с высокой пористостью и хрупкими включениями на межслойных границах, характерных для порошковых материалов, легированных карбидами, нитридами и боридами. На основе анализа решений уравнений диффузии в двухкомпонентных гетерогенных порошковых системах предложен вариант определения времени и температуры гомогенизирующего спекания биметаллических материалов с учетом гранулометрического состава порошков, концентрации и парциальных коэффициентов диффузии компонентов, насыпной плотности шихты, исходной и конечной пористости изделий. Экспериментально установлено, что наилучшим сочетанием твердости, износостойкости и прочности на радиальное сжатие обладают биметаллические материалы, содержащие в шихте износостойкого слоя 15–20 мас.% карбида хрома, 20–25 мас.% феррохрома и остальное – железо, после спекания на первой стадии в камерной печи в защитной среде при температуре 1150–1180 °С с выдержкой 1,5–2,0 ч, а на второй – в индукционной печи при 1350–1370 °С в течение 25–35 с со скоростью нагрева 450–470 °С/с. Показаны особенности структурообразования межслойных границ и износостойкого слоя при двухступенчатом спекании цельнопрессованных биметаллических материалов. Установлено, что при высокотемпературном спекании нагревом токами высокой частоты (8 или 16 кГц) на второй стадии глубина диффузии хрома из износостойкого слоя в матрицу составляет 120–130 мкм, концентрация Cr в различных точках межслойных и межчастичных границ изменяется в пределах 1–30 мас.%, что обеспечивает формирование переходного слоя со структурой, состоящей из ферритно-аустенитной матрицы с равномерно распределенными по объему мартенситными колониями и дисперсными частицами карбидов феррохрома типа $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_4$ и $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$.

Ключевые слова: биметаллический материал, износостойкий слой, двухступенчатое спекание, индукционный нагрев, диффузионные процессы, структурообразование, функциональные свойства.

Гасанов Б.Г. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ) (346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: gasanov.bg@gmail.com.

Передерий В.Г. – докт. техн. наук, проф., ректор ЮРГПУ (НПИ). E-mail: rektorat@npi-tu.ru.

Ефимов А.Д. – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: e1984ad@mail.ru.

Баев С.С. – аспирант кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: baiev93@mail.ru.

Для цитирования: Гасанов Б.Г., Передерий В.Г., Ефимов А.Д., Баев С.С. Влияние режима двухступенчатого спекания на структурообразование и свойства порошковых цельнопрессованных биметаллических материалов на основе железа // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 23–34.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-23-34.

Gasanov B.G., Perederiy V.G., Efimov A.D., Baev S.S.

Influence of the two-stage sintering mode on structure formation and properties of powdered all-pressed bimetallic iron-based materials

The paper justifies the urgency and efficiency of obtaining bimetallic iron-based materials by two-step isothermal sintering to enable forming the structure of the product bases at the first stage and activating diffusion processes in the wear-resistant layer only at the second stage to eliminate any high-porosity areas and brittle inclusions at interlayer boundaries typical for powder materials doped with carbides, nitrides and borides. The analysis of equation solutions for diffusion in two-component heterogeneous

powder systems made it possible to propose an option for determining the time and temperature of homogenizing sintering of bimetallic materials taking into account grain-size distribution of powders, concentration and partial diffusion coefficients of components, charge bulk density, initial and final porosity of the products. Experiments proved that bimetallic materials containing 15–20 wt.% of chromium carbide, 20–25 wt.% of ferrochromium and iron as the rest component in the wear-resistant layer charge have the best combination of hardness, wear resistance and radial compression strength after sintering in a chamber furnace in protective medium at 1150–1180 °C with a holding time of 1,5–2,0 hours at the first stage, and in an induction furnace at 1350–1370 °C for 25–35 s with a heating rate of 450–470 °C/s at the second stage. Structure formation peculiarities of the interlayer boundaries and wear-resistant layer during two-step sintering of all-pressed bimetallic materials are shown. It is found that for high-temperature sintering by high-frequency (8 or 16 kHz) heating at the second stage, the depth of chromium diffusion from the wear-resistant layer to the matrix is 120–130 µm, and Cr concentration in various points of interlayer and interparticle boundaries varies between 1 and 30 wt.% thus allowing formation of a transition layer with a structure consisting of a ferritic-austenitic matrix with martensitic colonies and dispersed particles of $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ and $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$ ferrochromium carbides uniformly distributed over the volume.

Keywords: bimetallic material, wear-resistant layer, two-stage sintering, induction heating, diffusion processes, structure formation, functional properties.

Gasanov B.G. – Dr. Sci. (Tech.), Professor, Department of international logistic systems and complexes, Platov South-Russian State Polytechnic University (SRSPU). (346428, Russia, Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132). E-mail: gasanov.bg@gmail.com.

Perederiy V.G. – Dr. Sci. (Tech.), Professor, Rector of SRSPU. E-mail: rektorat@npi-tu.ru.

Efimov A.D. – Cand. Sci. (Tech.), Associate professor, Head of Department of international logistics systems and complexes, SRSPU. E-mail: e1984ad@mail.ru.

Baev S.S. – Postgraduate student, Department of international logistics systems and complexes, SRSPU. E-mail: baiev93@mail.ru.

Citation: Gasanov B.G., Perederiy V.G., Efimov A.D., Baev S.S. Vliyanie rezhima dvukhstupenchatogo spekaniya na strukturoobrazovanie i svoystva poroshkovykh tsel'nopressovannykh bimetallicheskih materialov na osnove zheleza. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 23–34.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-23-34.

Введение

Кинетические особенности формирования структуры и свойств биметаллических и многослойных материалов, полученных различными методами, опубликованы во многих известных работах [1–5]. Особое внимание в последнее время уделяется разработке инновационных способов нанесения металлических, металлокерамических и металлоорганических покрытий с заданными функциональными свойствами [6–9], а также совершенствованию методов физического, химического и механического воздействий на материалы и изделия из них для повышения эксплуатационных и технологических характеристик [10–15]. Однако ограниченная толщина покрытий и нестабильные свойства границ матрица–покрытие не всегда позволяют применять существующие методы для получения износостойких покрытий на тяжело нагруженные изделия.

Как правило, при разработке технологий получения порошковых износостойких материалов или покрытий применяют гетерогенные смеси, содержащие карбиды, бориды и нитриды переходных металлов [16, 17]. Использование таких соединений, например при производстве карбидоста-

лей, объясняется их высокой твердостью и низкой стоимостью по сравнению с вольфрамом, молибденом, титаном, ванадием и хромом [18, 19]. Однако при высокотемпературном гомогенизирующем спекании биметаллических прессовок и слоистых материалов из гетерогенных смесей разного состава возникают технологические трудности, ухудшаются свойства матрицы и межслойных границ из-за протекания межчастичной собирательной рекристаллизации, образования хрупких включений, появления диффузионных пор и других дефектов типа подкорочной пористости или рыхлости [19, 20].

Кроме этого, в настоящее время отсутствуют общепринятые методы расчета параметров высокотемпературного спекания порошковых прессовок (сплавов) из гетерогенных смесей, позволяющие выбрать такие режимы процесса, при которых можно было бы обеспечить заданную концентрацию компонентов в структурно-составляющих сплавах.

Цель работы состояла в исследовании кинетики структурообразования порошковых цельнопроводимых биметаллических изделий с про-

гнозируемым химическим составом и требуемыми свойствами матрицы, переходной зоны и износостойкого слоя, а также разработке методики расчета основных параметров двухступенчатого спекания на основе анализа решений уравнений диффузии в пористых системах.

Методика исследований

Двухслойные кольцевые образцы с наружным износостойким слоем из гетерогенной смеси изготавливали статическим холодным прессованием на специальной оснастке из порошков железа (ПЖВ 3-160), смеси порошков железа, карбида хрома (Cr_7C_3) и углеродистого феррохрома ФХ-650. Прессовки с исходной пористостью 15–20 % спекали на первой стадии в камерной печи при температуре 1150–1180 °С в течение 1–2 ч в защитной среде, а на второй — в индукторе на специальной лабораторной установке нагрева током высокой частоты (ТВЧ) — 8 или 16 кГц.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 по методике, описанной в работе [21]. Для микрорентгеноспектрального анализа использовали растровый электронный микроскоп Quanta 200 с разрешающей способностью 5 нм, оснащенный рентгеновским микроанализатором EDAX GENESIS, ЭВМ и соответствующим программным обеспечением. Микроструктурный анализ выполняли на оптическом металлографическом микроскопе Epiquant. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 по ГОСТ 9450-76 при нагрузках 50 и 120 г. Испытания кольцевых образцов на радиальное сжатие осуществляли согласно ГОСТ 26528-85 на гидравлическом прессе со скоростью нагружения 20 МПа/с [22]. Погрешность измерения и расчета предела прочности на сжатие не превышала $\pm 1,4$ МПа. Износостойкость определяли при контактном трении о закаленную сталь У8 (54-56 HRC) при скоростях 0,5 и 1,0 м/с и удельной нагрузке 1,05 и 2,5 МПа; путь трения — 1000 м, погрешность $\pm(3,5 \div 4,0)$ %.

Анализ решений уравнений диффузии для порошковых беспористых смесей показывает, что в процессе спекания при высокой температуре характер распределения компонентов в твердых растворах вдоль любой координатной линии близок к синусоидальному, а в каждой отдельной частице концентрация диффузанта изменяется монотонно от поверхности контакта к середине [23]. Время гомогенизации при этом является константой для

данной порошковой смеси при требуемых температурах, химическом и гранулометрическом составе порошков. Поэтому допускали, что переход от исходной концентрации диффузанта в частице компонента A (c_A^0) к заданной ($\bar{c}_A$) в любой точке частицы компонента B при спекании прессовок в течение времени t можно описать следующим выражением:

$$c_A^0 - \bar{c}_A = A_{ijk} \cos \frac{2\pi\chi}{\ell} \exp(-t/t_r). \quad (1)$$

Здесь A_{ijk} — коэффициенты Фурье; χ — координаты выбранной точки в частице компонента B ; t_r — время гомогенизации; ℓ — расстояние между конкретными частицами компонентов A и B .

В частности, $A_{000} = 2a/(\pi b) \sin(\pi a/b)$,

$$t_r = \frac{\bar{\ell}_c^2}{\Phi \pi^2 \tilde{D}}, \quad (2)$$

где a и b — размеры частиц компонентов A и B ; Φ — функция, зависящая от начальных и граничных условий при решении уравнений диффузии; $\bar{\ell}_c$ — среднее расстояние между центрами частиц компонентов A и B ; $\tilde{D}$ — коэффициент их взаимной диффузии (по Даркену $\tilde{D} = c_B \tilde{D}_A + c_A \tilde{D}_B$).

Порошковые системы характеризуются высокой плотностью неравновесных дефектов, которые не учитываются при определении традиционными способами химических коэффициентов диффузии i -го компонента $\tilde{D}_i$ (или констант D_0 и Q). Отличие коэффициентов диффузии при спекании порошковых гетерогенных систем обусловлено не только повышением плотности точечных, линейных и поверхностных дефектов при формовании прессовок, но и тем, что порошки имеют такие линейные размеры и развитую поверхность, при которых эффекты, связанные с искривленностью границ в межчастичных контактах и на поверхности пор, могут оказаться значительными. Это существенно повышает подвижность диффундирующих атомов и, соответственно, влияет на время гомогенизации. Поэтому использовали другой метод вычисления t_r , когда вместо $\tilde{D}$ в формулу (2) подставили коэффициент взаимной диффузии в пористых системах $\tilde{D}_n$ [24], так как он отражает в большей степени термодинамические характеристики процессов диффузии в прессовках. Тогда

$$t_r = \frac{\bar{\ell}_1^2}{\pi^2 \tilde{D}_n} \alpha_k + \frac{\bar{R}_c^2}{\pi^2 \tilde{D}_A} (1 - \alpha_k). \quad (3)$$

Здесь $\bar{\ell}_1$ — среднестатистическое расстояние меж-

ду частицами взаимно растворимых компонентов; $\bar{R}_c$ — условный среднестатистический радиус частиц диффузанта; α_k — безразмерный коэффициент, равный

$$\alpha_k = \alpha_k^0 + \Delta\alpha_k = \Theta_0^2 \frac{\Theta_0 - \Theta}{1 - \Theta} + \frac{\Theta_0 \Theta (\Theta - \Theta_0)}{1 - \Theta_0}, \quad (4)$$

где α_k^0 — коэффициент, зависящий от исходной (Θ_0) и текущей (Θ) относительной плотности прессовок, а также насыпной плотности шихты (Θ_n); $\Delta\alpha_k$ — приращение указанного коэффициента при спекании.

В процессе прессования порошковой шихты расстояние между центрами частиц изменяется. Допуская, что абсолютные степени деформации частиц порошков компонентов со среднестатистическими диаметрами d_A и d_B в зоне их контакта одинаковы, получим [24]

$$\bar{\ell}_1 \approx \frac{\bar{d}_A + \bar{d}_B}{2} \left[1 - \frac{(\Theta_0 - \Theta_n) \Theta_n}{3(\Theta_0^2 + \Theta_0 \Theta_n + \Theta_n^2)} \right]. \quad (5)$$

Условный радиус частиц компонентов в зоне пор (R_c) также зависит от степени деформации металла и, соответственно, пористости прессовок [24]:

$$\bar{R}_c \approx \frac{d_B}{2} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(\Theta_0 - \Theta_n) \Theta_n}{\Theta_0^2 + \Theta_0 \Theta_n + \Theta_n^2}} \right). \quad (6)$$

Подставляя выражения (4) — (6) в формулу (3), получим

$$t_r = \frac{(\bar{d}_A + \bar{d}_B)^2}{4\pi^2 \tilde{D} (c_A^v c_B^v)^{2/3}} \left(1 - \frac{S}{3} \right)^2 \alpha_k + \frac{\bar{d}_B^2}{4\pi^2 \tilde{D}_A (c_A^v)^{2/3}} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{S} \right)^2 (1 - \alpha_k), \quad (7)$$

где c_A^v и c_B^v — объемные концентрации компонентов A и B ; S — приведенная площадь межчастичных контактов:

$$S = \frac{(\Theta_0 - \Theta_n) \Theta_n}{\Theta_0^2 + \Theta_0 \Theta_n + \Theta_n^2}.$$

По уравнениям (1), (3) и (7) было рассчитано время нагрева на каждой стадии спекания при разной температуре для заданных конечных концентраций Cr в переходной зоне и износостойком слое биметаллических материалов.

Результаты исследований и их обсуждение

После спекания образцов на второй стадии в индукционной печи ($\Delta P = 1,1$ кВт, $f = 8000$ Гц) при $t = 1350$ °С с выдержкой 25 с микротвердость в зоне межслойных границах изменяется в пределах $HV = 6,3 \div 4,7$ ГПа в зависимости от содержания в шихте гексагонального карбида хрома (рис. 1, а) или смеси Cr_7C_3 с ферросплавом $\Phi X-650$ (рис. 1, б). Наиболее высокие значения HV получены при добавлении в шихту 25%¹ Cr_7C_3 (рис. 1, а, кр. 3) или смеси 20% Cr_7C_3 + (рис. 1, б, кр. 5). Как видно из графиков, приведенных на рис. 1, значения HV легированного слоя и основы отличаются более чем в 7—9 раз.

Твердость износостойкого слоя (HRC), содержащего 15 % $\Phi X-650$, при повышении концентрации Cr_7C_3 в шихте от 15 до 25 % возрастает с 67 до 70 ед., а в случае дальнейшего ее увеличения величина HRC заметно снижается (см. таблицу).

Коэффициент относительной износостойкости (ϵ) при увеличении содержания в шихте Cr_7C_3 с 15 до 25—26 % возрастает от 0,95 до 1,6, но дальнейшее его повышение приводит к снижению величины ϵ (рис. 2, а)

Предел прочности при радиальном сжатии образцов сначала возрастает до 1050 МПа при увеличении концентрации карбида хрома до 25 %, а затем плавно уменьшается (рис. 2, б). В частности, если ввести в шихту 35 % Cr_7C_3 , то он падает до 940—980 МПа.

Если добавить в шихту смесь порошков Cr_7C_3 + $\Phi X-650$, то твердость матрицы наружного слоя возрастает в среднем на 6—8 %, а ширина межслойной зоны увеличивается незначительно. При этом коэффициент относительной износостойкости рабочего слоя (ϵ) и предел прочности при радиаль-

Влияние химического состава износостойкого слоя на твердость после двухступенчатого спекания и заковки в воде

Состав, мас. %	HRC
70Fe + 15 Cr_7C_3 + 15 $\Phi X-650$	65—67
65Fe + 20 Cr_7C_3 + 15 $\Phi X-650$	69—70
60Fe + 25 Cr_7C_3 + 15 $\Phi X-650$	64—66

¹ Здесь и далее по тексту, если не указано иное, содержания компонентов приводятся в мас. %.

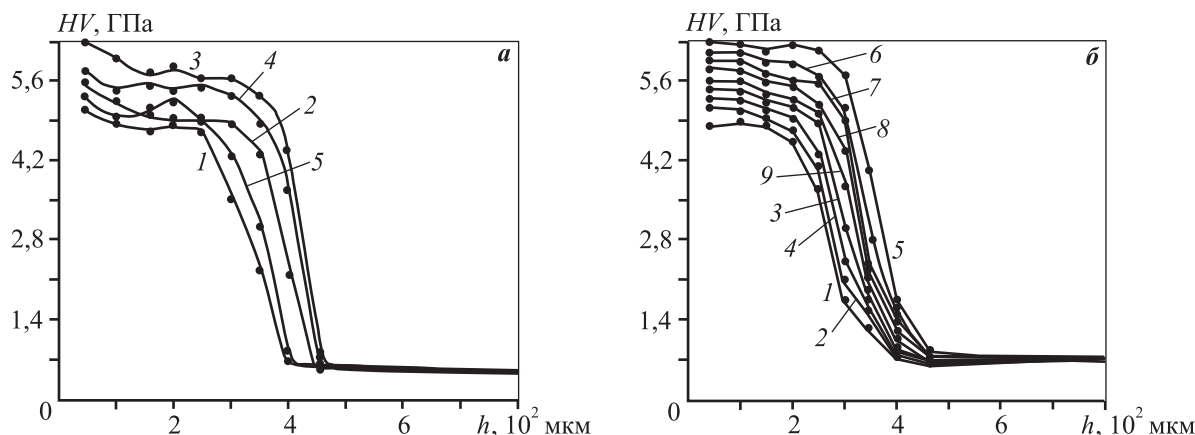


Рис. 1. Зависимость микротвердости на межслойной границе биметаллического материала после двухступенчатого спекания и закалки в воде от состава шихты износостойкого слоя, мас.%

а: 1 – 85Fe + 15Cr₇C₃, 2 – 80Fe + 20Cr₇C₃, 3 – 75Fe + 25 Cr₇C₃, 4 – 70Fe + 30Cr₇C₃, 5 – 65Fe + 35Cr₇C₃
б: 1 – 70Fe + 15Cr₇C₃ + 15ФХ-650, 2 – 65Fe + 15Cr₇C₃ + 20ФХ-650, 3 – 60Fe + 15Cr₇C₃ + 25ФХ-650, 4 – 70Fe + 20Cr₇C₃ + 10ФХ-650, 5 – 65Fe + 20Cr₇C₃ + 15ФХ-650, 6 – 60Fe + 20Cr₇C₃ + 20ФХ-650, 7 – 65Fe + 25Cr₇C₃ + 10ФХ-650, 8 – 60Fe + 25Cr₇C₃ + 15ФХ-650, 9 – 55Fe + 25Cr₇C₃ + 20ФХ-650

ном сжатии всего образца ($\sigma_{p.c.}$) заметно повышаются (см. рис. 2).

По результатам экспериментальных исследо-

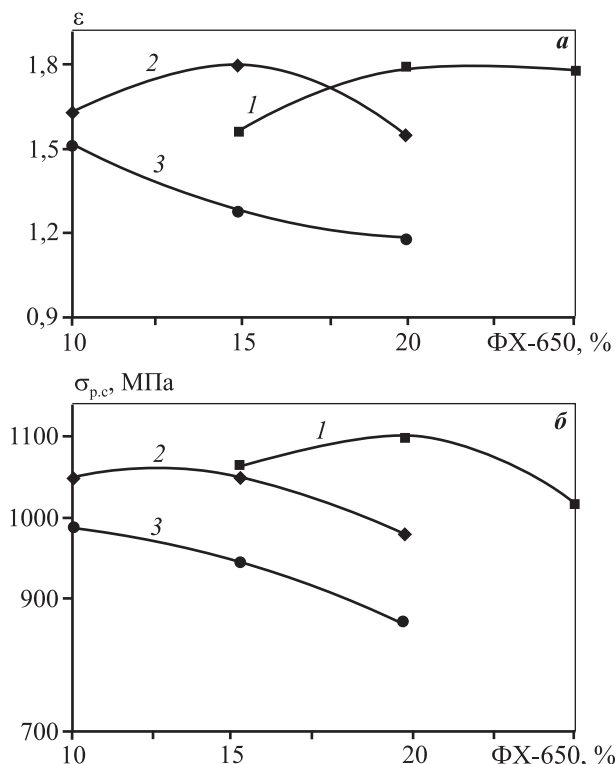


Рис. 2. Зависимость относительной износостойкости (**а**) и прочности при радиальном сжатии (**б**) от содержания в шихте износостойкого слоя феррохрома при концентрации Cr₇C₃ 15 % (**1**), 20 % (**2**) и 25 % (**3**)

ваний установлено, что оптимальное сочетание концентраций карбида хрома и феррохрома в шихте износостойкого слоя составляет 15%Cr₇C₃ + + 20%ФХ-650 (ост. — Fe). Это обусловлено тем, что феррохром уже изначально представляет собой сложный гексагональный карбид (Fe,Cr)₇C₃ и его насыщение атомами железа с последующей диссоциацией протекает значительно быстрее, чем Cr₇C₃. В этом случае происходит растворение мелких фракций не только Cr₇C₃, но и (Fe,Cr)₇C₃, что позволяет ускорить протекание диффузионных процессов и получить аустенитно-мартенситную структуру с включениями дисперсных частиц карбида хрома, тем самым повысить предел прочности биметаллического кольца до 1100 МПа. Как видно из рис. 3, ϵ , коэффициент относительной износостойкости повышается до 1,8, если в шихту добавить 20 % Cr₇C₃ и 15 % ФХ-650. Это на 0,2 ед. выше, чем при легировании только карбидом хрома, при одной и той же твердости износостойкого слоя (70 HRC). Однако величина $\sigma_{p.c.}$ несколько снижается при увеличении концентраций феррохрома выше 15 % и карбида хрома более 20 % (рис. 2, б). Нужно также учесть, что феррохром в 10 раз дешевле, чем Cr₇C₃.

В дальнейшем для изучения влияния режима индукционного нагрева на второй стадии спекания на исследуемые свойства использовали образцы, шихта наружного слоя которых содержала 15%Cr₇C₃ + 20%(Fe,Cr)₇C₃ + 65%Fe. Плотность образцов после спекания на первой стадии колеба-

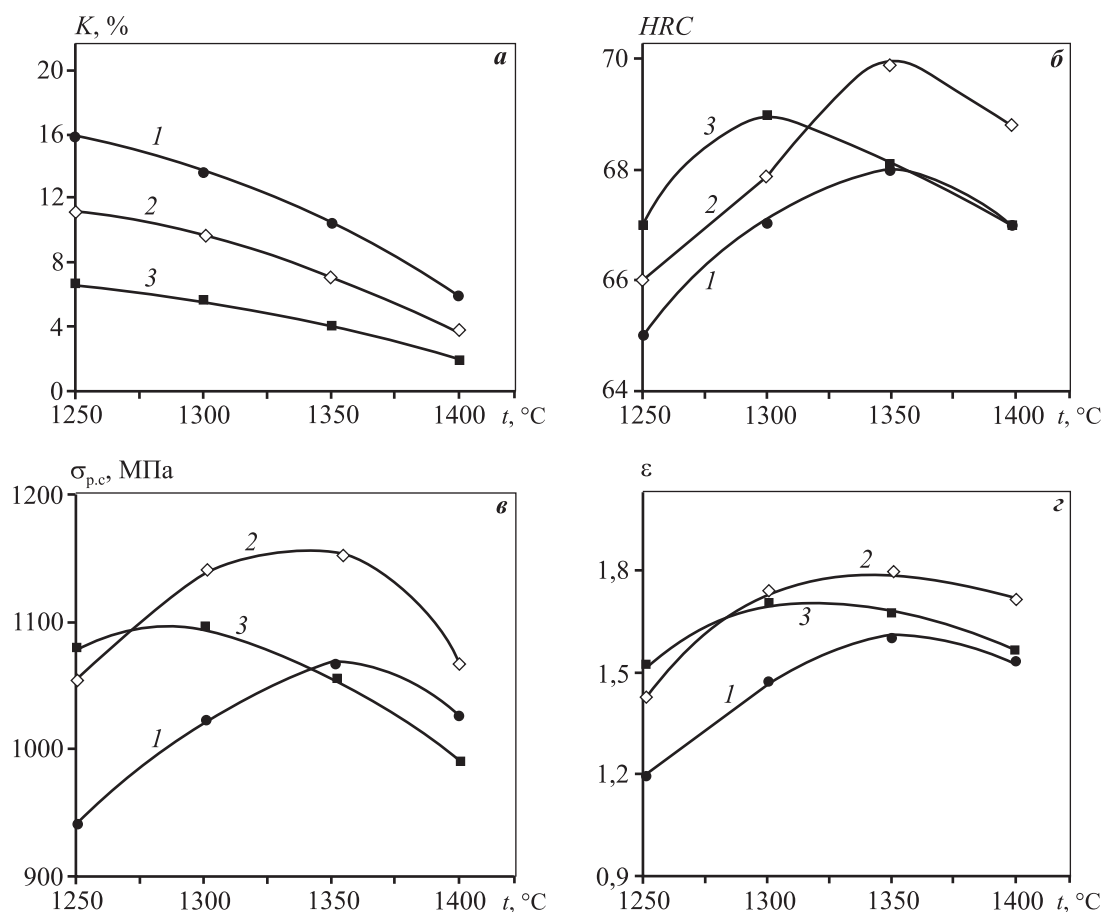


Рис. 3. Зависимости количества нерастворившихся карбидных частиц (**а**), твердости (**б**), предела прочности при радиальном сжатии (**в**) и коэффициента относительной износостойкости (**г**) от температуры индукционного спекания биметаллических образцов на второй стадии с выдержкой 20 с (**1**), 30 с (**2**) и 40 с (**3**)

лась в пределах $6,9 \pm 7,2$ г/см³, после второй — $7,1 \pm 7,3$ г/см³.

Микроструктурный анализ показал, что объемная доля карбидов хрома и феррохрома в наружном слое после первой стадии спекания составляла 16–17 %, а после второй при нагреве до 1400 °C с выдержкой $\tau = 40$ с не превышала 2–3 % (см. рис. 3, а, кр. 3).

С повышением температуры нагрева с 1250 до 1350 °C и $\tau = 20$ с твердость наружного слоя возрастает с 65 до 68 HRC (рис. 3, б, кр. 1). Увеличение времени выдержки в процессе спекания на второй стадии до 30 с приводит к тому, что твердость матрицы сначала плавно увеличивается до 70 HRC при $t = 1350$ °C, а затем снижается до 69 HRC при $t = 1400$ °C (рис. 3, б, кр. 2). Предел прочности при радиальном сжатии при $t > 1300$ °C и $\tau > 30 \div 40$ с снижается с 1100 до 980 МПа, тогда как после выдержки 20 с его величина возрастает в диапазоне

$t = 1200 \div 1350$ °C (рис. 3, в, кр. 1 и 3). Максимальное значение $\sigma_{p.c}$ получено после спекания при 1350 °C в течение 30 с (рис. 3, в, кр. 2).

Коэффициент относительной износостойкости, так же как и твердость, с повышением температуры спекания с 1250 до 1350 °C и выдержке 20 с возрастает от 1,2 до 1,55 (рис. 3, г, кр. 3). При $\tau > 30 \div 35$ с и $t > 1350$ °C величина ϵ плавно снижается (рис. 3, в, кр. 2 и 3).

Экспериментально установлено, что с ростом температуры спекания на второй стадии с 1250 до 1350 °C износ наружного слоя биметаллического образца снижается с 70–80 до 23–30 мкм/км в зависимости от времени выдержки. Наименьшие его значения наблюдались у образцов, спеченных при температуре 1350 °C в течение 30–35 с.

В ходе опытов выявлено, что с увеличением скорости высокочастотного нагрева (v_H) с 350 до 450 °C/с твердость наружного слоя биметалли-

ческих колец возрастает с 66 до 69 HRC (рис. 4). Аналогичный характер имеет и кривая зависимости $\epsilon(v_n)$. При повышении скорости нагрева с 350 до 450 °C/с износостойкость увеличивается с 1,25

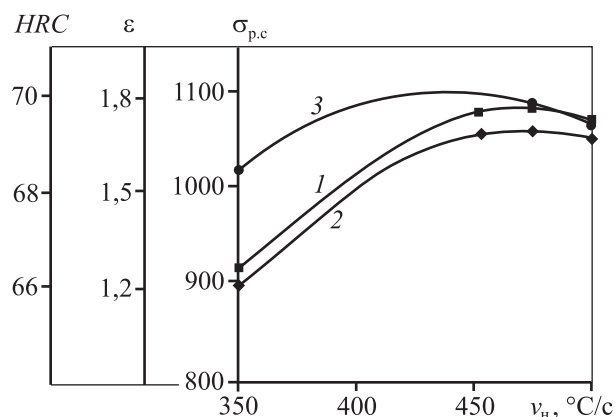


Рис. 4. Влияние скорости индукционного нагрева на коэффициент относительной износостойкости (1), твердость HRC (2) и предел прочности при радиальном сжатии (3)

до 1,7, однако дальнейшее повышение v_n до 500 °C/с приводит к снижению коэффициента ϵ .

Предел прочности при радиальном сжатии биметаллических колец также возрастает с 1010 до 1100 МПа при увеличении скорости нагрева с 350 до 450 °C/с (см. рис. 4).

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что требуемое сочетание структуры и свойств рабочего слоя биметаллических изделий обеспечивается в случае индукционного нагрева со скоростью 450–470 °C/с.

Исследование структуры износостойкого слоя образцов, спеченных на второй стадии при 1370 °C с разной выдержкой, после закалки в воде показало, что она состоит из аустенитно-мартенситной матрицы (темные участки мартенсита на светлом фоне легированного аустенита) с карбидными включениями с ярко выраженными границами (рис. 5, а и б). С увеличением времени выдержки до 30 с железо растворяется в карбидах хрома, об-

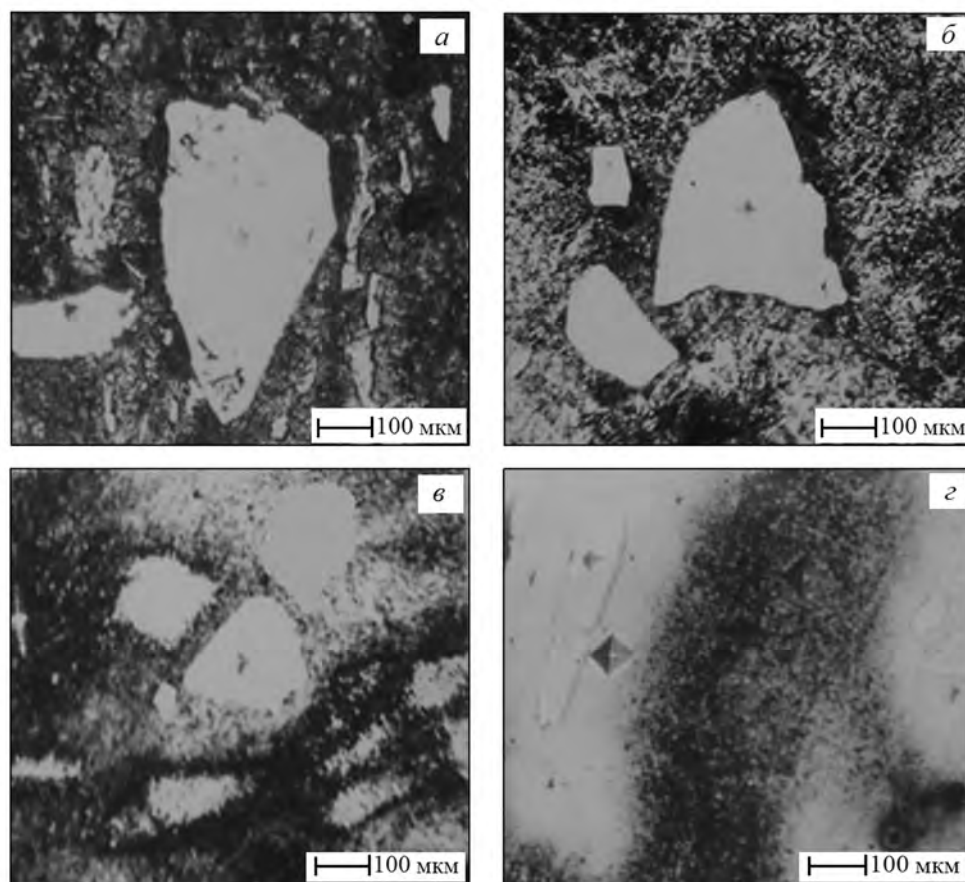


Рис. 5. Микроструктура ($\times 500$) износостойкого слоя биметаллического кольца состава 60%Fe + 18%Cr₇C₃ + 22%ФХ-650 после спекания на второй стадии при 1370 °C с выдержкой 20 с (а), 25 с (б), 30 с (в), 35 с (г)

разуя сложные карбиды вида $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ (рис. 6, а), межфазные границы аустенитно-мартенситной смеси с частицами карбида хрома становятся более

размытыми, а сами частицы Cr_7C_3 измельчаются (рис. 5, в и г).

Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением времени выдержки выше 30 с на второй стадии спекания при 1370 °С первичные карбиды Cr_7C_3 практически не остаются в сплавах, так как частицы карбида хрома и железа взаимно растворяются и образуются более сложные карбиды типа $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ и $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$ (рис. 6, а). Это способствует увеличению концентрации хрома в γ -Fe, а в износостойком слое биметаллических образцов наряду с мартенситом и сложными карбидами присутствует остаточный аустенит. В межслойных границах (переходной зоне) биметаллического материала имеются карбидные частицы, мартенсит, аустенит и α -железо (рис. 6, б). При этом диффузионная пористость и рыхлость не обнаружены (рис. 7, а).

Исследования показали, что при индукционном нагреве в интервале 1350—1370 °С и выдержке не более 20—25 с в переходной зоне наблюдается небольшое количество крупных частиц $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, которые распределены достаточно равномерно. С увеличением времени спекания более 30 с дисперсность карбидных частиц повышается (см. рис. 5, в), а содержание хрома в износостойком слое заметно снижается (рис. 7, б).

Распределение хрома и других компонентов на разных стадиях и режимах спекания оценивали на рентгеновском микроанализаторе в различных точках обоих слоев, межслойных границах и контактах частиц Fe и Cr_7C_3 . В частности, на рис. 7, б

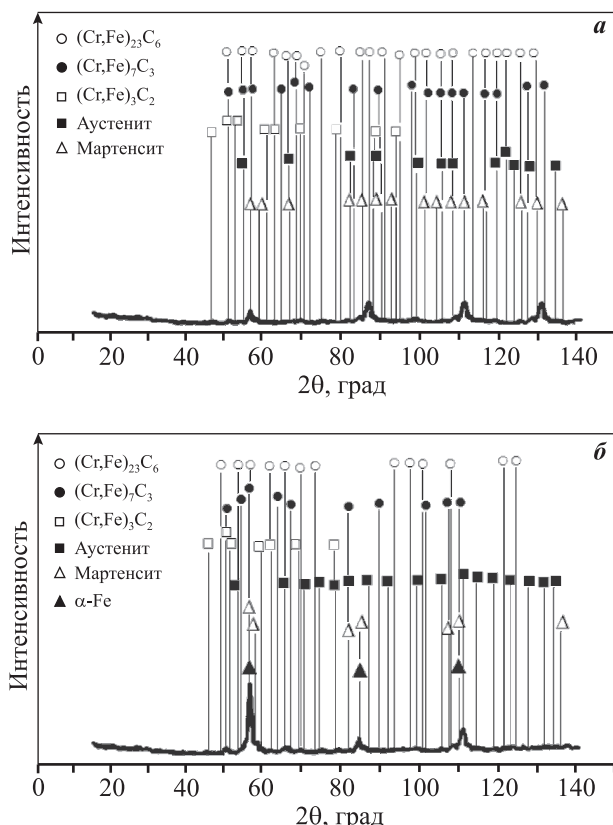


Рис. 6. Дифрактограммы и фазовый состав износостойкого слоя 60%Fe + 18%Cr₇C₃ + 22%ФХ-650 (а) и переходной зоны (б) после спекания на второй стадии (1370 °С, τ = 30 с) и закалки в воде

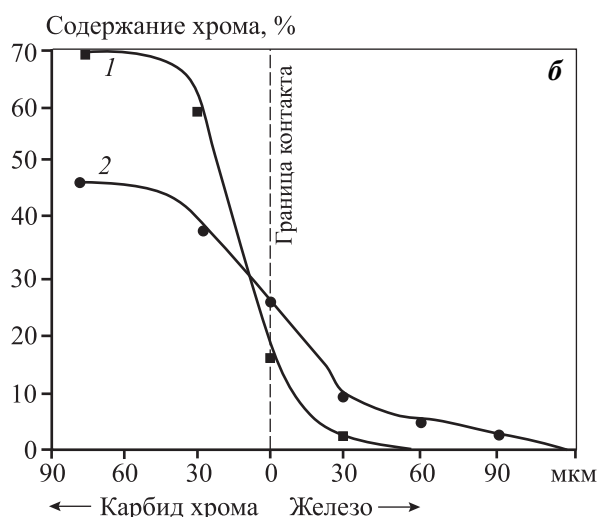
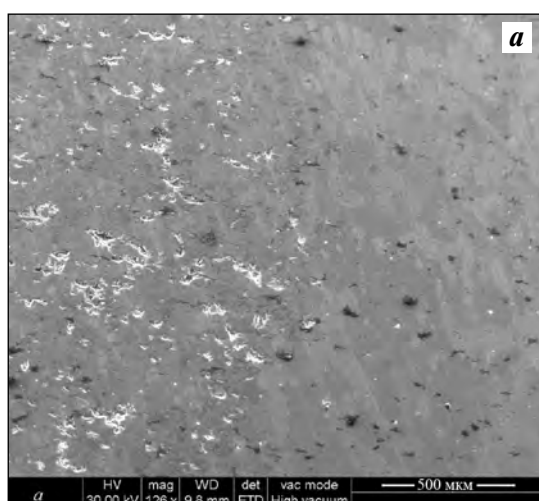
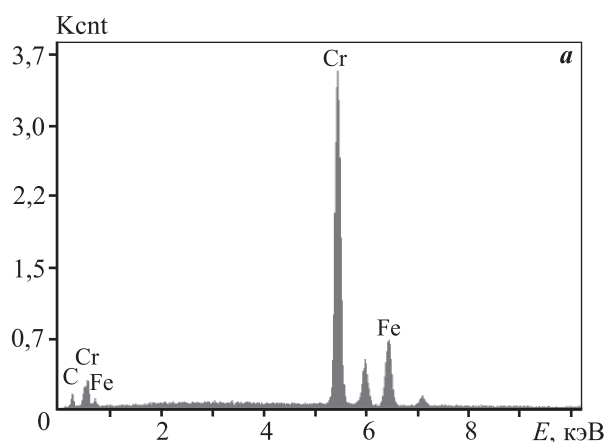
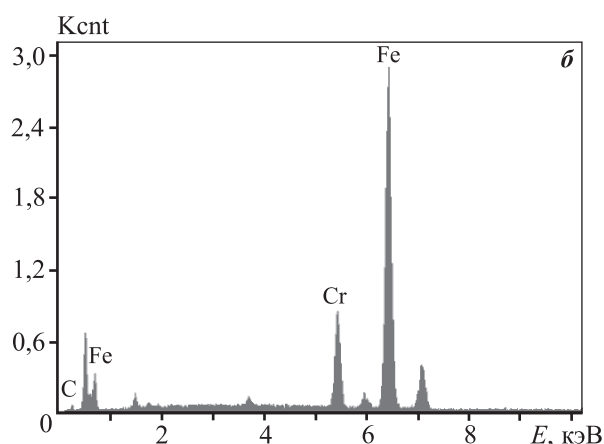


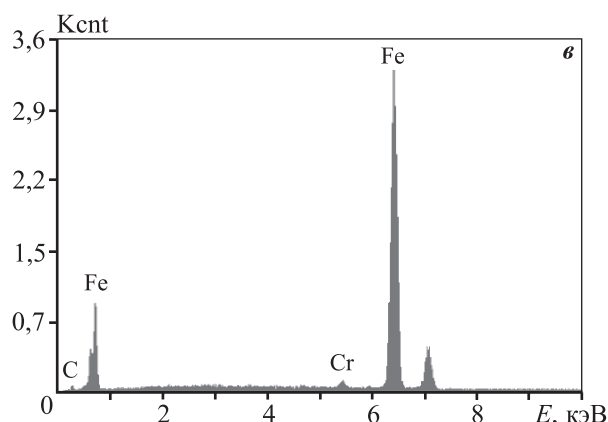
Рис. 7. Микроструктура ($\times 200$) межслойной границы биметаллических образцов после одноступенчатого спекания (а) и распределение хрома на межчастичной границе (б) после спекания в камерной печи при 1150 °С, 2 ч (1) и индукторе при 1370 °С, 30 с (2)



Element	wt.%	at.%
C	16.49	46.53
Cr	61.88	40.34
Fe	21.63	13.13
Matrix	Correction	ZAF



Element	wt.%	at.%
C	08.12	28.92
Cr	13.10	10.77
Fe	78.77	60.31
Matrix	Correction	ZAF



Element	wt.%	at.%
C	08.78	30.89
Cr	01.10	00.90
Fe	90.12	68.22
Matrix	Correction	ZAF

Рис. 8. Распределение компонентов в характерных точках биметаллического образца после двухступенчатого спекания при 1370 °С с выдержкой 30 с

a — износостойкий слой; *б* и *в* — межслойная граница

показаны результаты анализа химического состава в разных точках участка границы между частицами порошков железа и карбида хрома.

После спекания на первой стадии биметаллического образца, содержащего в шихте износостойкого слоя 60%Fe + 18%Cr₇C₃ + 22%ФХ-650, наблюдается незначительное растворение хрома в частице железа (рис. 7, б, кр. 1), а ширина переход-

ной зоны при этом не превышает 60 мкм. В случае высокотемпературного спекания нагревом ТВЧ до 1370 °С железо за короткое время достаточно интенсивно растворяется в карбидах хрома. Содержание Cr в пограничном слое Cr₇C₃ составляет около 37 % (рис. 7, б, кр. 2), а в центральной части частицы — 45 %. Ширина диффузионной зоны при этом увеличивается до 200 мкм.

В исследованных участках износостойкого слоя после спекания на второй стадии при 1370 °С в течение 35 с среднее содержание хрома колебалось в интервале 40—42 ат.% (рис. 8, а), а в зоне межслойной границы оно составило около 11 ат.% (рис. 8, б). Часть углерода в ходе спекания диффундируется в частицы железа, а другая — образует дисперсные карбиды феррохрома, равномерно распределенные в матрице переходной зоны. На расстоянии ~250÷300 мкм от начальной межслойной границы в слое из порошка железа содержание хрома не превышает 0,9 ат.%, а углерода — около 31 ат.% (рис. 8, в), что связано с высокой диффузионной подвижностью атомов углерода при $t = 1370$ °С. Такое распределение углерода и хрома в переходной зоне обуславливает наличие по всему объему большого количества дисперсных карбидов феррохрома и достаточно стабильного аустенита с мартенситными колониями (см. рис. 6, б).

Выводы

1. На основе анализа решений уравнений диффузии предложены формулы для определения времени и температуры гомогенизирующего спекания пористых гетерогенных систем с учетом гранулометрического состава порошков, концентрации и парциальных коэффициентов диффузии компонентов, насыпной плотности шихты, исходной и конечной плотности изделий.

2. Установлено, что наилучшим сочетанием твердости, износостойкости и прочности на радиальное сжатие обладают биметаллические материалы, содержащие в шихте износостойкого слоя 15÷20% Cr₇C₃, 20÷25% ФХ-650 и остальное — Fe, спеченные на первой стадии в камерной печи в защитной среде при $t = 1150 \div 1180$ °С, $\tau = 1,5 \div 2,0$ ч, а на второй — в индукционной печи при $t = 1350 \div 1370$ °С и $\tau = 25 \div 35$ с.

3. Выявлены закономерности структурообразования межслойных границ и износостойкого слоя при двухступенчатом спекании цельнопрессованных биметаллических образцов. Установлено, что при высокотемпературном спекании нагревом с использованием ТВЧ на второй стадии глубина диффузии хрома из износостойкого слоя в матрицу составляет 120—130 мкм, а его концентрация в разных точках переходного слоя изменяется в пределах 1—30 мас.%, что обеспечивает формирование в межслойных границах структуры с ферритно-аустенитно-мартенситной матрицей и равномерно

распределенными по всему объему дисперсными частицами карбидов феррохрома, а это позволяет повысить износостойкость рабочего слоя и прочность переходной зоны.

Литература

1. Трыков Ю.П. Свойства и работоспособность слоистых композитов. Волгоград: Политехник, 1999.
2. Маслюк В.А., Напарова-Волгина С.Г. Слоистые порошковые износ- и коррозионно-стойкие материалы инструментального и триботехнического назначения // Порошк. металлургия. 2003. No. 3-4. С. 17—25.
3. Farhadipour P., Sedighi M., Heydari Vini M. Influence of temperature of accumulative roll bonding on the mechanical properties of AA5083—1% Al₂O₃ composite // Powder Metallurgy. 2017. No. 9-10. P. 14—22.
4. Ching An Huang, Jhih You Chen, Chin Huo Chuang, Joachim Mayer. Properties of Cr—C—Al₂O₃ deposits prepared on a Cu Substrate Using Cr³⁺-based plating baths // Powder Metallurgy. 2016. No. 9-10. P. 116—123.
5. Kimura H., Toda K. Design and development of functionally graded materials by pulse discharge resistance consolidation with temperature gradient control // Powder Metallurgy. 1996. Vol. 39. No. 91. P. 59—62.
6. Stepanov M.S., Dombrovskii Y.M., Pustovoi V.N. Diffusion saturation of carbon steel under microarc heating // Metal Sci. Heat Treatment. 2017. Vol. 59. No. 1-2. P. 55—59.
7. Davis E.A. Mechanically plated fasteners in bimetallic assemblies // SAE Technical Papers Series. 1978. Vol. 53. No. 78. P. 1—8.
8. Борисов Ю.С., Борисова А.А., Коломыцев М.В., Масючок О.П., Тимофеева И.И., Васильковская М.А. Высокоскоростное воздушно-газовое плазменное напыление (Ti,Cr)C—32%(масс)Ti // Порошк. металлургия. 2017. No. 5-6. С. 87—100.
9. He J., Zhang M., Jiang J., Vlček J., Zeman P., Steidl P., Melletis E.I. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si—B—C—N films // Thin Solid Films. 2013. Vol. 542. P. 167—173.
10. Pustovoi V.N., Dombrovskii Y.M., Dolgachev Y.V. Structural identification of the phenomenon of «white zone» // Metal Sci. Heat Treatment. 2017. Vol. 59. No. 1-2. P. 3—7.
11. Шморгул В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О., Серов С.Г. Трансформация химического и фазового составов слоистых покрытий систем Al—Ni и Al—Ni—Cr после высокотемпературных нагревов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 51—59.
12. Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O. Effect of the high-heating on the chemical and phase composition of

- the Al—Ni—Cr layered coatings // *Mater. Sci. Forum. Intern. Conf. Industr. Eng.* 2016. Vol. 870. P. 169—174.
13. *Shmorgun V.G., Trykov Ju.P., Bogdanov A.I., Taube A.O.* Investigation of heat-resistant layered coating of Al—Cr—Ni // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 116. P. 6.
 14. Who is who in SHS // *Scientific and technical developments in the field of SHS: Handbook.* Chernogolovka: ISMAN Press, 2005.
 15. *Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А., Воротыло С.А., Тимофеев А.Н.* Влияние схемы и условий механического активирования на карбидообразование в СВС-системе Ta—Zr—C // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2016. No. 2. P. 30—40.
 16. *Ермаков С.С., Левицкая И.Ю.* Спекание сложнолегированных сталей // *Порошк. металлургия.* 1979. No. 6. С. 33—36.
 17. *Svistun L.I., Dmitrenko D.V., Pavlygo T.M.* Preparation technology of carbide steels // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 1. P. 79—84.
 18. *Svistun L.I., Pavlygo T. M., Dmitrenko D.V.* Structure and properties of an R6M5K5 high-speed steel-titanium carbide composite in the form of a hot-forged bilayer product // *Russ. Metall. (Metals).* 2009. No. 3. P. 237—241.
 19. *Dorofeev Y.G., Dorofeev V.Y., Svistun L.I., Serdyuk G.G.* The quality of hot-stamped powder carbide steel // *Steel Trans.* 2013. Vol. 43. No. 5. P. 331—334.
 20. *Dybkov V.I., Sidorko V.R., Goncharuk L.V., Khoruzha V.G., Samelyuk A.V.* Microstructure, growth kinetics, and abrasive wear resistance of boride layers on Fe — 30% Cr alloy // *Powder Metallurgy.* 2012. No. 9-10. P. 24—37.
 21. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 2002.
 22. ГОСТ 26529-85 (СТ СЭВ 4656-84) Материалы порошковые. Метод испытания на радиальное сжатие.
 23. *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наук. думка, 1981.
 24. *Гасанов Б.Г.* Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых сплавах. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2002.
 - и триботехнического назначения [Layered powder wear and corrosion resistant materials for instrumental and tribotechnical applications]. *Poroshkovaya metallurgiya.* 2003. No. 3-4. P. 17—25.
 3. *Farhadipour P., Sedighi M., Heydari Vini M.* Influence of temperature of accumulative roll bonding on the mechanical properties of AA5083—1% Al₂O₃ composite. *Powder Metallurgy.* 2017. No. 9-10. P. 14—22.
 4. *Ching An Huang, Jih You Chen, Chin Huo Chuang, Joachim Mayer.* Properties of Cr—C—Al₂O₃ deposits prepared on a Cu Substrate Using Cr³⁺-based plating baths. *Powder Metallurgy.* 2016. No. 9-10. P. 116—123.
 5. *Kimura H., Toda K.* Design and development of functionally graded materials by pulse discharge resistance consolidation with temperature gradient control. *Powder Metallurgy.* 1996. Vol. 39. No. 91. P. 59—62.
 6. *Stepanov M.S., Dombrovskii Y.M., Pustovoit V.N.* Diffusion saturation of carbon steel under microarc heating. *Metal Sci. Heat Treatment.* 2017. Vol. 59. No. 1-2 P. 55—59.
 7. *Davis E.A.* Mechanically plated fasteners in bimetallic assemblies. *SAE Technical Papers Series.* 1978. Vol. 53. No. 78. P. 1—8.
 8. *Borisov Ju.S., Borisova A.A., Kolomycev M.V., Masjuchok O.P., Timofeeva I.I., Vasil'kovskaja M.A.* Vysokoskorostnoe vozdušno-gazovoe plazmennoe napylenie o (Ti,Cr)C—32%(mass)Ti [High-speed air-gas plasma deposition on (Ti, Cr) C—32% (mass) Ti]. *Poroshk. metallurgiya.* 2017. No. 5-6. P. 87—100.
 9. *He J., Zhang M., Jiang J., Vlček J., Zeman P., Steidl P., Meletis E.I.* Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si—B—C—N films. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 542. P. 167—173.
 10. *Pustovoit V.N., Dombrovskii Y.M., Dolgachev Y.V.* Structural identification of the phenomenon of «white zone». *Metal Sci. Heat Treatment.* 2017. Vol. 59. No. 1-2. P. 3—7.
 11. *Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O., Cerov S.G.* Transformacija himicheskogo i fazovogo sostava sloistyh pokrytij sistem Al — Ni i Al—Ni—Cr posle vysokotemperaturnyh nagrevov [Transformation of the chemical and phase composition of layered coatings of Al—Ni and Al—Ni—Cr systems after high-temperature heating]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgija i funkts. pokrytija.* 2016. No. 1. P. 51—59.
 12. *Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Taube A.O.* Effect of the high-heating on the chemical and phase composition of the Al—Ni—Cr layered coatings. *Mater. Sci. Forum. Intern. Conf. Industr. Eng.* 2016. Vol. 870. P. 169—174.
 13. *Shmorgun V.G., Trykov Ju.P., Bogdanov A.I., Taube A.O.* Investigation of heat-resistant layered coating of Al—Cr—Ni. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 116. P. 6.

References

1. *Trykov Yu.P.* Svoistva i rabotosposobnost' sloistyx kompozitov [Properties and performance of layered composites]. Volgograd: Politekhnik, 1999.
2. *Masljuk V.A., Napara-Volgina S.G.* Sloistye poroshkovye iznos- i korrozionnostojkie materialy instrumental'nogo

14. Who is who in SHS. Scientific and technical developments in the field of SHS: Handbook. Chernogolovka: ISMAN Press, 2005.
15. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotylo S.A., Timofeev A.N. Vliyanie skhemy i uslovii mekhanicheskogo aktivirovaniya na karbidoobrazovanie v SVS-sisteme Ta—Zr—C [Effect of the scheme and conditions of mechanical activation on carbide formation in the SHS-system Ta—Zr—C]. *Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. P. 30—40.
16. Ermakov S.S., Levitskaya I.Yu. Spekanie slozhnolegированных сталей [Sintering of complex alloy steels]. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1979. No. 6. P. 33—36.
17. Svistun L.I., Dmitrenko D.V., Pavlygo T.M. Preparation technology of carbide steels. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 1. P. 79—84.
18. Svistun L.I., Pavlygo T.M., Dmitrenko D.V. Structure and properties of an R6M5K5 high-speed steel-titanium carbide composite in the form of a hot-forged bilayer product. *Russ. Metall. (Metals)*. 2009. No. 3. P. 237—241.
19. Dorofeev Y.G., Dorofeev V.Y., Svistun L.I., Serdyuk G.G. The quality of hot-stamped powder carbide steel. *Steel in Translation*. 2013. Vol. 43. No. 5. P. 331—334.
20. Dybkov V.I., Sidorko V.R., Goncharuk L.V., Khoruzha V.G., Samelyuk A.V. Microstructure, growth kinetics, and abrasive wear resistance of boride layers on Fe — 30% Cr alloy. *Powder Metallurgy*. 2012. No. 9-10. P. 24—37.
21. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: Metallurgiya, 2002.
22. GOST 26529-85 (ST SEV 4656-84) Materialy poroshkovye. Metod ispytaniya na radial'noe szhatie [Powder-like materials. Method for testing for radial compression].
23. Raichenko A.I. Matematicheskaya teoriya diffuzii v prilozheniyakh [Mathematical theory of diffusion in applications]. Kiev: Nauk. dumka, 1981.
24. Gasanov B.G. Vzaimnaya diffuziya i gomogenizatsiya v poroshkovykh splavakh [Mutual diffusion and homogenization in powder alloys]. Novocherkassk: YuRGU, 2002.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42

Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтروпийного материала

© 2018 г. Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев, А.С. Щукин, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 30.11.17 г., подписана в печать 05.12.17 г.

Представлены результаты исследования влияния механического сплавления (МС) на морфологию поверхности, микроструктуру и атомно-кристаллическую структуру частиц многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn. В качестве исходных компонентов использовались: порошок карбонильного радиотехнического железа Р-10 со средним размером частиц $d = 3,5$ мкм; порошок никеля НПЭ-1, $d = 150$ мкм; порошок кобальта ПК-1у с $d < 71$ мкм; порошок хрома ПХ-1М с $d < 125$ мкм; порошок марганца МР0 с $d < 400$ мкм. Процесс МС приготовленной смеси осуществлялся в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе. Время сплавления варьировалось от 5 до 90 мин. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Съемка рентгенограмм исходной и сплавленных смесей, а также образца, полученного спеканием, осуществлялась на дифрактометре ДРОН 3М в FeK_α -излучении при $2\theta = 30^\circ \pm 10^\circ$. Микроструктура частиц смесей и шлифа компактного образца после спекания исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что после 90 мин механоактивации на рентгенограмме смеси отсутствуют пики исходных компонентов, а наблюдаются пики, соответствующие фазе, представляющей собой твердый раствор на основе γ -Fe, имеющей гранецентрированную кристаллическую решетку. При этом доля аморфной фазы увеличивается до 20 %. Из полученной после 90 мин сплавления смеси методом искрового плазменного спекания при температуре 800 °С в течение 10 мин получен компактный однофазный материал. Его плотность составила 7,49 кг/см³, удельное электросопротивление – $0,94 \pm 0,96 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, микротвердость – 306 ± 328 кг/мм², фаза равномерно распределена по объему.

Ключевые слова: многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы, сплав Fe–Cr–Co–Ni–Mn, твердый раствор, гранецентрированная кристаллическая решетка, механическое сплавление, искровое плазменное спекание, компактный материал.

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

Рогачев А.С. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Щукин А.С. – науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Щукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д. Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 35–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42.

Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D.

Mechanical alloying with partial amorphization of Fe–Cr–Co–Ni–Mn multicomponent powder mixture and its spark plasma sintering for compact high-entropy material production

This paper presents the results of studying the mechanical alloying (MA) effect on the surface morphology, microstructure and atomic-crystal structure of multicomponent Fe–Cr–Co–Ni–Mn powder mixture particles. The following materials were used as initial components: radio-engineering carbonyl iron powder (R-10 with an average particle size $d = 3,5$ μm), nickel powder (NPE-1, $d = 150$ μm), cobalt powder (PK-1u, $d < 71$ μm), chromium powder (PH-1M, $d < 125$ μm) and manganese powder (MR0, $d < 400$ μm)

were used. MA of the prepared mixture was carried out in the AGO-2 water-cooled mechanical activator using 9 mm steel balls with an acceleration of 90 g in air. Alloying time varied between 5 and 90 minutes. The ratio of ball mass to the mass of the mixture was 20 : 1. X-ray patterns of the initial and alloyed mixtures and the sample obtained by sintering were made on the DRON 3M diffractometer on FeK_α radiation in the range of angles $2\theta = 30^\circ \div 100^\circ$. The particle microstructure of the mixtures and compact sample section after sintering was studied by scanning electron microscopy. It is found that no peaks of the initial components are present on the X-ray pattern of the mixture after 90 minutes of mechanical activation, but there are peaks corresponding to the γ -Fe-based solid solution phase having a face-centered crystal lattice with an amorphous phase content increased by 20 %. A compact single-phase material was obtained by spark plasma sintering at 800 °C for 10 minutes from the mixture after 90-minute alloying. Material density was 7,49 kg/cm³, specific electrical resistivity was $0,94 \pm 0,96 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$, microhardness was $306 \pm 328 \text{ kg/mm}^2$, and the phase was distributed uniformly throughout the volume.

Keywords: multicomponent high-entropy alloys, Fe-Cr-Co-Ni-Mn alloy, solid solution, face-centered crystal lattice, mechanical alloying, spark plasma sintering, compact material.

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

Rogachev A.S. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Shchukin A.S. – Researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

Citation: Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D. Mekhanicheskoe splavlenie s chastichnoi amorfizatsiei mnogokomponentnoi poroshkovoi smesi Fe–Cr–Co–Ni–Mn i ee elektroiskrovoe plazmennoe spekanie dlya polucheniya kompaktnogo vysokoentropiynogo materiala. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 35–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42.

Введение

В 1960 г. впервые удалось экспериментально получить металлический сплав с аморфной структурой [1]. Эксперимент осуществлялся с помощью закалки с высокой скоростью охлаждения, из-за чего атомы, находясь в неупорядоченном положении в расплаве, не успевали перестроиться в кристаллическую структуру и формировали аморфный сплав. В ходе дальнейших исследований [2, 3] выяснилось, что химические, механические и магнитные свойства аморфных сплавов (АС) отличаются от аналогичных характеристик кристаллических материалов по причине отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Например, прочность аморфных сплавов может иметь значение на порядок больше, чем у кристаллических аналогов, по причине отсутствия межзеренных границ и линейных дефектов типа дислокаций, при более низком значении плотности [4].

Благодаря повышенной коррозионной стойкости аморфные сплавы находят применение в качестве защитных покрытий. Кроме того, их используют как соединительные, конструкционные и композитные материалы. Необычное сочетание механических и магнитных свойств АС востребовано и в микроэлектронике.

Среди положительных особенностей АС следует отметить высокие значения электрического сопротивления, усталостной прочности, предела прочности на растяжение, пластичности при изгибе и сжатии, энергии ударного разрушения и упругости [5].

Для получения АС используются технологии химического и электролитического осаждения [6, 7], закалка из газовой фазы [8, 9] и из жидкого состояния [5, 10].

Одним из популярных методов изменения структуры и свойств порошковых смесей является механическое сплавление (МС) [11–13], которое, кроме того, обладая такими преимуществами, как высокая производительность и отсутствие повышенных значений температур, применяется для аморфизации порошковых систем [14–19].

Стремление снизить критическую скорость охлаждения, необходимую для получения аморфных металлических сплавов, приводит к увеличению количества компонентов сплава, что сближает металлические стекла с другой перспективной группой материалов — так называемых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (МВЭС) [20–25]. Они, как правило, содержат не менее 5 эле-

ментов, причем количество каждого из них не должно превышать 35 ат.% и быть меньше 5 ат.%. Классическими примерами МВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равных атомных долях. Из-за большого количества элементов в своем составе МВЭС характеризуются более широким спектром свойств по сравнению с двухкомпонентными АС, например, обладают меньшей критической скоростью охлаждения, что позволяет получать на их основе объемно-аморфизирующие составы.

В данной работе для получения МВЭС состава Fe—Cr—Co—Ni—Mn применялось высокоэнергетическое механическое сплавление и проводилось комплексное исследование атомной структуры и микроструктуры системы. Затем методом искрового плазменного спекания был получен компактный материал с однородной микроструктурой и определены его свойства.

Методика исследований

В качестве исходных компонентов использовались следующие порошки:

- карбонильного радиотехнического железа Р-10 со средним размером частиц $d = 3,5$ мкм;
- никеля марки НПЭ-1, $d = 150$ мкм;
- кобальта ПК-1у, $d < 71$ мкм;
- хрома ПХ-1М, $d < 125$ мкм;
- марганца МР0, $d < 400$ мкм.

Для получения смеси Fe + Cr + Co + Ni + Mn исходные порошки перемешивались в равных мольных долях в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей.

Механическое сплавление приготовленной смеси осуществлялось в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе. Время сплавления составляло от 5 до 90 мин. В барабан активатора загружалось 200 г шаров и 10 г смеси, т.е. соотношение их масс составило 20 : 1.

Следует отметить, что при извлечении активированной смеси из барабана сразу после МС длительностью 15 мин и более происходило воспламенение смеси на воздухе. Для предотвращения этого смесь после МС пассивировалась в герметично закрытом барабане в течение суток.

Съемка рентгенограмм исходной и активированных смесей, а также спеченного образца осуществлялась на дифрактометре ДРОН 3М в $\text{FeK}\alpha$ -

излучении в диапазоне углов $2\theta = 30^\circ \div 100^\circ$. Микроструктура частиц смесей и шлифа спеченного образца исследовалась с помощью электронного сканирующего автоэмиссионного микроскопа сверхвысокого разрешения Ultra Plus («Carl Zeiss», Германия).

Из смеси после 90 мин механоактивации получен компактный материал методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Labox 650 («SinterLand», Япония). Давление прессования составляло 50 МПа, нагрев до температуры спекания 800 °С осуществлялся в течение 10 мин со скоростью 100 °/мин. Процесс ИПС проводился в вакууме 15—20 Па.

Для оценки электросопротивления полученного материала из образца вырезалась пластина размерами 15×2,8×0,88 мм. Электросопротивление пластины измерялось при комнатной температуре миллиомметром Е6-18 четырехзондовым методом. По полученным значениям сопротивления рассчитывалось удельное электросопротивление:

$$\rho = RS/L,$$

где R — измеряемое сопротивление, Ом; S — площадь поперечного сечения, м^2 ; L — длина участка образца, на котором проводится измерение, м.

Микротвердость полученного материала определялась на приборе ПМТЗ при нагрузке 50 г.

Шлиф образца компактного материала подвергался травлению в смеси соляной (HCl) и азотной (HNO_3) кислот в соотношении 1 : 1.

Результаты и их обсуждение

Фотографии микроструктуры частиц исходной и активированных смесей представлены на рис. 1. Исходная смесь содержит частицы всех компонентов, различающиеся по размеру и форме (рис. 1, а). В процессе МС продолжительностью от 5 до 60 мин частицы исходных компонентов агломерируются, формируя композитные частицы, имеющие форму, близкую к сферической (рис. 1, б—д). Кроме того, с увеличением времени МС до 60 мин включительно их средний размер возрастает. Из рис. 1 видно, что диапазон изменения размера композитных частиц, образовавшихся после МС, значительно меньше по сравнению с исходной смесью.

Кардинальные изменения в морфологии частиц происходят после МС длительностью 90 мин (рис. 1, е). Здесь уже не идентифицируются частицы различных компонентов, а визуально кажется,

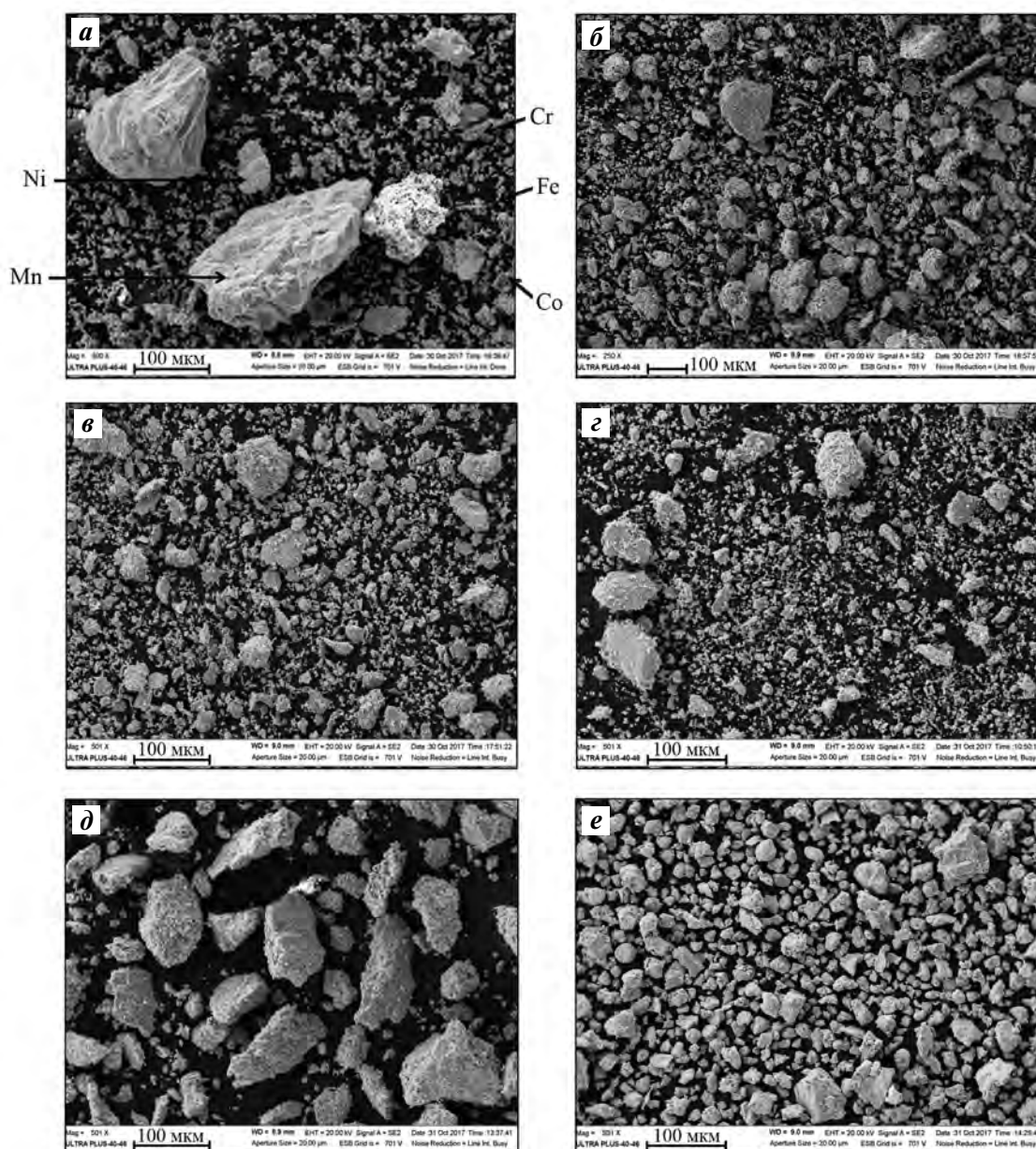


Рис. 1. Фотографии микроструктуры исходной смеси (а), а также смесей после МС продолжительностью 5 мин (б), 10 мин (в), 15 мин (г), 60 мин (д) и 90 мин (е)

что образовалась одна фаза. Значительно сильнее (по сравнению с частицами после МС меньшей продолжительности) уменьшается диапазон изменения размера частиц. Так, после 90 мин МС происходит большее измельчение частиц, чем после 60 мин обработки, что, возможно, связано с изменением их твердости.

Аналогично кардинальные изменения наблюдаются и на рентгенограмме смеси после 90 мин МС по сравнению с рентгенограммами смесей после МС меньшей продолжительности, а также исходной (рис. 2).

На рентгенограммах смесей, как исходной, так и после МС небольшой продолжительности (до 15 мин включительно), имеются пики всех исходных компонентов. С увеличением времени МС наблюдается тенденция к уширению пиков и уменьшению соотношения интенсивности пиков к интенсивности фона, что связано с повышением дефектности кристаллической структуры в ходе МС. После 60 мин обработки интенсивность пиков кобальта и марганца резко снижается и становится соизмеримой с уровнем фона, а в итоге остаются 3 сильно уширенных пика, которые

приблизительно можно отнести к сильно разупорядоченным фазам Fe, Ni и Cr. Доля аморфной фазы при этом равна примерно 7 %. После 90 мин МС пики всех исходных компонентов исчезают и появляются новые, соответствующие твердому раствору на основе γ -Fe с гранецентрированной кристаллической структурой (параметр кристаллической ячейки $a = 3,592(6)$ Å). Доля аморфной фазы увеличивается до 20 %.

Из смеси после МС в течение 90 мин методом искрового плазменного спекания (ИПС) был получен образец компактного материала. Его рентгенограмма представлена на рис. 3, на котором

наблюдается единственная фаза, как и на рентгенограмме смеси после 90 мин МС (см. рис. 2), представляющая собой твердый раствор на основе γ -Fe. Образец компактного материала после ИПС имеет значительно более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с порошковой смесью после 90 мин МС. После спекания увеличивается интенсивность пиков, уменьшается их полуширина, доля аморфной фазы становится близкой к 0 (напомним, что у порошковой смеси после 90 мин МС доля аморфной фазы составляла 20 %). Значение параметра кристаллической ячейки составило $a = 3,596(1)$ Å.

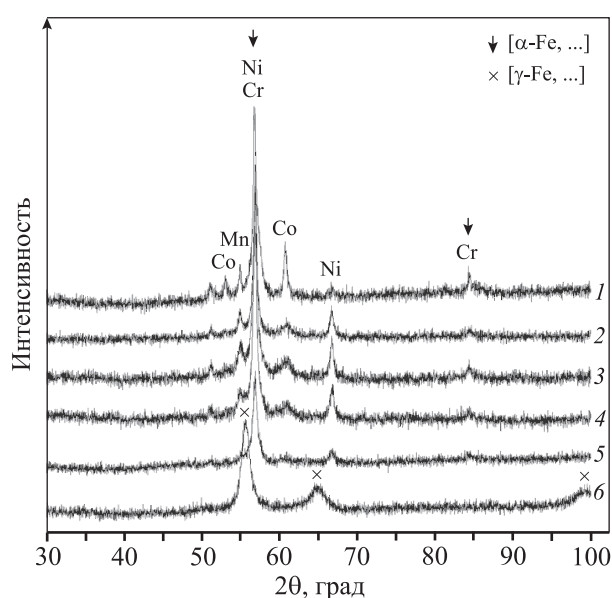


Рис. 2. Рентгенограммы исходной смеси (1), а также смесей после МС продолжительностью 5 мин (2), 10 мин (3), 15 мин (4), 60 мин (5) и 90 мин (6)

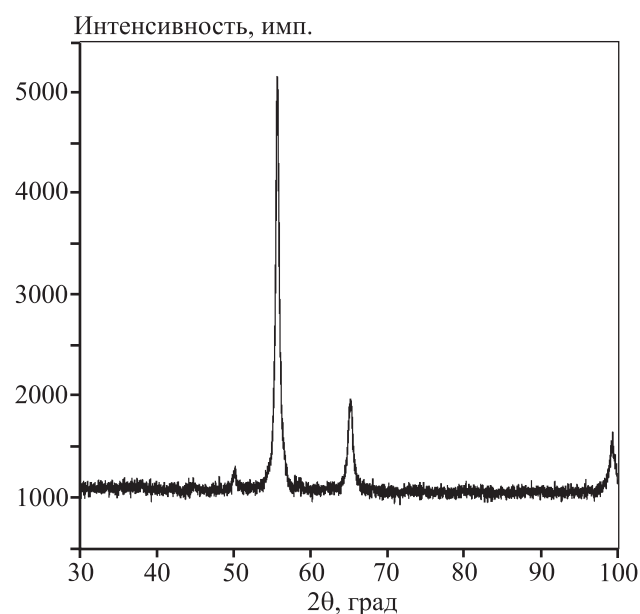


Рис. 3. Рентгенограмма образца, спекленного методом ИПС из смеси после 90 мин МС

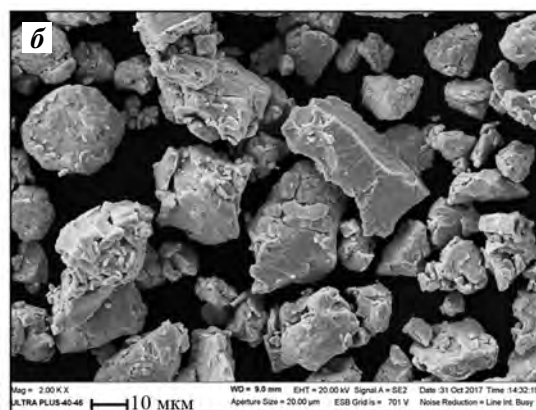
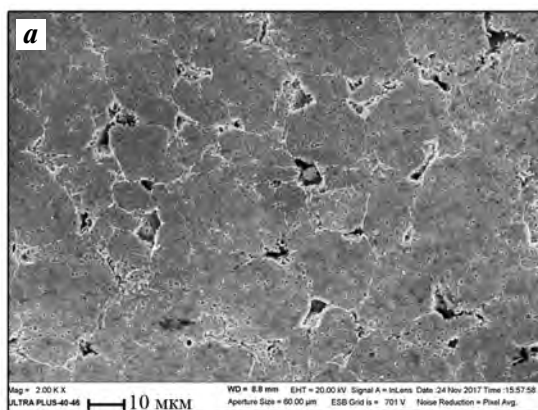


Рис. 4. Фотографии микроструктуры шлифа образца, спекленного методом ИПС из смеси после 90 мин МС, после травления в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (а) и частиц смеси после 90 мин МС (б)

Плотность образца компактного материала, рассчитанная как отношение его массы к объему, составила $7,49 \text{ г/см}^3$, измеренное удельное электросопротивление — $0,94 \pm 0,96 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, определенное опытным путем значение микротвердости — $306 \pm 328 \text{ кг/мм}^2$.

Фотография шлифа спеченного компактного образца после травления в смеси кислот HCl и HNO_3 в соотношении 1 : 1, полученная на электронном сканирующем автоэмиссионном микроскопе, представлена на рис. 4, а. Данные микроскопии хорошо коррелируют с рентгенографией. Видно, что образец однороден по составу, наблюдается лишь одна фаза, представляющая собой твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$. По данным энергодисперсионного анализа, проведенного в 9 точках, среднее содержание компонентов составило, ат. %: Cr — $20,13 \pm 0,33$, Mn — $19,08 \pm 0,15$, Fe — $22,78 \pm 0,09$, Co — $18,76 \pm 0,14$ и Ni — $19,26 \pm 0,11$, что близко к их концентрациям в исходной смеси $20\text{Cr}-20\text{Mn}-20\text{Fe}-20\text{Co}-20\text{Ni}$. После травления шлифа (см. рис. 4, а) становятся различимы зерна. Единственная фаза материала представлена и в зернах, и в материале межзеренного пространства. Для сравнения на рис. 4, б показана микроструктура частиц смеси после 90 мин МС без ИПС при таком же увеличении. Видно, что размеры зерен компактного материала после ИПС имеют примерно ту же величину, что и размеры частиц смеси после МС.

Заключение

Методом высокоэнергетического механического сплавления многокомпонентной системы Fe—Cr—Co—Ni—Mn в шаровой планетарной мельнице АГО-2 получен однофазный твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$, имеющей графитцентрированную кристаллическую решетку.

Из этой смеси методом искрового плазменного спекания получен однофазный компактный материал, обладающий совершенной кристаллической структурой и однородностью по составу. Фаза, представляющая собой твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$, равномерно распределена по объему. Экспериментально определены плотность, удельное электросопротивление и микротвердость образца материала.

Полученный в работе многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Fe—Cr—Co—Ni—Mn может найти применение для производства материалов с уникальными свойствами, такими, как

стабильность химического и фазового составов, высокие износостойкость, электросопротивление и механическая прочность при нормальной и повышенной температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431).

Авторы благодарны Г.В. Трусову за проведение экспериментов по ИПС и А.Ф. Беликовой за измерение микротвердости образца.

Литература

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31. P. 1136—1137.
2. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский образоват. журн. 1997. No. 4. С. 73—78.
3. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурированных материалов. М.: Изд. дом. МГИУ, 2007.
4. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Пер. с япон. М.: Металлургия, 1987.
5. Brunelli K., Dabala V., Frattini R., Sandona G., Calliari I. Electrochemical behavior of Cu—Zr and Cu—Ti glassy alloys // J. Alloys and Compnd. 2001. Vol. 317-318. P. 595—602.
6. Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: towards deposition of multimetallic films // J. Alloys and Compnd. 2010. Vol. 504. P. 422—424.
7. Shekar K.M., Nageshwar S. Electrodeposition of copper on Cu—Zr metallic glass substrates // J. Appl. Electrochem. 1988. Vol. 18. No. 2. P. 200—204.
8. Marikani A. Engineering physics. 2-nd ed. New Delhi: Ray Press, 2013.
9. Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoe A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process // Mater. Sci. Eng. B. 2008. Vol. 148. No. 1-3. P. 110—113.
10. Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 3002—3011.
11. Кочетов. Н.А. Горение и характеристики механически активированной смеси Ni + Al. Влияние массы и размера измельчающих тел (шаров) // Химическая физика. 2016. Т. 35. No. 7. С. 49—54. DOI: 10.7868/S0207401X16070049.

12. Ковалев И.Д., Кочетов Н.А. Исследование структурных изменений при механической активации смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ // Неорган. матер. 2017. Т. 53. No. 4. С. 445—448. DOI: 10.7868/S0002337X17040078.
13. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D.Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture // J. Alloys and Compnd. 2013. Vol. 577. P. 600—605.
14. Guver A., Nowosielski R., Borovski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying // Indian J. Eng. Mater. Sci. 2014. Vol. 21. P. 265—271.
15. Pourfereidouni A., Akbari G.H. Development of nanostructure Cu—Ti alloys by mechanical alloying process // Adv. Mater. Res. 2014. Vol. 829. P. 168—172.
16. Politics C., Johnson W.L. Preparation of amorphous TiCu_x ($0,10 < x < 0,87$) by mechanical alloying // Appl. Phys. 1986. Vol. 60. No. 3. P. 1147—1151.
17. Savin V.V., Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu—Ti system with mechanical activation of powder mixtures // Powder Metall. and Met. Ceram. 1998. Vol. 37. No. 7. P. 448—457.
18. Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M—Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying // Mater. Sci. Eng. 1997. No. 226-228. P. 1074—1078.
19. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Рувимов С.С., Мукасян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu—Ti под действием высокоэнергетической обработки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 14-21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.
20. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. Vol. 345. No. 6201. P. 1153—1158. DOI: 10.1126/science.1254581.
21. Fu Z., Koc R. Processing and characterization of TiB_2 — TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite // J. Amer. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 2803—2813. DOI: doi.org.10.1111/jace.14814.
22. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder // Mater. Lett. 2013. Vol. 113. P.80—82.
23. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying // J. Alloys and Compnd. 2008. Vol. 460. No. 1-2. P. 253—257.
24. Zhang K., Fu Z. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys // Intermetallics. 2012. Vol. 22. P. 24—32.
25. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375-377. P. 213-218. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257.

References

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys. *J. Appl. Phys.* 1960. Vol. 31. P. 1136—1137.
2. Zolotuhin I.V. Amorfnye metallicheskie materialy [Amorphous metallic materials]. *Sorosovskiy obrasovatel'nyy zhurnal*. 1997. No. 4. P. 73—78.
3. Pozdnyakov V.A. Fizihsckoe materialovedenie nanostrukturirovannih materialov [Physical materials science of nanostructured materials]. Moscow: Izd. dom MGIU, 2007.
4. Sudzuki K., Hudzumori H., Hasimoto K. Amorfnye metallic [Amorphous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
5. Brunelli K., Dabala V., Frattini R., Sandona G., Calliari I. Electrochemical behavior of Cu—Zr and Cu—Ti glassy alloys. *J. Alloys and Compnd.* 2001. No. 317-318. P. 595—602.
6. Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: towards deposition of multimetallic films. *J. Alloys and Compnd.* 2010. Vol. 504. P. 422—424.
7. Shekar K.M., Nageshwar S. Electrodeposition of copper on Cu—Zr metallic glass substrates. *J. Appl. Electrochem.* 1988. Vol. 18. No. 2. P. 200—204.
8. Marikani A. Engineering physics. 2-nd ed. New Delhi: Ray Press, 2013.
9. Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoe A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process. *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. Vol. 148. No. 1-3. P. 110—113.
10. Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 3002—3011.
11. Kochetov N.A. Combustion and characteristics of mechanically activated Ni + Al mixture: Effects of the weight and size of the milling balls. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. Vol. 10. No. 4. P. 639—643. DOI: 10.1134/S1990793116040047.
12. Kovalev I.D., Kochetov N.A. Mechanical activation-induced structural changes in a $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ mixture. *Inorg.*

- Mater.* 2017. Vol. 53. No. 4. P. 447—450. DOI: 10.1134/S0020168517040070
13. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D. Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture. *J. Alloys and Compnd.* 2013. Vol. 577. P. 600—605.
14. Guver A., Nowosielski R., Borovski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2014. Vol. 21. P. 265—271.
15. Pourfereidouni A., Akbari G.H. Development of nanostructure Cu—Ti alloys by mechanical alloying process. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 829. P. 168—172.
16. Politics C., Johnson W.L. Preparation of amorphous TiCu_x ($0,10 < x < 0,87$) by mechanical alloying. *Appl. Phys.* 1986. Vol. 60. No. 3. P. 1147—1151.
17. Savin V.V., Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu—Ti system with mechanical activation of powder mixtures. *Powder Metall. and Met. Ceram.* 1998. Vol. 37. No. 7. P. 448—457.
18. Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M—Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.* 1997. No. 226-228. P. 1074—1078.
19. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S. Formirovanie amorfnnykh struktur i ikh kristallizatsiya v sisteme Cu—Ti pod deistviem vysokoenergeticheskoi mekhanicheskoi obrabotki [Formation of amorphous structures and their crystallization in Cu—Ti system by high-energy ball milling]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 2. P. 14—21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21
20. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications *Science.* 2014. Vol. 345. No. 6201. P. 1153—1158. DOI: 10.1126/science.1254581.
21. Fu Z., Koc R. Processing and characterization of TiB_2 - TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. P. 2803—2813. DOI: doi.org.10.1111/jace.14814.
22. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N) -based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 113. P. 80—82.
23. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *J. Alloy and Compnd.* 2008. Vol. 460. No. 1-2. P. 253—257.
24. Zhang K., Fu Z. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys. *Intermetallics.* 2012. Vol. 22. P. 24—32.
25. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 375-377. P. 213—218. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257.

УДК 620.18 : 669.018.9

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53

Синтез композиционных порошков «TiC – связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий

© 2018 г. Г.А. Прибытков, И.А. Фирсина, В.В. Коржова, М.Г. Криницын, А.А. Полянская

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 31.07.17 г., доработана 29.01.18 г., подписана в печать 05.02.18 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакционных порошковых смесях титана, углерода (сажи) и NiCrBSi-сплава получены металломатричные композиты состава TiC – связка из NiCrBSi-сплава. Установлено, что устойчивое горение в стационарном режиме возможно при содержании в реакционных смесях инертной в тепловом отношении металлической связки до 50 об.%. Полученные в результате синтеза рыхлые спеки легко дробятся для последующего выделения ситовым рассевом необходимой для нанесения покрытий фракции композиционного порошка. Продукты синтеза исследованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного (РСА) и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов. Установлено, что средний размер карбидных включений в структуре композитов зависит от содержания инертного в тепловом отношении порошка сплава в реакционных смесях и может целенаправленно регулироваться в широких пределах. Микротвердость гранул композиционного порошка, полученного дроблением СВС-спеков, монотонно уменьшается с увеличением содержания более мягкой, чем карбид титана, металлической связки. Параметр кристаллической решетки карбида титана, определенный методом РСА, оказался значительно меньше известных значений для карбида эквивалентного состава. С помощью локального МРСА карбидных включений в структуре композита установлено, что отношение массовых содержаний углерода и титана равно 0,21 вместо 0,25 для получения карбида эквивалентного состава. Концентрации железа и кремния в карбиде ничтожно малы, кислорода и никеля – менее 1 мас.%, а хрома – 2,5 мас.%. На основе анализа известных данных о влиянии всех вышеперечисленных примесей на решетку карбида титана сделан вывод о том, что дефицит углерода является основной причиной уменьшения параметра решетки.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид титана, металломатричный композит, структура, дисперсность, твердость, элементный, состав, параметр решетки.

Прибытков Г.А. – докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4). E-mail: gapribyt@mail.ru.

Фирсина И.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: iris1983@yandex.ru.

Коржова В.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Криницын М.Г. – технолог лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: krinmax@gmail.com.

Полянская А.А. – студент НИ ТПУ (634050, г. Томск, пр. Ленина 30). E-mail: polyanskaya38@gmail.com.

Для цитирования: Прибытков Г.А., Фирсина И.А., Коржова В.В., Криницын М.Г., Полянская А.А. Синтез композиционных порошков «TiC – связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 43–53.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53.

Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitcyn M.G., Polyanskaya A.A.

Synthesis of composite powders «TiC – NiCrBSi alloy binder» for cladding and deposition of wear-resistant coatings

TiC + NiCrBSi binder metal matrix composites were obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the reaction powder mixtures of titanium, carbon (carbon black) and NiCrBSi alloy. It has been found that steady combustion in a stationary mode occurs when the content of the thermally inert metal binder in reactive mixtures does not exceed 50 vol.%. Porous SHS cakes were crashed and resulting granules were separated to fractions by screening to get the composite powder fraction necessary for coating application. Synthesis products were studied by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction and electron microprobe analysis. It has been found that the average size of carbide inclusions depends on the content of thermally inert alloy

powder in the reaction mixtures and can be purposefully regulated in a wide range. The microhardness of composite powder granules obtained by crushing the SHS conglomerates decreases monotonically with an increasing content of the metal binder having hardness less than that of titanium carbide. According to X-ray diffraction data, the titanium carbide lattice parameter turns out to be considerably less than values known for equiatomic titanium carbide. It has been found by electron microprobe analysis of carbide inclusions in the composite structure that the ratio of carbon and titanium mass contents is 0,21 as compared with 0,25 in equiatomic titanium carbide. Iron and silicon contents in the carbide are negligible, oxygen and nickel contents are below 1 wt.%, and chromium content is 2,5 wt.%. The analysis of known data on the effect of all the above-listed dopants on the titanium carbide lattice allows for a conclusion that the carbon deficit is a main reason of the lattice parameter reduction.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, titanium carbide, metal matrix composite, structure, dispersity, hardness, elemental composition, lattice parameter.

Pribytkov G.A. – Dr. Sci. (Tech.), Assistant professor, Senior scientist, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii av. 2/4). E-mail: gapriby@mail.ru.

Firsina I.A. – Cand. Sci. (Tech.), Junior researcher, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, ISPMS SB RAS. E-mail: iris1983@yandex.ru.

Korzhova V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, ISPMS SB RAS. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Krinitcyn M.G. – Technologist, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, ISPMS SB RAS. E-mail: krinmax@gmail.com.

Polyanskaya A.A. – Student, Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Lenina av. 30). E-mail: polyanskaya38@gmail.com.

Citation: Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitcyn M.G., Polyanskaya A.A. Sintez kompozitsionnykh poroshkov TiC – svyazka iz NiCrBSi splava dlya naplavki i napyleniya iz-nosostoikikh pokrytii. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 43–53. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53.

Введение

Распыленные порошки на никелевой основе, легированные хромом, железом, кремнием и бором, широко применяются в технологиях напыления и наплавки для создания износостойких покрытий на ресурсопределяющих деталях, а также при восстановительном ремонте изношенных деталей. Серийно выпускавшиеся в СССР порошки групп ПГСР и СНГН в зависимости от марки порошка содержат, мас. %: 12–19 Cr, 2–5 Si, 1,5–4,7 В, 0,2–1,1 С и ~5 Fe. Элементный состав NiCrBSi-порошков, производимых многочисленными зарубежными фирмами, находится в тех же интервалах. Широкое применение указанных порошков объясняется, с одной стороны, их отличными технологическими свойствами применительно к наплавке и напылению: хорошие жидкотекучесть, а также текучесть порошка в питателях благодаря сферической форме частиц, низкая температура плавления и высокая стойкость к окислению при нагреве на воздухе. С другой стороны, наплавленные и напыленные покрытия имеют хорошие служебные характеристики, определяемые их химическим и фазовым составами, такие, как высокая износостойкость в контактных парах и при абразивном износе, повышенные показатели химической и окислительной стойкости.

Опубликовано множество работ по исследованию структуры и свойств порошковых NiCrBSi-покрытий, в основном полученных лазерной наплавкой [1–4]. Значительно реже используются плазменно-дуговая наплавка [5], а также другие методы (газопламенный, плазменный или печной) [6]. Основой в структуре NiCrBSi-покрытий служит твердый γ -Ni-раствор с дисперсными боридными включениями в составе эвтектики. Повышение твердости и износостойкости наплавленных покрытий обеспечивают крупные кристаллы первичных карбидов, боридов и силицидов, которые в значительном количестве присутствуют в структуре покрытий.

Так как карбиды и силициды хрома и никеля имеют относительно невысокую твердость и неравноосную форму кристаллов, предпринимаются попытки дополнительного повышения твердости и износостойкости NiCrBSi-покрытий введением более твердых включений. В основном для этой цели применяются металлические карбиды, которые имеют более высокую твердость и хорошую совместимость со связкой из сплава на никелевой основе, чаще других — карбиды вольфрама [7–9]. Также известны попытки использования других металлических карбидов: TaC [10], VC, Cr₃C₂ [11],

введение которых в большей или меньшей степени, а иногда икратно [10], повышает износостойкость NiCrBSi-покрытий.

Среди металлических карбидов особый интерес в отношении его применения в качестве дисперсной упрочняющей фазы в металломатричных композитах представляет кубический карбид титана (TiC), который наряду с карбидами ванадия и ниобия имеет рекордную твердость, а также высокую химическую стойкость и стойкость к окислению. В металлических матрицах он обычно образует равноосные слабоограниченные включения [12].

Опубликованные результаты исследования структуры и свойств металломатричных покрытий TiC—NiCrBSi-сплав немногочисленны. В работах [13—15] покрытия наносили лазерной наплавкой порошковых смесей карбида и никелевого сплава, а в [16] — плазменным напылением. Во всех указанных выше работах установлено, что введение карбида титана увеличивает твердость и износостойкость покрытий. Отмечается [16], что повышение износостойкости наблюдается только до тех пор, пока содержание TiC в смеси не превысит пороговое значение 30 %. При дальнейшем увеличении содержания карбида титана коэффициент трения по закаленной стали и износ возрастают.

При нанесении порошковых покрытий используют два способа подачи порошка. В одном из них оплавливают нанесенный на поверхность подложки слой смеси порошков TiC + NiCrBSi [13, 14], в другом — присадочная порошковая смесь подается питателем непосредственно в наплавочную ванну [15]. В последнем случае возникает проблема равномерности такой подачи смеси порошков, сильно различающихся дисперсностью и плотностью, что создает угрозу сегрегации порошков и нарушения однородности смеси по составу. Для предотвращения сегрегации частиц смесь часто предварительно обрабатывают в планетарных мельницах [17—19]. При этом происходит агломерирование разнородных порошков в гранулы с чешуйчатой внутренней структурой из дисперсных карбидных частиц, равномерно распределенных в объеме металлической матрицы (связки).

Более высокопроизводительный метод получения композиционных порошков для напыления и наплавки — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он основан на открытием А.Г. Мержановым с сотрудниками (ИСМАН, Россия) явлении распространения фронта экзотермической реакции в смесях порошков, реаги-

рующих с выделением тепла [30]. Продуктом такой реакции являются тугоплавкие соединения, а введение в состав реакционных смесей металлических или неметаллических добавок, не участвующих в реакции, позволяет получать СВС-продукты с композиционной структурой. В работе [20] синтезированы и исследованы композиционные порошки на основе карбидов титана и хрома с нихромовой ($\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$) связкой.

В работе [21] проведено более детальное исследование СВС композиционных порошков TiC— $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$, полученных в широком концентрационном интервале содержания нихрома в реакционных смесях. При этом установлено монотонное уменьшение среднего размера карбидных включений при увеличении количества порошка нихрома в реакционных смесях. Выбор в качестве металлической связки в композитах на основе карбида титана именно нихрома объясняется удачным сочетанием у него высокой стойкости к окислению с пластичностью, которая необходима для придания твердому материалу некоторой вязкости для предотвращения хрупкого разрушения.

Цель настоящей работы — выяснить, как влияет содержание нихромовой связки, дополнительно легированной кремнием и бором (NiCrBSi-сплав), на структуру, фазовый состав и твердость порошковых СВС-композитов на основе карбида титана. При этом особый научный и практический интерес представляет проблема возможного перераспределения никеля, хрома, углерода, кремния, бора и титана между карбидом титана и связкой в процессе синтеза и связанное с этим изменение их фазового и элементного составов и свойств.

Материалы и методики

СВС-продукты с расчетным содержанием связки от 10 до 50 об.% были получены послойным горением цилиндрических прессовок диаметром 20 и 35 мм из порошковых смесей титана ($d < 190$ мкм), сажи П-803 (8 мкм) и никеля ПР-Н77Х15СЗР2 (85 % < 125 мкм). Порошок титана марки ТПП-8 содержит не менее 99,4 % основного компонента и примеси, мас. %: Fe — 0,33, Cl — 0,12, O < 0,1. В составе порошка ПР-Н77Х15СЗР2 кроме Ni присутствуют, мас. %: Cr — 15, Fe < 3, Si — 3,1, В — 2,0.

Смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в течение 4 ч и прессовали до пористости около 40 %. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением

около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Максимальную температуру горения измеряли W—Re-термопарой с диаметром термоэлектродов 100 мкм, помещенной в глухое отверстие, просверленное в образце. Полученный спек дробили с рас- севом на фракции.

Композиционные порошки исследовали на оборудовании Центра коллективного пользова- ния «Нанотех» ИФПМ СО РАН методами рент- генофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, «Буревестник», Россия), оптической металлогра- фии (AXIOVERT-200MAT, «Carl Zeiss», Германия) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, «Carl Zeiss»). Микротвердость измеряли на прибо- ре PMT-3 (Россия). Размер структурных состав- ляющих композиционных порошков определяли путем количественной металлографии (метод се- куших).

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза

Рентгенограммы, снятые с СВС-порошков дис- персностью менее 56 мкм, приведены на рис. 1. Идентификация фаз проводилась с использо- ванием картотеки рентгеновских данных ASTM. Основные фазы во всех СВС-продуктах — карбид титана и твердый раствор на основе никеля. Кро- ме линий основных фаз на рентгенограммах вы- явлены линии $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ и Ni_3B . В СВС-продукте с максимальным (50 об.%) содержанием связки обнаружены непрореагировавшие титан и угле- род. Относительное содержание фаз, оцененное по сумме площадей под контурами линий отдель- ных фаз, представлено в табл. 1, в которой для сравнения также приведены данные для порошка ПР-Н77Х15С3Р2, полученного распылением из расплава (в состоянии поставки и после 2-часово- го отжига при $t = 800^\circ\text{C}$).

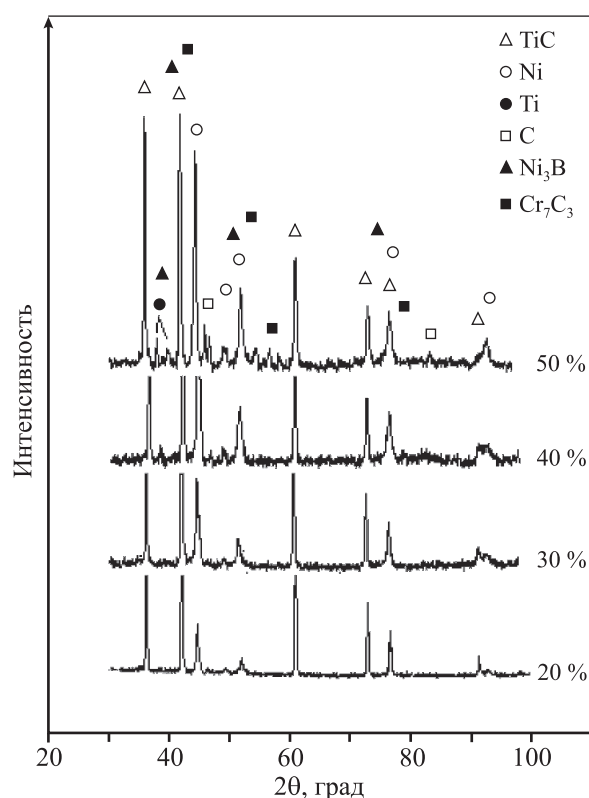


Рис. 1. Рентгенограммы СВС-продуктов синтеза в порошковых смесях титана, углерода и ПР-Н77Х15С3Р2 в зависимости от расчетного объемного содержания металлической связки. Режим съемки: CuK_α -излучение, шаг $0,05^\circ$, время экспозиции 5 с

Выяснилось, что отжиг порошка ПР-Н77Х15С3Р2 с последующим медленным ох- лаждением резко уменьшает концентрацию Ni_3B и одновременно увеличивает содержание $\gamma\text{-Ni}$. Отличие фазового состава связки композици- онных порошков от такового для NiCrBSi-порошка заключается в повышенном в 2—3 раза содер- жании карбида хрома и отсутствии силицида никеля (Ni_3Si_2). Это может быть следствием участия тита- на и углерода, находящихся в составе реакцион-

Таблица 1. Относительное содержание фаз в СВС-композитах

Расчетный состав, об. %	TiC	Ni-тв. раствор	Ni_3B	$(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	Ni_3Si_2	Ti	C
TiC + 20 % ПР-Н77Х15С3Р2	83	17	—	—	—	—	—
TiC + 30 % ПР-Н77Х15С3Р2	70	24	2	4	—	—	—
TiC + 40 % ПР-Н77Х15С3Р2	59	35	1	5	—	—	—
TiC + 50 % ПР-Н77Х15С3Р2	46	39	3	5	—	3	3
ПР-Н77Х15С3Р2 (в состоянии поставки)	—	74	15	5	6	—	—
ПР-Н77Х15С3Р2 (после отжига)	—	87	3	6	4	—	—

ных смесей, в формировании структуры и фазового состава металлической связки в процессе СВС.

Параметр решетки карбида титана в СВС-композитах (табл. 2) значительно меньше, чем извест-

ное значение ($a = 0,4328$ нм) карбида эквиатомного состава. Это различие является признаком нестехиометричности TiC в СВС-продуктах либо может быть следствием растворения в карбиде

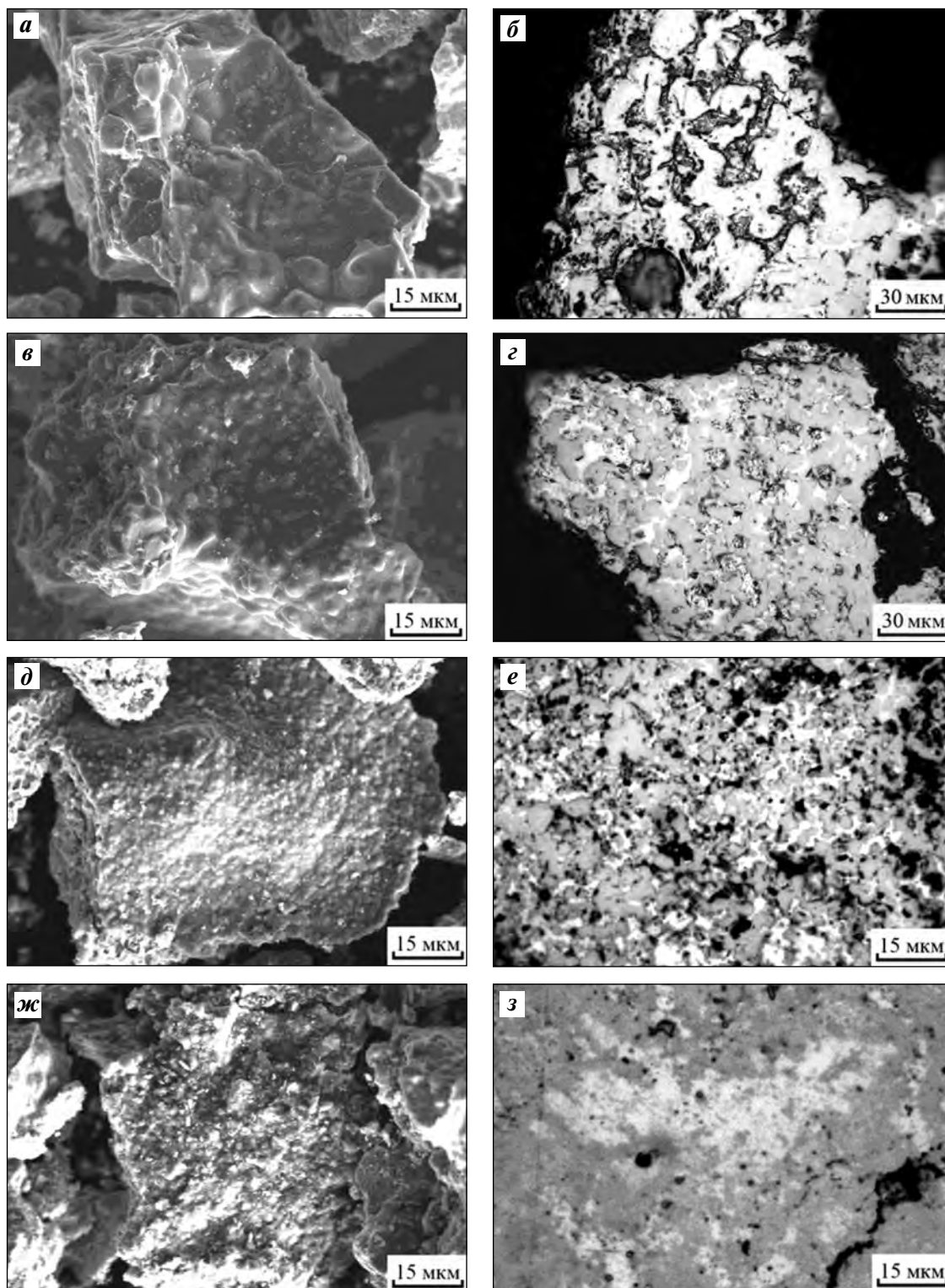


Рис. 2. Внешний вид (слева) и внутренняя структура (справа) гранул композиционного порошка с различным содержанием связки ПР-Н77Х15С3Р2, об.%.: 20 (а, б), 30 (в, г), 40 (д, е) и 50 (ж, з)

Таблица 2. Структурные характеристики карбида титана TiC_x в СВС-порошках

Состав, об.%	Параметр решетки a , нм	X [23]	X [22,24]	ОКР, нм
$TiC_x + 20\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4304	$< 0,53$	0,50	59,5
$TiC_x + 30\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4314	0,60	0,61	51,7
$TiC_x + 40\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4309	0,58	0,57	40,2
$TiC_x + 50\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4312	0,59	0,60	36,0

кислорода, азота и (или) элементов, входящих в состав материалов, образующих связку. Вопрос о связи параметров решеток фаз в СВС-продуктах с их элементным составом будет обсужден ниже. В табл. 2 приведены значения стехиометрических коэффициентов X в формуле TiC_x , рассчитанные в предположении, что нестехиометричность карбида является единственной причиной уменьшения величины a . При расчете использованы опубликованные данные о связи параметра решетки со значением стехиометрического коэффициента [23, 24].

Морфология, микроструктура и твердость продуктов синтеза

Порошки, полученные дроблением и рассевом на фракции СВС-спеков, имеют осколочную форму, которая мало зависит от соотношения карбида и связки в металломатричном композите. Однако микроструктура гранул порошка значительно меняется при увеличении содержания металлической связки в реакционных смесях (см. рис. 2). Эти изменения видны как на внешней поверхности гранул, так и на металлографических шлифах поперечных сечений гранул, залитых в эпоксидную смолу. Чем больше связки содержит композит, тем мельче карбидные включения (рис. 3). На металлографических шлифах (см. рис. 2, *г, е, з*) карбидная фаза имеет серый оттенок по сравнению с более светлыми участками связки, за исключением рис. 2, *б*, на котором из-за глубокого травления структура связки не имеет однородного светлого оттенка. Следует отметить неоднородность структуры композитов с максимальным содержанием связки (рис. 2, *з*), где наблюдаются редкие включения отдельных карбидных частиц, чередующиеся с областями сгущения частично сросшихся мелких карбидных частиц.

Монотонная зависимость дисперсности карбидной фазы от содержания связки типична для металломатричных композитов, полученных методом СВС в режиме послойного горения [21,

25–27], и является следствием понижения максимальной температуры T_r (рис. 4) на фронте реакции инертным в тепловом отношении сплавом NiCrBSi. Так как размер карбидных включений является важным параметром, влияющим на твердость и износостойкость металломатричных ком-

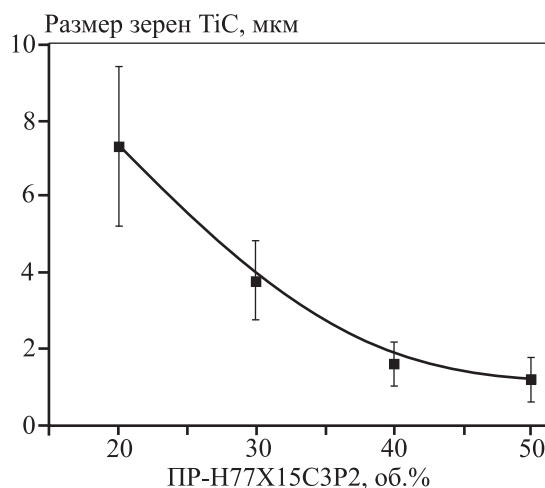


Рис. 3. Зависимость среднего размера карбидных включений в композиционных порошках от содержания связки в реакционных смесях

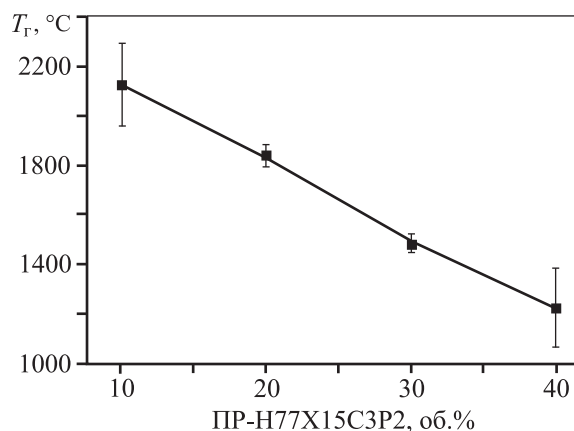


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры горения от содержания связки в реакционных смесях

позитов, то целенаправленное изменение содержания инертной связки в реакционных смесях в концентрационном интервале послойного горения является эффективным инструментом влияния на структуру и свойства СВС-порошков и покрытий, нанесенных с их применением. Отметим также, что одновременно с уменьшением среднего размера карбидных частиц монотонно снижается размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в карбидной фазе (см. табл. 2).

Зависимость микротвердости гранул композиционного порошка от содержания металлической связки приведена на рис. 5. На этот параметр влияют два противоположно действующих фактора. Уменьшение содержания карбида титана снижает твердость, а одновременное увеличение его дисперсности — ее повышает. Судя по монотонному уменьшению значений HV с увеличением содержания связки, влияние дисперсности включений

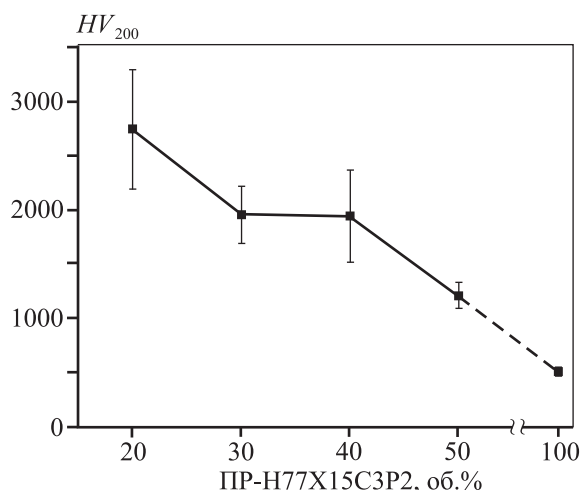


Рис. 5. Зависимость микротвердости гранул композиционного порошка от содержания связки

Нагрузка — 1,961 Н, время нагружения — 7 с, выдержка под нагрузкой — 15 с

TiC на твердость мало. Для композита она в основном определяется карбидом титана, твердость которого в 6 раз больше, чем у NiCrBSi-сплава.

Элементный состав продуктов синтеза

Содержание основных элементов в поверхностном слое гранул композиционных порошков было определено методом локального EDX-анализа. В табл. 3 приведены результаты усреднения локальных значений не менее чем по 30 произвольно выбранным точкам на поверхности гранул (рис. 6).

При выборе локальных мест для исследования старались анализировать в первую очередь карбидные включения. Наилучшие результаты получены на СВС-композите с минимальным содержанием связки (20 об.%), в котором крупные карбиды хорошо различимы (рис. 6, а). С меньшим успехом это удалось на образце с 30 об.% связки и более мелким карбидным зерном (рис. 6, б). Для порошков с содержанием связки 40 и 50 об.% (рис. 6, в, г) локальным EDX-методом определить элементный состав карбида было невозможно, так как размер его включений соизмерим или меньше размера анализируемой области (около 3 мкм). Вследствие дисперсности структуры этих композитов усредненные значения концентраций всех элементов, определенные методом точечного элементного анализа, значительно отличаются от интегрального элементного состава. Для получения достоверных данных об их концентрациях необходимо либо увеличить количество точек анализа, либо оценивать состав в оконтуренных областях.

Определить элементный состав изолированных областей связки (рис. 2, з) на гранулах не удалось по причине недостаточного для ее идентификации контраста изображений гранул на рис. 6, г. Кроме того, выход на поверхность гранул протяженных областей связки маловероятен по той причине, что при дроблении спеков разрушение проходит либо

Таблица 3. Элементный состав порошка ПР-Н77Х15СЗР2 и гранул композиционного порошка TiC + связка ПР-Н77Х15СЗР2

Состав, об. %	Содержание, мас. %							
	Ti	C	C : Ti	Ni	Cr	Fe	Si	O
ПР-Н77Х15СЗР2	—	—	—	81,1±2,6	14,5±1,3	2,3±0,1	1,6±1,0	—
TiC + 20 % ПР-Н77Х15СЗР2	81,79±3,64	17,02±4,45	0,21	0,71±0,25	2,47±0,36	0,05±0,05	0,05±0,04	1,11±0,85
TiC + 30 % ПР-Н77Х15СЗР2	81,82±3,9	16,87±4,9	0,21	1,84±0,77	2,78±0,79	0,11±0,07	0,09±0,06	0,30±0,36
TiC + 40 % ПР-Н77Х15СЗР2	74,15±4,34	21,43±4,58	0,29	5,44±4,08	3,02±0,99	0,87±0,15	0,27±0,23	0,77±0,69
TiC + 50 % ПР-Н77Х15СЗР2	31,75±8,39	25,91±13,13	0,82	36,04±11,06	4,63±0,71	1,33±0,43	0,90±0,63	0,99±0,94

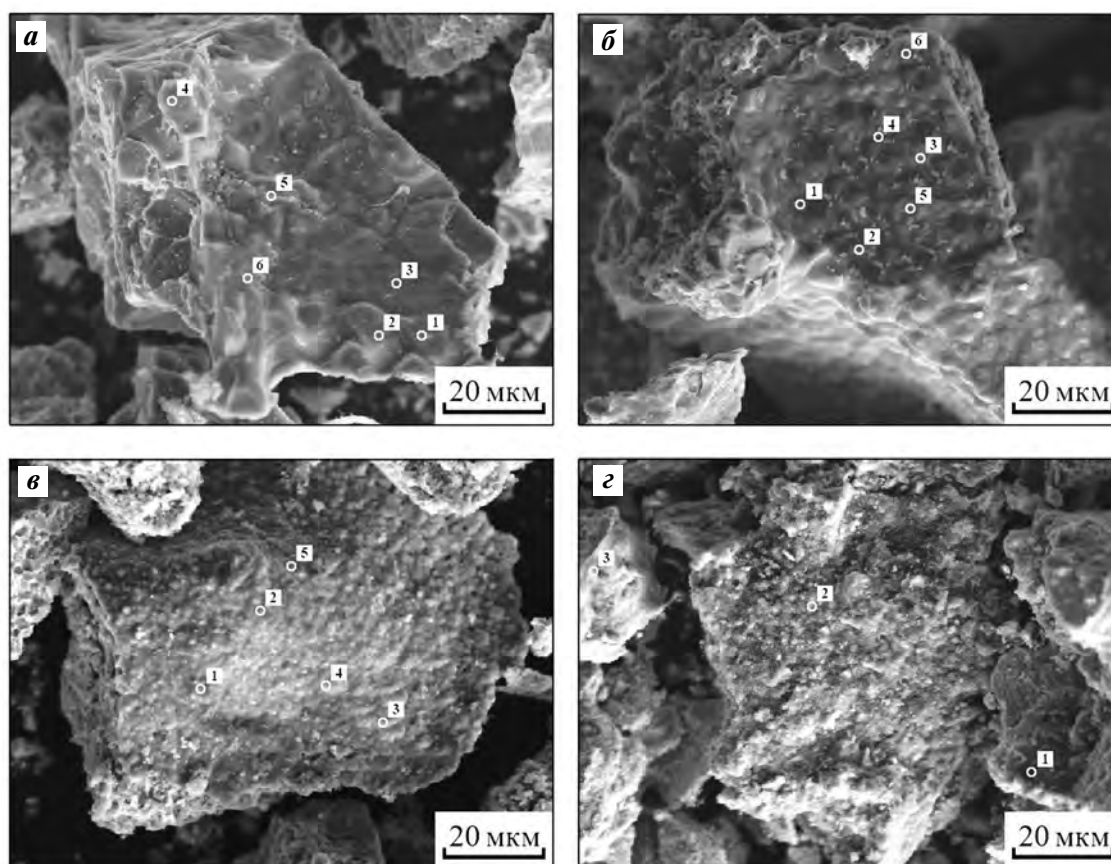


Рис. 6. Результаты точечного элементного анализа продуктов синтеза с различным содержанием порошка ПР-Н77Х15С3Р2 в реакционных смесях, об.-%: 20 (а), 30 (б), 40 (в) и 50 (г)

транскристаллитно по крупным карбидам, либо по скоплениям мелких карбидов.

Согласно полученным результатам (табл. 3) карбид титана в композите с 20 об.-% связки содержит менее 0,1 мас.-% железа и кремния и 0,71 мас.-% никеля. Это согласуется с данными [12] о незначительной растворимости этих элементов в решетке TiC. Содержание кислорода также невелико (около 1 мас.-%) и не может заметно повлиять на уменьшение параметра решетки TiC, отмеченное выше (см. табл. 2). Более существенно на этот показатель может влиять хром, содержащийся в карбиде титана в количестве 2,5 мас.-% (см. табл. 3).

Известно [28, 29], что при синтезе в порошковых смесях Ti + Cr + C хром хорошо растворяется в решетке карбида титана, замещая атомы Ti. Так как размер атомов хрома меньше, чем титана, это замещение приводит к снижению параметра решетки. При содержании 10 мас.-% Cr параметр решетки карбида титана равен 0,4309 нм [28], что близко к значениям, определенным нами в СВС-композитах (см. табл. 1). Однако, так

как полученное нами содержание Cr в карбидных включениях значительно меньше ($2,54 \pm 0,53$ %), то считать замещение титана хромом основной причиной уменьшения параметра решетки карбида титана в СВС-композитах TiC + Me нет оснований. В работе [28] отмечается, что это может быть только одной из причин, а другой достоверно установленной является дефицит углерода. Из результатов анализа элементного состава гранул порошка TiC + 20 об.-% Н77Х15С3Р2 (см. табл. 3) следует, что карбид имеет дефицит углерода ($C : Ti = 0,21$ вместо 0,25 у карбида эквиатомного состава). Это подтверждает наше предположение о том, что именно нестехиометричность карбида титана является основной причиной уменьшения параметра решетки (см. табл. 2).

Выводы

1. Методом СВС в режиме послойного горения из порошковых смесей титана, углерода (сажи) и NiCrBSi-сплава ПР-Н77Х15С3Р2 синтезированы

металломатричные композиты с содержанием связки из NiCrBSi-сплава до 50 об. %.

2. Установлено, что размер включений карбида титана в структуре композита уменьшается от 7,3 мкм (при содержании 20 % связки) до 1,2 мкм (50 % связки) при одновременном снижении максимальной температуры на фронте реакции.

3. Согласно результатам элементного анализа EDX-методом основной причиной уменьшения параметра решетки карбида титана является дефицит углерода по сравнению с его концентрацией в карбиде эквивалентного состава.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-08-00493 а и № 16-48-700381).

Авторы благодарят ведущего технолога ИФПМ СО РАН В.П. Кривопалова за помощь при синтезе порошков.

Литература

- González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser // *Wear*. 2007. Vol. 262. P. 301–307.
- Navas C., Colaço R., de Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6854–6862.
- Xuan H.-F., Wang Q.-Y., Bai Sh.-L., Liu Z.-D., Sun H.-G., Yan P.-Ch. A study on microstructure and flame erosion mechanism of a graded Ni—Cr—B—Si coating prepared by laser cladding // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 244. P. 203–209.
- Zhang X.C., Xu B.S., Xuan F.Z., Wang Z.D., Tu S.T. Failure mode and fatigue mechanism of laser-remelted plasma-sprayed Ni alloy coatings in rolling contact // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. 3119–3127.
- Gurumoorthy K., Kamaraj M., Prasad Rao K., Sambasiva Rao A., Venugopal S. Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 456. P. 11–19.
- Houdková Š., Smazalová E., Vostřák M., Schubert J. Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 253. P. 14–26.
- Katsich C., Badisch E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1062–1068.
- Shengfeng Zh., Xiaoqin D. Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 4708–4714.
- Tobar M.J., Alvares C., Amado J.V., Rodrigues G., Yanez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi—WC coatings on stainless steel // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6313–6317.
- Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1918–1922.
- Nurminen J., Nakki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // *Int. J. Refract. Metals & Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 472–478.
- Kunaprisov S.C., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
- Sun R.L., Lei Y.W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti—6Al—4V alloy using a CW CO₂ laser // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1395–1399.
- Lei Y., Sun R., Tang Y., Niu W. Numerical simulation of temperature distribution and TiC growth kinetics for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings // *Opt. Laser Technol.* 2012. Vol. 44. P. 1141–1147.
- Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование композиционного покрытия с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. No. 11. С. 38–44.
- Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1681–1688.
- Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Изд. дом «Библиотека», 2008.
- Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Адеева Л.И., Туник А.Ю., Бурлаченко А.Н., Рупчев В.Л. Получение порошков для газотермических покрытий методами механического легирования и механохимического синтеза // *Сварочное пр-во*. 2010. No. 12. С. 18–22.
- Ситников А.А., Яковлев В.И., Сейдуров М.Н., Тамаркин М.Е., Собачкин А.В., Степанова Н.В., Резанов И.Ю. Структура и свойства наплавленных покрытий из порошков механоактивированных СВС-компози- тов // *Обраб. металлов*. 2011. No. 3. С. 51–54.
- Vitaz P., Iluschenko A., Belyaev A., Talako T. Investigation of properties of composite SHS powders on the base

- of chromium and titanium carbides // Proc. EUROPM 2005 Congress (Prague, Czech Republic, 2—5 Oct. 2005). 2005. Vol. 2. P. 91—94.
21. Чесноков А.Е. Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру СВС металлокерамических порошков и газотермических покрытий «карбид титана — нихром»: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: СибФУ, 2016.
 22. Зуев Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. No. 4. С. 1134—1141.
 23. Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений: Сб. трудов ВНИИТС. М.: Металлургия, 1985.
 24. Акоюн А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // Физика горения и взрыва. 1978. No. 3. С. 70—73.
 25. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
 26. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана // Перспект. материалы. 2016. No. 5. С. 59—68.
 27. Прибытков Г.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г. Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 64—71.
 28. Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C. Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr—Ti—C system // J. Alloys and Compnd. 2008. Vol. 465. P. 127—131.
 29. Zhang W.N., Wang H.Y., Yin S.Q., Jiang Q.C. Effect of Ti/C ratio on the SHS reaction of Cr—Ti—C system // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 3075—3078.
 30. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.
 - NiCrBSi coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6854—6862.
 3. Xuan H.-F., Wang Q.-Y., Bai Sh.-L., Liu Z.-D., Sun H.-G., Yan P.-Ch. A study on microstructure and flame erosion mechanism of a graded Ni—Cr—B—Si coating prepared by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 244. P. 203—209.
 4. Zhang X.C., Xu B.S., Xuan F.Z., Wang Z.D., Tu S.T. Failure mode and fatigue mechanism of laser-remelted plasma-sprayed Ni alloy coatings in rolling contact. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. 3119—3127.
 5. Gurumoorthy K., Kamaraj M., Prasad Rao K., Sambasiva Rao A., Venugopal S. Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 456. P. 11—19.
 6. Houdková Š., Smazalová E., Vostřák M., Schubert J. Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 253. P. 14—26.
 7. Katsich C., Badisch E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1062—1068.
 8. Shengfeng Zh., Xiaoqin D. Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 4708—4714.
 9. Tobar M.J., Alvares C., Amado J.V., Rodrigues G., Yanez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi—WC coatings on stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6313—6317.
 10. Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1918—1922.
 11. Nurminen J., Nakki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *Int. J. Refract. Metals & Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 472—478.
 12. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Karbid titana. Poluchenie, svoistva, primeneniye [Titanium carbide. Production, properties, applications]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
 13. Sun R.L., Lei Y.W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti—6Al—4V alloy using a CW CO₂ laser. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1395—1399.
 14. Lei Y., Sun R., Tang Y., Niu W. Numerical simulation of temperature distribution and TiC growth kinetics for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings. *Opt. Laser Technol.* 2012. Vol. 44. P. 1141—1147.
 15. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L.

References

1. González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear.* 2007. Vol. 262. P. 301—307.
2. Navas C., Colaço R., de Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted

- Formirovanie kompozitsionnogo pokrytiya s povyshennoi abrazivnoi iznosostoikost'yu metodom gazoporoshkovoi lazernoi naplavki [Formation of a composite coating with increased abrasive wear resistance by the gas-powder laser surfacing method]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2013. No. 11. P. 38–44.
16. Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1681–1688.
 17. Kalita V.I., Komlev D.I. Plazmennye pokrytiya s nanokristallicheskoj i amorfnoy strukturoj [Plasma coatings with a nanocrystalline and amorphous structure]. Moscow: Izdatel'skii Dom «Biblioteka», 2008.
 18. Borisov Yu.S., Borisova A.L., Adeeva L.I., Tunik A.Yu., Burlachenko A.N., Rupchev V.L. Poluchenie poroshkov dlya gazotermicheskikh pokrytii metodami mekhanicheskogo legirovaniya i mekhanokhimicheskogo sinteza [Production of powders for gas-thermal coatings by mechanical alloying and mechanochemical synthesis]. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2010. No. 12. P. 18–22.
 19. Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Seidurov M.N., Tatarkin M.E., Sobachkin A.V., Stepanova N.V., Rezanov I.Yu. Struktura i svoystva naplavlennykh pokrytii iz poroshkov mekhanooaktivirovannykh SVS-kompozitov [Structure and properties of deposited coatings from powders of mechanically activated SHS-composites]. *Obrabotka metallov*. 2011. No. 3. P. 51–54.
 20. Vitaz P., Iluschenko A., Belyaev A., Talako T. Investigation of properties of composite SHS powders on the base of chromium and titanium carbides. *Proc. EUROM 2005 Congress* (Prague, Czech Republic, 2–5 Oct. 2005). 2005. Vol. 2. P. 91–94.
 21. Chesnokov A.E. Vliyanie vysokoenergeticheskikh vozddeistvii na mikrostrukturu SVS metallokeramicheskikh poroshkov i gazotermicheskikh pokrytii «karbid titana — nikhrom» [Influence of high-energy impact on the microstructure of SHS of cermet powders and gas-thermal coatings «titanium carbide-nichrome»]: Abstr. Dis. PhD. Krasnoyarsk: Siberian federal university, 2016.
 22. Zuev L.V., Gusev A.I. Vliyanie nestekhiometrii i uporyadocheniya na period bazisnoi struktury kubicheskogo karbida titana [Influence of nonstoichiometry and ordering on the period of the basic structure of cubic titanium carbide]. *Fizika tverdogo tela*. 1999. Vol. 41. No. 4. P. 1134–1141.
 23. Sovremennye instrumental'nye materialy na osnove tugoplavkikh soedinenii [Modern instrumental materials based on refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
 24. Akopyan A.G., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Vzaimodeistvie titana, bora i ugleroda v rezhime gorenija [Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion condition]. *Fizika gorenija i vzryva*. 1978. No. 3. P. 70–73.
 25. Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Gorenje dlya sinteza materialov: vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku [Combustion for the synthesis of materials: an introduction to structural macrokinetics]. Moscow: Fizmatlit, 2012.
 26. Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V. Issledovanie produktov SV-sintez v poroshkovykh smesyakh titana i ugleroda, soderzhashchikh izbytok titana [Investigation of products of SH-synthesis in powder mixtures of titanium and carbon containing with a titanium excess]. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 5. P. 59–68.
 27. Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskii A.V., Krinitsyn M.G. Fazovyy sostav i struktura kompozitsionnykh poroshkov karbida titana so svyazkoj iz stali R6M5, poluchennykh metodom SVS [Phase composition and structure of SHS-composite powders «titanium carbide — R6M5 steel binder»]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. P. 64–71.
 28. Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C. Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr—Ti—C system. *J. Alloys and Compd.* 2008. Vol. 465. P. 127–131.
 29. Zhang W.N., Wang H.Y., Yin S.Q., Jiang Q.C. Effect of Ti/C ratio on the SHS reaction of Cr—Ti—C system. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 3075–3078.
 30. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez tugoplavkikh soedinenii [Self-propagating high temperature synthesis of refractory compounds]. *Doklady AN SSSR*. 1972. Vol. 204. No. 2. P. 366–369.

УДК 662.215.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-54-60

Воспламенение смеси вольфрама с тефлоном и добавками алюминия

© 2018 г. **М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.С. Гордополова**

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

Статья поступила в редакцию 14.07.17 г., доработана 04.10.17 г., подписана в печать 18.10.17 г.

Проведен термодинамический анализ и исследована зависимость процессов воспламенения и формирования структуры продуктов в порошковых смесях вольфрама с тефлоном (Tf) и добавками алюминия. Использование вольфрама в качестве одного из компонентов смеси связано с необходимостью получения конденсированных продуктов с большой плотностью, а алюминий применялся в качестве энергетической добавки, понижающей температуру воспламенения и увеличивающей температуру горения смеси. Для исследования использовали составы с фиксированным соотношением вольфрама и тефлона, концентрацию алюминия варьировали в соответствии с формулой $(1 - x)(0,8W + 0,2Tf) + xAl = \text{const}$. Смеси готовили в планетарной мельнице АГО-2 в среде гексана. Затем из них прессовали образцы массой 0,01–0,02 г, которые нагревали в тигле из нитрида бора в среде аргона при атмосферном давлении. Скорость нагрева тигля варьировалась. При достижении температуры воспламенения на термограмме наблюдался резкий скачок температуры образца. Показано, что увеличение скорости нагрева повышает температуру воспламенения систем, что может быть связано с переходом из режима теплового взрыва в режим зажигания. Составы с небольшими добавками алюминия в ходе воспламенения и горения образуют большой объем газообразных продуктов, которые либо полностью разлетаются, либо формируют высокопористую структуру. Для систем с высоким содержанием алюминия анализ полученных продуктов показал, что основным является WAl_4 . При большой концентрации алюминия результаты экспериментов и термодинамических расчетов существенно различаются, что объясняется отсутствием в программе Thermo сведений для алюминидов вольфрама и тем, что реальные условия протекания реакции далеки от равновесных и адиабатических условий. Полученные расчетные и экспериментальные данные показывают, что для образования расплавленных продуктов с высокой плотностью ($\rho_{W_2C} = 17,2 \text{ г/см}^3$) оптимальная концентрация алюминия должна составлять около 10 мас.%. При превышении этого значения образующийся основной продукт WAl_4 имеет плотность значительно ниже ($\rho_{WAl_4} = 6,6 \text{ г/см}^3$), что недостаточно для практического применения.

Ключевые слова: высокоэнергетические смеси металлов с тефлоном, воспламенение, горение, структурообразование.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-корр. РАН, директор ИСМАН (142432, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8).
E-mail: alymov@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН.
E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Гордополова И.С. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории ударно-волновых процессов ИСМАН.
E-mail: gis@ism.ac.ru.

Для цитирования: Алымов М.И., Вадченко С.Г., Гордополова И.С. Воспламенение смеси вольфрама с тефлоном и добавками алюминия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 54–60.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-54-60.

Alymov M.I., Vadchenko S.G., Gordoplova I.S.

Ignition and combustion of W–Teflon–Al mixtures

Relationships between ignition and product structure formation in W–Teflon (Tf)–Al powder mixtures was explored by thermodynamic and structural analyses. The use of tungsten as one of mixture components was dictated by the need to obtain high-density condensation products. Aluminum was used as a heat-generating agent to reduce ignition temperature and increase mixture combustion temperature. Combustion experiments used compositions with a fixed tungsten-to-Teflon ratio, while aluminum content varied according to the formula: $(1 - x)(0,8W + 0,2Tf) + xAl = \text{const}$. After intermixing in the AGO-2 planetary mill in hexane environment, the powders were compressed into 0,01–0,02 g samples and then heated in a BN crucible in argon environment under atmospheric pressure at a variable crucible heating rate. The sample temperature increased sharply on the thermogram once the ignition temperature was reached. It is shown that as the heating rate increases, the ignition temperature of systems grows, and this may be due to transfer from thermal explosion mode to ignition mode. Low-aluminum mixtures yielded large amounts of gaseous products during ignition and combustion, and this results either in defragmentation of combustion product or in formation of porous cakes. The analysis of products obtained with high-aluminum systems indicated WAl_4 as a main product. For higher

aluminum content results of thermodynamic calculations strongly differed from experimental ones owing to the lack of thermodynamic data for tungsten aluminides in the Thermo software and to the strong mismatch between the actual reaction conditions and adiabatic equilibrium ones. Calculated and experimental results suggest that the formation of fused high-density products ($\rho_{W_2C} = 17,2 \text{ g/cm}^3$) is possible at an optimal aluminum content $\approx 10 \text{ wt.}\%$. When this value is exceeded, the main product, WAl_4 , has a much lower density ($\rho_{WAl_4} = 6,6 \text{ g/cm}^3$), which is inadequate for practical implementation.

Keywords: high-energy mixtures of metals with Teflon, ignition, burning, structure formation.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Tech.), Corr. member of the RAS, Director of Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (143432, Russia, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: alymov@ism.ac.ru.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Gordopolova I.S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of shock-wave processes, ISMAN. E-mail: gis@ism.ac.ru.

Citation: Alymov M.I., Vadchenko S.G., Gordopolova I.S. Vosplamenenie smesi vol'frama s teflonom i dobavkami alyuminiya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 54–60.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-54-60.

Введение

Композиты на основе порошков металлов и полимеров широко используются при изготовлении материалов и изделий различного назначения. К их числу можно отнести конструкционные и функциональные композиционные материалы. В качестве полимерных ингредиентов находят применение фторполимеры, как наиболее термически и химически устойчивые компоненты. Кроме того, существует множество энергоемких композиций, содержащих активное металлическое горючее и фторполимеры, выступающие в роли основного или дополнительного окислителя. Одним из наиболее эффективных методов подготовки смесей из таких компонентов является механоактивация (МА), которая является распространенным способом увеличения их реакционной способности [1–7].

При МА смесей порошков металлов с фторполимерами получают материалы с высокой степенью однородности за счет образования на поверхности металлических частиц полимерных покрытий. Одной из причин их формирования, по-видимому, является то, что МА металлов протекает в условиях повышенной концентрации активных частиц макрорадикалов фторполимера [4, 5]. В то же время МА смесей металлов и фторполимеров может способствовать изменению горючих свойств таких композитов. Это наиболее актуальная проблема при использовании химически активных металлических порошков, например таких, как алюминий и магний. Благодаря высоким температурам, развиваемым при горении, смеси металлов с тефлоном (Tf) широко используются в пиротехнике [8–11]. Также хорошо изучены вос-

пламенительные составы на основе смесей тефлона с магнием и алюминием [12–18].

В ряде случаев необходима высокая плотность изделия, содержащего энергоемкий состав, которую может обеспечить включение в состав материала компонентов с высокой плотностью, таких, как тяжелые металлы (U, W, Th, Ta, Hf, Nb и др.) или их оксиды (WO_2 , WO_3 , CuO , PbO_2 , Pb_3O_4 и др.). Одним из наиболее привлекательных в этом отношении компонентов является вольфрам, так как он относительно дешев, малотоксичен, не повышает чувствительность смеси и при этом является одним из наиболее высокоплотных материалов [19].

Сведений о кинетике реакции взаимодействия тефлона с вольфрамом, воспламенении, горении и детонации таких смесей в литературе немного. В работе [20] начаты исследования процессов воспламенения смесей порошков вольфрама, тефлона и алюминия. Цель данной работы — определить влияние соотношения компонентов (вольфрама, тефлона и алюминия) на параметры воспламенения и состав образующихся продуктов в смесях, подвергшихся механоактивации.

Термодинамический анализ реакций в системе W—Tf—Al

Для термодинамических расчетов выбраны составы на основе вольфрама и тефлона с добавками алюминия, который должен инициировать реакцию горения. Это задача многопараметрическая, так как композит должен иметь высокую плотность, тефлон — обеспечивать, с одной стороны, хорошую прессуемость и прочность образцов, с

Результаты термодинамических расчетов

№ смеси	Состав, мас. %			ρ , г/см ³	T_{ad} , К	Объем газ. фазы, дм ³	Содержание продуктов, мас. %	
	Al	W	Tf				В твердой фазе	В жидкой фазе
1	5	76	19	6,93	3050	75	53 (C, W ₂ C)	24 (W ₂ C)
2	10	72	18	6,40	3130	99	2 (C)	74 (W ₂ C)
3	20	64	16	5,56	1985	106	71 (C, W ₂ C, Al ₄ C ₃)	0
4	30	56	14	4,91	1660	75	64 (Al ₄ C ₃ , W ₂ C)	11 (Al)
5	40	48	12	4,34	1520	45	55 (Al ₄ C ₃ , W ₂ C)	26 (Al)
6	50	40	10	3,98	1460	22	51 (Al ₄ C ₃ , AlF ₃ , W ₂ C)	41 (Al)
7	60	32	8	3,63	1450	0	45,5 (Al ₄ C ₃ , AlF ₃ , W ₂ C)	54,5 (Al)
8	80	16	4	3,10	930	0	100 (Al, Al ₄ C ₃ , AlF ₃ , W ₂ C)	0

другой, его количества должно быть достаточно для протекания реакции с выделением большого количества тепла. Так как плотность тефлона составляет 2,1–2,2 г/см³, его содержание ограничили 20 мас. % по отношению к массе вольфрама. При таком фиксированном соотношении содержаний тефлона и вольфрама добавки алюминия варьировали по формуле

$$(1-x)(0,8W + 0,2Tf) + xAl = \text{const.}$$

Результаты термодинамических расчетов по программе Thermo представлены в таблице.

Расчетная адиабатическая температура горения смеси вольфрама с тефлоном достаточно высока ($T_{ad} = 2383,5$ К), конденсированные продукты горения составляют около 56 мас. %, но реакция трудноиницируемая. Небольшая добавка (5–10 мас. %) алюминия значительно понижает температуру воспламенения и повышает температуру горения. Так, согласно расчетам в продуктах горения состава 2 может содержаться до 74 мас. % расплава. Последующее увеличение доли алюминия в смеси до 20 мас. % приводит к резкому падению температуры горения и уменьшению количества продуктов расплава. Следует отметить, что с дальнейшим повышением содержания алюминия и понижением температуры горения возрастает суммарная масса конденсированных продуктов, в том числе и концентрация расплава, но при этом

уменьшается плотность как исходной смеси, так и продуктов горения.

Методика исследований

Исходные компоненты — порошки вольфрама (с размером частиц $d < 10$ мкм), тефлона Ф-4НТД-2 (низкомолекулярный тонкодисперсный политетрафторэтилен) дисперсностью менее 5 мкм и алюминия АСД-1 ($d < 20$ мкм) — смешивали в соотношениях согласно таблице. Смеси готовили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в среде гексана. Соотношение масс смеси и шаров составляло 1 : 20, частота переносного вращения барабанов — 2220 об/мин, время активации — 5 мин. Из смеси порошков прессовали цилиндрические образцы диаметром 3 мм, высотой 0,5–1,0 мм и массой 0,01–0,02 г. Давление прессования составляло 145 МПа. Воспламенение и горение смесей исследовали в среде аргона при атмосферном давлении.

Температуру воспламенения составов (T_c) определяли в устройстве, схема которого показана на рис. 1. Микропланетки подвешивали в тигле из нитрида бора на термопару ВР5/ВР20, сваренную из проволоки, прокатанных до толщины 10–15 мкм. Нагрев планетки осуществлялся тепловым излучением от тигля, который, в свою очередь, нагревался от графитовой фольги, через которую пропусклся электрический ток.

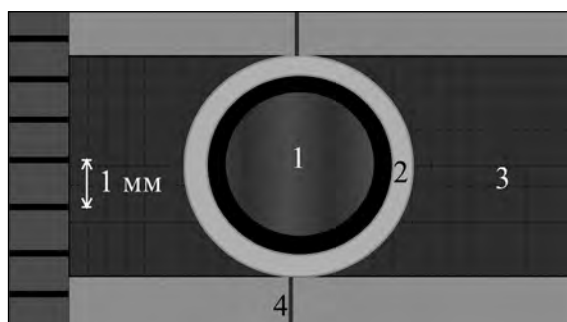


Рис. 1. Схема устройства для определения температуры воспламенения смесей

1 – таблетка ($d = 3$ мм), 2 – тигель из нитрида бора, 3 – графитовая фольга, 4 – термопара

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов установлено, что при медленном нагреве образец прогревается равномерно и воспламеняется одновременно по всему объему. На термограммах (рис. 2) при этом присутствует один пик температуры. При увеличении скорости нагрева наблюдается несколько всплесков, обусловленных неоднородностью температурного поля в образце.

В предвоспламенительный период при нагреве смесей происходят аморфизация и плавление тефлона, которые наблюдаются в виде концентрической волны, распространяющейся от боковой поверхности образца к его центру. При фазовом переходе образец не меняет геометрических размеров. Дальнейший нагрев выше температуры термодеструкции тефлона (около 873 К) вызывает вспенивание образца, обусловленное испарением легколетучих полимеров и продуктов разложения (при температурах выше температуры деструкции). Реакция $Al + Tf$ начинается при температурах ниже температуры плавления алюминия, что вызвано высокой активностью газообразных продуктов деструкции тефлона и приводит к инициированию горения вольфрама с фторопластом. Дополнительной возможной причиной воспламенения смеси при $T \sim 873$ К может быть экзотермический эффект, наблюдаемый вблизи этой температуры при ДТА тефлона, одним из объяснений которого является окислительная термодеструкция [21–23]. В нашем случае эксперименты проводили в аргоне и образцы не окислялись.

На рис. 3 показаны зависимости критической температуры воспламенения от скорости нагрева, построенные по методу наименьших квадратов.

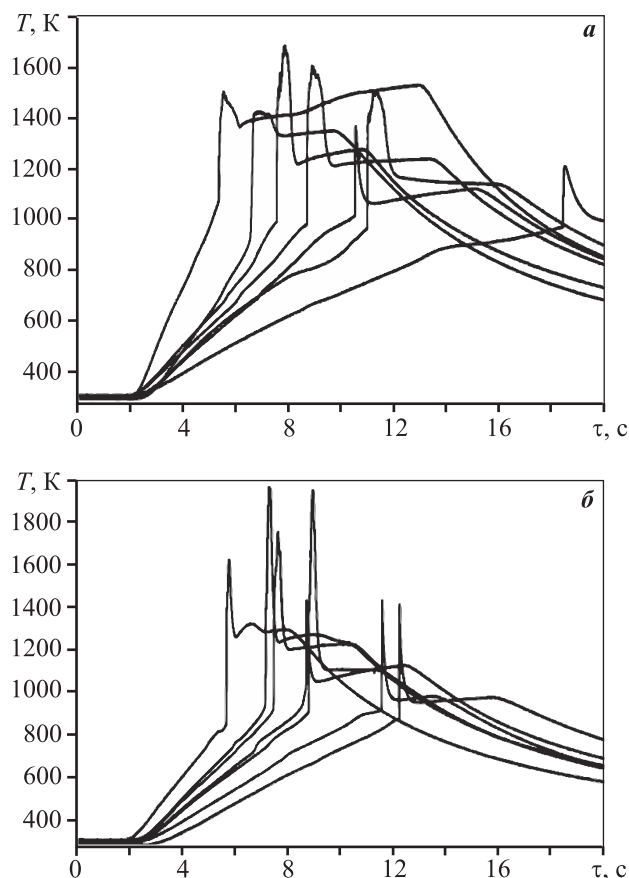


Рис. 2. Термограммы нагрева смесей $0,95(0,8W + 0,2Tf) + 0,05Al$ (а) и $0,90(0,8W + 0,2Tf) + 0,1Al$ (б) при различных скоростях нагрева

Несмотря на большой разброс экспериментальных данных, наблюдается тенденция повышения температуры воспламенения для составов с минимальной и максимальной концентрациями алюминия. Это может быть обусловлено как теплофизическими факторами — увеличением теплопроводности образцов с высокой концентрацией алюминия, так и образованием твердых продуктов и затруднением переноса компонентов в образцах с малым содержанием алюминия. Для всех составов повышение скорости нагрева приводит к росту температуры воспламенения образцов. Возможно, что при этом происходит переход из режима теплового взрыва в режим зажигания.

Ранее [20] было установлено, что в процессе реакции формируется в основном W_2C . Составы с небольшими добавками алюминия образуют в ходе воспламенения и горения большой объем газообразных продуктов, что подтверждает результаты термодинамических расчетов, и они либо

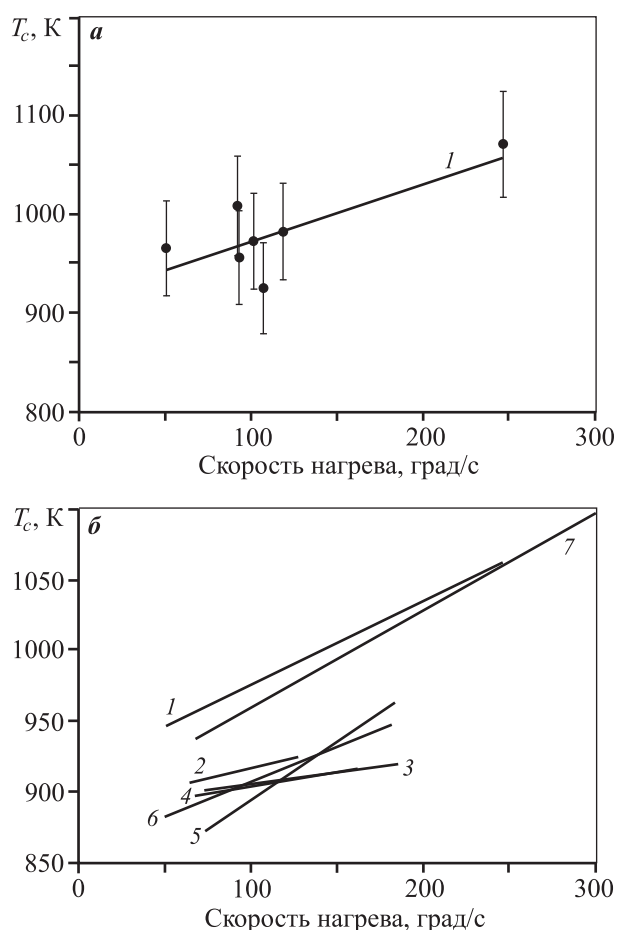


Рис. 3. Зависимость критической температуры воспламенения от скорости нагрева
Цифры у прямых (1–7) соответствуют номерам составов в таблице

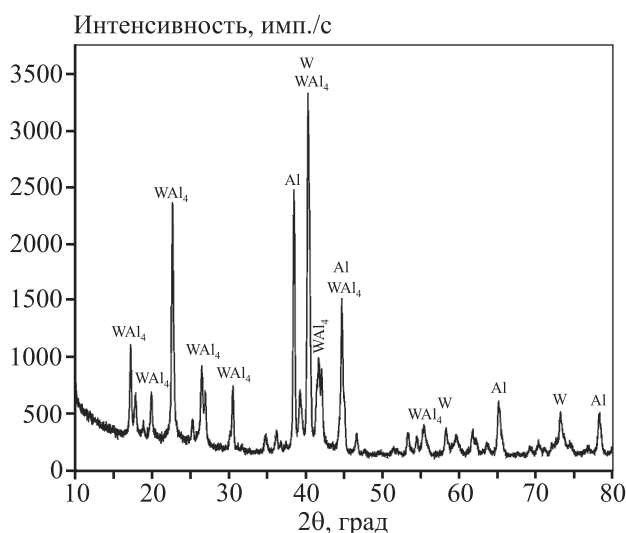


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов реакции в системе $0,4 \pm 0,8W + 0,2Tf + 0,6Al$

разлетаются (5 мас.% Al), либо формируют высокопористую структуру (10–20 мас.% Al). Когда доля алюминия превышает 70 мас.% образцы не воспламеняются, а лишь немного нагреваются. Они не меняются в размерах и сохраняют свою форму, так как продукты остаются конденсированными, что находится в соответствии с результатами термодинамических расчетов. Это связано с тем, что концентрация тефлона слишком мала для полного протекания реакции, поэтому часть порошков металлов остается не прореагировавшей, а основным продуктом, по результатам рентгенофазового анализа, является WAl_4 (рис. 4).

При большой концентрации алюминия результаты экспериментов и термодинамических расчетов существенно различаются, что объясняется отсутствием в программе Thermo сведений для алюминидов вольфрама. По данным термодинамического расчета этой смеси одним из продуктов горения должен быть карбид вольфрама (W_2C), но в образцах он не обнаружен. Результаты сравнения говорят о том, что реальные условия протекания реакции далеки от равновесных и адиабатических условий. Тем не менее термодинамический анализ оказался полезным для оценки температур горения и параметров газовыделения.

Заключение

Полученные расчетные и экспериментальные данные показывают, что для образования расплавленных продуктов с высокой плотностью ($\rho_{W_2C} = 17,2 \text{ г/см}^3$) оптимальная концентрация алюминия должна составлять около 10 мас.%. При превышении этого значения образующийся основной продукт — алюминид вольфрама — имеет плотность значительно ниже ($\rho_{WAl_4} = 6,6 \text{ г/см}^3$), что недостаточно для практического применения.

Литература

1. Денисаев А.А., Штейнберг А.С., Берлин А.А. Влияние температуры на чувствительность к удару слоевых композиций алюминий—тефлон // Докл. АН. 2009. Т. 428. No. 1. С. 44–47.
2. Thadhani N.N. Shock-induced chemical reactions and synthesis of materials // Progr. Mater. Sci. 1993. Vol. 37. No. 2. P. 117–226.
3. Зелепугин С.А., Долгобородов А.Ю., Иванова О.В., Зелепугин А.С. Ударно-волновой синтез в твердых смесях. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2012.

4. *Барамбойм Н.К.* Механохимия полимеров. М.: Ростехиздат, 1961.
5. *Гороховский Г.А.* Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. Киев: Наук. думка, 1972.
6. *Малкин А.И., Киселев М.Р., Ключев В.А., Лознецова Н.Н., Топоров Ю.П.* Влияние механоактивации на термические свойства порошковых смесей алюминия с политетрафторэтиленом // *Материаловедение*. 2012. No. 3. С. 10—14.
7. *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В.* и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Аввакумова Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
8. *Демьяненко Д.Б., Дудырев А.С., Страхов И.Г., Цынбал М.Н.* Комплекс новых пиротехнических замедлительных составов для временных устройств пировавтоматики и средств инициирования // *Изв. СПбГТИ*. 2012. Т. 42. No. 16. С. 3—7.
9. *Демьяненко Д.Б., Дудырев А.С., Ефанов В.В., Страхов И.Г., Цынбал М.Н.* Пиротехнические временные устройства для объектов космической техники // *Науч.-техн. журн. НПО им. С.А. Лавочкина*. 2012. Т. 14. No. 3. С. 35—40.
10. *Демьяненко Д.Б., Дудырев А.С., Ефанов В.В.* Комплекс новых пиротехнических средств, для обеспечения функционирования малых космических аппаратов // *Изв. СПбГТИ*. 2007. Т. 27. No. 1. С. 5—9.
11. *Мадякин Ф.П., Тихонова Н.А.* Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Полимеры и олигомеры: Учеб. пос. Казань: Изд-во КГТУ, 2008.
12. *Полард Ф.Б., Арнольд Дж.Б.* Вспомогательные системы ракетно-космической техники. М.: Мир, 1970.
13. *Hightower J.O., Hamner J.W., Matthews R.L.* Solid propellant with alumina burning rate catalyst: Pat. 4084992 (USA). 1978.
14. *Shoshin Y.L., Mudryy R.S., Dreizin E.L.* Preparation and characterization of energetic Al—Mg mechanical alloy powders // *Combust. and Flame*. 2002. Vol. 128. No. 3. P. 259—269.
15. *Streletskii A., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu.* Mechanochemically activated Al: Preparation, structure and chemical properties: Abstr. INCOME 2003. Braunschweig, Germany (7—11 Sept. 2003). P. 44.
16. *Streletskii A.N., Pivkina A., Kolbanev I., Leipunsky I., Pshechenkov P., Lomaeva S., Polunina I., Frolov Yu., Butyagin P.* Mechanochemically activated nano-aluminium: Structure and morphology: Abstr. INCOME 2003. Braunschweig, Germany (7—11 Sept. 2003). P. 137.
17. *Levitas V.* The effects of fuel particle size on the reaction of Al/teflon mixtures. New-York: John Borrelli Dean of the Graduate School, 2006.
18. *Денисаев А.А., Штейнберг А.С., Берлин А.А.* Иницирование реакции в тонкопленочных многослойных образцах алюминий—фторопласт при ударе на копке // *Хим. физика*. 2008. Т. 27. No. 6. С. 83—90.
19. *Липтенков В.Н., Салтанов Л.С., Свидинский А.В., Белов В.Ю., Баранов Г.В., Крылов В.П.* Композиционный материал для осуществления взрывопроницающего действия: Пат. 2579586 (РФ). 2016.
20. *Vadchenko S.G., Alymov M.I.* Ignition of W—Teflon—Al powder mixtures // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017. Vol. 26. No. 2. P. 137—139.
21. *Селиванов В.В., Имховик Н.А., Лашков В.Н., Селезнев А.А.* Исследование процесса физико-химической деструкции ПТФЭ и композиций ПТФЭ—металл при термических и ударно-волновых воздействиях // *Хим. физика*. 2001. Т. 20. No. 8. С. 80—85.
22. *Бузник В.М., Курявый В.Г.* Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2008. Т. LII. No. 3. С. 131—139.
23. *Тарасов А.В., Алиханян А.С., Архангельский И.В.* Взаимодействие фторполимеров с переходными металлами // *Неорганич. матер.* 2009. Т. 45. No. 7. С. 1—6.

References

1. *Denisaev A.A., Steinberg A.S., Berlin A.A.* Vliyaniye temperatury na chyvstvitelnost k udaru sloevykh kompozitsiiy aluminii—teflon [Influence of temperature on shock sensitivity of the layered compositions of aluminium-teflon]. *Doklady Akademii Nauk*. 2009. Vol. 428. No. 1. P. 44—47.
2. *Thadhani N.N.* Shock-induced chemical reactions and synthesis of materials. *Progr. Mater. Sci.* 1993. Vol. 37. No. 2. P. 117—226.
3. *Zelepugin S.A., Dolgoborodov A.Yu., Ivanova O., Zelepugin A.S.* Udarno-volnovoi sintez v tverdykh smesyakh [Shock-wave synthesis in solid mixtures]. Tomsk: IOA SB RAS, 2012.
4. *Baramboym N.K.* Mechanochemiya polymerov [Mechanochemistry of polymers]. Moscow: Rostehizdat, 1961.
5. *Gorokhovskiy G.A.* Poverhnostnoye dispergirovaniye dinamicheskii kontaktiruyucshikh polymerov i metallov [Surface dispersion dynamically contacting polymers and metals]. Kiev: Naukova dumka, 1972.
6. *Malkin A.I., Kiselev M.R., Kliuev V.A., Loznecova N.N., Toporov Yu.P.* Vliyaniye mechanoaktivacii na termich-

- eskie svoistva poroshkovykh smesei aluminiya s polytetraforetilenom [Influence mechanical activation on the thermal properties of powder mixtures of aluminium with polytetrafluorethylene]. *Materialovedenie*. 2012. No. 3. P. 10—14.
7. Boldyrev V.V., Avvakumov E.G., Boldyreva E.V. et al. Fundamentalnye osnovy mechanicheskoi aktivatsii, mehanosinteza i mehanochimicheskikh tekhnologii [Fundamentals of mechanical activation, and mechanosynthesis are considered chemical technologies]. (Ed. Avvakumov E.G.). Novosibirsk: SO RAN, 2009.
8. Demyanenko D.B., Dudyrev A.S., Strahov I.G., Cynbal M.N. Kompleks novykh pirotehnicheskikh zamedlitelnykh sostavov dlya vremennykh ustroystv piroavtomatiki i sredstviniirovaniya [Complex new pyrotechnic compositions for temporary pyroautomatic devices and means of initiation]. *Izv. Sankt-Peterburgskogo Gos. Tekhnol. Inst. (Tekh. Univ.)*. 2012. Vol. 42. No. 16. P. 3—7.
9. Demyanenko D.B., Dudyrev A.S., Ephanov V.V., Strahov I.G., Cynbal M.N. Pirotehnicheskie vremennye ustroystva dlya ob'ektov kosmicheskoi tekhniki [Pyrotechnic devices for temporary objects of space technology]. *Nauchno-tekhnicheskii journal NPO im. S.A. Lavochkina*. 2012. Vol. 14. No. 3. P. 35—40.
10. Demyanenko D.B., Dudyrev A.S., Ephanov V.V. Complex novykh pirotehnicheskikh sredstv dlya obespecheniya funkcionirovaniya mal'nykh kosmicheskikh apparatov [Complex new fireworks, to ensure the functioning of small spacecraft]. *Izv. Sankt-Peterburgskogo Gos. Tekhnol. Inst. (Tekh. Univ.)*. 2007. Vol. 27. No. 1. P. 5—9.
11. Madjakin F.P., Tikhonov N.A. Komponenty i produkty sgoraniya pirotehnicheskikh sostavov [A components and products of combustion of pyrotechnic compositions: Polymers and oligomers]. Kazan: Izd-vo Kazanskogo Gos. Tech. Un-ta, 2008.
12. Polard F.B., Arnold J.B. Vspomogatelnye sistemy raketno-kosmicheskoi tekhniki [Support systems of rocket and space technology]. Moscow: Mir, 1970.
13. James O. Hightower, James W. Hamner, Richard L. Matthews. Solid propellant with alumina burning rate catalyst. Pat. 4084992 (USA). 1978.
14. Shoshin Y.L., Mudryy R.S., Dreizin E.L. Preparation and characterization of energetic Al—Mg mechanical alloy powders. *Combust. and Flame*. 2002. Vol. 128. No. 3. P. 259—269.
15. Streletskii A., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu. Mechanochemically activated Al: Preparation, structure and chemical properties: Abstr. INCOME 2003. Braunschweig, Germany (7—11 Sept. 2003). P. 44.
16. Streletskii A.N., Pivkina A., Kolbanev I., Leipunsky I., Pshechenkov P., Lomaeva S., Polunina I., Frolov Yu., Butyagin P. Mechanochemically activated nano-aluminium: Structure and morphology: Abstr. INCOME 2003. Braunschweig, Germany (7—11 Sept. 2003). P. 137.
17. Levitas V. The effects of fuel particle size on the reaction of Al/teflon mixtures. New-York: John Borrelli Dean of the Graduate School, 2006.
18. Denisaev A.A., Steinberg A.S., Berlin A.A. Initsirovanie reaktsii v toncoplechnykh mnogoslownykh obraztsakh aluminii-ftoroplast pri udare na kopre [Initiation reactions in thin-film multilayer aluminium-fluoropolymer samples upon impact to koper]. *Khimicheskaya fizika*. 2008. Vol. 27. No. 6. P. 83—90.
19. Laptenev V.N., Saltanov L.S., Svidinskii A.V., Belov V.Yu., Baranov G.V., Krylov V.P. Kompozitsionnyi material dlya osuschestvleniya vzryvopronikayushchego deystviya [Composite material for the implementation of the explosive actions]. Pat. 2579586 (RU). 2016.
20. Vadchenko S.G., Alymov M.I. Ignition of W—Teflon—Al Powder Mixtures. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017. Vol. 26. No. 2. P. 137—139.
21. Selivanov V.V., Imhovich N.A., Lashkov V.N., Selezenev A.A. Issledovanie protsessa fiziko-khimicheskoi destruktii PTFE i kompozitsii PTFE-metal pri termicheskikh i udarno-volnovykh vozddeystviyakh [Study process physical and chemical degradation of PTFE and PTFE-metal compositions with thermal and shock-wave effects]. *Khimicheskaya fizika*. 2001. Vol. 20. No. 8. P. 80—85.
22. Buznik V.M., Kuryavii V.G. Morfologiya i stroeniye mikronnykh i nanorazmernykh poroshkov olitetraforetilena, poluchennykh gazofaznym metodom [Morphology and structure of fine teflon powders prepared by gas-phase method]. *Ros. khimicheskii. zhurnal im. D.I. Mendeleeva*. 2008. Vol. LII. No. 3. P. 131—139.
23. Tarasov A.V., Alikhanian A.S., Arkhangel'skii I.V. Vzaimodeystviye ftoropolimerov s perekhodnymi metallami [Chemical interaction of fluoropolymers with transition metals]. *Neorgan. materialy*. 2009. Vol. 45. No. 7. P. 1—6.

УДК 537.311.3; 621.315.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-61-68

Электропроводящая композиционная СВС-керамика на основе TiB_2 – AlN – BN

© 2018 г. **А.В. Карпов, С.В. Коновалихин, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова, Д.Ю. Ковалев, А.Е. Сычев**

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

Статья поступила в редакцию 04.12.17 г., подписана в печать 07.02.18 г.

В работе исследованы структура, фазовый состав и электропроводность композиционной керамики на основе TiB_2 – AlN – BN , полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Измерения зависимости удельного электросопротивления от температуры проводились в диапазоне $T = 300\div 1300$ К в вакууме $2\cdot 10^{-3}$ Па по стандартной 4-точечной методике на постоянном токе. Установлено, что с повышением содержания TiB_2 в исходной смеси от 60 до 80 мас.% и снижением концентрации Al от 20 до 40 мас.% содержания TiN и BN в продуктах синтеза увеличиваются, а TiB_2 и AlN уменьшаются вследствие реагирования TiB_2 с азотом. Снижение концентрации Al в исходной смеси приводит к уменьшению содержания AlN в продуктах синтеза. Полученные результаты показали несовпадение кривых электросопротивления $\rho(T)$ при цикле нагрев–охлаждение для всех составов керамики, что связано с изменением зоны контактов проводящих фаз в области $T = 800\div 1200$ К. Обнаружены три характерных температурных области: (I) от 300 до 800 К, когда значения ρ монотонно возрастают с повышением температуры, при этом кривые $\rho(T)$ нагрева и охлаждения полностью совпадают; (II) при $T = 800\div 1200$ К поведение электросопротивления меняется – его значения сильно зависят от режима термообработки образца; (III) при $T > 1200$ К наблюдается совпадение кривых нагрева–охлаждения.

Ключевые слова: удельное электросопротивление, проводящая керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, диборид титана, нитрид алюминия.

Карпов А.В. – науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). E-mail: karpov_av@ism.ac.ru.

Коновалихин С.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Боровинская И.П. – докт. хим. наук, гл. науч. сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН. E-mail: inna@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

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

Сычев А.Е. – канд. техн. наук, зам. директора ИСМАН, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Карпов А.В., Коновалихин С.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.

Электропроводящая композиционная СВС-керамика на основе TiB_2 – AlN – BN // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 61–68. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-61-68.

Karpov A.V., Konovalikhin S.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.

Conductive TiB_2 – AlN – BN -based composite SHS ceramics

The paper studies the microstructure, phase composition, and electrical conductivity of TiB_2 – AlN – BN -based composite ceramics obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Electrical resistivity dependence on temperature was measured in the range $T = 300\div 1300$ K in a vacuum of $2\cdot 10^{-3}$ Pa using a standard 4-point DC technique. It is found that higher TiB_2 content in the initial composition (from 60 to 80 wt.%) and lower Al content (from 20 to 40 wt.%) results in increased TiN and BN content in synthesis products, and decreased TiB_2 and AlN content as a result of TiB_2 reaction with nitrogen. Lower Al content in the initial mixture leads to lower AlN content in synthesis products. According to the results obtained, electrical resistivity curves are inconsistent during the «heating–cooling» cycle for all ceramic compositions due to changes in the contact zone of conducting phases in the temperature range $T = 800\div 1200$ K. Three specific temperature ranges were identified: (I) 300 to 800 K when ρ values increase monotonically with increasing temperature, while heating and cooling $\rho(T)$ curves coincide completely; (II) $T = 800\div 1200$ K when

electrical resistivity behavior varies – its values strongly depend on the sample heat treatment mode; (III) $T > 1200$ K, when coincidence of heating-cooling curves is observed.

Keywords: specific electrical resistivity, conductive ceramics, self-propagating high-temperature synthesis, titanium diboride, aluminum nitride.

Karpov A.V. – Research scientist, Laboratory of materials science, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: karpov_av@ism.ac.ru.

Konovalikhin S.V. – Cand. Sci. (Chem.), Senior research scientist, X-Ray diffraction investigation laboratory, ISMAN. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Borovinskaya I.P. – Dr. Sci. (Chem.), Chief research scientist, Self-propagating high-temperature synthesis laboratory, ISMAN. E-mail: inna@ism.ac.ru.

Sachkova N.V. – Research scientist, Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

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

Sytshev A.E. – Cand. Sci. (Tech.), deputy Director, Head of Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Citation: Karpov A.V., Konovalikhin S.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E. Elektroprovodyashchaya kompozitsionnaya SVS-keramika na osnove TiB_2 –AlN–BN. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 61–68. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-61-68.

Введение

Необходимость создания материалов нового поколения, способных работать в экстремальных условиях — при высоких температурах, в среде агрессивных жидкостей и газов, требует разработки новых технологий, оптимальных с технологической и экономической точек зрения [1]. Одной из них является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на процессах горения — экзотермического взаимодействия исходных реагентов без использования внешнего нагрева (только за счет внутренней энергии реагирующих систем) [2]. В последнее время особое внимание уделяется варианту СВС, представляющему собой совмещение процесса горения с высоким давлением реагирующего или инертного газа — так называемому СВС-газостатированию [3]. Этот метод позволяет осуществить прямой синтез в одну стадию, минуя этап приготовления порошков, и получить керамические материалы и изделия, в том числе заданного размера.

Формирование материала или изделия представляет собой сложный процесс, который в условиях газостатирования протекает в режиме фильтрационного горения. В настоящее время с помощью СВС-газостатирования синтезировано большое количество высокотемпературных коррозионно-стойких и жаропрочных материалов и изделий на основе как индивидуальных нитридов, так и композиционных материалов (КМ), представляющих интерес для электроники, авиакос-

мической техники, атомной промышленности, металлургии и др. [4]. Одним из таких материалов является композит AlN-TiB_2 , представляющий собой матрицу из нитрида алюминия с частицами диборида титана [3, 5–7]. Этот КМ с пористостью $<5\%$ обладает высокими эксплуатационными свойствами при работе в агрессивных средах и при высоких температурах. Получить его при температурах горения 2800–3300 К (выше температуры диссоциации нитрида алюминия) удалось благодаря использованию высоких давлений азота (до 300 МПа), а низкая конечная пористость и сохранение состава целевого продукта и геометрических размеров образцов достигнуты с использованием объемного эффекта азотирования при отсутствии взаимодействия Al с TiB_2 [7]. Испытания свойств КМ AlN-TiB_2 на термо-, химическую и эрозионную стойкость в условиях плавления материалов в расплавленных агрессивных шлаках и др. при температурах 1600–2000 К показали возможность использования изделий из таких материалов в виде испарительных элементов металлов, металлопроводов, сталеразливочных стаканов, шибберных затворок, тиглей и др. [8].

Изучение теплофизических свойств (теплоемкости, тепло- и температуропроводности) проводилось с целью синтеза материала для конкретных целей, например испарительных элементов для вакуумной металлизации. В процессе отработки оптимального варианта синтеза КМ AlN-TiB_2

был изучен механизм фазообразования при горении алюминия с добавками диборида титана при высоких давлениях азота [3, 7].

Также вызывает интерес создание покрытий на основе Ti—Al—B—N , которые представляют собой сверхтвердые нанокристаллические композиты, обладая отличной износостойкостью (так как их твердость выше 25 ГПа) [5] и низким модулем упругости, что является необходимым условием для их применения при высоких температурах. PVD-покрытия на основе TiAlBN характеризуются высокой износостойкостью по сравнению с покрытиями на основе TiN , TiAlN и TiBN [9, 10].

Проводящая композиционная керамика $\text{TiB}_2\text{—AlN—BN}$ обладает отличными смачивающими свойствами с расплавами металлов, коррозионной стойкостью, сопротивлением к тепловому удару и высокотемпературной стабильностью [8].

В данной работе предпринята попытка методом СВС синтезировать керамический композиционный материал на основе системы $\text{TiB}_2\text{—AlN—BN}$, исследовать его микроструктуру и электрофизические свойства в зависимости от фазового состава.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использовали порошки Al (марки АСД-1) и TiB_2 (получен методом СВС). Смешение реагентов проводили в шаровых мельницах в течение 4 ч. Исходные заготовки диаметром 30–80 мм для равномерного распределения пор получали прессованием в газостате или гидростатически в специальных резиновых оболочках. Синтез осуществляли в атмосфере газообразного азота при давлениях газа 10–300 МПа. Температуру горения измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары BP5/20. Характерные ее значения на образцах с исходной пористостью $P_{\text{п}} \geq 50\%$ при содержании 60–80 мас.% TiB_2 в шихте составляли 2400–2800 К.

Перед проведением исследований все образцы подвергали термообработке в вакууме в течение 15 мин при температуре 1300 К.

Для электрофизических измерений использовались образцы прямоугольного сечения размером 1,52×1,52×16 мм. Определение зависимости удельного электросопротивления от температуры проводилось в диапазоне 300–1300 К в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па по стандартной 4-точечной методике на постоянном токе [11]. Для устранения влияния термоЭДС измерения осуществлялись при прямом

и обратном тока, после чего данные усреднялись. Температура определялась предварительно откалиброванной дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой, точность ее измерения составляла ± 5 К.

Микроструктурные исследования синтезированных образцов выполнялись на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе ULTRA Plus («Carl Zeiss») с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 («Oxford Instruments»).

Для измерения удельной теплоты и температуры возможных фазовых переходов композиционной керамики, а также оценки изменения массы материала в процессе нагрева использовался синхронный термоанализатор SDT Q600 («TA Instruments»). Нагрев образцов проводился со скоростью 10 К/мин в среде азота (скорость продувки 100 мл/мин) до температуры 1300 К.

Фазовый состав образцов определялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на автоматическом порошковом дифрактометре ДРОН-3М. Съемка проводилась в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов $2\theta = 25\text{--}80^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Количественное соотношение фаз находилось методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник» с использованием структурных данных фаз BN [12], TiN [13], AlN [14] и TiB_2 [15].

Температурные рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Брегга—Брентано на отражение с помощью высокотемпературной камеры НТК2000 «Anton Paar». Регистрация рентгенограмм осуществлялась полупроводниковым детектором Пельтье с энергетическим разделением $K_{\alpha 1+2}$ - и K_β -линий.

Эксперименты проводили на трубке с Cu -анодом при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Порошок исследуемого вещества ровным слоем наносили на поверхность вольфрамовой пластины-нагревателя. Толщина засыпки составляла около 100 мкм. Далее камеру вакуумировали до давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. При максимальной температуре 800 К остаточное давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Для юстировки камеры проводили регистрацию рентгенограммы при комнатной температуре и по известному угловому положению дифракционных линий нитрида бора корректировали установку образца относительно горизонтальной оси гониометра. Управление экспериментом осуществ-

вляли с использованием программного обеспечения дифрактометра. Режим нагрева задавался контроллером Eurotherm 2604 с регистрацией температуры термопарой BP5/20, приваренной к нижней поверхности вольфрамового нагревателя.

Коэффициент термического расширения вдоль оси c элементарной ячейки BN, равный $41,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, позволяет определять температуру исследуемого образца с погрешностью $\pm 5^\circ$. Скорость нагрева между изотермическими участками составляла 100 К/мин. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 мин, далее проводилась регистрация рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 24^\circ\text{--}45^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и временем набора 1 с в точке.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что конечный состав продуктов синтеза и конечная пористость (P_k) сильно зависят от начальной пористости исходных образцов (P_n) и давления азота. Высокое значение $P_n > 50 \%$ способствует взаимодействию TiB_2 с азотом, так как в этих условиях доступ азота к частицам TiB_2 облегчен. В конечных продуктах синтеза (в зависимости от полноты превращения) были обнаружены фазы TiB_2 , AlN, BN и TiN (рис. 1).

С увеличением содержания TiB_2 в исходной смеси от 60 до 80 мас.% и уменьшением концентрации алюминия от 20 до 40 мас.% количество TiN и BN в продуктах синтеза возрастает, в то время как содержания TiB_2 и AlN уменьшаются вследствие реагирования TiB_2 с азотом, а снижение концентрации Al в исходной смеси приводит к уменьшению доли AlN в продуктах синтеза. Проведенные

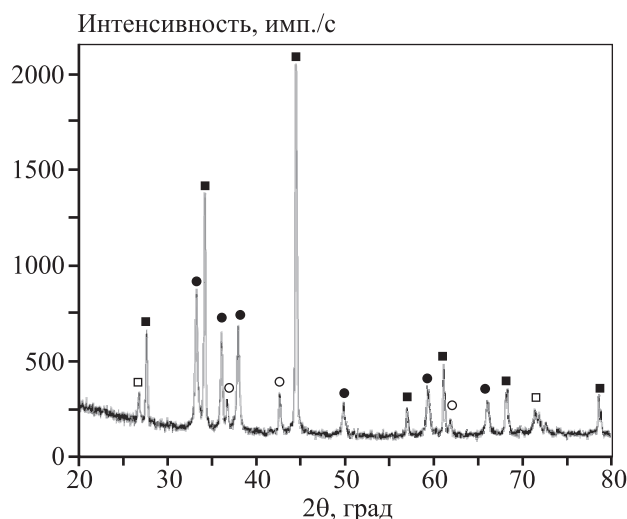


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа образца 1 синтезированной керамики (см. табл. 1)

□ – 002 BN; ■ – 001, 010 и 011 (в порядке возрастания угловых положений) TiB_2 ; ● – 010, 002 и 011 AlN; ○ – 111 и 010 TiN

расчеты по методу Ритвельда позволили уточнить параметры элементарной ячейки и концентрации фаз продуктов синтеза. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Сопоставление данных РСА образца 3, прошедшего термообработку и без нее, показало, что состав керамики в обоих случаях схож (см. табл. 1), следовательно, изменения проводимости не сопровождаются химическими реакциями. Другой результат был получен при сравнении профилей отражений после стандартной термообработки и повторной термообработки при 1000 К. Сопоставление значений полуширины отражений (ПШО) показало, что у BN и TiB_2 она остается постоянной, а у AlN и TiN уменьшается на 25 %. Этот результат может быть следствием того, что:

Таблица 1. Данные РСА о составе исходной реакционной смеси и фазовому составу синтезированного материала

№ обр.	Состав исходной смеси, мас.%		Состав синтезированного материала по Ритвельду, мас.%			
	TiB_2	Al	TiB_2	AlN	BN	TiN
1	80	20	23	28	22	27
1*	80	20	17	32	24	27
2	70	30	29	40	18	13
3	60	40	36	54	4	6
3**	60	40	36	52	5	7

* Образец 1, прошедший термообработку при 1000 К.

** Образец 3 без термообработки.

— проведение термообработки приводит к необратимому процессу разрушения дефектных кристаллитов, но такой процесс не может повторяться при последующих нагреваниях образцов;

— изменяются размеры кристаллитов.

Согласно уравнению Дебая—Шерера размер микрокристаллов равен

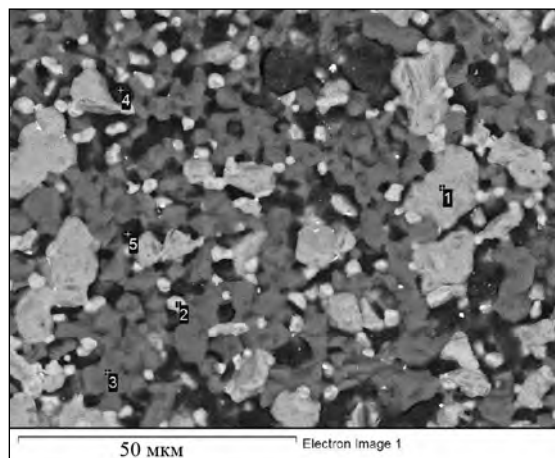
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где K — коэффициент, близкий к 1; $\lambda = 1,5407 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения; β — ПШО; θ — угол, под которым фиксируется данное отражение [16]. Очевидно, что снижение ПШО на 25 % может свидетельствовать об изменении размеров кристаллитов на 1/4, т.е. варьировании поверхности контакта.

Похожий результат был получен при температурном нагревании порошка исследуемого вещества. У непроводящих фаз AlN и BN величина ПШО варьировалась симбатно и монотонно, а у проводящих TiB_2 и TiN — по-разному. Обнаружено, что значения ПШО 001, 010 и 011 TiB_2 до нагрева и после него совпадают в пределах погрешности эксперимента. Например, ПШО 011 до нагрева равна $0,112^\circ$, а после охлаждения — $0,091^\circ$, в то же время у TiN значение ПШО 111 до нагрева составило $0,298^\circ$, а после охлаждения — $0,199^\circ$. Это дает основание предполагать, что наибольшие структурные изменения при нагревании происходят у кристаллитов TiN.

Температурное рентгеноструктурное исследование показало, что тепловое расширение фаз AlN, TiB_2 и TiN керамики происходит линейно.

На фотографии микроструктуры (рис. 2) показано распределение элементов для образца 2 исследуемой керамики (см. табл. 1). Зерна TiB_2 ($d = 10\text{--}25 \text{ мкм}$) равномерно распределены между матрицей AlN ($<10 \text{ мкм}$) и частично окружены растущими зернами AlN. Частицы AlN и BN имеют



Точка	B	N	Al	Ti	Фаза
1	40,2	0	0,5	59,3	TiB_2
2	0	33,4	4,7	61,9	TiN
3	0	39,8	59,4	0,8	AlN
4	52,1	37,6	9,2	1,1	BN

Рис. 2. Микроструктура синтезированного керамического материала на основе TiB_2 —AlN—BN (обр. 2) и данные энергодисперсионного анализа (EDS)

гораздо меньший размер (3—6 мкм). Такая структура характерна для всех составов исследованной керамики.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления для трех синтезированных образцов. Скорости нагрева и охлаждения составляли около 10 К/мин. Для всех исследованных составов наблюдалось несовпадение хода кривых при цикле нагрева—охлаждения. В табл. 2 приведены значения плотности, удельного электросопротивления при комнатной температуре, а также температурного коэффициента сопротивления (α).

Таблица 2. Значения плотности, удельного электросопротивления и температурного коэффициента сопротивления

Образец	Плотность, г/см ³	$\rho_{293\text{K}}$, мкОм·м	$\alpha \cdot 10^3$, K ⁻¹	
			300—800 К (нагрев)	1300—500 К (охлаждение)
1	3,40	16,7	1,53	1,09
2	3,24	7,25	1,93	1,55
3	3,50	7,10	1,93	1,40
TiB_2 [17]	—	14,1	1,5	—
TiN [17]	—	25,0	0,5—1,0	—

На рис. 4 приведены более подробные результаты исследования поведения удельного сопротивления в зависимости от температуры для образца *I* при различных режимах термообработки.

Проведенные эксперименты показали, что можно выделить три температурные области (см. рис. 3). В диапазоне $T = 300\div 800$ К (обл. I) удельное электросопротивление монотонно возрастает с повышением температуры, при этом кривые $\rho(T)$ нагрева и охлаждения полностью совпадают.

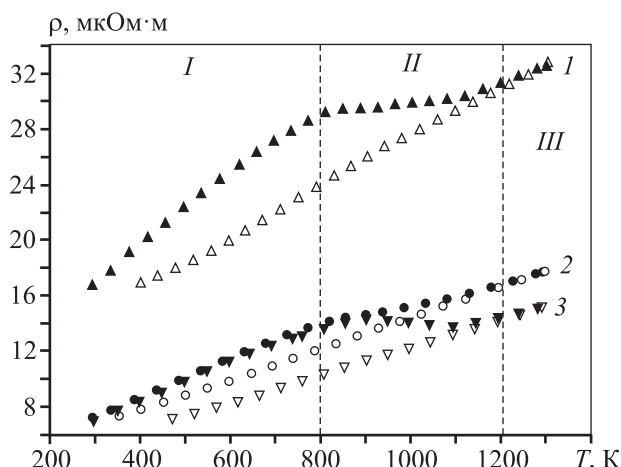


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления от температуры при циклах нагрева–охлаждения образцов *1, 2* и *3*
Темные значки – нагрев, светлые – охлаждение

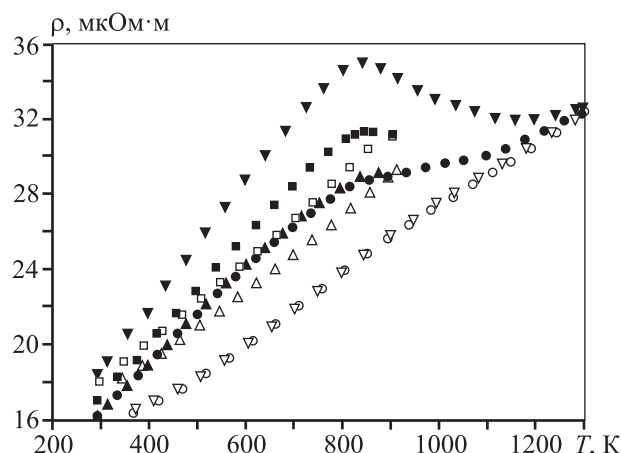


Рис. 4. Поведение удельного электросопротивления образца *I* при последовательных циклах нагрева–охлаждения

Темные значки – нагрев, светлые – охлаждение
● ○ – цикл *1* – нагрев до 1300 К, охлаждение до 293 К
▲ △ – цикл *2* – нагрев до 900 К, охлаждение до 293 К
■ □ – цикл *3* – нагрев до 900 К, охлаждение до 293 К
▼ ▽ – цикл *4* – нагрев до 1300 К, охлаждение до 293 К

В обл. *III* ($T > 1200$ К) наблюдается картина, характерная для обл. *I*, – совпадение кривых нагрева–охлаждения. В обл. *II* ($T = 800\div 1200$ К) поведение электросопротивления меняется: его значения сильно зависят от режима термообработки образца.

Так, нагрев образца до 950 К с последующим охлаждением приводит к повышению его электросопротивления при комнатной температуре на 2–3 %, так как температурный коэффициент сопротивления при нагреве от 300 до 800 К выше, чем при охлаждении от 800 до 300 К, что совпадает с его значениями при охлаждении от 1300 К. Выдержка образца в течение 2 ч при $T = 950$ К не приводит к изменению величины ρ .

Таким образом, проведение нескольких циклов нагрева–охлаждения до температуры, лежащей в интервале 800–1200 К, может приводить к итоговому повышению электросопротивления образца при комнатной температуре на 10–15 %, причем чем ближе к 1200 К температура при остановке нагрева, тем меньше конечное отличие значений ρ у образцов с термообработкой и без нее. Этот эффект наблюдался для всех исследуемых составов.

Следует отметить, что проведение цикла нагрева до 1300 К с последующим охлаждением приводит электросопротивление образцов к первоначальным значениям. Можно предположить, что в этом диапазоне температур (800–1200 К) происходит изменение сопротивления контактов проводящих зерен TiB_2 и TiN . Это связано со сложным составом композиционной керамики, разницей коэффициентов термического расширения структурных составляющих и изменением качества зерен (согласно данным РФА). Нагрев образца выше 1200 К приводит к новому устойчивому равновесному состоянию данной многокомпонентной системы.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследованы изменения, происходящие в веществе при нагреве до 1300 К (рис. 5). Полученные кривые, представляющие собой регистрируемые в процессе эксперимента тепловые потоки, а также потерю массы, показали вероятное отсутствие каких-либо фазовых изменений исследуемого образца керамики. На кривой теплового потока отсутствуют экстремумы, которые могли бы свидетельствовать о плавлении его компонентов. Из полученных данных следует, что теплоемкость образца *3* возрастает в диапазоне

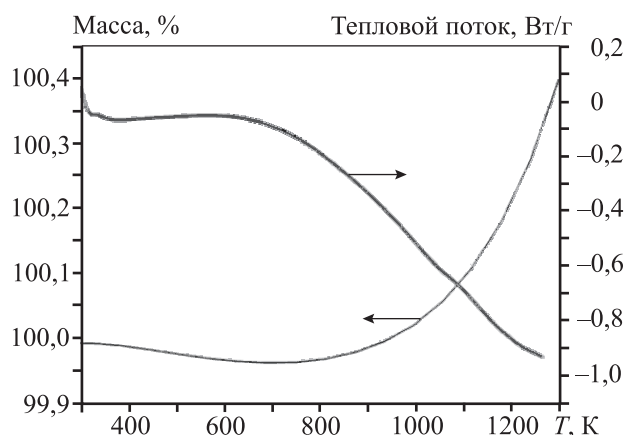


Рис. 5. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа обр. 3 (см. табл. 2)

температур проведенного эксперимента. Следует полагать, что образец керамики в исследуемом интервале температур не претерпел структурных изменений и сохранил стабильность структуры.

Заключение

Проводящая керамика $\text{TiB}_2\text{—AlN—BN}$ синтезирована методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием порошков Al и TiB_2 в среде газообразного азота. В полученном материале обнаружены фазы TiB_2 , AlN, BN и TiN. Типичная микроструктура композиционной керамики состоит из зерен TiB_2 , TiN и нерегулярных зерен AlN и BN.

Удельное электрическое сопротивление демонстрирует металлический характер проводимости и составляет $\rho = 7,1\text{--}16,7$ мкОм·м при $T = 293$ К, увеличиваясь с повышением температуры. Электропроводность в основном зависит от относительного уплотнения матричной и проводящей фаз.

Данные РСА керамики до нагревания и после него позволяют предположить, что полученная температурная зависимость электросопротивления обусловлена структурными изменениями кристаллитов фазы TiN, которым будут посвящены дополнительные исследования.

При выполнении исследований было использовано оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Авторы благодарят Г.А. Сычева (ОИВТ РАН) за проведение исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа.

Литература

1. Weimer W. Carbide, nitride and boride materials: synthesis and processing. London: Chapman&Hall, 1997.
2. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.
3. Borovinskaya I.P., Bunin V.A., Vishnyakova G.A., Karpov A.V. Some specific features of synthesis and characteristics of $(\text{TiB}_2\text{—AlN—BN})$ -based ceramic materials // Int. J. SHS. 1999. Vol. 8. No. 4. P. 451—457.
4. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. NY: CRC Press, Taylor and Francis, 2015.
5. Zhou L., Zheng Y., Du Sh. Fabrication of BN—AlN— TiB_2 compound conductive ceramics by self-propagating high temperature synthesis and hot isostatic pressing // Key Eng. Mater. 2007. Vol. 336. P. 786—789.
6. Бунин В.А., Карпов А.В., Сенковенко М.Ю. Особенности синтеза, структуры и свойства керамики в системе $\text{TiB}_2\text{—AlN}$ // Неорган. матер. 2002. Т. 38. No. 7. С. 892—896.
7. Mattia D., Desmaison-Brut M., Tétard D., Desmaison J. Wetting of HIP AlN— TiB_2 ceramic composites by liquid metals and alloys // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. No. 10. P. 1797—1803. DOI:10.1016/j.jeurceram-soc.2004.12.012.
8. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007.
9. Son M.J., Kang S.S., Lee E.-A., Kim K.H. Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications // J. Mater. Proces. Technol. 2002. Vol. 130. P. 266—271. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00748-3.
10. Cao Y., Hu Z., Yan L., Yu F., Tu W. Self-forming TiBN nanocomposite multilayer coating prepared by pulse cathode Arc method // Nanoscale Res. Lett. 2016. Vol. 11. P. 349. DOI: 10.1186/s11671-016-1564-9.
11. Карпов А.В., Морозов Ю.Г., Бунин В.А., Боровинская И.П. Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики // Неорган. матер. 2002. Т. 38. No. 6. С. 762—766.
12. Pease R.S. An X-ray study of boron nitride // Acta Crystallograph. 1952. Vol. 5. P. 356—361.
13. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Zr}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Hf}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ and TiN_{1-x} from 298 to 1473K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // J. Alloys and Compnd. 1994. Vol. 215. P. 121—126.
14. Naicahigashi K., Ishibashi H., Minamigawa S. Electron

- density distribution in AlN from powder X-ray diffraction data by the maximum-entropy method // *Phys. Chem. Solids*. 1993. Vol. 54. P. 445—452.
15. Moehr S., Mueller-Buschbaum H.M., Grin Yu., von Schnering Y.G. H—TiO oder TiB,₂? — eine Korrektur // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1996. Bd. 622. No. 6. S. 1035—1037. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220618>
 16. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1982.
 17. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П., Соифер Я.М., Штанский Д.В. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боронитридных пленок // *ФТТ*. 1997. Т. 39. No. 10. С. 1859—1864.
 8. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of SHS-materials]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
 9. Son M.J., Kang S.S., Lee E.-A., Kim K.H. Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications. *J. Mater. Proces. Technol.* 2002. Vol. 130. P. 266—271. DOI: [10.1016/S0924-0136\(02\)00748-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00748-3).
 10. Cao Y., Hu Z., Yan L., Yu F., Tu W. Self-forming TiBN nanocomposite multilayer coating prepared by pulse cathode Arc method. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11. P. 349. DOI: [10.1186/s11671-016-1564-9](https://doi.org/10.1186/s11671-016-1564-9).
 11. Karpov A.V., Morozov Y.G., Bunin V.A., Borovinskaya I.P. Effect of yttria additions on the electrical conductivity of SHS nitride ceramics. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 6. P. 631—634. <https://doi.org/10.1023/A:1015881922939>.
 12. Pease R.S. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallograph.* 1952. Vol. 5. P. 356—361.
 13. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}), Hf(C_xN_{1-x}) and TiN_{1-x} from 298 to 1473K as investigated by high-temperature X-ray diffraction. *J. Alloys and Compnd.* 1994. Vol. 215. P. 121—126.
 14. Naicahigashi K., Ishibashi H., Minamigawa S. Electron density distribution in AlN from powder X-ray diffraction data by the maximum-entropy method. *Phys. Chem. Solids*. 1993. Vol. 54. P. 445—452.
 15. Moehr S., Mueller-Buschbaum H.M., Grin Yu., von Schnering Y.G. H—TiO oder TiB,₂? — eine Korrektur. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1996. Bd. 622. No. 6. S. 1035—1037. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220618>
 16. Ormont B.F. Vvedenie v phisicheskuyu khimiyu i kristallokhimiyu poluprovodnikov [Introduction to physical chemistry and crystal chemistry of semiconductors]. Moscow: Vysshaya shkola, 1982.
 17. Andrievsky R.A., Kalinnikov G.V., Koblelev N.P., Soifer Ya.M., Shtansky D.V. Struktura i phisiko-mekhanicheskie svoistva nanostrukturnykh boronitridnykh plenok [Structure and physical-mechanical properties of nanostructured boronitride films]. *Solid State Phys.* 1997. Vol. 39. No. 10. P. 1859—1864.
 1. Weimer W. Carbide, nitride and boride materials: synthesis and processing. London: Chapman&Hall, 1997.
 2. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranjajushhij vysokotemperaturnyj sintez tugoplavkikh neorganicheskikh soedinenij [Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1972. Vol. 204. No. 2. P. 366—369.
 3. Borovinskaya I.P., Bunin V.A., Vishnyakova G.A., Karpov A.V. Some specific features of synthesis and characteristics of (TiB₂—AlN—BN)-based ceramic materials. *Int. J. SHS*. 1999. Vol. 8. No. 4. P. 451—457.
 4. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. NY: CRC Press, Taylor and Francis, 2015.
 5. Zhou L., Zheng Y., Du Sh. Fabrication of BN—AlN—TiB₂ compound conductive ceramics by self-propagating high temperature synthesis and hot isostatic pressing. *Key Eng. Mater.* 2007. Vol. 336. P. 786—789.
 6. Bunin V.A., Karpov A.V., Senkovenko M.Yu. Fabrication, structure, and properties of TiB₂—AlN ceramics. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 7. P. 746—750.
 7. Mattia D., Desmaison-Brut M., Tétard D., Desmaison J. Wetting of HIP AlN—TiB₂ ceramic composites by liquid metals and alloys. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. No. 10. P. 1797—1803. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.012).

УДК 621.762.52

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-69-75

Макроструктура и прочность композита Al–Zn–Sn, полученного жидкофазным спеканием смеси порошков сплава Al–Zn и чистого олова

© 2018 г. Н.М. Русин, А.Л. Скоренцев

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ)

Статья поступила в редакцию 13.04.17 г., доработана 22.05.17 г., подписана в печать 12.07.17 г.

Исследованы особенности жидкофазного спекания прессовок из смеси порошков сплава Al–10Zn и олова марки ПО 2, а также влияния его режимов на структуру и прочность формирующегося антифрикционного композита состава (Al–10Zn)–40Sn. Пористость исходных сырых прессовок варьировалась в интервале 5–18 %. Спекание прессовок проводилось в вакуумной печи при остаточном давлении газов не выше 10^{-2} МПа. Температура спекания варьировалась в пределах 550–615 °C и отвечала частичному смачиванию алюминия жидким оловом. Время выдержки образцов при заданной температуре спекания составляло от 30 до 180 мин. Структурные исследования показали, что размер частиц алюминиевой и оловянной фаз увеличивался по мере повышения температуры спекания и времени выдержки. Механические свойства спеченных композитов определялись путем испытания их на сжатие. Испытываемые образцы вырезались из середины спеченных прессовок. Установлено, что образцы из спеченного сплава (Al–10Zn)–40Sn обладают хорошей пластичностью и, вследствие более интенсивного деформационного упрочнения матрицы, при больших степенях осадки демонстрируют более высокую прочность, чем спеченный композит Al–40Sn с чистой алюминиевой матрицей. Обнаружено, что наиболее прочными являются спеченные композиты, полученные из высокоплотных сырых прессовок, подвергнутых предварительной низкотемпературной выдержке. По результатам исследований делается вывод, что метод жидкофазного спекания в указанном интервале температур позволяет получать композиты состава (Al–10Zn)–40Sn со связанным алюминиевым каркасом, эффективно препятствующим локализации деформации в прослойках мягкой оловянной фазы. Оптимальная температура спекания не должна превышать 600 °C.

Ключевые слова: композит (Al–Zn)–Sn, жидкофазное спекание, структура и прочность двухфазных МКМ.

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

Скоренцев А.Л. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории ИФПМ СО РАН; инженер кафедры общей физики ТПУ (634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30). E-mail: skoralexan@mail.ru.

Для цитирования: Русин Н.М., Скоренцев А.Л. Макроструктура и прочность композита Al–Zn–Sn, полученного жидкофазным спеканием смеси порошков сплава Al–Zn и чистого олова // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 69–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-69-75.

Rusin N.M., Skorenstev A.L.

Macrostructure and strength of Al–Zn–Sn composite produced by liquid phase sintering of Al–Zn alloy and pure tin powder mixture

The paper studies the liquid phase sintering features of compacts made of Al–10Zn alloy and Grade PO 2 tin powder mixture as well as the effect of sintering modes on the structure and strength of the (Al–10Zn)–40Sn antifriction composite formed. The porosity of original raw compacts ranged from 5 to 18 %. They were sintered in a vacuum furnace at a residual pressure of gases lower than 10^{-2} MPa. Sintering temperature varied from 550 to 615 °C, where partial aluminum wetting with liquid tin was observed. Sample holding time at a given sintering temperature was 30–180 min. Structural studies have shown that the particle size of aluminum and tin phases increased with an increase in sintering temperature and holding time. Mechanical properties of sintered composites were determined by the compression test. Test samples were cut from the middle area of sintered compacts. The tests have shown that (Al–10Zn)–40Sn composite samples have high ductility. Moreover, these samples exhibit higher strength in comparison with Al–40Sn sintered composite with a pure aluminum matrix due to more intensive strain hardening of the matrix at high deformation levels. It was found that the composites obtained when sintering samples with a low initial porosity and subjected to pre-exposure at low temperature have the highest strength. Based on the reported results it can be concluded that the liquid-phase sintering method within the specified temperature range allows to obtain the (Al–10Zn)–40Sn composites with a continuous aluminum matrix to effectively prevent localized deformation in the soft Sn interlayers. The optimum sintering temperature should not exceed 600 °C.

Keywords: (Al–Zn)–Sn composite, liquid-phase sintering, structure and strength of two-phase MMC.

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

Skorentsev A.L. – Cand. Sci. (Tech.), Junior researcher, Laboratory of physics of nanostructured functional materials of ISPMS SB RAS; Engineer of Department of general physics, Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Lenin av., 30). E-mail: skoralexan@mail.ru.

Citation: Rusin N.M., Skorentsev A.L. Makrostruktura i prochnost' kompozita Al–Zn–Sn, poluchennogo zhidkofaznym spekaniem smesi poroshkov splava Al–Zn i chistogo olova. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 69–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-69-75.

Введение

Сплавы системы Al–Sn в настоящее время широко применяются в качестве материалов для антифрикционного покрытия подшипниковых вкладышей [1–6]. Сплавы часто подвергают упрочняющей обработке с целью повышения несущей способности покрытия [7–9]. Однако при концентрации олова выше 20 % обрабатываемость сплавов Al–Sn резко ухудшается из-за разрушения их матричного каркаса [10–14], обусловленного тем, что олово не растворяется в твердом алюминии, но хорошо его смачивает [15, 16]. При кристаллизации прослойки олова окружают зерна алюминиевой матрицы и препятствуют их срастанию между собой в непрерывный каркас, который не может воспрепятствовать локализации деформации в прослойках [17]. Однако если зерна в алюминиевой матрице связаны в непрерывный каркас, то износостойкость сплавов Al–Sn с большим содержанием олова при сухом трении существенно возрастает [18].

Создать такой матричный каркас можно за счет формирования прочных шеек спекания между Al-порошинками. Цепочки из них остаются непрерывными даже при концентрации олова 50 %, хотя число контактов на частицу снижается [19] и растет вклад деформационной составляющей в износ композиционного материала (КМ) [18]. Возможным решением данной проблемы может оказаться дополнительное упрочнение матрицы легированием. Причем использовать в качестве упрочняющих добавок в смесь надо не отдельные порошки, которые изолируются жидким оловом от Al [20, 21], а порошки готового алюминиевого сплава.

Целью настоящей работы являлось подтверждение перспективности такого подхода для получения самосмазывающихся КМ Al–Sn со связанной и упрочненной легированием алюминиевой матрицей.

Методика исследований

Для формирования алюминиевой матрицы использовали полученные распылением в атмосфере охлажденного азота [22] порошки сплава Al–10Zn. Их смешивали с промышленными порошками олова марки ПО 2 в весовой пропорции 3 : 2. Смешивание осуществлялось в течение 4 ч в смесителе типа «пьяная бочка». Из приготовленной смеси формовали образцы, которые затем спекали в вакуумной печи марки СНВЭ при остаточном давлении газов не выше 10^{-2} Па.

Плотность сырых образцов определяли измерением их габаритов и массы, а плотность спеченных — гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 25281-82. Теоретическую плотность материала рассчитывали по правилу идеальной смеси. Шлифы для изучения микроструктуры КМ готовили по обычной методике с последующим их травлением в слабом растворе азотной кислоты в спирте. Структурные исследования проводили (ЦКП ИФПМ СО РАН) с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO EVA 50 («Carl Zeiss», Германия). Состав фаз и особенности распределения образующих их элементов исследовали с помощью встроенного в РЭМ микроанализатора.

Для определения механических свойств КМ из середины спеченных брикетов вырезали образцы размером 5×5×10 мм, которые подвергали сжатию на машине LFM-125 («Walter + Bai AG», Швейцария) со скоростью 0,5 мм/мин.

Результаты эксперимента

Размеры исходных порошков сплава Al–10Zn не превышали 10–15 мкм (рис. 1, а). Порошки олова были гораздо крупнее, поэтому в прессовках они оказываются окруженными толстой оболочкой из сжатых порошков алюминиевого сплава (врезка на рис. 1, б), которые и при расплавлении

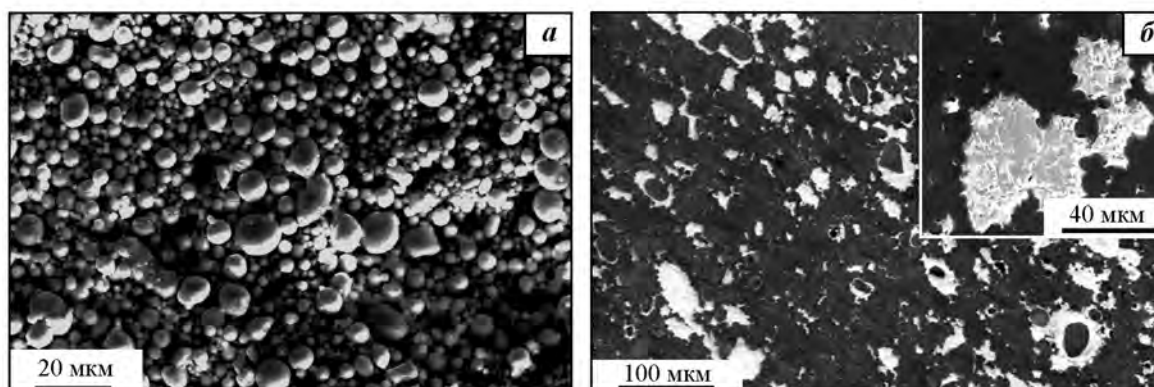


Рис. 1. Порошок сплава Al–10Zn (а) и структура прессовки (Al–10Zn)–40Sn до спекания (на врезке) и после ее выдержки в течение 20 мин при $t = 600\text{ °C}$ (б)

олова остаются крепко связанными силами механического зацепления. Более плотная переукладка Al-порошинок в таком каркасе возможна, если жидкое олово их разблокирует. Причем для растекания Sn по прессовке даже при высокой температуре требуется некоторое время (рис. 1, б).

Было обнаружено, что с появлением жидкой фазы прессовки испытывают небольшой рост (~1 %), так как расплав, проникая на контакты твердых частиц, действует как гидравлический клин и раздвигает их, но после выдержки образцов при $t = 570\text{ °C}$, $\tau \sim 1\text{ ч}$ рост сменяется небольшой усадкой прессовок на 2–4 %. Ее величина с повышением температуры спекания растет, но, поскольку одновременно увеличивается количество выпотевшего олова, потери которого достигают 2 %, конечная пористость КМ остается относительно высокой. Как следствие, прочность спечен-

ного при $t = 600\text{ °C}$ сплава (Al–10Zn)–40Sn оказывается даже ниже, чем у нелегированного, но менее пористого сплава Al–40Sn (рис. 2, кр. 4 и 5).

Поры в спеченном материале мелкие и располагаются в основном на границе фаз, поэтому их распределение в материале зависит от конфигурации фазовой структуры композита, формирующейся в процессе его спекания. Скорость протекания структурообразующих процессов, в свою очередь, контролируется диффузией и сильно зависит от температуры. Например, спекание при $t = 570\text{ °C}$ уже приводит к росту алюминиевых частиц (рис. 3, а), хорошо заметному при сравнении их с исходными частицами (на врезке).

Укрупнение частиц происходит в первую очередь за счет исчезновения мелких фракций исходного порошка, тогда как самые крупные его частицы (показаны стрелками на рис. 3, а и в) сохраняются даже после спекания при $t = 585\text{ °C}$ и исчезают лишь при увеличении температуры спекания до 600 °C (рис. 3, з).

Продолжительное спекание при низкой температуре также приводит к росту алюминиевых зерен и заметному уменьшению числа пор (рис. 3, б). Например, дисперсность частиц матрицы после выдержки в течение 3 ч при 570 °C была примерно такой же, как и после выдержки 1 ч при 600 °C (рис. 3, з), — преобладали крупные Al-частицы, на поверхности которых наблюдалось множество мелких зубчиков. При этом в последнем случае шейки спекания между столкнувшимися частицами узкие, тогда как в ходе длительного спекания при 570 °C они успевают развиться до контактов большого диаметра. Одновременно с описанным укрупнением частиц происходит слияние пор в пузыри, объем которых при равном давлении, со-

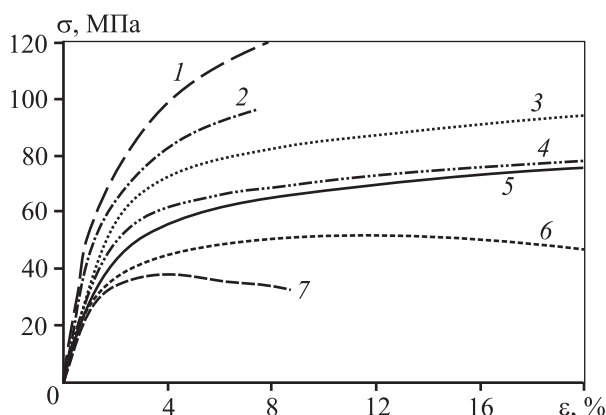


Рис. 2. Кривые течения сплава Al–10Zn (1) и спеченного Al (2), а также КМ на их основе: (Al–10Zn)–40Sn (3, 5–7) и Al–40Sn (4)

Режимы спекания: $t = 640\text{ °C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ (1, 2); 550 °C , $1\text{ ч} + 570\text{ °C}$, 2 ч (3); 600 °C , 1 ч (4, 5); 585 °C , 1 ч (6); 570 °C , 1 ч (7)

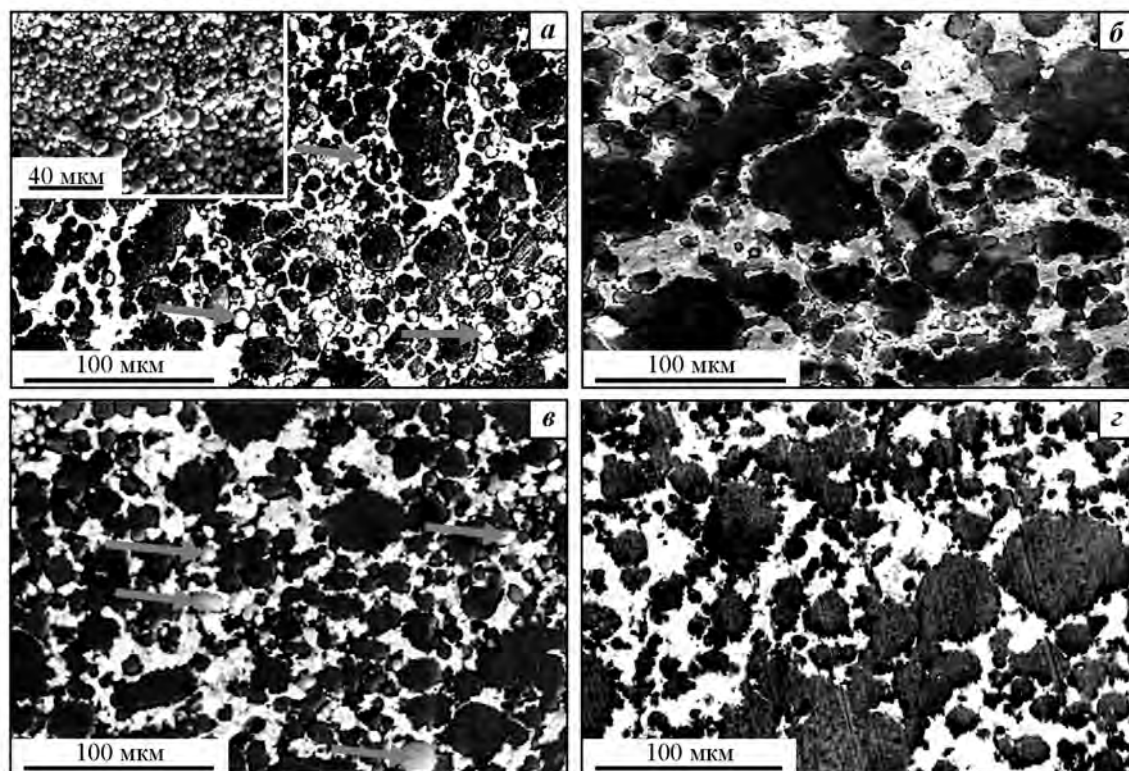


Рис. 3. Структура спеченных образцов состава (Al–10Zn)–40Sn

Температура спекания, °С: 570 (а, б), 585 (в) и 600 (г)

Время спекания, ч: 1 (а, в, г) и 3 (б)

гласно уравнению Лапласа, меньше суммы объемов слившихся пузырей, поэтому результирующая пористость материала несколько снижается.

Огрубление структуры матричных КМ всегда отрицательно сказывается на их прочности и пластичности. Поэтому была предпринята попытка снизить пористость композитов не за счет повышения температуры и времени их спекания, а путем сильного уплотнения смеси порошков перед спеканием. Пористость сырых, сильно сжатых прессовок (P_0) не превышала 5 %, поэтому перед выходом на заданную температуру спекания они предварительно выдерживались 1 ч при 550 °С, для того чтобы дать возможность части захваченных при прессовании газов выйти наружу.

Обнаружилось, что объемные изменения образцов с закрытой пористостью при спекании непропорциональны и носят немонотонный характер. Так, после выдержки 5 мин при $t = 570$ °С диаметр прессовки (d) уменьшился (–1,5 %), а ее высота (h) выросла (+3,6 %), т.е. в результате объем образца увеличился на 0,6 %. Рост образцов продолжается и в течение последующих 30 мин спекания: $\Delta d/d_0 = -1,1$ %, $\Delta h/h_0 = +4,6$ %, так что в результате

объем прессовок увеличился уже на 1,6 %. Снижение габаритов (усадка) плотно спрессованных брикетов при $t = 570$ °С начинается лишь после длительной выдержки, но интенсифицируется с повышением температуры спекания. Например, после выдержки образцов в течение 30 мин при $t = 600$ °С изменения их габаритов составили $\Delta h/h_0 = +1,1$ %, $\Delta d/d_0 = -1,6$ %. То есть в сумме исходный объем образцов уменьшился на 2,2 %, и их пористость снизилась.

В любом случае после спекания пористость плотно спрессованных образцов оказалась заметно ниже, а их прочность — заметно выше прочности полученных ранее образцов, спрессованных по обычному режиму и имеющих развитую сеть открытых пор, обеспечивающих свободный выход захваченным при прессовании газам.

Помимо пористости на прочности спеченных КМ (Al–10Zn)–40Sn сказываются также особенности распределения фаз. Это хорошо видно из сопоставления структур образцов, имеющих близкую (~5 %) пористость, но полученных по различным режимам спекания (см. рис. 3), и соответствующих кривых течения (см. рис. 2). При одинаковом

составе наилучшими механическими свойствами обладали композиты, полученные по режиму, включающему предварительную низкотемпературную выдержку при $t = 550^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Таким образом, из представленных результатов видно, что выбранный метод получения композитов Al—Sn с легированной матрицей и большим содержанием олова имеет перспективы. В частности, спекание прессовок из смеси порошков сплава Al—10Zn и чистого олова позволяет получать пластичный композит (Al—10Zn)—40Sn, который прочнее, чем его аналог Al—40Sn, за счет более выраженной способности легированной алюминиевой матрицы к деформационному упрочнению. Однако абсолютное значение прочности спеченного композита во многом зависит от состояния его пористой и матричной структуры.

Поры являются неотъемлемым элементом структуры спеченных материалов и ослабляют их за счет уменьшения эффективного сечения испытываемых образцов. Одновременно они являются концентраторами опасных напряжений и снижают пластичность испытываемых материалов, вызывая их преждевременное растрескивание. В случае, когда материал пластичный и испытывается на сжатие, пористость не является критическим параметром, поскольку при определенной степени осадки образцов заключенные в материале поры полностью сплющиваются и далее не снижают площадь эффективного сечения. Например, в нашем случае напряжение течения образцов с разной исходной пористостью не отличалось по величине уже после относительного их укорочения на $\epsilon \approx 5\%$.

Однако, когда по причине низкой температуры спекания или недостаточной длительности выдержки при спекании алюминиевый каркас в КМ еще не полностью сформировался и имеет низкую связанность, характер пластического течения образцов отличается. Действующие через весь образец плоскости максимального сдвигающего напряжения кооперируются в полосы, в границах которых сдвиг приводит к нарушению сплошности материала в виде зигзагообразных трещин, проходящих в основном по границам фаз. Поскольку олово при комнатной температуре не упрочняется, а недостаточно связанный алюминиевый каркас оказывает слабое сопротивление этому процессу, то течение материала все больше локализуется в таких полосах. Как следствие, напряжение течения композита по мере развития полосы его локализации в деформируемом образце начинает снижаться (см. кривые течения 6 и 7 на рис. 2). Трещинообразование ускоряется при наличии располагающихся на границе фаз пор. А когда формирующийся при спекании матричный каркас имеет высокую связанность, он неизбежно вовлекается в деформацию и, упрочняясь, активно препятствует ее локализации в одной из полос максимального сдвигающего напряжения, благодаря чему образец равномерно осаживается и его течение носит устойчивый характер (см. рис. 2, кр. 3—5).

При устойчивом пластическом течении нагружаемого материала темпы его разупрочнения не превышают темпов деформационного упрочнения. Однако абсолютное значение напряжения течения КМ с такой структурой будет зависеть как от степени легирования матрицы, так и, согласно закономерности Холла—Петча, от дисперсности составляющих ее зерен.

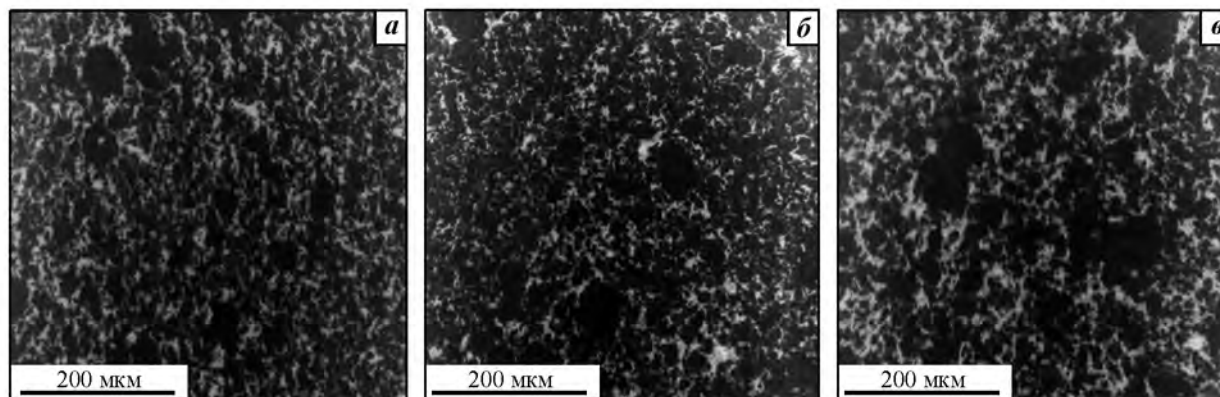


Рис. 4. Структура сплава (Al—10Zn)—40Sn, полученного спеканием по режиму: 550°C , 1 ч с последующим нагревом до 570°C и выдержкой 5 мин (а) и 2 ч (б), а также нагревом до 600°C и выдержкой 30 мин (в)

Например, кривые устойчивого течения на рис. 2 располагаются практически параллельно, но разность по высоте залегания между ними составляет порядка 30 МПа. Это достаточно много для алюминиевых сплавов, хотя испытываемые образцы имели одинаковый состав и примерно равную пористость. Поэтому объяснить наблюдаемую разность $\Delta\sigma$ можно тем, что спеченные при $t = 600^\circ\text{C}$ композиты имели крупнозернистую матрицу, тогда как зерна матрицы в спеченных при низкой температуре плотно спрессованных образцах оставались относительно мелкими (рис. 4). Видимо, в этом случае олово при $t = 550^\circ\text{C}$ успевает растечься по прессовке и препятствует сталкиванию и срастанию алюминиевых частиц при последующем спекании при более высоких температурах, из-за чего их укрупнение происходит в основном за счет относительно медленной перекристаллизации растворенных атомов через расплав. Как результат, напряжение течения мелкозернистой матрицы было выше.

Заключение

Из представленных результатов следует, что способ получения самосмазывающихся композитов Al—Sn с упрочненной матрицей путем жидкофазного спекания порошков легированного алюминия и олова может иметь перспективы, если в ходе спекания смачивание Al-порошков жидким оловом носит ограниченный характер (двугранный угол больше нуля, но меньше 90°). Неполное смачивание приводит к тому, что порошки алюминиевого сплава мало растворяются в жидкой фазе и не обогащают ее цинком до концентраций, способных вызвать снижение пластичности и повышение напряжения течения олова.

В то же время действующие капиллярные силы способствуют сближению и перегруппировке частиц твердой фазы в более плотную конфигурацию. Пришедшие в контакт алюминиевые частицы срастаются под влиянием высокой температуры, образуя непрерывную прочную алюминиевую матрицу, эффективно сопротивляющуюся локализации деформации. Пластичность спеченных композитов при этом остается высокой. Можно ожидать, что по сравнению с обычными КМ Al—Sn полученные материалы будут обладать лучшим сопротивлением изнашиванию при сухом и граничном трении, особенно при повышенных нагрузках.

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

Литература/References

1. Bushe N.A., Goryacheva I.G., Makhovskaya Yu.Yu. Effect of aluminum alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces. *Wear*. 2003. Vol. 254. P. 1276—1280.
2. Буше Н.А., Двоскина В.А., Раков К.М., Гуляев А.С. Подшипники из алюминиевых сплавов. М.: Транспорт, 1974; Bushe N.A., Dvoskina V.A., Rakov K.M., Gulyaev A.S. Podshipniki iz aluminievyykh splavov [Bearings made of aluminum alloys]. Moscow: Transport, 1974.
3. Kostornov A.G., Fushchich O.I. Sintered antifriction materials. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2007. Vol. 46. No. 9-10. P. 503—512.
4. Abed E.J. Study of solidification and mechanical properties of Al—Sn casting alloys. *Asian Trans. Eng.* 2012. Vol. 2. No. 3. P. 89—98.
5. Harris S.J., McCartney D.G., Horlock A.J., Perrin C. Production of ultrafine microstructures in Al—Sn, Al—Sn—Cu and Al—Sn—Cu—Si alloys for use in tribological applications. *Mater. Sci. Forum.* 2000. Vol. 331-337. P. 519—526.
6. Tanaka T., Sakamoto M., Yamamoto K., Sato Y., Kato T. Aluminum-based bearing alloy with excellent fatigue resistance and anti-seizure property: Pat. 5162100 (USA). 1992.
7. Hernandez O., Gonzalez G. Microstructural and mechanical behavior of highly deformed Al—Sn alloys. *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. P. 534—541.
8. Xu K., Wongpreedee K., Russel A.M. Microstructure and strength of a deformation processed Al—20%Sn in situ composites. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 5209—5214.
9. Liu X., Zeng M.Q., Ma Y., Zhu M. Wear behavior of Al—Sn alloys with different distribution of Sn dispersoids manipulated by mechanical alloying. *Wear*. 2008. Vol. 265. P. 1857—1863.
10. Kim K.H., Slazhniev M.A., Kim S.W., Sim H.S., Euh K. Study of controlled segregation of Al—Sn alloys for bearings. In: *Proc. 8-th Int. Conf. on Electromagnetic processing of materials (EPM2015)* (Cannes, France, 2015). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01334926>.
11. Nassar A., Taha A.S., Labeed A., Gouda S.A. Structure and properties of the Al—Sn—Cu bearing alloy under different cold rolling conditions. *J. Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 5. No. 7-8. P. 298—304. DOI: 10.17265/2161-6221/2015.7-8.007.
12. Figueroa C.G., Ortega I., Jacobo V.H., Ortiz A., Bravo A.E., Schouwenaars R. Microstructures of tribologically mo-

- diffused surface layers in two-phase alloys. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2014. Vol. 63. P. 012018. DOI: 10.1088/1757-899X/63/1/012018.
13. Dhokey N.B., Athavale V.A., Narkhede N., Kamble M. Influence of mixing technique on sintering response of binary aluminium alloy powders. *Adv. Mat. Lett.* 2013. Vol. 4 (2). P. 164–168. DOI: 10.5185/amlett.2012.6369.
 14. Zhiming W., Hoaran G., Guorong Z., Zhongquan G., Xinying T. Temperature-induced anomalous structural changes of Al–12wt.%Sn–4wt.%Si melt and its influence on as-cast structure. *China Foundry*. 2010. Vol. 7. No. 2. P. 138–142.
 15. Straumal B., Molodov D., Gust W. Grain boundary wetting phase transitions in the Al–Sn and Al–Sn–Pb systems. *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 207–209. P. 437–440.
 16. Evans E.B., McCormick M.A., Kennedy S.L., Erb U. The effect of inclusion size on grain boundary wetting in Al–Sn alloys. *Appl. Phys.* 1987. Vol. A 42. P. 269–272.
 17. Русин Н.М., Иванов К.В. Особенности пластического течения порошкового сплава Al–40Sn при экструзии. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2011. No. 2. С. 48–54; Rusin N.M., Ivanov K.V. Osobennosti plasticheskogo techeniya poroshkovogo splava Al–40Sn pri ekstruzii [Features of plastic flow of Al–40Sn powder alloy during extrusion]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2011. No. 2. P. 48–54.
 18. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al–Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1040. P. 166–170.
 19. Русин Н.М., Скоренцев А.Л. Способ получения износостойкого антифрикционного самосмазывающегося сплава: Пат. 2492964 (РФ). 2013; Rusin N.M., Skorentsev A.L. Sposob polucheniya iznosostoikogo antifriktsionnogo samosmazuyayushchegosya splava [Method of obtaining the wear-resistant antifriction self-lubricating alloy]: Pat. 2492964 (RF). 2013.
 20. Harris S.J., McCartney D.G., Horlock A.J., Porrin C. Production of ultrafine microstructure in Al–Sn, Al–Sn–Cu and Al–Sn–Cu–Si alloys for use in tribological application. *Mater. Sci. Forum*. 2000. Vol. 331–337. P. 519–526.
 21. Kotadia H.R., Patel J.B., Fan Z., Doernberg E., Schmid-Fetzer R. Solidification and processing of aluminum based immiscible alloys. In: *Aluminium alloys: Fabrications, characterization and applications II*. TMS. 2009. P. 81–86.
 22. Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Галанов А.И., Петрович С.Ю., Липухин Е.А., Буров В.П., Мананников Н.В. Установка для получения металлических порошков распылением расплавов: Пат. 2229960 (РФ). 2004; Gopienko V.G., Cherepanov V.P., Galanov A.I., Petrovich S.Yu., Lipukhin E.A., Burov V.P., Manannikov N.V. Ustanovka dlya polucheniya metallicheskih poroshkov raspyleniem rasplavov [Device for the production of metal powders by spraying melts]: Pat. 2229960 (RF). 2004.

УДК 671.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-76-84

Исследование влияния температурных полей нагрева при непрерывной лазерной обработке на эксплуатационные свойства пластин твердого сплава Т15К6

© 2018 г. С.И. Богодухов, Е.С. Козик, Е.В. Свиденко

Оренбургский государственный университет (ОГУ)

Статья поступила в редакцию 17.10.17 г., доработана 16.01.18 г., подписана в печать 19.01.18 г.

Проведено исследование влияния температурных полей нагрева при непрерывной лазерной обработке на эксплуатационные свойства пластин твердого сплава Т15К6. Процесс лазерной обработки инструмента с твердосплавными неперетачиваемыми пластинами марки Т15К6 осуществлялся нагревом рабочей поверхности непрерывным лазерным излучением промышленного лазера ЛК 3015лс07 по программе KV_OSN по контуру пластин с расстоянием от края режущей кромки ~2 мм. Время лазерного воздействия составляло 2–3 с, защитная среда – азот. Для исследования использованы образцы в виде четырехгранных пластин размером 12,70×12,70×4,76 мм (ГОСТ 19052-80). Варьировались плотность мощности излучения в пределах $q = 300 \pm 100$ Вт/см² и скорость перемещения лазерного излучения $V_L = 20 \pm 10$ мм/с. После лазерного воздействия определена твердость зоны лазерной закалки, составившая $H_{\mu} = 15500 \pm 21500$ Н/мм². Проведены испытания на резание и абразивный износ, исследована микроструктура зоны лазерного воздействия. Износ при резании по передней и задней поверхностям твердосплавных пластин после лазерной обработки уменьшился до 5 раз. Показано, что дальнейшее увеличение плотности мощности лазерного воздействия до $q = 400$ Вт/см² не дает положительной тенденции. При алмазно-абразивном износе с увеличением величины q происходит уменьшение износа до 40 мас.%. Микроструктурный анализ показал уменьшение с 5,6 до 4,3 мкм размера зерна карбида вольфрама в зоне непрерывной лазерной обработки.

Ключевые слова: твердый сплав марки Т15К6, лазерное воздействие, температурные поля, износ при резании, алмазно-абразивный износ, твердость, микроструктура.

Богодухов С.И. – докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов ОГУ (460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Козик Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Свиденко Е.В. – канд. техн. наук, преподаватель кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Для цитирования: Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Исследование влияния температурных полей нагрева при непрерывной лазерной обработке на эксплуатационные свойства пластин твердого сплава Т15К6 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 76–84.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-76-84.

Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V.

Research into the effect of temperature fields of heating during continuous laser treatment on T15K6 carbide insert performance

The paper studies the effect of temperature fields of heating during continuous laser treatment on T15K6 carbide insert performance. A tool with T15K6 indexable carbide inserts was exposed to laser treatment by heating the working surface with continuous laser radiation using the LK 3015ls07 PM industrial laser according to the KV_OSN program along insert contours with the cutting edge distance ~2 mm. Laser exposure time was 2–3 s in nitrogen as a shielding gas. The study used samples in the form of 12,70×12,70×4,76 mm quadrangular plates (GOST 19052-80) with variable radiation power in the range of $q = 300 \pm 100$ W/cm², and laser radiation moving speed within $V_L = 20 \pm 10$ mm/s. Hardness measured in the laser-hardened zone after laser exposure was $H_{\mu} = 15500 \pm 21500$ N/mm². The laser impingement point was tested for cutting and abrasive wear with microstructure analysis. Cutting wear along the front and back surfaces of carbide inserts after laser treatment was up to 5 times reduced. It is shown that further laser power density increase to $q = 400$ W/cm² provides no positive trend. Diamond abrasive wear with an increased q value indicates wear reduction to 40 wt.%. Microstructural analysis showed a decrease in the tungsten carbide grain size from 5,6 to 4,3 μ m in the continuous laser treatment area.

Keywords: T15K6 carbide, laser treatment, temperature fields, cutting wear, diamond abrasive wear, hardness, microstructure.

Bogoduhov S.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of Department of materials science and technology materials, Orenburg State University (OSU) (460018, Russiz, Orenburg, Pobeda ave., 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Kozik E.S. – Cand. Sci. (Tech.), Associate professor, Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Shvidenko E.V. – Cand. Sci. (Tech.), Lecturer, Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.

Citation: Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V. Issledovanie vliyaniya temperaturnykh polei nagreva pri nepreryvnoi lazernoi obrabotke na ekspluatatsionnye svoystva plastin tverdogo splava T15K6. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 76–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-76-84.

Введение

Титановольфрамсовые сплавы обладают рядом ценных свойств, таких как: высокие значения пределов прочности при сжатии и изгибе; повышенные твердость (от 80 до 92 HRA) и сопротивление изнашиванию; теплостойкость в интервале температур от 800 до 1000 °C; устойчивость к воздействию кислот и щелочей. Эксплуатационные свойства твердосплавных неперетачиваемых пластин зависят от технологии их производства. Повышение прочности и износостойкости твердосплавного инструмента может быть обеспечено различными видами обработки, например воздействием на материал движущимся по поверхности лазерным излучением. Решение данной тепловой задачи при использовании метода функций Грина (мгновенный тепловой источник) изложено в работах [1–3]. В ранее описанных моделях предполагается, что мощность лазерного источника не зависит от времени, материал однороден, а тело можно считать полубесконечным [4–29].

Цель данной работы состояла в эксперимен-

тальном подтверждении факта значительного повышения температуры при лазерной обработке твердых сплавов мощным быстродействующим источником (расчет температуры на стадии нагрева, оценка величины зоны термического влияния), определении технологического режима обработки, позволяющего получить максимальную глубину закалки без оплавления поверхности, изучении характера залегания зоны закалки в материале.

Методика исследований

Процесс лазерной обработки инструмента с твердосплавными неперетачиваемыми пластинами из сплава марки T15K6 осуществляли нагревом рабочей поверхности непрерывным излучением промышленного иттербиевого волоконного лазера ЛК 3015лс07. Его оптические характеристики, а также параметры выхода приведены в табл. 1.

Внешний вид и дисплей управления лазера ЛК 3015лс07 показаны на рис. 1.

Таблица 1. Характеристики лазера ЛК 3015лс07

Параметр	Условия измерения	Минимальные значения	Типичные значения	Максимальные значения
Режим работы	Непрерывный, модулируемый			
Номинальная выходная мощность, Вт	После выходного коннектора	700		
Диапазон перестройки выходной мощности при стабильном режиме генерации, %			10–100	
Поляризация			Случайная	
Длина волны излучения, нм	$P_{\text{ном}}$	1065	1070	1075
Ширина линии излучения, нм	$P_{\text{ном}}$		3	6
Время включения выходной мощности, мкс	$P_{\text{ном}}$		80	100
Частота модуляции выходной мощности, кГц	$P_{\text{ном}}$			3
Примечание. Время прогрева до начала работы не требуется; время до полной стабилизации – 15 мин; ресурс диодов накачки не менее 50000 ч.				



Рис. 1. Внешний вид (а) и дисплей управления (б) иттербиевого волоконного лазера ЛК 3015лс07

Время лазерного воздействия составляет 2–3 с, защитная среда — азот. Для исследования были выбраны образцы в виде четырехгранных пластин размером 12,70×12,70×4,76 мм (ГОСТ 19052-80). На стол станка укладывали лист из нержавеющей стали 18Н9Т толщиной 2 мм и вырезали лазером контур пластины в среде O_2 , получая шаблон с зазорами примерно 0,05 мм, в который вставляли пластину для лазерной закалки по программе KV_OSN (прил.) с расстоянием от края режущей кромки ~1,5 мм.

При лазерной закалке уменьшали давление газа N_2 до 0,2–0,3 атм. Диаметр сопла $d = 2$ мм, а диаметр пятна определяется фокусирующей системой. В начальной стадии при плотности мощности $q = 300$ Вт/см² и скорости перемещения $V_L = 2, 4$ и 8 мм/с имело место оплавление, после чего скорость увеличивали до 20 ± 10 мм/с. Внешний вид четырехгранной неперетачиваемой пластины из твердого сплава Т15К6 после лазерного воздействия представлен на рис. 2.

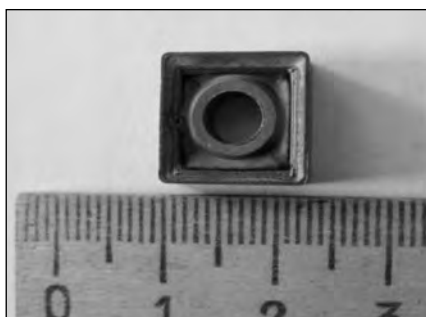


Рис. 2. Внешний вид четырехгранной неперетачиваемой пластины после лазерного воздействия на установке ЛК 3015 по режиму: $q = 300$ Вт/см², $V_L = 30$ мм/с

В ходе исследования варьировали плотность мощности излучения в пределах $q = 100 \div 400$ Вт/см² и скорость перемещения лазерного излучения $V_L = 10 \div 100$ мм/с. Для экспериментального определения температуры нагрева твердосплавных пластин были применены термокарандаши с маркировкой от 100 до 1000 ± 10 °С фирмы «Tempilstik», которыми наносили метки. Изменение их цвета означало, что при лазерной обработке в образцах были достигнуты отмеченные температуры.

Для подтверждения достоверности полученных экспериментально результатов требуется использование адекватных методик определения зависимости температуры на поверхности пластины от мощности лазерного излучения и скорости перемещения лазерного луча. По выбранным теплофизическим характеристикам твердого сплава Т15К6 и заданным параметрам лазерной обработки были проведены теплофизические оценки для выбора расчетной модели.

Физическая модель процесса обработки концентрированными потоками энергии (КПЭ) определяется целым рядом параметров:

- $r_{\text{п}}$ — радиус пятна КПЭ, м;
- $v_{\text{обр}}$ — скорость обработки детали, м/с;
- q — плотность мощности воздействия КПЭ, Вт/см²;
- $t_{\text{об}}$ — время воздействия в зоне облучения при непрерывной обработке КПЭ, с;
- D, W и H — размеры детали (длина, ширина и высота), м;
- $h_{\text{обр}}$ — предполагаемая глубина зоны обработки, мм;
- V_L — скорость перемещения лазерного луча по поверхности, мм/с.

Основные теплофизические свойства твердого сплава марки Т15К6 следующие:

λ_T — теплопроводность, Вт/(м·К);

c_p — теплоемкость, Дж/(кг·°С);

ρ_m — плотность, кг/м³;

a — температуропроводность, м/с², которая связана с предыдущими параметрами формулой $a = \lambda_T / (c_p \rho_m)$.

Были определены расстояние (h_p), на которое распространяется тепловой фронт в глубь твердого сплава Т15К6, и его скорость распространения (v_p) в материале за время действия КПЭ.

При расчете технологических режимов лазерной обработки определяли следующие величины:

$T(0, t)$ — температуру на поверхности детали;

$T(x, t)$ — температуру на необходимой глубине обработки x (или z);

$Z_{\text{зак}}$ — глубину закалки;

$v_{\text{нар}} = dT/dt$ — скорость нагрева материала в зоне обработки;

$v_{\text{охл}} = dT/dt$ — скорость охлаждения материала зоны обработки;

$v_{\text{обр}}$ — скорость обработки;

$\text{grad}(T) = dT/dz$ — градиент температур;

B — функцию ошибок, необходимую мощность или энергию излучения для достижения требуемых результатов обработки;

T_{00} — температуру в центре пятна;

T_{3ij} — распределение температуры по осям z и y в момент окончания лазерного воздействия (декартова система координат);

$H_{\text{аз}}$ — величину зоны термического влияния (ЗТВ);

T_{4jk} — распределение температуры [1–3] по осям z и r в момент окончания лазерного воздействия (цилиндрическая система координат) при гауссовом пучке, описываемое уравнением

$$T_{4jk} = B 1_k \int_0^{t_w} \exp \left\{ \frac{(z_0^2/x) + [r_{jk}^2/(t_0 + x)]}{-4a} \right\} \frac{1}{\sqrt{x(t_0 + x)}}.$$

По результатам расчетов по этому уравнению были построены графики распределения температуры на стадии нагрева быстро движущимся лазерным пучком (рис. 3, а) и по осям x и y в момент окончания лазерного воздействия (цилиндрическая система координат) при гауссовом пучке (рис. 3, б). На рис. 4 показано распределение температуры по поверхности сплава Т15К6 в виде контурных линий.

Расчетное распределение температур на поверхности твердого сплава Т15К6 при нагреве мощным быстро движущимся лазерным источником подтверждает данные, полученные экспериментальным путем с помощью термокарандашей.

На следующем этапе исследования был проведен анализ сравнительных испытаний пластин после различных режимов лазерного воздействия на токарном станке 16К20 методами торцевого точения заготовки размерами $D_{\text{нар}} = 160$ мм и $d_{\text{внут}} = 20$ мм по следующему режиму резания: частота вращения заготовки $\omega = 355$ об/мин; глубина резания $t = 1$ мм; подача $S = 0,1$ мм/об. Влияние лазерной обработки на износостойкость твердых спла-

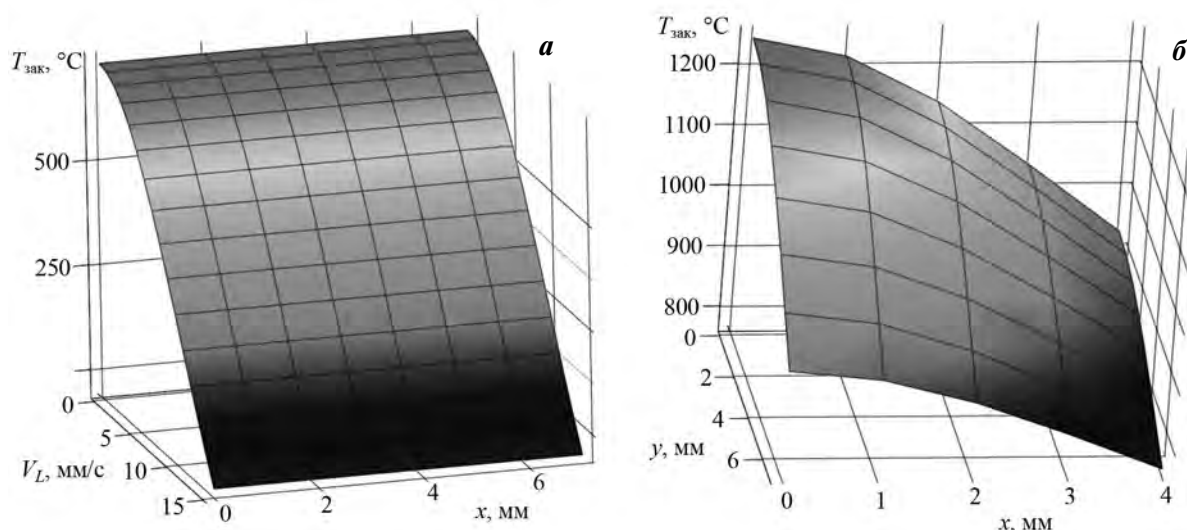


Рис. 3. Распределение температуры $T_{\text{зак}}(z, x)$ на стадии нагрева быстро движущимся лазерным пучком (а) и по поверхности $T_4(x, y)$ (б)

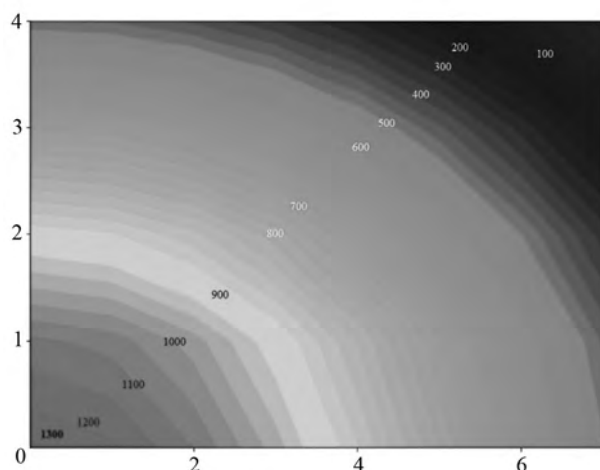


Рис. 4. Распределение температуры по поверхности сплава Т15К6 в виде контурных линий

вов оценивали также при алмазно-абразивном испытании по чашке АС4 100×80 4 В2-01 (согласно ГОСТ 17367-71 — с нагрузкой 1 Н на площади образца 1 мм² в течение 9 мин с последующим измерением массы образца через 3 мин на электронных весах ВМ 510Д с погрешностью ±0,01 г).

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным результатам (табл. 2) износ при резании по передней и задней поверхностям твердосплавных пластин после лазерной обработки уменьшился до 5 раз, и дальнейшее увеличение плотности мощности лазерного воздействия до 400 Вт/см² не дает положительной тенденции. При алмазно-абразивном износе с повышением величины q происходит снижение износа по массе до 40 %.

Таблица 2. Износ твердосплавных пластин при резании и алмазно-абразивной обработке при различных режимах лазерного воздействия

Режим	q , Вт/см ²	V_L , мм/с	Износ при резании, мм		Алмазно-абразивный износ по массе, г ($\tau_{\text{исп}} = 9$ мин)
			по передней поверхности (h_p)	по задней поверхности (h_z)	
Исходный			0,1	0,12	0,322
100	30		0,02	0,04	0,238
200	20		0,02	0,04	0,214
300	10		0,02	0,08	0,201
400	100		0,06	0,04	0,241

Следующим этапом стало исследование микроструктуры поверхностного слоя твердого сплава Т15К6 после лазерного воздействия на микроскопе JEOL JSM-6000.

На рис. 5 показаны результаты определения влияния скорости перемещения лазерного луча на глубину зоны закалки. Выявлено, что с увеличением V_L от 10 до 100 мм/с она уменьшается в 2 раза. Для изучения характера залегания зоны закалки были проведены измерения твердости по ее глубине и поверхности (рис. 6).

При мощности нагрева 100 Вт/см² имеет место повышение твердости примерно на 5000 Н/мм² по сравнению с исходными пластинами — 15500 Н/мм². Значения твердости несколько больше по глубине зоны закалки, чем по горизонтали. По-видимому, в местах максимального воздействия температуры по глубине зоны закалки имеет место образование WC_x , TiC , Co — мелкозернистых фаз с повышенным

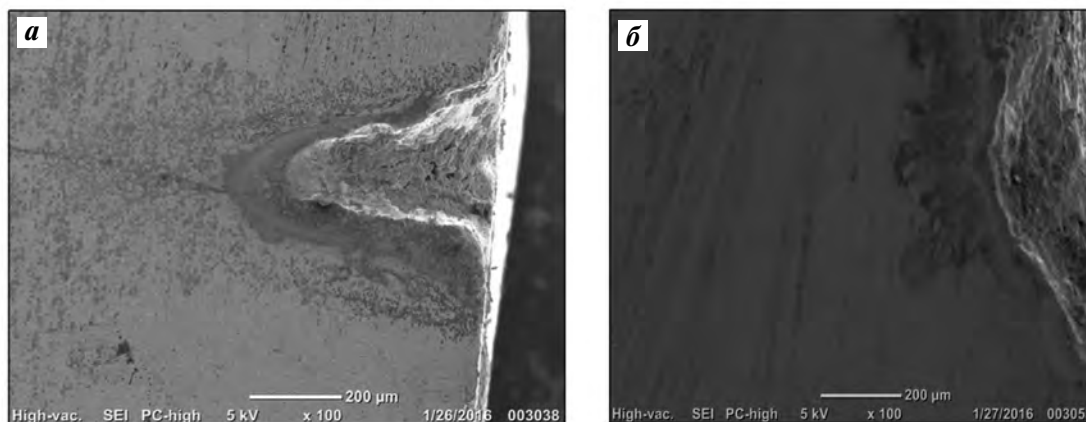


Рис. 5. Микроструктура зоны закалки твердого сплава Т15К6 после различных режимов лазерного воздействия
а — $q = 100$ Вт/см², $V_L = 30$ мм/с и ЗТВ — 300 мкм; б — 400 Вт/см², $V_L = 100$ мм/с и ЗТВ — 220 мкм

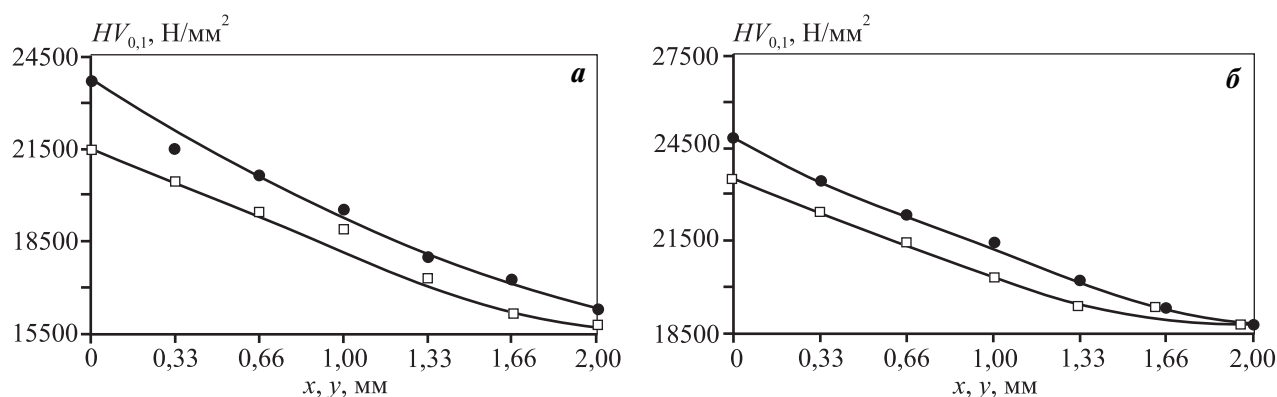


Рис. 6. Изменение твердости по глубине ($\bullet$) и поверхности ($\square$) зоны заковки
а – $q = 100 \text{ Вт/см}^2$ и $V_L = 30 \text{ мм/с}$; **б** – 400 Вт/см^2 и 100 мм/с

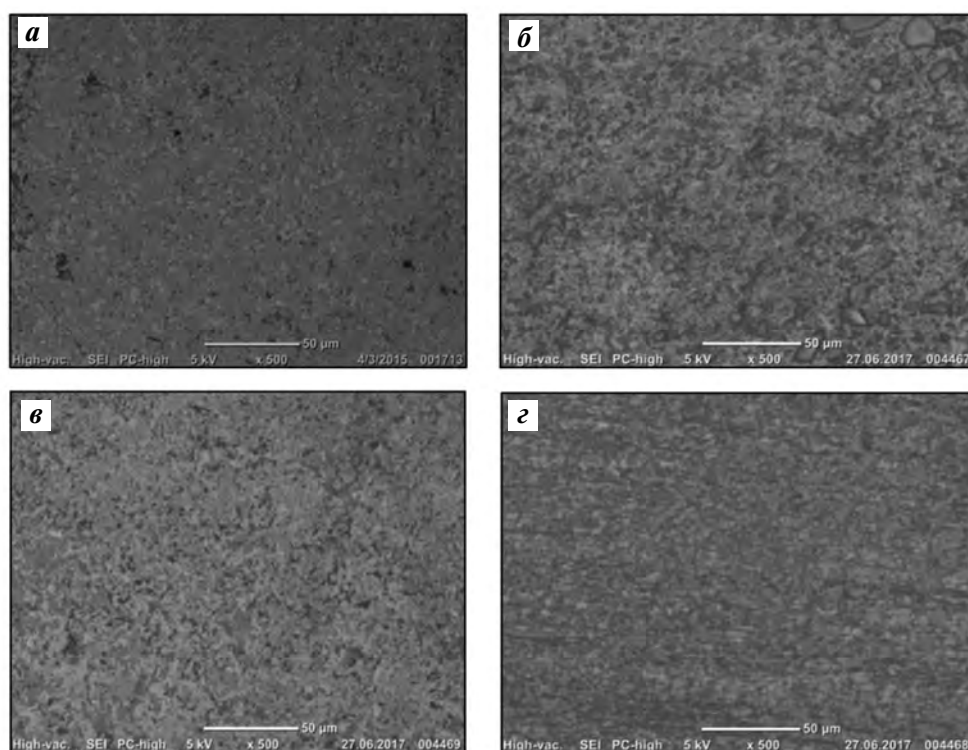


Рис. 7. Микроструктура зоны заковки твердого сплава Т15К6 после лазерной обработки ($\times 500$)
а – исходный; **б** – $q = 200 \text{ Вт/см}^2$ и $V_L = 20 \text{ мм/с}$; **в** – 200 Вт/см^2 и 30 мм/с ; **г** – 300 Вт/см^2 и 30 мм/с

содержанием вольфрама в кобальтовой связке. При мощности нагрева 400 Вт/см^2 твердость по глубине зоны заковки возрастает на 6000 Н/мм^2 , а по ее поверхности на 4500 Н/мм^2 . При нагреве мощным быстро движущимся лазерным источником более высокие температуры зафиксированы по поверхности зоны заковки.

На рис. 7 представлена микроструктура зоны заковки твердого сплава Т15К6 после лазерной обработки. Установлено уменьшение с 5,6 до 4,3 мкм размера зерна карбида вольфрама.

На рис. 8 приведены данные рентгеноспектрального анализа твердого сплава Т15К6 до и после лазерной заковки. Изучение изменений напряженного состояния в поверхностных слоях твердосплавных изделий проводили рентгеноструктурным методом аналогично определению термических напряжений. Было показано наличие микронапряжений значительной величины. Также обнаружены изменения тонкой структуры карбидов вольфрама и титана (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и микроис-

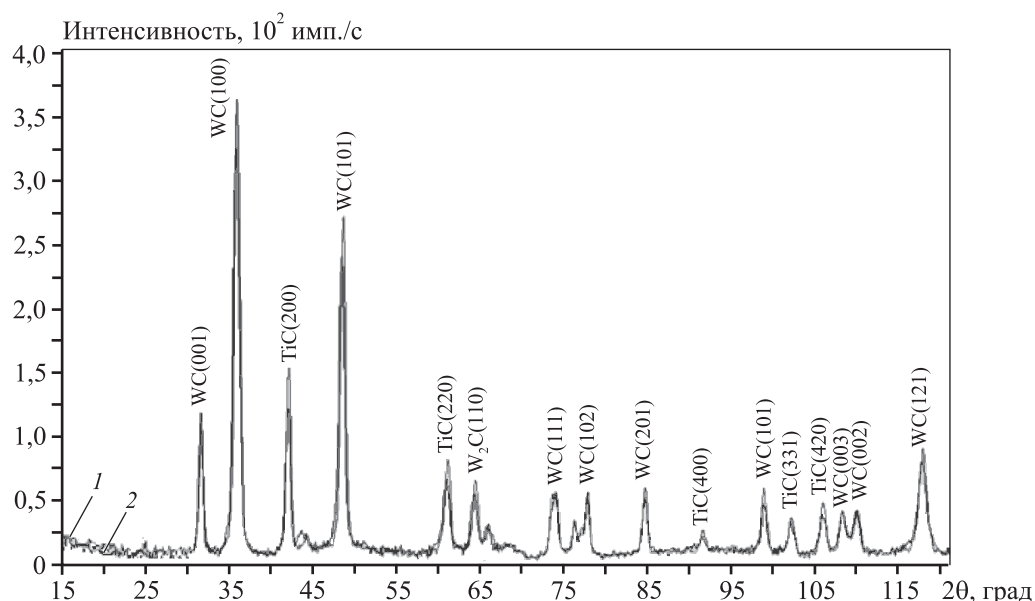


Рис. 8. Фрагмент дифрактограммы Ti15K6

Цифры у пиков — межплоскостные расстояния

1 — до лазерной закалки, 2 — после нее ($q = 400 \text{ Вт/см}^2$, $V_L = 100 \text{ мм/с}$)

Таблица 3. Параметры тонкой структуры WC и TiC фазы сплава Ti15K6 после лазерной закалки

Режим		Фазовый состав	Индекс кристаллографического направления	
q , Вт/см ²	V_L , мм/с		001	001, 002
			D , нм	$\Delta d/d$, 10 ⁻³
Исходный		WC (ГПУ) TiC, Co (ГЦК)	7,50	4,12
100	30	TiC, Co (ГЦК) WC, W ₂ C (ГПУ)	5,2	5,63
400	100	TiC, Co (ГЦК) WC, W ₂ C, WC _x , TiC, Co (ГПУ)	11,0	7,12

кажений), а также фазового состава связующей фазы — увеличение доли гексагональной модификации (табл. 3).

В месте максимального воздействия температуры в зоне закалки зафиксировано образование фаз WC_x, TiC и Co с повышенным содержанием кобальта.

Заключение

По результатам расчетов построены графики распределения температур $T_{\text{зак}}(z, x)$ на стадии нагрева быстро движущимся лазерным пучком, а также на поверхности $T_4(x, y)$ в момент окончания

лазерного воздействия (цилиндрическая система координат) при гауссовом пучке.

Установлено, что износ при резании по передней и задней поверхностям твердосплавных пластин после лазерной обработки уменьшился до 5 раз. При мощности нагрева 100 Вт/см^2 имеет место повышение твердости примерно на 5000 Н/мм^2 по сравнению с твердостью исходных образцов — 15500 Н/мм^2 . Значения твердости оказались несколько больше по глубине, чем по горизонтали. По-видимому, в месте максимального воздействия температуры формируются мелкозернистые фазы WC_x, TiC и Co с повышенным содержанием кобальта. При мощности нагрева 400 Вт/см^2 наблюдается повышение твердости по глубине на 6000 Н/мм^2 , а по поверхности на 4500 Н/мм^2 . При нагреве мощным быстро движущимся лазерным источником более высокие температуры определяются по вертикали.

Микроструктурный анализ в зоне закалки показал уменьшение почти на 20 % размера зерна карбида вольфрама (с 5,6 до 4,3 мкм) в результате непрерывной лазерной обработки.

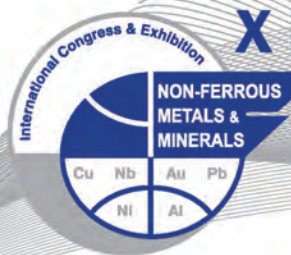
Литература

1. Zhang Li., Wang Yuan-Jie., Yu Xian-Wang., Chen Shu., Xiong Xiang-Jin. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC—CO cemented carbide // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2008. Vol. 26. No. 4. P. 295—300.

2. Шишковский И.В. Расчет тепловых полей при обработке материалов КПЭ в среде MATHCAD: Метод. указания к лаб. работам. Самара: СГУ, 2003. С. 28—35.
3. Colovcan V.T. Some analytical consequences of experiment data on properties of WC—Co hard metals // Int J. Refract. Met. Hard Mater. 2008. Vol.26. No. 4. P. 301—305.
4. Guo Zhixing., Xiong Ji., Yang Mei., Jiang Cijin. WC—TiC—Ni cemented carbide with enhanced properties // J. Alloys and Compnd. 2008. Vol. 465. No. 1-2. P. 157—162.
5. Lakhotkin Yu.V. Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase // Prot. Met. Phys. Chem. 2008. Vol. 44. P. 319—332.
6. Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhtulov M.M. Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness // J. Superhard Mater. 1998. Vol. 5. P. 55—61.
7. Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R. Interlayers for diamond deposition on tool materials // Diamond Relat. Mater. 1996. Vol. 5. P. 299—303.
8. De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 35. P. 228—234.
9. Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K. Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 208. P. 24—31.
10. Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)—diamond composite interlayer // Mater. Lett. 2012. Vol. 81. P. 155—157.
11. Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 155. P. 96—101.
12. Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao. Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 202. P. 180—184.
13. Zhang Z., Chen D.L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 483. P. 148—152.
14. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2008. Vol. 49. No. 2. P. 120—126.
15. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2008. Vol. 49. No. 5. P. 414—419.
16. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A. Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles // Materials. 2010. No. 3. P. 97—109.
17. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete // J. Superhard Mater. 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
18. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V. Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultrahard materials // J. Superhard Mater. 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
19. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
20. Богодухов С.И. Материаловедение. Старый Оскол: ТНТ, 2012.
21. Бондаренко В.А. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. М.: Машиностроение, 2000.
22. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии. М.: Изд-во МИСиС, 2001. Т. 1.
23. Реченко Д.С., Попов А.Ю. Способ обработки сверхтвердых материалов: Пат. 2440229 (РФ). 2012.
24. Соколов А.Г. Способ обработки твердосплавного инструмента: Пат. 2509173 (РФ). 2014.
25. Чеховой А.Н., Бельков О.В., Прокопова Т.И. Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава и стали: Пат. 2231573 (РФ). 2004.
26. Осколкова Т.Н., Будовских Е.А. Способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твердосплавного инструмента: Пат. 2398046 (РФ). 2010.
27. Хиндрик Э. Пластина с покрытием для режущего инструмента для обточки сталей: Пат. 2536014 (РФ). 2014.
28. Кабанов А.В., Федоров С.В., Вислагузов А.А., Павлов М.Д. Способ упрочнения изделий из твердых сплавов: Пат. 2501865 (РФ). 2013.
29. Савостиков В.М., Сергеев С.М., Пинжсин Ю.П. Способ комбинированной ионно-плазменной обработки изделий из сталей и твердых сплавов: Пат. 2370570 (РФ). 2009.

References

1. Zhang Li., Wang Yuan-Jie., Yu Xian-Wang., Chen Shu., Xiong Xiang-Jin. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC—CO cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 295—300.
2. Chichkovskii I.V. Raschet teplovykh polei pri obrabotki materialov KPЭ v srede MATHCAD [Calculation of heat fields during processing of KPI materials in the MATHCAD environment]. Samara: SGY, 2003. P. 28—35.
3. Colovcan V.T. Some analytical consequences of experiment data on properties of WC—Co hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 301—305.
4. Guo Zhixing., Xiong Ji., Yang Mei., Jiang Cijin. WC—TiC—Ni cemented carbide with enhanced properties. *J. Alloys and Compnd.* 2008. Vol. 465. No. 1-2. P. 157—162.
5. Lakhotkin Yu.V. Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2008. Vol. 44. P. 319—332.
6. Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhtulov M.M. Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness. *J. Superhard Mater.* 1998. Vol. 5. P. 55—61.
7. Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299—303.
8. De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
9. Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K. Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 208. P. 24—31.
10. Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)—diamond composite interlayer. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 81. P. 155—157.
11. Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 96—101.
12. Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao. Effects of Cu and Cu. Ti interlayer on adhesion of diamond film. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 180—184.
13. Zhang Z., Chen D.L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483. P. 148—152.
14. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 120—126.
15. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 414—419.
16. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaytsev A.A. Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles. *Materials.* 2010. No. 3. P. 97—109.
17. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete. *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
18. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V. Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultrahard materials. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
19. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
20. Bohodukhiv S.I. Materialovedenie [Materials Science]. Staryi Oskol: TNT, 2012.
21. Bondarenko V.A. Obespechenie kachestva i yluichenie karakteristik rezhushchikh instrumentov [Quality assurance and improvement of characteristics of cutting tools]. Moscow: Masinostroenie, 2000.
22. Libenson G.A. Protsey poroskovoi metallurgii [Powder metallurgy processes]. Moscow: MISIS, 2001. Vol. 1.
23. Redchenko D.S., Popov A.Yu. Sposob obrabotki sverkh-tverdykh vferialov [Method for processing superhard materials]: Pat. 2440229 (RF). 2012.
24. Sokolov A.G. Sposob obrabotki tverdospлавного instrumenta [Method for machining carbide tools]: Pat. 2509173 (RF). 2014.
25. Chexovoi A.N., Belkov O.V., Prokopova T.I. Sposob khimiko-termickoi obrabotki izdelii is tverdogo сплава i stali [Method of chemical-thermal treatment of products from hard alloy and steel]: Pat. 2231573 (RF). 2004.
26. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твердосплавного инструмента: Pat. 2398046 (RF). 2010.
27. Hindrik E. Plaqstina s pokrytiem dlya rezyshchego instrumenta dlya obtockii stalei [Plate with a coating for cutting tools for turning steels]: Pat. 2536014 (RF). 2014.
28. Kabanov A.V., Fedotov S.V., Vislavysov A.A., Pavlov M.D. Sposob yprochnenia usdelii is tverdykh сплавов [Method of hardening of products from hard alloys]: Pat. 2501865 (RF). 2013.
29. Savostikov V.M., Sergeyev S.M., Pingzhin Yu.P. Sposob kombinirovaniya ionno-plazmennoi obrabotki izdelii is staliei i tverdy сплавов [The method of combined ion-plasma treatment of products from steels and hard alloys]: Pat. 2370570 (RF). 2009.



Х Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы»

**10 –14 сентября,
Красноярск**

XXIV КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»

**XII КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»**
памяти чл.-корр. РАН Г.Л. ПАШКОВА

XIV КОНФЕРЕНЦИЯ «ЗОЛОТО СИБИРИ»

ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА

технологий, материалов и оборудования



ЭКСПУРСИИ

- «РУСАЛ» – Красноярский алюминиевый завод
- Научно-аналитическая лаборатория инженерно-технологического центра РУСАЛа
- Красноярский металлургический завод
- «К&К» – завод по производству легкосплавных колесных дисков
- Посещение природного заповедника «Столбы»
- «Посвящение в сибиряки»



ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

- Установочные лекции:
 - производство глинозема
 - получение алюминия
 - литье алюминия и сплавов
- Именные симпозиумы
- Круглые столы и семинары



Спонсоры



Организаторы



Оргкомитет

+7(391) 269-56-47
269-56-48
nfmsib@nfmsib.ru
www.nfmsib.ru



ExpoCoating Moscow

**16-я Международная выставка
технологий, оборудования
и материалов для обработки
поверхности и нанесения покрытий**

**23–25
октября
2018**

Москва,
Крокус Экспо



Организаторы:



+7 (812) 380 6002/00
coating@primexpo.ru

Подробнее о выставке:

expocoating-moscow.ru

12+