Пор-мет-1-4_Пор-мет-1-4.qxd 07.09.2018 14:12 Page 2

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 1997-308X

03018

9771997308004

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2018, № 3

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия и функциональные покрытия

3
2018

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

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

3 - 2018

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал индексируется в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

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

ООО «Калвис» (издатель)

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

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://powder.misis.ru

Ведущий редактор 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. 13

Подписано в печать 14.09.2018 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

© ПМ и ФП. Известия вузов, 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.

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
Баглюк Г.А. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, Киев
Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск
Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria
Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск
Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
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

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

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

3 - 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 Kudinova 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 13

Signed print 14.09.2018 г.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПМ и ФП. Известия вузов, 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 RANS, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., 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
Bagliuk G.A. – Prof., Dr.Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
Blinkov I.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
Chukin M.V. – Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia
Danninger H. – Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria
Dorofeyev V.Yu. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
Estrin Yu.Z. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
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 RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy
Shlyapin S.D. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia
Shtansky D.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
Shulov V.A. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia
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

Поляков В.В., Бабин А.В., Лебедев В.А.
Объемное восстановление расплава $FeCl_2$–$CaCl_2$ кальцием, растворенным в хлориде кальция 4

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Бабец А.В., Бессарабов Е.Н., Романова О.Н., Свиридова А.Н.
Особенности контактного взаимодействия на границе слоев горячештампованного порошкового биметалла типа «конструкционная сталь – быстрорежущая сталь» 11

Хаустов С.В., Крохалёв А.В., Харламов В.О., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И.
Экспериментальное и расчетное определение температуры разогрева порошковой смеси при взрывном прессовании 23

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Луц А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Рыбаков А.Д., Новиков В.А., Шипилов С.И.
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al–2%Mn)–10%TiC и (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC при легировании порошковым марганцем..... 30

Камынина О.К., Вадченко С.Г., Щукин А.С.
Соединение керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза 41

Шульпеков А.М., Лапшин О.В.
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонкослойной системе CuO–B–стекло 46

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Мыльников В.В., Романов А.Д., Чернышов Е.А.
Исследование влияния количества упрочняющей фазы дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе алюминия на закономерности процесса разрушения 55

Шарин П.П., Акимова М.П., Яковлева С.П., Попов В.И.
Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания WC–Co-брикета с пропиткой медью..... 64

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Колобов Ю.Р., Прохоров А.Н., Манохин С.С., Токмачева-Колобова А.Ю., Серебряков Д.И., Афанасьев В.В.
Сравнительное исследование структурно-фазового состояния и механических свойств жаропрочных сплавов систем Ni–Cr(X) и Fe–Cr(X), полученных методами аддитивных технологий 76

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

Лозован А.А., Вилков Ф.Е.
Исследование влияния рентгеновского излучения на структуру и микротвердость композита, наполненного порошком вольфрама..... 87

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Потанин А.Ю.
Структура, механические свойства и жаростойкость покрытий $MoSi_2$, MoSiB и MoSiB/SiBC..... 93

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev V.A.
$FeCl_2$–$CaCl_2$ melt volumetric reduction by calcium dissolved in calcium chloride..... 4

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Dorofeyev Yu.G., Dorofeyev V.Yu., Babets A.V., Bessarabov Eu.N., Romanova O.N., Sviridova A.N.
Contact interaction peculiarities at the boundary of layers of «structural steel–high-speed steel» hot-forged powder bimetal 11

Khaustov S.V., Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuz'min S.V., Lysak V.I.
Experimental determination and calculation of powder mixture heating temperature at explosive compaction 23

Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Luts A.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Rybakov A.D., Novikov V.A., Shipilov S.I.
Self-propagating high-temperature synthesis of (Al–2%Mn)–10%TiC and (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC nanostructured composite alloys when doped with manganese powder..... 30

Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S.
SHS-aided joining of ceramics with Ta substrate 41

Shulpekov A.M., Lapshin O.V.
Self-propagating high-temperature synthesis in a thin-layer CuO–B–glass system..... 46

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Mylnikov V.V., Romanov A.D., Chernyshov E.A.
Study into the effect of strengthening phase amount in aluminum-based dispersion-hardened composite on failure process regularities 55

Sharin P.P., Akimova M.P., Yakovleva S.P., Popov V.I.
Structure of diamond-matrix interface and durability of diamond tool obtained by diamond metallization with chromium during WC–Co briquette sintering with copper impregnation 64

Materials and Coatings Fabricated Using Additive Manufacturing Technologies

Kolobov Yu.R., Prokhorov A.N., Manokhin S.S., Tokmacheva-Kolobova A.Yu., Serebryakov D.I., Afanasiev V.V.
Comparative study of structural phase condition and mechanical properties of Ni–Cr(X) and Fe–Cr(X) heat-resistant alloys obtained using additive technologies 76

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

Lozovan A.A., Vilkov F.E.
Investigation of X-ray radiation effect on the structure and microhardness of tungsten powder filled composite..... 87

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Kiryukhantsev-Korneev F.V., Potanin A.Yu.
Structure, mechanical properties and oxidation resistance of $MoSi_2$, MoSiB and MoSiB/SiBC coatings..... 93

УДК 541.135.3 : 669.295
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-4-10

Объемное восстановление расплава $FeCl_2$–$CaCl_2$ кальцием, растворенным в хлориде кальция

© 2018 г. **В.В. Поляков, А.В. Бабин, В.А. Лебедев**

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

Статья поступила в редакцию 26.07.17 г., доработана 15.12.17 г., подписана в печать 22.01.18 г.

Цель данного исследования – получение высокодисперсного порошка, пригодного для сфероидизации, с последующим использованием его в аддитивных технологиях. Объемным восстановлением расплава $FeCl_2$–$CaCl_2$ кальцием, растворенным в $CaCl_2$, получен мелкодисперсный порошок железа. Процесс состоял из трех стадий: приготовление расплавов, содержащих $FeCl_2$ и Ca, их смешение и высокотемпературная выдержка при 800 °С в течение 1 ч. По окончании процесса застывший плав разделяли на верхнюю и придонную части. Продукт из верхней части имел удельную поверхность 7,60 $м^2$/г, а из нижней – 5,38 $м^2$/г. Средний размер частиц в первом случае составлял 157 мкм, а в последнем – 124 мкм. После ультразвукового диспергирования он уменьшился до 26 и 71 мкм соответственно. Количественный рентгенофазовый анализ показал, что основная фаза порошка – металлическое железо (более 97 мас.%). Таким образом, оригинальность исследования состоит в применении объемного, интенсивного восстановления железа из хлоридных расплавов кальцием, растворенным в его хлориде. Уникальность работы заключается в полученном продукте – основная часть восстановленного железа находится в объеме расплава в виде линейных сростков длиной 40–600 мкм, диаметром 10–50 мкм, легко разрушающихся при ультразвуковом диспергирования на отдельные кристаллы, средний размер которых составляет 26 мкм. Результаты исследования показали возможность реализации процесса кальцийтермического получения мелкодисперсного железного порошка.

Ключевые слова: расплав Ca–$CaCl_2$, расплав $FeCl_2$–$CaCl_2$, смешение расплавов, кальцийтермическое восстановление, микрофотографии, рентгенофазовый анализ, гранулометрия, ультразвуковое измельчение, аддитивные технологии.

Поляков В.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: aheon@mail.ru.

Бабин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: babinav@mail.ru.

Лебедев В.А. – докт. хим. наук, профессор кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Для цитирования: *Поляков В.В., Бабин А.В., Лебедев В.А.* Объемное восстановление расплава $FeCl_2$–$CaCl_2$ кальцием, растворенным в хлориде кальция // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-4-10.

Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev V.A.

$FeCl_2$–$CaCl_2$ melt volumetric reduction by calcium dissolved in calcium chloride

The purpose of this study is to obtain highly dispersed powder suitable for spheroidization for further application in additive technologies. Volumetric reduction of the $FeCl_2$–$CaCl_2$ melt by calcium dissolved in $CaCl_2$ produced fine iron powder. The process consisted of three stages: preparation of melts containing $FeCl_2$ and Ca, their mixing and high-temperature aging at 800 °C for 1 hour. At the end of the process the frozen melt was divided into upper and bottom parts. The product from the upper part had a specific surface area of 7,60 m^2/g, and for the lower part it was 5,38 m^2/g, Average particle size was 157 μm for the former and 124 μm for the latter. After ultrasonic dispersion, it was reduced to 26 μm and 71 μm, respectively. Quantitative *X*-ray phase analysis showed that the main phase of powder is metallic iron (more than 97 wt.%). Therefore, research originality is the use of volumetric, intensive reduction of iron from chloride melts by calcium dissolved in its chloride. The uniqueness of the study consists in the product obtained, i.e. the main part of reduced iron is in the melt volume as linear aggregates 40 to 600 μm in length, 10 to 50 μm in diameter that are easily broken by ultrasonic dispersion into individual crystals with an average size of 26 μm. The results of the study demonstrated the feasibility of calcium-thermal production of fine iron powder.

Keywords: Ca–$CaCl_2$ melt, $FeCl_2$–$CaCl_2$ melt, melt mixing, calcium-thermal reduction, microphotographs, X-ray phase analysis, granulometry, ultrasonic grinding, additive technologies.

Polyakov V.V. – Postgraduate student, Department of metallurgy of non-ferrous metals, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: aheon@mail.ru.

Babin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, UrFU. E-mail: babinav@mail.ru.

Lebedev V.A. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, UrFU. E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Citation: *Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev V.A*. Ob"emnoe vosstanovlenie rasplava $FeCl_2$–$CaCl_2$ kal'tsiem, rastvorennym v khloride kal'tsiya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-4-10.

Введение

В настоящее время железные порошки, в зависимости от предъявляемых к ним требований [1] и вида исходного сырья, производят различными способами [2—4]. Общепринято разделять эти методы на механические (измельчение, распыление потоками газа, жидкости [5] или на вращающемся диске [6], плазменная обработка [7, 8]) и физико-химические. Железный порошок, полученный механическим способом, не отличается по химическому составу от исходного материала, более того, во время измельчения происходит его загрязнение истирающими частицами мельницы. Электролитические технологии малопроизводительны и энергозатратны.

В связи с этим одним из основных способов получения порошков железа является химическое восстановление, где в качестве восстановителя используют твердый углерод [9—11], водород [12—14], CO [15, 16] или щелочные металлы. Однако в связи с ограниченностью поверхности восстановления (на границе раздела расплав—восстановитель) процесс занимает продолжительное время.

В представленной работе предложен метод получения мелкодисперсного порошка железа путем кальцийтермического восстановления хлорида двухвалентного железа. Его отличием от классической кальцийтермии является то, что кальций растворен в собственном хлориде. Объемное восстановление позволяет значительно интенсифицировать процесс восстановления солевого расплава. Благодаря тому, что кальций растворен во всем объеме расплава, основная часть полученного порошка после ультразвукового диспергирования имеет размер частиц от 10 до 60 мкм, что соответствует требованиям, предъявляемым к порошкам железа для аддитивных технологий и может использоваться в них в качестве исходного сырья после проведения классификации и сфероидизации различными методами [6—8].

Востребованность деталей из железа и сплавов на его основе, напечатанных на 3D-принтерах, обуславливает ежегодный стабильный рост индустрии аддитивных технологий [17—20]. Последние позволяют создавать детали сложной формы, которые в настоящее время невозможно либо достаточно трудоемко изготовить, используя традиционные процессы [21].

Методика проведения эксперимента

Восстановление железа растворенным в $CaCl_2$ кальцием проводили в расплаве $BaCl_2$—$CaCl_2$—$FeCl_2$. Индивидуальные хлориды бария и кальция предварительно сушили при температурах 150 °C в течение 2 ч, 200 °C — 1,5 ч, 300 °C — 1,5 ч, 400 °C — 1 ч и 500 °C — 1 ч. Эвтектическую смесь состава, мол.%: $36BaCl_2$—$64CaCl_2$ с $t_{пл}$ = 592 °C плавили при температуре 800 °C и в дальнейшем использовали в качестве легкоплавкого электролита для анодного растворения железа.

Устройство электролитической ячейки для получения Fe-содержащего расплава показано на рис. 1.

Железный анод *6* изготовлен в виде трубы, внутри которой размещено катодное устройство, представляющее собой фарфоровую трубку *5* с эвтектической смесью хлоридов бария и кальция. Асбестовая диафрагма в нижней части катодной трубки обеспечивает разделение католита и анолита. В процессе электролиза происходят накопление ионов железа в электролите $BaCl_2$—$CaCl_2$ *8* и выделение кальция на железном токоподводе в катодном устройстве *3*. Использование эвтектической смеси хлоридов бария и кальция позволило значительно снизить рабочую температуру расплава до 650—630 °C по сравнению с

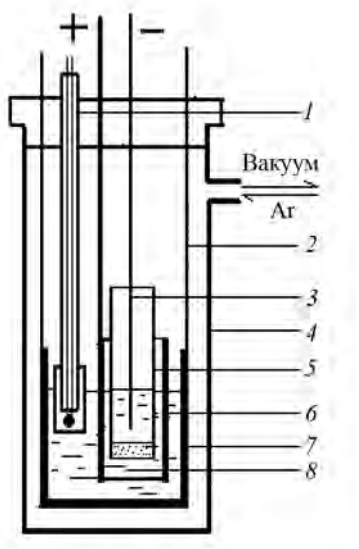


Рис. 1. Устройство электролитической ячейки для получения Fe-содержащего расплава

1 – хромель-алюмелевая термопара, ***2*** – железная подвеска тигля, ***3*** – железный катод, ***4*** – кварцевая ячейка, ***5*** – катодная фарфоровая трубка, ***6*** – железная анодная трубка, *7* – стеклоуглеродный тигель, ***8*** – анолит

температурой плавления $CaCl_2$ (772 °С) и уменьшить испарение хлоридов железа. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой *1*.

Для предотвращения гидролиза солей анодное растворение железа проводилось в атмосфере аргона, предварительно очищенного от примесей пропусканием над нагретой до 800 °С стружкой титана. Конечная концентрация железа в расплаве определялась по убыли массы анода, и она составила 6,5 мас.%, что совпадало с рассчитанной по количеству пропущенного электричества, если принять, что растворение металла протекает с образованием $FeCl_2$.

Расплав $CaCl_2$ получен в результате 2-часовой выдержки кальция в его хлориде в стальном тигле при t = 860 °С в атмосфере очищенного аргона. Хлорид кальция был предварительно просушен, прокален и переплавлен. Согласно результатам выполненного титриметрического анализа концентрация растворенного кальция в расплаве $CaCl_2$ составила 7,64 мас.% (18,67 мол.%). По данным [22] в расплавленном $CaCl_2$ при t = 1073 К растворяется до 13 мас.% (29,3 мол.%) кальция. Близкие результаты приведены в монографии [23]. Согласно опубликованной в ней диаграмме состояния Ca—$CaCl_2$ максимальная растворимость кальция в $CaCl_2$ достигается при 830 °С и составляет 20 мол.%. По данным работы [24] растворимость кальция в $CaCl_2$ при 825 °С составляет 7,5 мас.% (18,2 мол.%).

Для изучения восстановительной способности Ca-содержащего расплава по отношению к железу и характера получаемого продукта в стальной тигель были загружены предварительно приготовленные солевые плавы $BaCl_2$—$CaCl_2$—$FeCl_2$ и Ca—$CaCl_2$. Содержание железа (1,855 г) и кальция (1,352 г) в исходном расплаве было близким к стехиометрическому соотношению для реакции

$$Ca + FeCl_2 = Fe + CaCl_2.$$

Тигель с расплавом выдерживался при t = 800 °С в течение 1 ч в атмосфере очищенного аргона и охлаждался до комнатной температуры.

Результаты исследований и их обсуждение

Полученный солевой плав разделили на верхнюю (≈2/3) и нижнюю (≈1/3) части. Для извлечения частиц железа обе части солевого плава раздельно растворяли в дистиллированной воде, в которой хлориды растворялись, а железный порошок выпадал в осадок. Маточные растворы декантировали, а полученные железные осадки многократно промывали водой и фильтровали. Окончательную промывку на фильтре осуществляли этиловым спиртом для ускорения сушки на воздухе и предотвращения окисления железных порошков. Масса осадка при растворении верхней части плава составила 1,401 г, а нижней — 0,262 г. Судя по этим данным можно сделать вывод, что практически все восстановленное железо находилось в солевом расплаве во взвешенном состоянии.

Всего удалось собрать 1,663 г железного продукта, т.е. выход составил 90 %, что обусловлено, прежде всего, потерей наиболее мелких Fe-частиц с декантированным маточным раствором и промывными водами.

Микрофотографии железных порошков, полученные с использованием микроскопа Микромед с Levenhuk M200 BASE, из верхней и нижней частей плава, приведены на рис. 2. Видно, что мелкие зерна кристаллов железа в обоих случаях име-

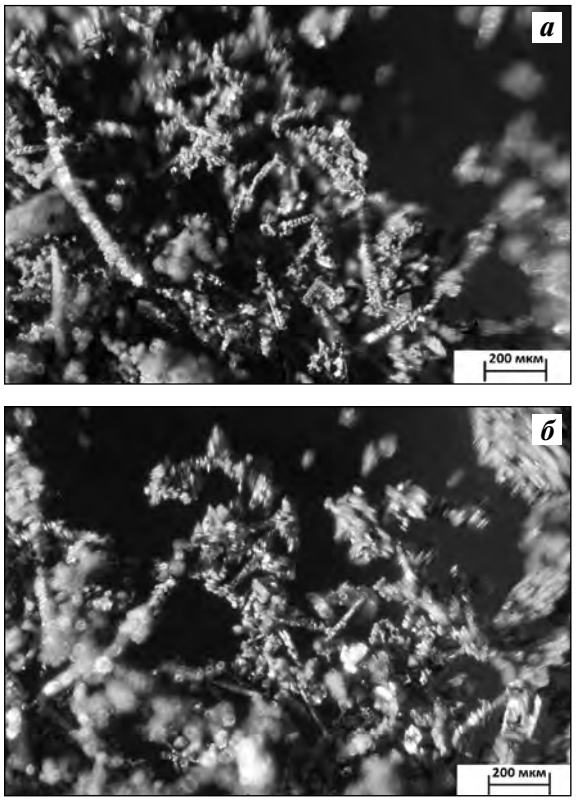


Рис. 2. Микрофотографии железного продукта, полученного из верхней (***а***) и нижней (***б***) частей плава

Увеличение – 100×

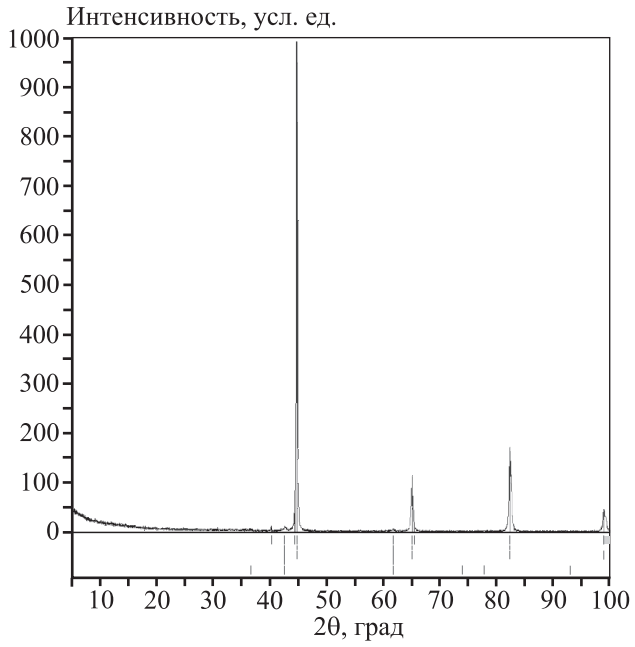


Рис. 3. Рентгенограмма железосодержащего продукта

ют примерно одинаковый размер (~10÷50 мкм) и срастаются в линейные и объемные конгломераты, однако в нижних слоях плава доля лучше сформированных сростков объемного образования больше, чем в верхних.

Количественный рентгенофазовый анализ, выполненный в Институте химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), показал, что основная фаза порошка — металлическое железо (более 97 мас.%). Поскольку доля примесных фаз крайне мала и соответствующих им пиков всего три, проведение их идентификации затруднено (рис. 3).

Гранулометрический анализ железного продукта из верхней и нижней частей солевого плава проводили в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) на приборе Matersizer 2000 в стандартных условиях (водная суспензия, механическое перемешивание с использованием мешалки в измерительной кювете) с предварительным ультразвуковым диспергированием.

Распределение по фракциям железного порошка из верхней части плава показано на рис. 4. Видно, что гранулометрический состав материала в стандартных условиях находится в широких пределах (35—560 мкм) с доминирующим размером 157 мкм (рис. 4, *а*), а после ультразвукового диспергирования он колеблется в интервале от 5 до 85 мкм с основным размером частиц 26 мкм (рис. 4, *б*).

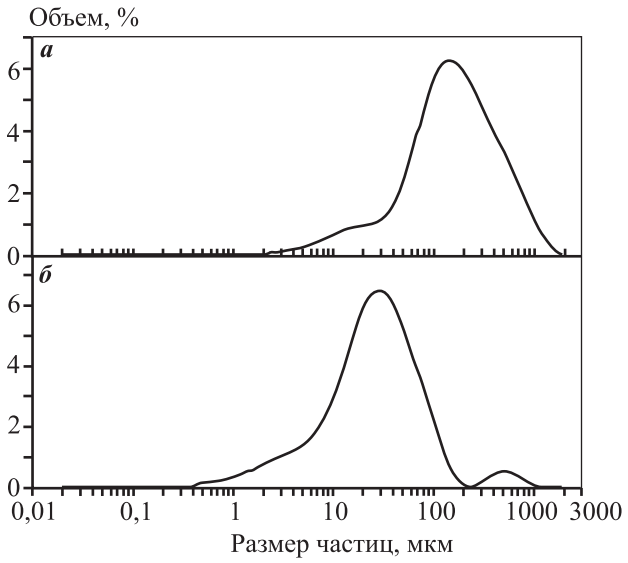


Рис. 4. Результаты гранулометрического анализа железного материала из верхней части плава

а – в стандартных условиях;
б – после ультразвукового диспергирования

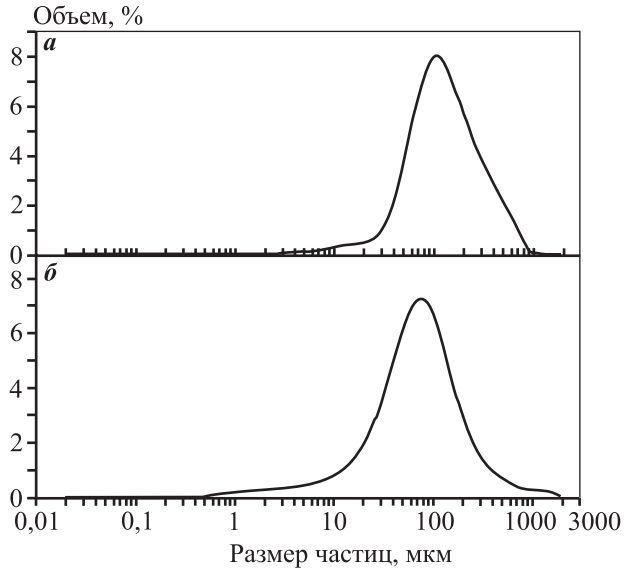


Рис. 5. Результаты гранулометрического анализа железного материала из нижней части плава

а – в стандартных условиях;
б – после ультразвукового диспергирования

Распределение по фракциям железного материала из нижней части плава демонстрирует рис. 5. Наблюдается более узкий фракционный диапазон (48—375 мкм) по сравнению с продуктом из верхней части и меньший средний размер частиц — 124 мкм (рис. 5, *а*). После ультразвукового диспергирования (рис. 5, *б*) материал существенно не

измельчился и закономерно оказался более крупным: гранулометрический состав находится в интервале от 17 до 225 мкм с основным размером частиц 71 мкм.

Как и следовало ожидать, согласно приведенным данным продукт из верхней части обладает большей величиной удельной поверхности (7,60 $м^2/г$) по сравнению с порошком железа из нижней части (5,38 $м^2/г$).

Заключение

В атмосфере очищенного аргона в стальном тигле при t = 800 °С осуществлено восстановление железа из его дихлорида кальцием, растворенным в расплаве $CaCl_2$. Показано, что практически все восстановленное железо находится в солевом расплаве во взвешенном состоянии.

Микрофотографии отмытых и высушенных порошков железа показывают, что они состоят из мелких зерен примерно одинакового размера для верхнего и придонного слоев плава, которые срастаются в линейные и объемные образования. В верхней части плава преобладают линейные сростки длиной от 40 до 600 мкм, а в придонной — больше доля лучше сформированных объемных сростков.

Гранулометрический состав продукта из верхнего плава находится в пределах 35—560 мкм с доминирующим размером частиц 157 мкм и удельной поверхностью 7,60 $м^2/г$. После ультразвукового диспергирования порошок существенно измельчается до 5—85 мкм с преобладающим размером 26 мкм. Порошок из придонного плава показал более узкий фракционный диапазон 48—375 мкм и более низкий средний размер частиц (124 мкм) с удельной поверхностью 5,38 $м^2/г$. После ультразвукового диспергирования материал существенно не измельчился: гранулометрический состав был в интервале от 17 до 225 мкм с основным размером частиц 71 мкм.

Количественный рентгенофазовый анализ порошка показал, что он более чем на 97 мас.% состоит из металлического железа.

Крупность полученного данным способом материала (из верхней части плава) соответствует требованиям, предъявляемым к железным порошкам для аддитивных технологий, и порошок может использоваться в них в качестве исходного сырья после проведении классификации и сфероидизации.

Литература

1. *Лыков П.А.* Разработка гидропневмоагрегатов машин по производству микропорошков из жидких металлов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 2014. http://tekhnosfera.com/view/447915/a?#?page=1.
2. *Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К., Кипарисов С.С., Костиков В.И., Крупин А.В., Кудинов В.В., Либенсон Г.А., Митин Б.С., Роман О.В.* Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987.
3. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1972.
4. *Ramakrishnan P.* Iron powder from iron scrap // Conservat. Recycl. 1983. Vol. 6. No. 1. P. 49—54. DOI: dx.doi.org/10.1016/0361-3658(83)90016-4.
5. *Hoeges S., Zwiren A., Schade C.* Additive manufacturing using water atomized steel powders // Metal Powder Rep. 2017. Vol 72. No. 2. P. 111—117. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mprp.2017.01.004.
6. *Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М.* Аддитиивные технологии в машиностроении: Пособие для инженеров. М.: НАМИ, 2015. С. 160—171.
7. *Tsantrizos P.G., Allaire F., Entezarian M.* Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization: Pat. 5707419 (USA). 1998. https://www.google.com/patents/US5707419.
8. *Boulos M.* Plasma power can make better powders // Metal Powder Rep. 2004. Vol. 59. No. 5. P. 16—21. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0026-0657(04)00153-5.
9. *Александров В.Г.* Влияние «теплого прессования» и степени легирования на структуру и свойства изделий из металлических порошков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Пермь: ПНИПУ, 2005. http://pstu.ru/files/file/adm/dissertacii/aleksandrov/aftoreferat_aleksandrov_vg.pdf.
10. *Ye Q., Zhu H., Zhang L., Ma J., Zhou L., Liu P., Chen J., Chen G., Peng J.* Preparation of reduced iron powder using combined distribution of wood-charcoal by microwave heating // J. Alloys and Compd. 2014. Vol. 613. P. 102—106. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.016.
11. *Martin M.I., Lopez F.A., Torralba J.M.* Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale // Ironmaking and Steelmaking. 2012. Vol 39. No. 3. P. 155—162.
12. *Squires A.M., Johnson C.A.* The h-iron process // J. Metals. 1957. P. 586—590.
13. *Brooks J.* Production of ferrous chloride and metallic iron powder: Pat. 2762700 A (US). 1956.

14. *Gaballah N., Zikry A., Khalifa M., Farag A., El-Hussiny N., Shalabi M.* Production of iron from mill scale industrial waste via hydrogen // Open J. Inorg. Non-metal. Mater. 2013. Vol. 3 No. 3. P. 23—28. DOI: dx.doi.org/10.4236/ojinm.2013.33005.
15. *Bloemacher D.* Carbonyl iron powders: Its production and new developments // Metal Powder Rep. 1990. Vol. 45. No. 2. P. 117—119. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0026-0657(10)80122-5.
16. *Benchiheub O., Mechachti S., Serrai S., Khalifa M.G.* Elaboration of iron powder from mill scale // J. Mater. Envir. Sci. 2010. Vol. 1. No. 4. P. 267—276.
17. *Despeisse M., Ford S.* The role of additive manufacturing in improving resource efficiency and sustainability // Proc. Int. Conf. APMS 2015. United Kingdom: Institute for Manufacturing, University of Cambridge, 2015. http://www.apms-conference.org.
18. *Petrick I., Simpson T.* 3D Printing disrupts manufacturing // Res. Technol. Management. 2013. Vol. 56. No. 6. DOI: dx.doi.org/10.5437/08956308X5606193.
19. *Berman B.* 3-D Printing: The new industrial revolution // Business Horizons. 2012. Vol. 55. P. 155—162. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.bushor.2011.11.003.
20. *Petrovic V., Gonzalez J., Ferrando O., Gordillo J., Puchades J., Griñan L.* Additive layered manufacturing: Sectors of industrial application shown through case studies // Int. J. Production Res. 2011. Vol. 49. No. 4. P. 1061—1079. DOI: dx.doi.org/10.1080/00207540903479786.
21. *Gibson I.* Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. N.Y.: Springer-Verlag, 2015. DOI: dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3.
22. *Баймаков Ю.В., Ветюков М.М.* Электролиз расплавленных солей. М.: Металлургия, 1966.
23. *Родякин В.В.* Металлургия кальция. М.: Металлургия, 1957.
24. *Лаптев Д.А., Поляков В.В., Бабин А.В., Лебедев В.А.* Восстановительная способность растворов кальция в его расплавленном хлориде // Матер. 3-й науч.-техн. конф. «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (10—11 окт. 2014). Екатеринбург: УрФУ, 2014. С. 169—172.

References

1. *Lykov P.A.* Razrabotka gidropnevmoagregatov mashin po proizvodstvu mikroporoshkov iz zhidkikh metallov [Development of hydropneumatic machines for the production of micropowders from liquid metals]: Abst. Diss. of PhD. Chelyabinsk: YuUrGU, 2014. http://tekhnosfera.com/view/447915/a?#?page=1.
2. *Antsiferov V.N., Bobrov G.V., Druzhinin L.K., Kiparisov S.S., Kostikov V.I., Krupin A.V., Kudinov V.V., Libenson G.A., Mitin B.S., Roman O.V.* Poroshkovaya metallurgiya i napylennye pokrytiya [Powder metallurgy and spray coatings]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
3. *Kiparisov S.S., Libenson G.A.* Poroshkovaya metallurgiya [Powder metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1972.
4. *Ramakrishnan P.* Iron powder from iron scrap. *Conservat. Recycl.* 1983. Vol. 6. No. 1. P. 49—54. DOI: dx.doi.org/10.1016/0361-3658(83)90016-4.
5. *Hoeges S., Zwiren A., Schade C.* Additive manufacturing using water atomized steel powders. *Metal Powder Rep.* 2017. Vol 72. No. 2. P. 111—117. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mprp.2017.01.004.
6. *Zlenko M.A., Nagaitsev M.V., Dovbysh V.M.* Additiivnye tekhnologii v mashinostroenii: Posobie dlya inzhenerov [Additive technologies in mechanical engineering: The manual for engineers]. Moscow: NAMI, 2015. P. 160—171.
7. *Tsantrizos P.G., Allaire F., Entezarian M.* Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization: Pat. 5707419 (USA). 1998. https://www.google.com/patents/US5707419.
8. *Boulos M.* Plasma power can make better powders. *Metal Powder Rep.* 2004. Vol. 59, No. 5. P. 16—21. DOI: dx.doi.org/ 10.1016/S0026-0657(04)00153-5.
9. *Aleksandrov V.G.* Vliyanie «teplogo pressovaniya» i stepeni legirovaniya na strukturu i svoistva izdelii iz metallicheskikh poroshkov [The influence of «warm pressing» and the degree of alloying on the structure and properties of products made of metallic powders]: Abst. Diss. of PhD. Perm': PNIPU, 2005. http://pstu.ru/files/file/adm/dissertacii/aleksandrov/aftoreferat_aleksandrov_vg.pdf.
10. *Ye Q., Zhu H., Zhang L., Ma J., Zhou L., Liu P., Chen J., Chen G., Peng J.* Preparation of reduced iron powder using combined distribution of wood-charcoal by microwave heating. *J. Alloys and Compd.* 2014. Vol. 613. P. 102—106. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.016.
11. *Martin M.I., Lopez F.A., Torralba J.M.* Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmaking and Steelmaking.* 2012. Vol 39. No. 3. P. 155—162.
12. *Squires A.M., Johnson C.A.* The h-iron process. *J. Metals.* 1957. P. 586—590.
13. *Brooks J.* Production of ferrous chloride and metallic iron powder: Pat. 2762700 A (US). 1956.
14. *Gaballah N., Zikry A., Khalifa M., Farag A., El-Hussiny N., Shalabi M.* Production of iron from mill scale industrial waste via hydrogen. *Open J. Inorg. Non-metal. Mater.* 2013. Vol. 3 No. 3. P. 23—28. DOI: dx.doi.org/10.4236/ojinm.2013.33005.

15. *Bloemacher D.* Carbonyl iron powders: Its production and new developments. *Metal Powder Rep.* 1990. Vol. 45. No. 2. P. 117—119. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0026-0657(10)80122-5.
16. *Benchiheub O., Mechachti S., Serrai S., Khalifa M.G.* Elaboration of iron powder from mill scale. *J. Mater. Envir. Sci*. 2010. Vol. 1. No. 4. P. 267—276.
17. *Despeisse M., Ford S.* The role of additive manufacturing in improving resource efficiency and sustainability. In: *Proc. Int. Conf. APMS 2015.* United Kingdom: Institute for Manufacturing, University of Cambridge, 2015. http://www.apms-conference.org.
18. *Petrick I., Simpson T.* 3D Printing disrupts manufacturing. *Res. Technol. Management*. 2013. Vol. 56. No. 6. DOI: dx.doi.org/10.5437/08956308X5606193.
19. *Berman B.* 3-D Printing: The new industrial revolution. *Business Horizons*. 2012. Vol. 55. P. 155—162. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.bushor.2011.11.003.
20. *Petrovic V., Gonzalez J., Ferrando O., Gordillo J., Puchades J., Griñan L.* Additive layered manufacturing: Sectors of industrial application shown through case studies. *Int. J. Product. Res.* 2011. Vol. 49. No. 4. P. 1061—1079. DOI: dx.doi.org/10.1080/00207540903479786.
21. *Gibson I.* Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. N.Y.: Springer-Verlag, 2015. DOI: dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3.
22. *Baimakov Yu.V., Vetyukov M.M.* Elektroliz rasplavlennykh solei [Electrolysis of molten salts]. Moscow: Metallurgiya, 1966.
23. *Rodyakin V.V.* Metallurgiya kal'tsiya [Metallurgy of calcium]. Moscow: Metallurgiya, 1957.
24. *Laptev D.A., Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev V.A.* Vosstanovitel'naya sposobnost' rastvorov kal'tsiya v ego rasplavlennom chloride. In: *Metallurgiya legkikh i tugoplavkikh metallov*: Mater. 3 nauch.-tekhn. konf. [Reducing ability of calcium solutions in its molten chloride. In: *Metallurgy of light and refractory metals*: *Mater. 3-rd Sci. and Techn. Conf.]* (10—11 Oct. 2014). Ekaterinburg: UrFU, 2014. P. 169—172.

Уважаемые коллеги!

Предлагаем вашему вниманию новую книгу

ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Автор: Ю.М. Королев

М.: Изд-во «Спутник +», 2018. – 152 с. ISBN 978-5-9973-4806-9

В книге описана принципиально новая технология производства беспористых полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама нелимитированных размеров, что расширяет ассортимент и повышает качество выпускаемой продукции. Фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом при полном кругообороте фторсодержащих компонентов и водорода, что обеспечивает экологическую чистоту производства, а также отсутствие расходуемых реагентов и складируемых отходов. Приведены методики оптимизации процессов и аппаратурно-технологические решения для производства крупногабаритных заготовок для последующей деформации, а также разнообразных изделий из плотного вольфрама, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами. Предлагаемая технология позволяет значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции. Приведены физико-механические свойства получаемого вольфрама.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занятых в области разработки, производства и применения изделий из вольфрама, а также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических и металловедческих специальностей.

УДК 621.762.016
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-11-22

Особенности контактного взаимодействия на границе слоев горячештампованного порошкового биметалла типа «конструкционная сталь – быстрорежущая сталь»

© 2018 г. **Ю.Г. Дорофеев**, **В.Ю. Дорофеев, А.В. Бабец, Е.Н. Бессарабов, О.Н. Романова, А.Н. Свиридова**

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

Статья поступила в редакцию 11.06.18 г., доработана 27.07.18 г., подписана в печать 06.08.18 г.

Основная проблема при производстве биметаллов (БМ) заключается в необходимости обеспечения адгезионного взаимодействия на границе контакта слоев, предотвращающего их отслаивание в процессе эксплуатации. Горячая штамповка пористых заготовок обеспечивает возможность получения высокоплотных порошковых БМ с минимальным количеством пор как в объеме материала слоев, так и на границе между ними, что способствует повышению прочности сцепления. При изготовлении горячештампованных порошковых БМ существует вероятность смешивания материалов шихт рабочего слоя и подложки, что может привести к неконтролируемому «размыванию» границы раздела. В настоящей работе для получения пористых заготовок БМ типа «конструкционная сталь – быстрорежущая сталь» использован предложенный ранее способ, предусматривающий предварительную подпрессовку порошка труднодеформируемого материала. С целью определения механических свойств и проведения структурного анализа были приготовлены двухслойные цилиндрические образцы диаметром 20 мм, длиной 30 мм. Материал основы БМ – сталь ПК40, рабочего слоя – распыленный порошок быстрорежущей стали М2 с удовлетворительными характеристиками прессуемости. Пористые заготовки образцов БМ прессовали в специально сконструированной пресс-форме на гидравлическом прессе, позволяющей осуществлять двустороннее прессование двухслойных порошковых формовок с заданным распределением плотности и прочности слоев. Холоднопрессованные заготовки БМ спекали в защитной атмосфере, а затем подвергали горячей допрессовке на лабораторном копре. Часть заготовок изучали в спеченном состоянии. Кроме того, проводили горячую допрессовку неспеченных холоднопрессованных заготовок. Удовлетворительная технологическая прочность материала рабочего слоя наблюдалась при его пористости 34 % < $П_{раб.сл}$ < 45 %. При $П_{раб.сл}$ > 45 % порошок не формуется, а при $П_{раб.сл}$ < 34 % рабочий слой отслаивается. Установлено, что максимальную прочность соединения слоев и термостойкость БМ обеспечивает применение технологической схемы, предусматривающей предварительное спекание холоднопрессованных заготовок и последующую горячую штамповку. Оптимальное давление подпрессовки рабочего слоя составляет 145 МПа.

Ключевые слова: горячая штамповка, пористые заготовки, биметалл, адгезия, хрупкое разрушение, конструкционная порошковая сталь, быстрорежущая сталь, рабочий слой, основа, термостойкость, поверхность частиц, окисление, прочность соединения слоев.

Дорофеев Ю.Г. – докт. техн. наук, профессор.

Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Технология машиностроения» ЮРГПУ (НПИ) (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: dvyu56.56@mail.ru.

Бабец А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: babets@kompozite.ru.

Бессарабов Е.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: bess_555en@mail.ru.

Романова О.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: ron-post@mail.ru.

Свиридова А.Н. – ассистент кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

Для цитирования: *Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Бабец А.В., Бессарабов Е.Н., Романова О.Н., Свиридова А.Н.* Особенности контактного взаимодействия на границе слоев горячештампованного порошкового биметалла типа «конструкционная сталь – быстрорежущая сталь» // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 11–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-11-22.

Dorofeyev Yu.G., Dorofeyev V.Yu., Babets A.V., Bessarabov Eu.N., Romanova O.N., Sviridova A.N.

Contact interaction peculiarities at the boundary of layers of «structural steel–high-speed steel» hot-forged powder bimetal

The main problem in the production of bimetals (BMs) is the need to ensure adhesive interaction at the contact boundary of layers to prevent their peeling during operation. Hot forging of porous preforms (HFPP) provides the possibility of obtaining high-density

powder BMs with a minimum amount of pores both in the volume of the layer material and at the layer interface to increase adhesion strength. Production of hot-forged powder BMs may involve mixing of working layer and substrate charge materials, which can lead to uncontrolled interface «blurring». This study uses the previously proposed method for pre-pressing of hard-to-deform material powder to produce «structural steel – high-speed steel» porous BM preforms. Two-layer cylindrical ∅20×30 mm samples were obtained in order to determine mechanical properties and conduct structural analysis. The BM base material was PK40 steel, and the working layer was atomized powder of M2 high-speed steel featuring satisfactory compressibility properties. The porous preforms of BM samples were pressed in a specially designed mold at a hydraulic press enabling two-sided pressing of two-layer powder moldings with predetermined distribution of layer densities and strengths. Cold-pressed BM preforms were sintered in protective environment, and then subjected to hot repressing using a laboratory drop hammer. Some preforms were examined as sintered. In addition, hot repressing of cold-pressed green preforms was performed. Satisfactory process strength of the working layer material is observed at its porosity (P_{wl}) in the range from 34 to 45 %. When $P_{wl} > 45$ %, powder is not molded, and at $P_{wl} < 34$ % the working layer delaminates. The maximum layer bonding strength and thermal shock resistance of BM provides the use of a flow route that involves preliminary sintering of cold-pressed preforms and subsequent hot forging. The optimum pressure of working layer pre-pressing is 145 MPa.

Keywords: hot forging, porous preforms, bimetal, adhesion, brittle fracture, structural powder steel, high speed steel, working layer, substrate, thermal shock resistance, powder surface, oxidation, layer bonding strength.

Dorofeyev Yu.G. – Dr. Sci. (Tech.), Professor.

Dorofeyev V.Yu. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Mechanical engineering department, Platov South-Russian State Polytechnic University (PSRSPU (NPI)) (346428, Russia, Rostov reg., Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132). E-mail: dvyu56.56@mail.ru.

Babets A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Mechanical engineering department, PSRSPU (NPI). E-mail: babets@kompozite.ru.

Bessarabov Eu.N. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of international logistics systems and complexes, PSRSPU (NPI). E-mail: bess_555en@mail.ru.

Romanova O.N. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Mechanical engineering department, PSRSPU (NPI). E-mail: ron-post@mail.ru.

Sviridova A.N. – Assistant, Department of automobiles and transport-technological complexes, PSRSPU (NPI). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

Citation: *Dorofeyev Yu.G., Dorofeyev V.Yu., Babets A.V., Bessarabov Eu.N., Romanova O.N., Sviridova A.N.* Osobennosti kontaktnogo vzaimodeis,tviya na granitse sloev goryacheshtampovannogo poroshkovogo bimetalla tipa «konstruktsionnaya stal' – bystrorezhushchaya stal'». *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 11–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-11-22.

Введение

Технологии порошковой металлургии обеспечивают возможность получения широкого спектра биметаллов (БМ) и функционально-градиентных материалов [1]. Основная проблема при производстве БМ заключается в необходимости обеспечения адгезионного взаимодействия на границе контакта слоев, предотвращающего их отслаивание в процессе эксплуатации. При взрывном прессовании адгезию обеспечивает высокоэнергетическое воздействие на материал соединяемых слоев [2, 3]. При получении БМ путем совместного спекания материалов рабочего слоя и подложки в приконтактной зоне развиваются диффузионные процессы, которые способствуют формированию надежного соединения [4—11]. Большие перспективы имеют методы пропитки поверхностного слоя заготовки расплавом требуемого состава, а также спекания—пайки (sinter—brazing) [12—14].

Однако указанные технологии не лишены недостатков. Взрывное прессование связано с необходимостью применения специализированного оборудования, а совместное спекание слоев БМ подразумевает использование длительных высокотемпературных выдержек, что снижает технико-экономические характеристики процесса. Комбинированные детали типа «шестерня — диск», полученные методом спекания—пайки, зачастую разрушаются по зоне соединения из-за неудовлетворительного качества пайки [15]. Применение этой технологии связано с необходимостью оптимизации температурно-временных параметров и химического состава используемого припоя [14, 16]. Избыток жидкой фазы при пайке обусловливает формирование трещин в переходной зоне, а отсутствие углерода в составе подложки — выделение включений железа на границе соединения, что снижает его прочность.

Горячая штамповка пористых заготовок (ГШПЗ) обладает целым рядом преимуществ, перспективных в плане решения отмеченных выше проблем. Метод ГШПЗ обеспечивает возможность получения высокоплотных порошковых БМ с минимальным количеством пор как в объеме материала слоев, так и на границе между ними, что способствует повышению прочности сцепления. Сочетание высоких антифрикционных свойств рабочего слоя и требуемых показателей статической и динамической прочности материала подложки горячештампованных порошковых БМ типа «железо—бронза» позволило разработать технологию производства деталей «распределитель аксиально-поршневых гидромашин» [17].

При получении горячештампованных порошковых БМ одна из главных проблем заключается в необходимости получения пористой биметаллической заготовки. При этом существует вероятность смешивания материалов порошковых шихт рабочего слоя и подложки, что может привести к неконтролируемому «размыванию» границы раздела. Предложен способ, обеспечивающий возможность получения пористых биметаллических заготовок на основе материалов с различной прессуемостью [18]. Метод апробирован при изготовлении БМ антифрикционного назначения типа «железо—бронза». При этом был получен порошковый БМ с высокими физико-механическими свойствами [19].

Способ представляется перспективным также в плане получения износостойких БМ типа «конструкционная сталь — быстрорежущая сталь (БРС)». Ранее пористые заготовки труднопрессующегося материала рабочего слоя (БРС) получали методом шликерного формования. Заготовки характеризовались искажением формы и нестабильностью размеров [20]. Повышение прессуемости материала рабочего слоя за счет добавления в шихту порошков меди или низколегированной стали сопровождается снижением его твердости [21].

Несколько лет назад филиал фирмы «Höganäs» в Великобритании выпустил на рынок порошок быстрорежущей стали М2 с удовлетворительными характеристиками прессуемости [22]. Данное обстоятельство обусловливает необходимость внесения изменений в существующие технологические процессы получения порошковых быстрорежущих сталей и биметаллов с рабочим слоем из БРС.

Цель работы — изучение контактного взаимодействия на границе слоев порошковых БМ типа «конструкционная сталь — быстрорежущая сталь», полученных методом ГШПЗ.

Методика исследования

Для определения механических свойств и проведения структурного анализа получали двухслойные цилиндрические образцы диаметром 20 мм, длиной 30 мм (рис. 1). Состав порошковых шихт материалов рабочего слоя и основы, а также характеристики применявшихся порошков приведены в табл. 1 и 2.

Пористые заготовки образцов БМ прессовали в специально сконструированной пресс-форме на гидравлическом прессе PHML-60 («Mannesmann Demag Laufer», Германия) с номинальным усилием 600 кН (рис. 2) [18]. Пресс-форма позволяет

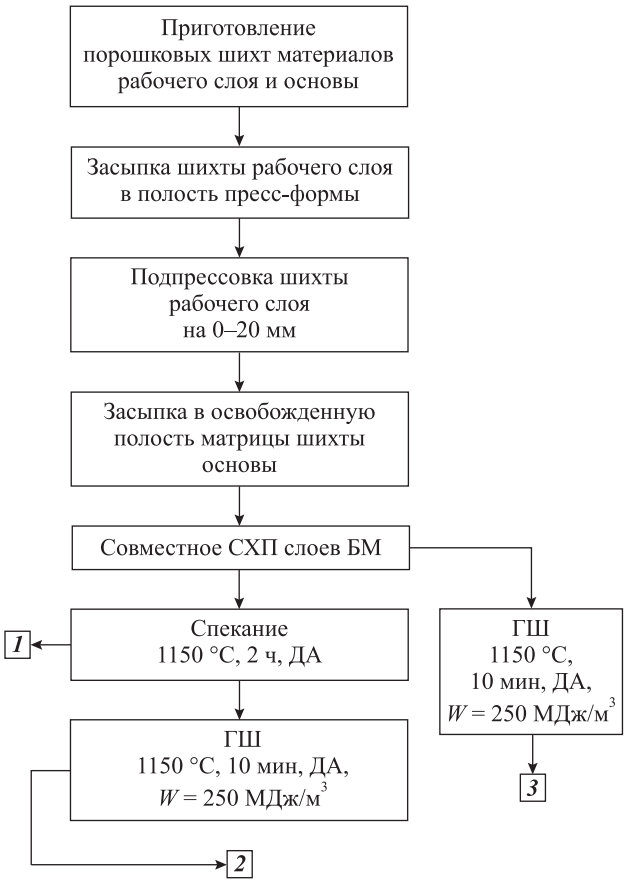


Рис. 1. Технологические схемы (***1–3***) получения образцов БМ

СХП – статическое холодное прессование; ГШ – горячая штамповка; W – приведенная работа уплотнения; ДА – диссоциированный аммиак

Таблица 1**. Состав порошковых шихт**

Материал	Содержание, мас.%			
	Графит ГК-3	Твердая смазка Kenolube («Höganäs AB»)	Распыленный железный порошок ПЖР 3.200.28-30 (ПАО «Северсталь»)	Распыленный порошок БРС М2 («Höganäs, Ltd.», Great Britain)
Основа	0,6*	0,8	Ост.	–
Рабочий слой	–	0,8	–	Ост.

* Содержание углерода в горячештампованных образцах соответствует стали ПК40.

Таблица 2. **Физические и технологические свойства используемых порошков**

Материал	Массовая доля компонентов, %	Гран. состав, мкм	Насыпная плотность, $\rho_{нас}$, г/см^3	Текучесть, г/с	Уплотняемость, г/см^3	Формуемость
					при P = 600 МПа	
ПЖР 3.200.28	Fe – осн. C – 0,03 O – 0,3 Si – 0,04 Mn – 0,12 P – 0,02 S – 0,01	+200–0 +160–3,7 +45–78,8 –45–17,5	2,72	32	7,27	Формуется
БРС М2	C – 0,9 Cr – 4,5 Co – 1,0 Mo – 5,50 Si – 0,45 V – 2,2 W – 6,75	+150–5 +106–54,72 +75–20,08 +45–15,7 –45–4,5	2,3±0,1	32	6,2	Формуется

осуществлять двустороннее прессование двухслойных порошковых формовок с заданным распределением плотности и прочности слоев.

Пресс-форма включает в себя плавающую матрицу *1*, опирающуюся на упругий элемент *5*. Избыточная масса шихты наружного слоя обеспечивается регулировкой навесок, использованием двух наружных трубчатых пуансонов *2*, двух внутренних пуансонов *4*, стержня *3*, а также путем подпрессовки наружного слоя на требуемую величину. Эта масса может частично смещаться при ее увлечении силами трения и расходоваться на уплотнение наружного слоя *7*.

После осадки наружного слоя (см. рис. 2, этап 1, поз. *6*, *7*), удаления стержня *3* и установки внутреннего нижнего пуансона *4* осуществляется засыпка шихты внутреннего слоя *8* в пространство, ограниченное внутренней поверхностью подпрессованного наружного слоя *7* и верхним торцом нижнего внутреннего пуансона *4* (этап 2). Верхний уровень засыпки может изменяться в зависимости от соотношения свойств материалов слоев шихт. После этого верхний внутренний пуансон *4* устанавливается в отверстие верхнего трубчатого пуансона *2* и осуществляется подпрессовка порошка основы. На заключительном этапе 3 производится совместное уплотнение слоев заготовки *9*. При этом матрица *1*, нижний трубчатый и внутренний пуансоны *2* и *4* жестко опираются на плиту, а упругий элемент *5* занимает положение в углублении штамповой плиты.

Горячую допрессовку формовок проводили на лабораторном копре с массой падающих частей 100 кг. После ГШ образцы разрезали в сечении плоскостью, перпендикулярной оси цилиндра, на две равные части. Для металлографических ис-

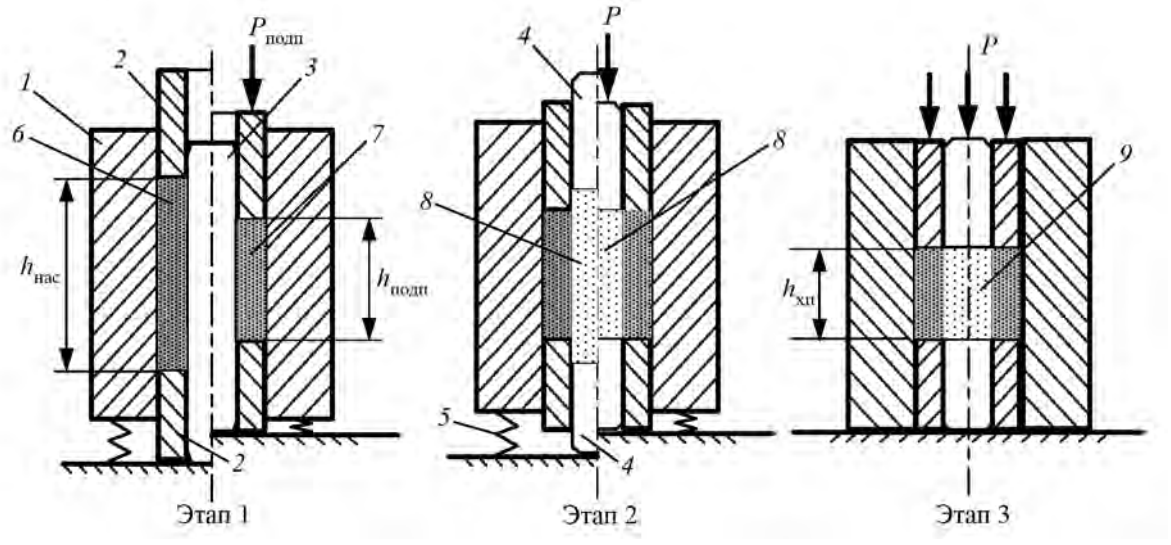


Рис. 2. Схемы этапов получения горячештампованных биметаллических образцов

Этап 1 – засыпка (слева от оси симметрии) и подпрессовка (справа от оси симметрии) порошка рабочего слоя
Этап 2 – выпрессовка иглы, засыпка порошка основы (слева от оси симметрии) и его подпрессовка (справа от оси симметрии)
Этап 3 – совместное окончательное уплотнение слоев

1 – матрица СХП, ***2*** – верхний и нижний трубчатые пуансоны, ***3*** – стержень, ***4*** – верхний и нижний цельные внутренние пуансоны, ***5*** – упругий элемент, ***6*** – рабочий слой (в свободно насыпанном состоянии), ***7*** – рабочий слой (в подпрессованном состоянии), ***8*** – основа, ***9*** – холоднопрессованная заготовка БМ

$h_{нас}$ – высота рабочего слоя в состоянии насыпки; $h_{подп}$ – высота рабочего слоя в подпрессованном состоянии; $h_{хп}$ – высота заготовки БМ после СХП

следований использовали оптический микроскоп AltamiMET-1M (ООО «Альтами», Россия) и растровый электронный микроскоп (РЭМ) TescanVega LMU («Tescan», Чехия)[1]. Изучали нетравленые и травленые шлифы. Травление проводили в 3 %-ном нитале, так как он обеспечивает достаточный контраст для оценки типа и морфологии карбидов, а также границ зерен в матрице БРС [23]. При этом в полной мере выявляется также структура материала подложки — стали ПК40.

Поверхностную пористость ($П_{пов}$) рабочего слоя и основы определяли с помощью оптического микроскопа AltamiMET-1M на нетравленых шлифах. Кроме того, проводили выборочную проверку $П_{пов}$ слоев БМ методом гидростатического взвешивания. При этом осуществляли послойное стачивание материала с шагом 0,5 мм. Расхождение результатов измерений $П_{пов}$ не превышало 12 %.

Рентгенофлуоресцентный микроанализ химического состава выполнен с помощью системы INCA Energy 450 («Oxford Instruments Analytical», Великобритания). Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Поверхность шлифов полировали алмазной пастой и подвергали ультразвуковой чистке.

Микротвердость измеряли на цифровом микротвердомере HVS-1000 («L.H. Testing Instruments Co., Ltd», Китай) по ГОСТ 9450-76 (0,2 Н, 10 с). Твердость по Роквеллу определяли на твердомере ТР5056 УХЛ по ГОСТ 24622-81. Оценку прочности соединения ($\tau_{ср}$) слоев БМ проводили в процессе испытаний цилиндрических образцов на срез в специальном приспособлении (рис. 3). Образец с проточенной юбкой толщиной 1 мм совместно с ножом *1* и двумя центровочными кольцами *2* и *6* устанавливали в корпус *3* (рис. 3, поз. *А*). Приспособление закрепляли на разрывной машине между траверсами и нагружали, фиксируя показатели. Рабочий слой поэтапно удаляли механической обработкой. Определяли значения $\tau_{ср}$ основы, рабочего слоя и переходной зоны.

Кроме того, для оценки качества соединения слоев БМ проводили испытания на термоудар. Биметаллический образец нагревали с использова-

[1] Рентгенофлуоресцентный микроанализ и растровая электронная микроскопия проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» ЮФУ.

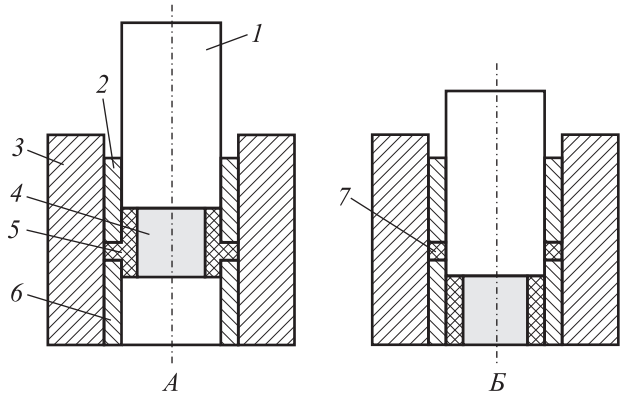


Рис. 3. Приспособление для определения предела прочности на срез

1 – нож, ***2*** – верхнее центровочное кольцо, ***3*** – корпус, ***4*** и ***5*** – основа и рабочий слой образца БМ, ***6*** – нижнее центровочное кольцо (нижний нож), *7* – срезанная часть образца

Положение ***А*** – исходное, ***Б*** – после испытаний

нием электромагнитного индуктора до 870 °С, после чего резко охлаждали в воде. Образец очищали от окалины и исследовали на наличие микротрещин, отслоений материала в переходной зоне. Показателем качества соединения слоев БМ являлось количество циклов, которое выдерживал образец до появления визуально различимых трещин (при 3-кратном увеличении).

Результаты и их обсуждение

Удовлетворительная технологическая прочность материала рабочего слоя наблюдается при его пористости 34 % < $П_{раб.сл}$ < 45 %. При $П_{раб.сл}$ > > 45 % порошок не формуется, а при $П_{раб.сл}$ < 34 % рабочий слой отслаивается. В табл. 3 представлены результаты измерений пористости рабочего слоя и биметаллической заготовки ($П_{БМ}$) при различных значениях давления подпрессовки ($P_{подп}$) и соответствующих величинах подпрессовки рабочего слоя ($h_{подп}$).

Таблица 3. **Характеристики рабочего слоя после подпрессовки**

$h^*_{нас}$, мм	$h^*_{подп}$, мм	$P_{подп}$, МПа	$П_{раб.сл}$, %	Высота заготовки после СХП, мм	$П_{БМ}$, %
65	0	0	38,5	30	31
	10	60	43		
	15	145	48		
	20	320	53		

* Обозначения указаны на рис. 2.

При $h_{подп}$ = 0 осуществляли совместное прессование порошков рабочего слоя и основы в свободно насыпанном состоянии. После СХП в зависимости от величины подпрессовки пористость рабочего слоя составляла 20—25 %, внутреннего — 25 %.

В состоянии после спекания (схема *1*, см. рис. 1) структура основного слоя БМ представляет собой среднепластинчатый перлит (балл 6 по шкале 1 ГОСТ 8233-56) и феррит (рис. 4, *а*). Формирование пластинчатого перлита свидетельствует о высокой гомогенности исходного аустенита [24]. В рабочем слое наблюдается бейнит с включениями карбидов глобулярной формы (рис. 4, *б*). Образование бейнита обусловлено ускоренным охлаждением образцов БМ после спекания (контейнер с образцами охлаждался на воздухе). Структура переходного слоя — легированный феррит (рис. 5, т. *2*).

Скорость охлаждения образцов в процессе ГШ при контакте поверхностей нагретой заготовки с относительно холодными поверхностями пресс-формы была существенно выше, чем после спекания. Это обусловило проявление эффекта высокотемпературной термомеханической обработки и вызвало формирование мартенсито-бейнитных структур. Структура рабочего слоя образцов, полученных по схеме *2*, представляет собой скрытоигольчатый мартенсит (балл 1 по шкале 3 ГОСТ 8233-56) и карбиды (см. рис. 4, *в*). На межчастичных поверхностях заметны следы окисления. Это связано с неудовлетворительным качеством защитной среды при спекании. В переходном слое спеченных образцов (схема *1*) фиксируются частицы оксидов (см. рис. 5, т. *1*). В структуре образцов, полученных по схеме *3*, не предусматривавшей проведение спекания, следы окисления не наблюдаются (рис. 4, *д*). Структура основы представляет собой бейнит + феррит (рис. 4, *г*), в переходном слое наблюдается бейнит (рис. 4, *ж*).

Структура рабочего слоя образцов, полученных ГШ неспеченных холоднопрессованных заготовок (схема *3*), характеризуется наличием бейнита и карбидов (рис. 4, *д*). В структуре основы наблюдается мелкопластинчатый перлит (балл 5 по шкале 1 ГОСТ 8233-56), а в переходном слое — сорбит (рис. 4, *е*).

Карбидная неоднородность и карбидная сетка в структуре рабочего слоя образцов, полученных

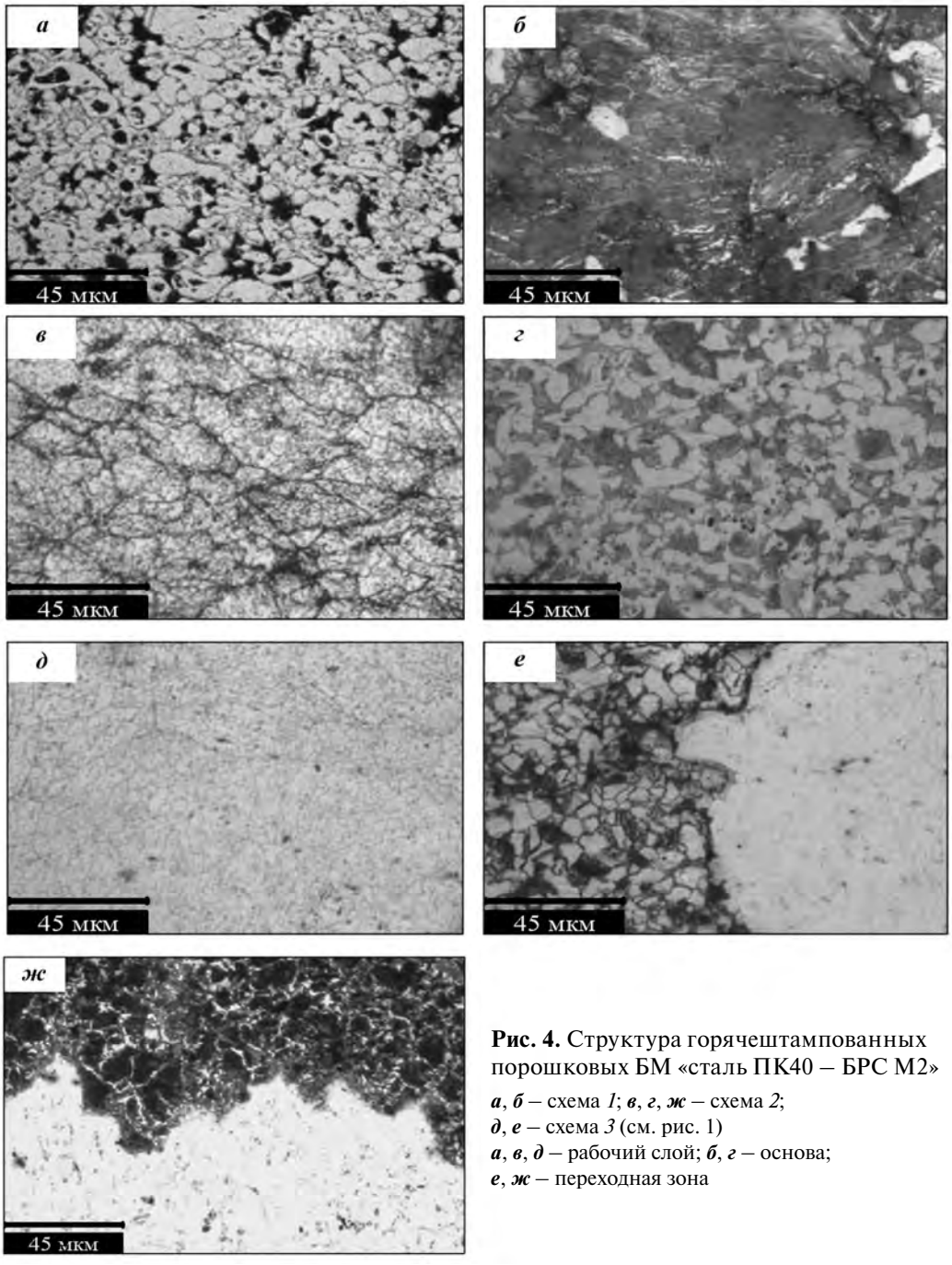
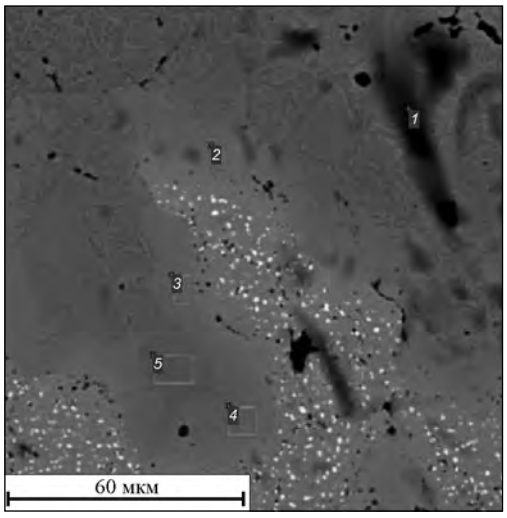


Рис. 4. Структура горячештампованных порошковых БМ «сталь ПК40 – БРС М2»
а, ***б*** – схема *1*; ***в***, ***г***, ***ж*** – схема *2*;
д, ***е*** – схема *3* (см. рис. 1)
а, ***в***, ***д*** – рабочий слой; ***б***, ***г*** – основа;
е, ***ж*** – переходная зона

по различным технологическим схемам, не наблюдаются, что является характерной особенностью порошковых быстрорежущих сталей [25].

Наибольшую микротвердость имеют структурные составляющие рабочего слоя и основы образцов, полученных по схеме *2*, которая предусматривала проведение предварительного спекания (см. табл. 3, рис. 6). Соответствующие значения для образцов, полученных по схеме *3*, заметно ниже (рис. 6, кр. *3*). Это свидетельствует о том, что проведение предварительного спекания способствовало гомогенизации структуры материалов рабочего слоя и основы и повышению устойчивости переохлажденного аустенита.

Величина подпрессовки рабочего слоя ($h_{подп}$) — фактор, определяющий условия уплотнения слоев и формирования переходной зоны при холодном прессовании. При его увеличении поверхностная пористость слоев монотонно уменьшается (рис. 7). Для рабочего слоя (кр. *1*) это связано с улучшени-



Точки	Содержание, ат. %						
	O	V	Cr	Fe	Mo	W	C
1	9,77	–	0,15	70,98	4,67	–	14,42
2	–	0,36	0,98	89,60	1,96	1,62	5,48
3	–	0,35	1,22	92,21	0,85	0,90	4,46
4	–	0,29	1,15	92,41	0,99	0,17	4,99
5	–	–	0,27	94,27	0,39	–	5,07

Рис. 5. Микроструктура переходной зоны БМ, полученного по схеме *1*, и результаты рентгенофлуоресцентного анализа отмеченных точек

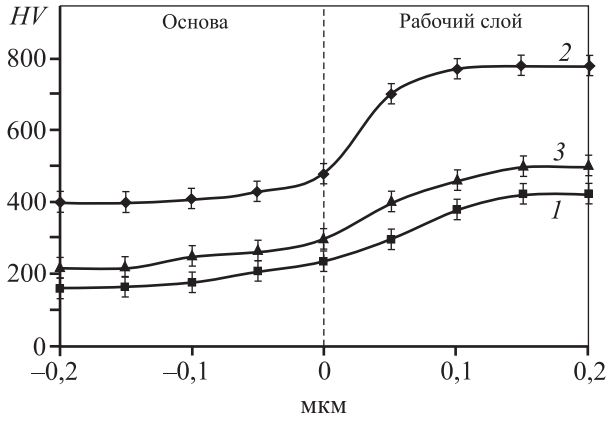


Рис. 6. Распределение значений микротвердости в переходной зоне БМ

Номера кривых соответствуют технологическим схемам ***1–3***

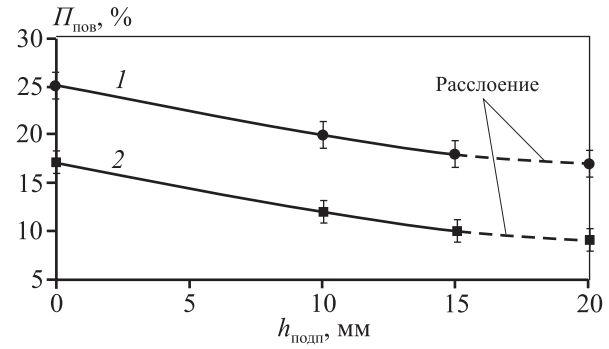


Рис. 7. Влияние величины подпрессовки рабочего слоя на поверхностную пористость слоев БМ

1 – рабочий слой, ***2*** – основа

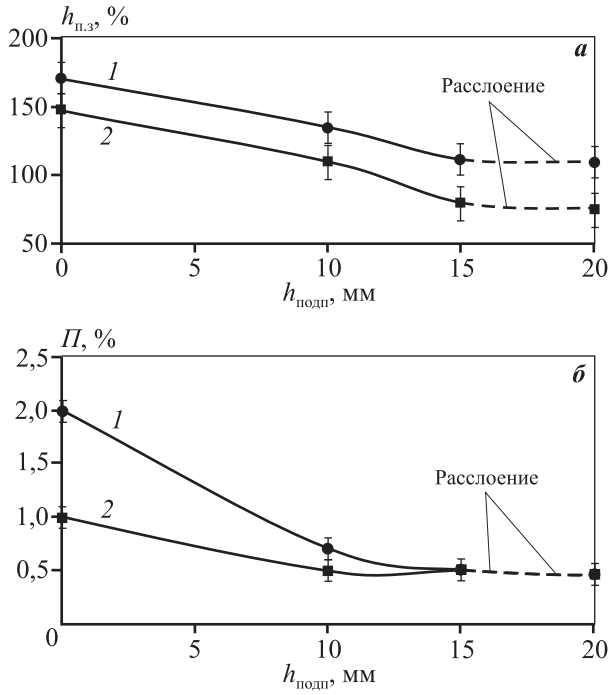


Рис. 8. Влияние величины подпрессовки рабочего слоя на толщину переходной зоны (***а***) и общую пористость слоев БМ (***б***)

а: ***1*** – схема *3*, ***2*** – схема *1*

б: ***1*** – рабочий слой, ***2*** – основа

ем условий его уплотнения по мере увеличения давления подпрессовки, а для материала основы (кр. *2*) — с повышением однородности распределения напряжений и деформаций в материале заготовки БМ за счет предварительного деформирования рабочего слоя. При этом уменьшается толщина переходного слоя как в спеченных, так и в горячештампованных образцах, а значения пористости слоев снижаются до минимума ~0,5 % (рис. 8).

Наибольшую прочность соединения имеют образцы, полученные по схеме *2*, несмотря на наличие следов окисления в рабочем слое (рис. 9). Значения $\tau_{ср}$ образцов, приготовленных по схеме *3*, меньше, хотя окисления поверхностей частиц

Таблица 4. **Свойства слоев и структурных составляющих БМ**

Технологическая схема* (см. рис. 1)	Исследуемая зона	Твердость		*HV*
		HRB	*HRC*	
1	Основа	42–47	–	164–200 (перлит)
	Рабочий слой	85–90	–	390–424 (бейнит)
	Переходная зона	–	–	193–200 (феррит)
2	Основа	–	10–15	410–470 (бейнит)
	Рабочий слой	–	54–57	770–778 (мартенсит)
	Переходная зона	–	–	482–500 (бейнит)
3	Основа	85–90	–	220–250 (перлит)
	Рабочий слой	–	40–45	460–500 (бейнит)
	Переходная зона	–	–	300–350 (сорбит)

* Образцы получены при $h_{подп}$ = 15 мм, $P_{подп}$ = 145 МПа.

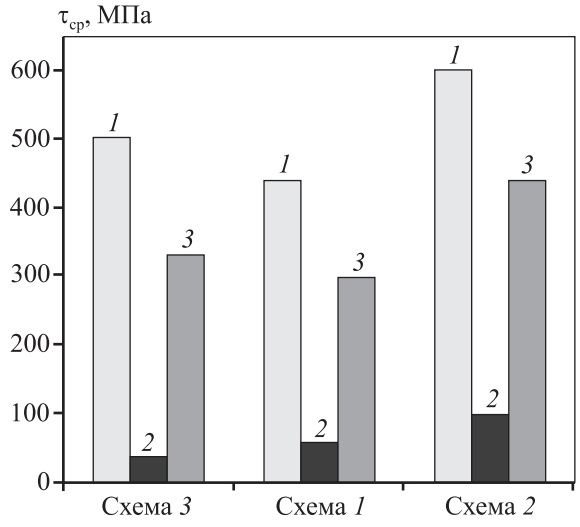


Рис. 9. Результаты испытаний БМ на срез
1 – рабочий слой, ***2*** – основа, ***3*** – переходная зона

порошка рабочего слоя не наблюдалось (см. выше). Высокая прочность соединения слоев в первом случае связана с протеканием диффузионных процессов в приграничной зоне при спекании (рис. 10). Несмотря на окисленность поверхностей частиц рабочего слоя, непосредственно на границе слоев окисления не наблюдалось.

Переходная зона образцов, полученных по схеме *3*, формировалась в условиях кратковременного термодеформационного воздействия при ГШ. Диффузионные процессы существенного развития не получили (рис. 11). Следует отметить, что термодеформационное воздействие на зону соединения слоев БМ превалирует в сравнении с воздействием спекания, поскольку значения $\tau_{ср}$ спеченных образцов были наименьшими (см. рис. 9, схема *1*).

При анализе особенностей формирования структуры и свойств переходной зоны БМ необходимо учитывать также следующее немаловажное обстоятельство. Переходная зона может являться очагом зарождения хрупкого разрушения, инициирование которого связано не только с неудовлетворительной адгезией материалов слоев. Причиной интеркристаллитной хрупкости может являться также значительное различие показателей прочности контактирующих фаз [26]. Хрупкое разрушение развивается в системе, в которой предел текучести выпавшей фазы существенно ниже, чем у матрицы. В этом случае при нагружении создается такое же напряженное состояние, как и в образце с надрезом, что приводит к хрупкому разрушению номинально пластичных структурных составляющих.

Представляется целесообразным проанализировать в указанном контексте приведенные выше данные по микротвердости переходной зоны и прочности соединения слоев (см. рис. 6, 9 и табл. 4). Наименьшие значения $\tau_{ср}$ продемонстрировали спеченные образцы (схема *1*). В этом случае микротвердость переходной зоны в ~2 раза меньше, чем рабочего слоя. Наибольшая прочность зоны соединения наблюдается в образцах, полученных по схеме 2. При этом различие значений *HV* рабочего слоя и переходной зоны составляет 56—60 %, что является оптимальным.

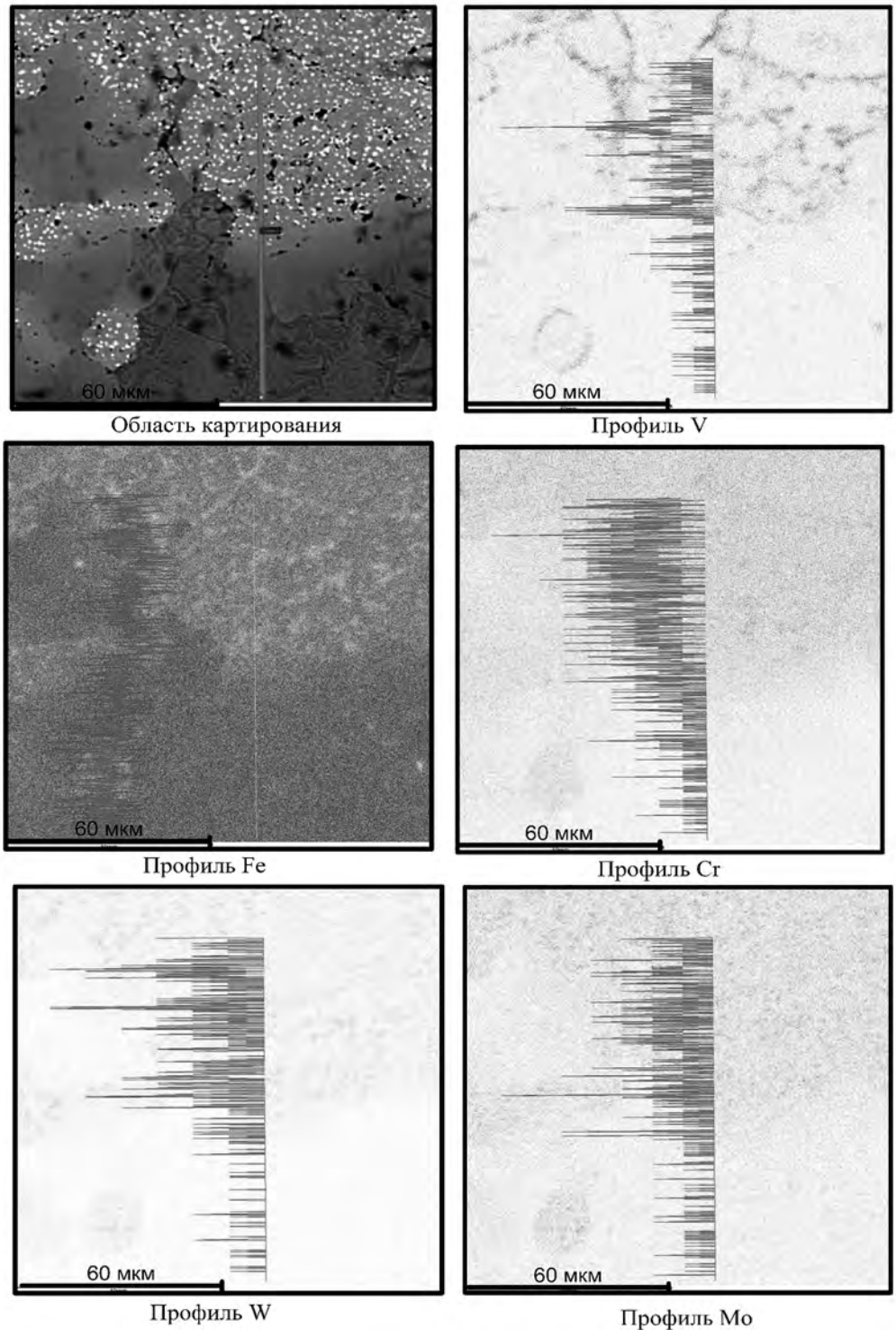
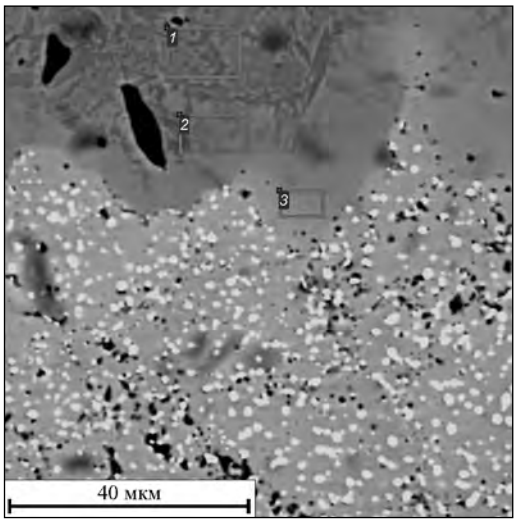


Рис. 10. Микроструктура и распределение элементов в переходной зоне БМ, полученного по схеме *2*

Термостойкость образцов БМ является интегральной характеристикой качества соединения слоев. При повышении значений $h_{подп}$ она увеличивается незначительно (рис. 12). Наибольшую термостойкость продемонстрировали образцы, полученные по схеме *2*, что обусловлено высокой прочностью соединения слоев (см. рис. 9). Такие БМ могут подвергаться термической обработке и эксплуатироваться в условиях значительного перепада температур.



Точки	Содержание, ат. %				
	V	Cr	Fe	Mo	W
1	0,04	0,28	94,24	–	–
2	0,25	0,73	92,80	0,68	0,08
3	0,39	1,69	89,39	1,72	1,38

Рис. 11. Микроструктура переходной зоны БМ, полученного по схеме *3*,
и результаты рентгенофлуоресцентного анализа отмеченных точек

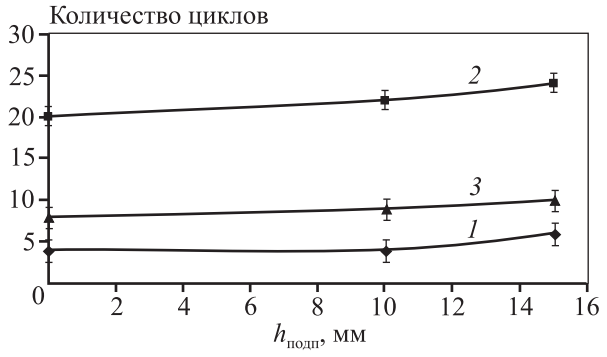


Рис. 12. Влияние величины подпрессовки рабочего слоя на термостойкость БМ

Номера кривых соответствуют технологическим схемам *1–3*

Выводы

1. Показана возможность изготовления порошковых БМ типа «конструкционная сталь — быстрорежущая сталь» горячей штамповкой пористых заготовок, полученных холодным прессованием в пресс-форме, обеспечивающей равномерное распределение напряжений и деформаций.

2. Максимальную прочность соединения слоев и термостойкость БМ обеспечивает применение технологической схемы *2*, предусматривающей проведение предварительного спекания холодно-прессованных заготовок и последующей ГШ. Оптимальное давление подпрессовки рабочего слоя $P_{подп}$ = 145 МПа ($h_{подп}$ = 15 мм).

3. В дальнейшем целесообразно провести оптимизацию режимов термической обработки БМ.

Литература/References

1. *Nenbrand A., Rödel J.* Gradient materials: An overview of a novel concept. *Z. Metall.* 1997. Bd. 88. No. 5. S. 308—321.
2. *Роман О.В.* Механизм взрывного прессования порошков. *Докл. АН БССР.* 1991. No. 1. С. 144—147; *Roman O.V.* Mekhanizm vzryvnogo pressovaniya poroshkov [Mechanism of explosive pressing of powders]. *Doklady AN BSSR.* 1991. No. 1. P. 144—147.
3. *Прюммер Р.* Обработка порошкообразных материалов взрывом. Пер. с нем. М.: Мир, 1990; *Prümmer R.* Obrabotka poroshkoobraznykh materialov vzryvom [Mechanism of explosive pressing of powders. Trans. from German]. Moscow: Mir, 1990.
4. *Hammil J.A.* What are the joining processes, materials and techniques for powder metal parts. *Welding J.* 1993. No. 2. P. 37—44.
5. *Kurt A., Gülenç B., Türker M.* Investigation of the weldability of PM parts by using MAG welding method. In: *1-st National PM Conference* (Ankara, Turkey, Sept. 15—16, 1996). P. 595—602.
6. *Fitzpatric G.A., Broughton T.* Diffusing bonding aeroengine components. *Defense Sci. J.* 1985. Vol. 38. P. 477—485.
7. *Zhang Y.C., Nakagama H.* Proposal of new bonding techniques: Instantaneous liquid phase bonding. *Trans. of J. W. R.* 1987. Vol. 16. P. 17—29.
8. *Mahoney M.W., Bampton C.C.* Fundamentals of diffusion bonding. *ASM Handbook*. 1984. Vol. 6. P. 156—159.
9. *Owczarsu W.A., Poulonis D.F.* Application of diffusion welding in USA. *Welding J.* 1981. No. 2. P. 22—33.
10. *Kurt A., Aksoy M., Saritas S.* Investigation of diffusion welding parameters for welding of PM Bronze (10 % Sn) to a mild steel. *Advances in Structural PM Component Production*: *Proc. Eur. Conf.* (Munich, Germany, Oct. 15—17, 1997). EPMA, 1997. P. 221—227.
11. *Schwartz M.M., Poulonis D.F.* Diffusion, welding and brazing. *Welding Handbook*. 1990. Vol. 3. P. 312—335.
12. *Федорченко И.М., Пугина Л.И.* Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980; *Fedorchenko I.M., Pugina L.I.* Kompozitsionnye spechennye antifriktsionye materialy [Sintered composite antifriction materials]. Kiev: Nauk. dumka, 1980.

13. *Selcuk C., Bond S., Woollin P.* Critical review of joining processes for powder metallurgy parts. In: *EURO PM2008: Proc. Inter. Powder Metallurgy Congress and Exhibition* (Mannheim, Germany, 29 Sept. — 1 Oct., 2008). EPMA, 2008. Vol. 3. P. 255—260.
14. *Galán-Salazar A., Campos M., Torralba J.M., Kjellén L., Mårs O.* The base material: A key factor in sinter-brazing. *Metal Powder Report*. 2017. Vol. 72. No. 5. P. 349—354.
15. *Nyborg L., Borgström H., Sotkovszki P., Krona Jan-Olof.* Development and manufacture of brazed sintered part for wear resistant application. In: *EURO PM2009: Proc. Inter. Powder Metallurgy Congress and Exhibition* (Copenhagen, Denmark, 12—14 Oct., 2009). EPMA, 2009. Vol. 1. P. 163—168.
16. *Galán-Salazar A., Campos M., Torralba J.M., Kjellén L., Mårs O.* Wettability for understanding the behaviour of new filler materials for sinter-brazing. *Powder Metallurgy*. 2017. Vol. 60. No. 2. P. 97—104.
17. *Семченков В.П.* Разработка технологии горячей штамповки биметалла типа «сталь — бронза» с порошковым рабочим слоем: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2000; *Semchenkov V.P.* Razrabotka tekhnologii goryachey shtampovki bimetalla «stal' — bronza» s poroshkovym rabochim sloyem [Development of the technology of hot forging of bimetal «steel—bronze» type with a powder working layer]: Abstr. Diss. of PhD. Novocherkassk: SRSPU (NPI), 2000.
18. *Бессарабов Е.Н., Дорофеев Ю.Г.* Способ прессования двухслойных порошковых многофункциональных изделий с вертикальным расположением слоев: Пат. 2475335 (РФ). 2013; *Bessarabov Eu.N., Dorofeyev Yu.G.* A method for pressing double-layer powder multifunctional products with a vertical location of layers: Pat. 2475335 (RF). 2013.
19. *Бессарабов Е.Н., Яси М.К., Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю.* Факторы, влияющие на качество горячештампованных порошковых биметаллических изделий. *Металлург*. 2014. No. 5. С. 88—91; *Bessarabov Eu.N., Yasi M..K., Dorofeyev Yu.G., Dorofeyev V.Yu.* Factors that affect the quality of hot-forged bimetallic powder products. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. No 5-6. P. 426—430.
20. *Ютишев А.С.* Разработка технологии производства биметаллических дисковых фрез с рабочими элементами из порошковых быстрорежущих сталей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: НГТУ, 1994; *Yutishev A.S.* Razrabotka tekhnologii proizvodstva bimetallicheskikh diskovykh frez s rabochimi elementami iz poroshkovykh bystrorezhushchikh stalei [Development of production technology for bimetallic disk mills with working elements from powder high-speed steels]: Abstr. Diss. of PhD. Novocherkassk: NSPU, 1994.
21. *Didu M., Radu S., Ciupitu I., Ciobanu M.* Effect of composition surface layer on some properties of the PM bicomponent parts In: *EURO PM2007: Proc. Inter. Powder Metallurgy Congress and Exhibition* (Toulouse, France, 15—17 October, 2007). EPMA, 2007. Vol. 1. P. 151—155.
22. Höganäs. Technical data sheet. M2: Water atomised high speed steel powder. M2 data — Iss. 05/07. P. 1—4.
23. *Атапек З.Х., Полат З., Гюмюз С., Эризир Э., Алтуж Г.С.* Выявление микроструктуры порошковых инструментальных сталей разными методами травления. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2014. No. 3. С. 42—48; *Atapek Ş.H., Polat Ş., Gümüş S., Erişir E., Altuğ G.S.* Determination of the microstructure of powder tool steels by different etching techniques. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2014. Vol. 56. No. 3-4. P. 152—158.
24. *Анциферов В.Н., Черепанова Т.Г.* Структура спеченных сталей. М.: Металлургия, 1981; *Antsiferov V.N., Cherepanova T.G.* Struktura spechennykh stalei [Structure of sintered steels]. Moscow: Metallurgiya, 1981.
25. *Витязь П.А., Керженцева Л.Ф., Дьячкова Л Н., Маркова Л.Ф.* Порошковые материалы на основе железа и меди: Атлас структур. Минск: Белорус. наука, 2008; *Vityaz P.A., Kerzhentseva L.F., D'yachkova L.N., Markova L.F.* Poroshkovyie materialy na osnove zheleza i medi: Atlas struktur [Powder materials based on iron and copper: Atlas of structures]. Minsk: Belorus. nauka, 2008.
26. *Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1975; *Trefilov V.I., Mil'man Yu.V., Firstov S.A.* Fizicheskiye osnovy prochnosti tugoplavkikh metallov [Physical basis of strength of refractory metals]. Kiev: Nauk. dumka, 1975.

УДК 669.018.25.017
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-23-29

Экспериментальное и расчетное определение температуры разогрева порошковой смеси при взрывном прессовании

© 2018 г. **С.В. Хаустов, А.В. Крохалёв, В.О. Харламов, М.А. Тупицин, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак**

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

Статья поступила в редакцию 05.07.18 г., доработана 18.07.18 г., подписана в печать 25.07.18 г.

Представлены результаты экспериментального определения температуры разогрева смеси порошков карбида хрома и титановой связки при взрывном нагружении на металлической подложке. Давление сжатия порошковой смеси в ударных волнах при взрывном прессовании составляло 2,5 ГПа. В эксперименте фиксировался термический цикл тыльной стороны металлической подложки, выполнявшей роль теплоприемного элемента, с нанесенным на нее покрытием и решалась нестационарная задача теплопроводности до совпадения расчетного и экспериментального термических циклов. Начальные условия выбирались из предположения, что к моменту окончания ударно-волновых процессов скомпактированный материал равномерно прогрет до некоторой средней температуры. Необходимые для расчетов теплофизические свойства скомпактированного материала определялись методом лазерной вспышки на установке LFA 427 («Netzsch», Германия). Расчеты показали, что температура разогрева порошковой смеси составила 208 и 225 °С при использовании адиабатического приближения и с учетом теплотдачи в окружающую среду соответственно. Сравнение полученных значений температуры с рассчитанными по увеличению энтальпии в процессе ударно-волновой обработки (в этих расчетах использовались значения плотности монолитного материала в нормальных условиях и конечной плотности порошкового материала, определенной после взрывной обработки, – 199 °С и 220 °С соответственно) показало, что они отличаются незначительно. Таким образом, использование предположения о равенстве плотности материала в ударной волне и плотности монолита не приводит к существенной погрешности и может быть использовано для практических расчетов.

Ключевые слова: твердый сплав, карбид хрома, титан, взрывное прессование порошков, температура разогрева.

Хаустов С.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолгГТУ (400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: regent_k@mail.ru.

Крохалёв А.В. – докт. техн. наук, декан факультета технологии конструкционных материалов ВолгГТУ. E-mail: kroch@vstu.ru.

Харламов В.О. – канд. техн. наук, вед. инженер Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Тупицин М.А. – мл. науч. сотрудник кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолгГТУ. E-mail: michael200567@mail.ru.

Кузьмин С.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», проректор ВолгГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., зав. кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», ректор ВолгГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

Для цитирования: *Хаустов С.В., Крохалёв А.В., Харламов В.О., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И.* Экспериментальное и расчетное определение температуры разогрева порошковой смеси при взрывном прессовании // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 23–29.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-23-29.

Khaustov S.V., Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuz'min S.V., Lysak V.I.

Experimental determination and calculation of powder mixture heating temperature at explosive compaction

The paper presents the experimentally determined heating temperature of mixed chromium carbide powders and titanium bond under explosive loading on a metal substrate. Pressure of powder mixture compression in shock waves during explosive pressing was 2,5 GPa. The experiment involved recording a thermal cycle on the back side of the coated metal substrate serving as a heat receiving element. It also solved a problem of non-stationary heat conduction until the calculated and experimental thermal cycles coincided. Initial conditions were chosen assuming that the compacted material is uniformly heated to a certain average temperature by the time the shock-wave processes end. Required thermophysical properties of the compacted material were determined by the laser flash method using the LFA 427 unit («Netzsch», Germany). According to calculations, powder mixture heating temperatures were

208 °C and 225 °C for adiabatic approximation and taking into account heat transfer into the environment, respectively. The obtained values were compared with ones calculated by the increase in enthalpy during the shock wave processing (these calculations used solid material densities under normal conditions and final powder material density determined after explosive treatment to be 199 °C and 220 °C, respectively), and it was found that they differ insignificantly. Thus, the assumption of equal material density in a shock wave and solid density does not lead to a significant error and can be used for practical calculations.

Keywords: hard alloy, chromium carbide, tungsten carbide, silicon carbide, titanium, explosive compacting of powders, heating temperature.

Khaustov S.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assoc. prof., Department of welding equipment and technology, Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenin av., 28. E-mail: regent_k@mail.ru.

Krokhalev A.V. – Dr. Sci. (Eng.), Dean of Structural materials technology faculty, VSTU. E-mail: kroch@vstu.ru.

Kharlamov V.O. – Cand. Sci. (Tech.), Lead engineer, Shared equipment center, VSTU. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Tupitsin M.A. – Junior research assistant, Department of welding equipment and technology, VSTU.
E-mail: michael200567@mail.ru.

Kuz'min S.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of welding equipment and technology, Vice-rector of VSTU. E-mail: weld@vstu.ru.

Lysak V.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of RAS, Rector of VSTU, Head of the Department of welding equipment and technology.
E-mail: lysak@vstu.ru.

Citation: *Khaustov S.V., Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuz'min S.V., Lysak V.I.* Eksperimental'noe i raschetnoe opredelenie temperatury razogreva poroshkovoi smesi pri vzryvnom pressovanii. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 23–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-23-29.

Введение

В последние десятилетия появилось достаточно большое количество исследований, посвященных изучению возможности получения консолидированных твердых сплавов и покрытий из них путем взрывного прессования смесей порошков карбидов тугоплавких металлов и металлической связки на металлических подложках [1—6]. Наиболее изученными являются антифрикционные материалы на основе карбида хрома с титановой связкой, обеспечивающей возможность формирования твердых сплавов на стадии прессования [7].

Получение твердых сплавов взрывным (как, впрочем, и любым другим) методом предполагает решение двух основных задач: уплотнение порошковой смеси и формирование прочных поверхностей раздела между ее компонентами.

Уровень давлений, обеспечиваемый применением конденсированных взрывчатых веществ, при этом, как правило, столь высок, что на пути решения первой из названных задач принципиальных препятствий не возникает: порошковые смеси, содержащие в своем составе такие карбиды, как Cr_3C_2 или WC, уплотняются взрывом до практически беспористого состояния [6, 8, 9].

Вторая задача является гораздо более сложной и связанной в значительной степени с уровнем температуры, достигаемой при обработке порошка взрывом [10—16]. В настоящее время существуют прямые экспериментальные способы ее измерения [17], основанные на методе естественных термопар, однако они не применимы для смеси порошков.

Поэтому задачами данного исследования были разработка методики косвенного экспериментального измерения температуры разогрева порошковой смеси при взрывном нагружении на монолитной подложке и анализ возможностей повышения точности существующих способов ее расчетного определения.

Материалы и методика исследования

Схема эксперимента показана на рис. 1. В стальной основе *4* размещали теплоприемный элемент (ТПЭ) *8*, выполняющий роль подложки, с зачеканенным на его тыльной стороне датчиком *9* (термопара типа ХА). Характерное время прогрева ТПЭ составляет ~10 с, при этом инерционностью термопары (~150 мс) можно пренебречь.

В качестве порошка *6* использовали смесь 50%об.Ti + 50об.%Cr_3C_2 с насыпной (исходной) плотностью 1042 кг/м^3 и толщиной слоя 7 мм, которую нагружали скользящей детонационной волной. Выбор содержания связки был связан с необходимостью обеспечения наибольшей вероятности сохранения покрытия на режимах, гарантирующих отсутствие его «сноса» [18]. Слой порошка

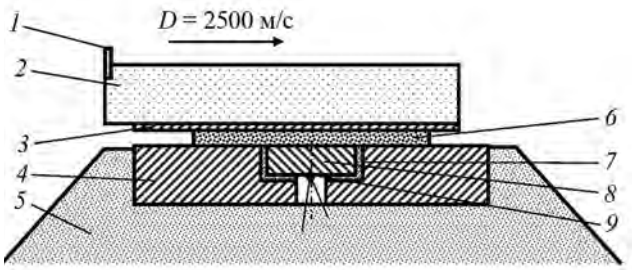


Рис. 1. Схема измерения теплового эффекта от разогрева порошковой смеси в результате скользящего взрывного нагружения

1 – детонатор, ***2*** – взрывчатое вещество (ВВ), ***3*** – промежуточная пластина; ***4*** – стальная подложка, ***5*** – грунт, ***6*** – прессуемый порошок, ***7*** – теплоизоляция, ***8*** – теплоприемный элемент (ТПЭ), ***9*** – термопара типа ХА

отделяли от взрывчатого вещества стальной промежуточной прокладкой *3* толщиной 0,7 мм.

В качестве взрывчатого вещества *2* применяли смесь, состоящую из 75 об.% аммонита 6ЖВ и 25 об.% кварцевого песка. Плотность смеси ρ = = 1180 кг/м^3, высота заряда H = 25 мм, скорость детонации, измеренная электроконтактным методом, D = 2500 м/с (давление в плоскости Чепмена—Жуге P_H = 2,5 ГПа). В качестве материала ТПЭ использовали низкоуглеродистую сталь со следующими теплофизическими свойствами: λ_2 = = 55 Вт/(м·К), c_2 = 500 Дж/(кг·К), ρ_2 = 7850 кг/м^3.

Как известно [18, 19], после нагружения к моменту окончания ударно-волновых процессов порошковый материал нагревается до некоторой средней температуры T_p, что позволяет температурное поле по сечению порошкового покрытия и теплоприемного элемента в первом приближении представить в виде, показанном на рис. 2, *а*. Используя экспериментальные данные о кривой нагрева тыльной стороны ТПЭ (рис. 2, *б*) и априорную информацию о распределении температуры в системе, можно найти величину T_p.

Данная задача решалась методом конечных разностей с использованием 4-точечной неявной разностной схемы. Уравнение теплопроводности, краевые и начальные условия имеют следующий вид:

$$c_1\rho_1\frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad 0 < x < h_p, \tag{1}$$

$$T_1(t, h_p) = T_2(t, h_p), \tag{2}$$

$$-\lambda_1\frac{\partial T_1}{\partial t}\bigg|_{x=h_p} = -\lambda_2\frac{\partial T_2}{\partial t}\bigg|_{x=h_p}, \tag{3}$$

$$c_2\rho_2\frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad h_p < x < (h_p + h_b), \tag{4}$$

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial t}\bigg|_{x=0} = 0, \tag{5}$$

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial t}\bigg|_{x=(h_p+h_b)} = 0, \tag{6}$$

$$T(x,0) = \begin{cases} T_p \ \text{ при } \ 0 \le x \le h_p, \\ T_0 \ \text{ при } \ h_p \le x \le (h_p + h_b). \end{cases} \tag{7}$$

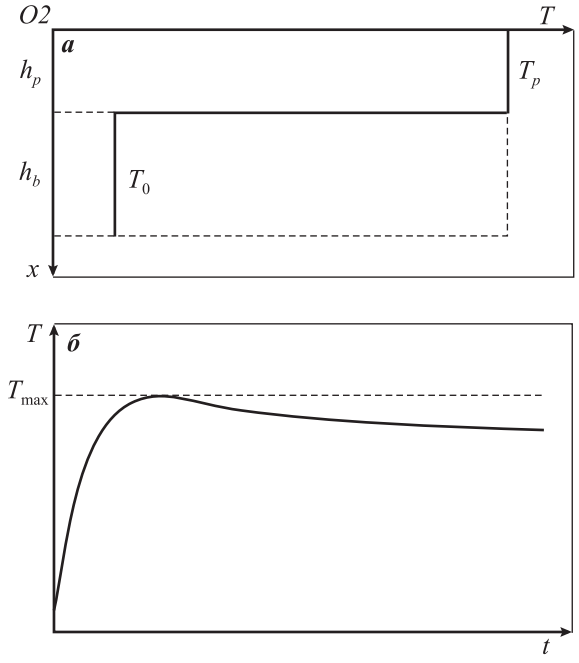


Рис. 2. Температурное поле в системе «порошковое покрытие – теплоприемный элемент» на момент окончания ударно-волновых процессов (***а***) и термический цикл в сечении $x = h_p + h_b$ (***б***)

Результаты и их обсуждение

После нагружения регистрировали максимальную температуру с точностью ±0,1 °С (рис. 3) тыльной стороны ТПЭ, контактирующего с компактированным порошком. Его плотность составила ρ_1 = 3700 кг/м^3, или 66 % от плотности соответствующего монолитного материала (5590 кг/м^3). Теплофизические свойства полученного компакта (рис. 4) после взрывного прессования были определены методом лазерной вспышки на установке LFA 427 («Netzsch», Германия) и составили: λ_1 = = 1 Вт/(м·К); c_1 = 300 Дж/(кг·К).

Математическое моделирование процесса выравнивания исходного температурного поля про-

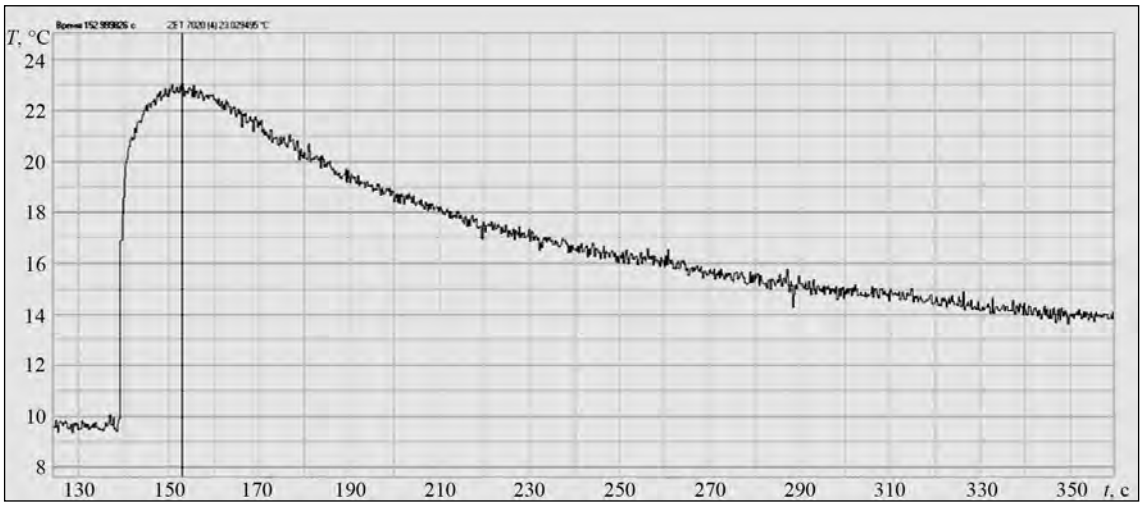


Рис. 3. Изменение температуры тыльной стороны подложки по времени (эксперимент)

Рис. 4. Компактированное покрытие и изготовленный из него образец для определения теплофизических свойств

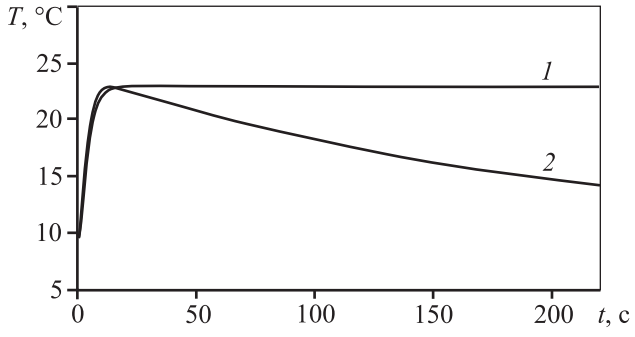


Рис. 5. Выравнивание температуры тыльной стороны теплоприемного элемента (расчет)
1 – адиабатическое приближение (T_p = 208 °C);
2 – с учетом теплоотдачи (T_p = 225 °C)

водилось до совпадения рассчитанной и экспериментальной кривых нагрева (достижения максимальной температуры нагрева T_{max} = 23±0,1 °C) тыльной стороны ТПЭ (рис. 5, кр. *1*). При этом расчеты выполнялись в адиабатическом приближении (без учета теплоотдачи в окружающую среду). В результате вычислений после нескольких итераций значение T_p составило 208 °C. В рамках принятых допущений о первоначальном распределении температуры это означает, что скомпактированный в результате взрывного нагружения порошок прогрет до температуры не менее чем 208 °C. С учетом теплоотдачи это значение может быть выше.

Заменив в системе уравнений (1)—(7) граничные условия (5), (6) на

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_{x=0} = \alpha(T_0 - T), \qquad (8)$$

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_{x=(h_p+h_b)} = \alpha(T_0 - T) \qquad (9)$$

и приняв α = 10 Вт/(м^2·K), получили T_p, равную 225 °C (рис. 5, кр. *2*).

Расчетное определение температуры разогрева порошка проводилось исходя из предположения, что он происходит в первой ударной волне [18, 22]. Поскольку размер частиц порошка не превышал 3,5 мкм, что обеспечивало условия для установления теплового равновесия за фронтом

ударной волны, то прирост температуры порошка при сжатии (ΔT) находили из равенства

$$c_V \Delta T = \Delta E, \quad (10)$$

где c_V — среднее значение удельной теплоемкости порошка в интервале температур его разогрева, Дж/(кг·К); ΔE —приращение внутренней энергии порошка на единицу массы за фронтом первой ударной волны, Дж/кг.

Для проведения практических расчетов выражение (10) с использованием соотношений Рэнкина—Гюгонио [20] преобразовывали к виду

$$\Delta T = \frac{u_1^2}{2c_V}, \quad (11)$$

где u_1 — массовая скорость частиц порошка за фронтом первой ударной волны, м/с.

Теплоемкость порошковой смеси в состоянии ударного сжатия находили по правилу аддитивности из массового содержания и теплоемкости каждой из ее составляющих. Теплоемкость компонентов смеси вычисляли, основываясь на правилах Дюлонга—Пти и Коппа—Неймана [21] в предположении, что температура разогрева в ударной волне превышает температуру Дебая соответствующих монолитных материалов.

Величину массовой скорости частиц порошка за фронтом первой ударной волны в порошке (u_1^2) обычно находят двумя способами:

— либо решая применительно к распространению ударной волны в порошке задачу о метании продуктами детонации тела переменной массы [19],

— либо используя метод (P,u)-диаграмм, основанный на поэтапном определении характеристик падающей и отраженных волн путем анализа пересечений ударных адиабат прокладки, порошка, основания и продуктов детонации в координатах «давление — массовая скорость» [18].

В обоих случаях в расчете используется гипотетическая величина плотности порошкового материала в ударной волне, которая может быть как близка к плотности монолита (в случае предельного уплотнения), так и существенно меньше ее (при неполном уплотнении). Обычно при проведении расчетов используют либо значение плотности монолитного материала в нормальных условиях, рассчитанное по правилу аддитивности, исходя из плотностей компонентов порошковой смеси, либо значение конечной плотности порошкового материала, определенное после проведения взрывной обработки.

С использованием метода (P,u)-диаграмм [23] нами были проведены расчеты для обоих перечисленных предположений, в результате которых оказалось, что рассчитанные температуры отличаются незначительно и составляют 199 и 220 °С (для неполного и полного уплотнений соответственно), что попадает в интервал температур, определенных экспериментально (208—225 °С).

Выводы

1. Разработана расчетно-экспериментальная методика, позволяющая определять температуру разогрева смеси порошков в процессе взрывного прессования на металлической подложке, основанная на измерении температуры тыльной стороны подложки и последующем решении ретроспективной задачи теплопроводности.

2. Экспериментально доказано, что расчет температуры разогрева порошка по увеличению энтальпии в процессе ударно-волнового сжатия с использованием допущения о равенстве плотности материала в ударной волне и плотности монолита с достаточной степенью точности коррелирует с экспериментом, что позволяет исключить достаточно трудоемкое экспериментальное построение ударной адиабаты порошка при практических расчетах температуры разогрева порошковых смесей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00518.

Литература

1. *Gourdin W.H.* Dynamic consolidation of metal powders // Progr. Mater. Sci. 1986. Vol. 30. P. 39—80.
2. *Prummer R.A.* Explosive compaction of powders, principle and prospects // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 1989. Bd. 20. S. 410—415.
3. *Murr L.E., Staudhammer K.P., Meyers M.A.* Metallurgical applications of shock-wave and high-strain-rate phenomena. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1986.
4. *Prummer R.A., Balakrishna Bhat T., Siva Kumar K., Hokamoto K.* Explosive compaction of powders and composites. Enfield, NH: Sci. Publ., 2006.
5. *Buzyurkin A. E., Kraus E. I., Lukyanov Ya. L.* Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme // J. Phys.: Conf. Ser. 653 012036. 2015. P. 1—5.
6. *Nesterenko V.F.* Dynamics of heterogeneous materials. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2001.
7. *Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Lysak V.I., Kuz'min S.V.* Friction and wear on hard alloy coatings of the Cr_3C_2—Ti

system over silicified graphite in water // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. P. 10261—10272.
8. *Sang-Hoon Lee, Kazuyuki Hokamoto.* WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer (WC/Co coating through underwater shock compaction) // Mater. Trans. 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80—83.
9. *Яковлев И.В., Оголихин В.М., Шемелин С.Д.* Взрывное изготовление металлокерамических защитных контейнеров // Вестн. ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14. С. 55—60.
10. *Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.Н.* Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. No. 3. С. 686—702.
11. *Meyers M.* Shock waves: Equations of state, in dynamic behavior of materials. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1994.
12. *Pikus I.M., Roman O.V.* Possibility of experimental determination of the heating temperature of porous bodies with explosive loading // Combustion, Explosion and Shock Waves. 1974. Vol. 10. No. 2. P. 706—707.
13. *Belyakov G.V., Rodionov V.N., Samosadnyi V.P.* Heating of porous material under impact compression // Combustion Explosion and Shock Waves. 1977. Vol. 13. No. 4. P. 524—528.
14. *Blackburn J.H., Seely L.B.* Source of the light recorded in photographs of shocked granular pressing // Nature. 1962. Vol. 194. P. 370—371.
15. *Матыцин А.И., Попов С.Т.* Определение яркостных температур при выходе УВ из порошка на границу с прозрачной преградой // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. No. 3. С. 126—132.
16. *Staver A.M.* Metallurgical effects under shock compression of powder materials // Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals. Concepts and applications / Eds. M.A. Meyers, L.E. Murr. N. Y.: Plenum Press, 1981. P. 865—880.
17. *Кузьмин Г.Е., Пай В.В., Яковлев И.В.* Экспериментально-аналитические методы в задачах динамического нагружения материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
18. *Лысак В.И., Крохалев А.В., Кузьмин С.В., Рогозин В.Д., Каунов А.М.* Прессование порошков взрывом. М.: Машиностроение, 2015.
19. *Рогозин В.Д.* Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: ВолгГТУ, 2002.
20. Физика взрыва / Под ред. К.П. Станюковича. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1975.
21. *Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л.* Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980.
22. *Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.* Компьютерный расчет параметров сжатия при нанесении порошковых покрытий взрывом // Изв. ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. Вып. 4. 2010. No. 5. С. 110—116.
23. *Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.* Программа для расчета параметров сжатия порошковых материалов при импульсном нагружении (взрывное компактирование): Св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ. № 2010616142 (РФ). 2010.

References

1. *Gourdin W.H.* Dynamic consolidation of metal powders. *Progr. Mater. Sci.* 1986. Vol. 30. P. 39—80.
2. *Prummer R.A.* Explosive compaction of powders, principle and prospects. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 1989. Bd. 20. S. 410—415.
3. *Murr L.E., Staudhammer K.P., Meyers M.A.* Metallurgical applications of shock-wave and high-strain-rate phenomena. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1986.
4. *Prummer R.A., Balakrishna Bhat T., Siva Kumar K., Hokamoto K.* Explosive compaction of powders and composites. Enfield, NH: Sci. Publ., 2006.
5. *Buzyurkin A.E., Kraus E.I., Lukyanov Ya.L.* Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme. *J. Phys.*: Conf. Ser. 653 012036. 2015. P. 1—5.
6. *Nesterenko V.F.* Dynamics of heterogeneous materials. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2001.
7. *Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Lysak V.I., Kuz'min S.V.* Friction and wear on hard alloy coatings of the Cr_3C_2—Ti system over silicified graphite in water. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 10261—10272.
8. *Sang-Hoon Lee, Kazuyuki Hokamoto.* WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer (WC/Co coating through underwater shock compaction). *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80—83.
9. *Yakovlev I.V., Ogolikhin V.M., Shemelin S.D.* Vzryvnoe izgotovlenie metallokeramicheskikh zashchitnykh kontejnerov [Explosive manufacture of metal-ceramic protective containers]. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie.* 2012. Vol. 14. P. 55—60
10. *Kormer S.B., Funtikov A.I., Urlin V.D., Kolesnikova A.N.* Dinamicheskoe szhatie poristykh metallov i uravnenie sostoyaniya s peremennoj teploemkost'yu pri vysokikh temperaturakh [Dynamic compression of porous metals and the equation of state with variable heat capacity at high

temperatures]. *Zhurnal eksperimental'noi i tekhnicheskoi fiziki*. 1962. Vol. 42. No. 3. P. 686—702.

11. *Meyers M.* Shock waves: Equations of state, in dynamic behavior of materials. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1994.
12. *Pikus I.M., Roman O.V.* Possibility of experimental determination of the heating temperature of porous bodies with explosive loading. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1974. Vol. 10. No. 4. P. 706—707.
13. *Belyakov G.V., Rodionov V.N., Samosadnyi V.P.* Heating of porous material under impact compression . *Combustion Explosion and Shock Waves*. 1977. Vol. 13. No. 4. P. 524—528.
14. *Blackburn J.H., Seely L.B.* Source of the light recorded in photographs of shocked granular pressing. *Nature*. 1962. Vol. 194. P. 370—371.
15. *Matytsin A.I., Popov S.T.* Opredelenie yarkostnykh temperatur pri vykhode UV iz poroshka na granitsu s prozrachnoj pregradoj [Determination of brightness temperatures at the outlet of hydrocarbons from the powder to the boundary with a transparent barrier]. *Fizika goreniya i vzryva*. 1987. Vol. 23. No. 3. P. 126—132.
16. *Staver A.M.* Metallurgical effects under shock compression of powder materials. In: *Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals: Concepts and applications* (Eds. M.A. Meyers, L.E. Murr). N.Y.: Plenum Press, 1981. P. 865—880.
17. *Kuz'min G.E., Paj V.V., Yakovlev I.V.* Ehksperimental'no-analiticheskie metody v zadachakh dinamicheskogo nagruzheniya materialov [Experimental-analytical methods in problems of dynamic loading of materials]. Novosibirsk: SO RAN, 2002.
18. *Lysak V.I., Krokhalev A.V., Kuz'min S.V., Rogozin V.D., Kaunov A.M.* Pressovanie poroshkov vzryvom: monografiya [Pressing powders by explosion: monograph]. Moscow: Mashinostroenie, 2015.
19. *Rogozin V.D.* Vzryvnaya obrabotka poroshkovykh materialov [Explosive processing of powder materials]. Volgograd: VolgGTU, 2002.
20. *Stanyukovich K.P.* (Ed.). Fizika vzryva [Physics of explosion]. Moscow: Nauka, 1975.
21. *Livshits B.G., Kraposhin B.C., Lipetskij Ya.L.* Fizicheskie svojstva metallov i splavov [Physical properties of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
22. *Krokhalev A.V., KHarlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I.* Komp'yuternyj raschyot parametrov szhatiya pri nanesenii poroshkovykh pokrytij vzryvom [Computer calculation of compression parameters when powder coatings are applied by explosion]. *Izv. VolgGTU. Ser. Svarka vzryvom i svoistva svarnykh soedinenii*. Iss. 4. 2010. No. 5. P. 110—116.
23. *Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I.* Programma dlya raschyota parametrov szhatiya poroshkovykh materialov pri impul'snom nagruzhenii (vzryvnoe kompaktirovanie) [Program for calculating the parameters of compression of powder materials under impulse loading (explosive compaction)]: Certificate of state registration of the computer program. No. 2010616142 (RF). 2010.

УДК 621.74 + 669.018
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-30-40

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al–2%Mn)–10%TiC и (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC при легировании порошковым марганцем

© 2018 г. **А.Р. Луц, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Д. Рыбаков, В.А. Новиков, С.И. Шипилов**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 15.10.17 г., доработана 23.12.17 г., подписана в печать 27.12.17 г.

Исследовано влияние легирования порошковым марганцем на процесс получения наноструктурных композиционных сплавов (Al–2%Mn)–10%TiC и (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) наночастиц карбида титана TiC из шихты Ti + C в расплаве матричных сплавов. Предварительно в матричные основы Al и Al–5%Cu композиционных сплавов вводился порошковый металлический марганец в количестве 2 мас.%. Это позволило повысить прочность на растяжение алюминиевой основы с 81 МПа (для исходного алюминия марки А7) до 136 МПа, а алюминиево-медной основы – до 169 МПа. Выявлено, что при легировании алюминия только марганцем реакция СВС протекает слабо и не до конца, а размер карбидной фазы в сплаве (Al–2%Mn)–10%TiC варьируется от наноуровня до нескольких микрометров. При добавлении в СВС-шихту 10 % галоидной соли Na_2TiF_6 процесс СВС интенсифицируется, но полученный сплав содержит значительное количество пор, включений непрореагировавшей шихты и крупных агломератов из керамических наноразмерных частиц TiC. В случаях использования СВС-шихт Ti + C и Ti + C + + 10%Na_2TiF_6 и совместном легировании матричного алюминия медью и марганцем были получены похожие результаты, отличающиеся большей равномерностью распределения нанодисперсной фазы TiC. Наилучшие результаты были достигнуты при уменьшении добавки соли Na_2TiF_6 до 5 % от массы шихты, что способствовало более спокойному и полному прохождению синтеза преимущественно наноразмерных частиц TiC и формированию беспористой равномерной микроструктуры композиционного сплава (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC с пределом прочности на растяжение 213 МПа и относительным удлинением 6,6 %.

Ключевые слова: алюминий, легирование марганцем, композиционный сплав, расплав, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Луц А.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и товарной экспертизы (МиТЭ) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: alya_luts@mail.ru.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ. E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Рыбаков А.Д. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. Тел. (846) 242-28-89. E-mail: rybakovadr@mail.ru.

Новиков В.А. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: vladislav_novyi@mail.ru.

Шипилов С.И. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: vtormetsama@mail.ru.

Для цитирования: *Луц А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Рыбаков А.Д., Новиков В.А., Шипилов С.И.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al–2%Mn)–10%TiC и (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC при легировании порошковым марганцем // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 30–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-30-40.

Luts A.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Rybakov A.D., Novikov V.A., Shipilov S.I.

Self-propagating high-temperature synthesis of (Al–2%Mn)–10%TiC and (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC nanostructured composite alloys when doped with manganese powder

The paper studies the effect of doping with manganese powder on the production of (Al–2%Mn)–10%TiC and (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC nanostructured composite alloys by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of TiC titanium carbide nanoparticles from Ti + C charge in the melt of matrix alloys. First, manganese metal powder was added to the matrix bases of Al and Al–5%Cu composite alloys in the amount of 2 wt%. This improved aluminum base tensile strength from 81 MPa (for the original A7 grade aluminum) to 136 MPa and aluminum-copper base tensile strength to 169 MPa. It was found that when aluminum was doped with manganese only, the SHS reaction proceeded weakly and not completely, and the carbide phase size in the resulting alloy

(Al–2%Mn)–10%TiC varied from nanoscale to several micrometers. When 10% Na_2TiF_6 halide salt was added to the SHS charge, the SHS process intensified, but the resulting alloy contained a considerable amount of pores, inclusions of unreacted charge and large agglomerates of TiC ceramic nanosized particles. Similar results were obtained in cases of using Ti + C and Ti + C + 10%Na_2TiF_6 SHS charges, but with joint doping of matrix aluminum with copper and manganese, providing more uniform distribution of the TiC nanodispersed phase. The best results were obtained by reducing the Na_2TiF_6 salt additive to 5 % of the SHS charge mass, which facilitated smoother and complete synthesis of predominantly TiC nanosized particles and the formation of a non-porous uniform microstructure of (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC composite alloy with an ultimate tensile strength of 213 MPa and 6,6 % elongation.

Keywords: aluminum, alloying with Mn, composite alloy, melt, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis.

Luts A.R. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of materials science and commodity expertise, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: alya_luts@mail.ru.

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials (MSPMN), SSTU. E-mail: egundor@yandex.ru.

Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department MSPMN, SSTU. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Rybakov A.D. – Postgraduate, Department MSPMN, SSTU. E-mail: rybakovadr@mail.ru.

Novikov V.A. – Postgraduate, Department MSPMN, SSTU. E-mail: vladislav_novyi@mail.ru.

Shipilov S.I. – Postgraduate, Department MSPMN, SSTU. E-mail: vtormetsama@mail.ru.

Citation: *Luts A.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Rybakov A.D., Novikov V.A., Shipilov S.I.* Samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez nanostrukturnykh kompozitsionnykh splavov (Al–2%Mn)–10%TiC i (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC pri legirovanii poroshkovym margantsem. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 30–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-30-40.

Введение

В настоящее время алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ), упрочненные дисперсными частицами различной природы (оксидами, боридами, нитридами, карбидами и пр.), находят применение в разнообразных отраслях промышленности благодаря комплексу положительных характеристик: малой плотности, высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и др. [1, 2].

К наиболее перспективным для разработки относятся АМКМ, упрочненные керамическими частицами карбида титана, поскольку в отличие от других керамических фаз TiC имеет такую же кристаллическую решетку ГЦК, как и α-Al, а также высокие значения твердости, прочности и термодинамической стабильности [3—6].

В последнее время при решении проблемы повышения прочности композиционных материалов особое внимание уделяется увеличению дисперсности армирующей керамической фазы вплоть до наноуровня, поскольку во многих теоретических и экспериментальных работах доказывается, что присутствие частиц размером менее 100 нм способно существенно повысить механические характеристики даже при малом объеме армирующих наночастиц в АМКМ [7—12]. Это явление объясняется действием иных механизмов упрочнения, чем в случае более крупных частиц упрочняющей фазы микрометровых размеров. Однако реальное производство наноструктурных АМКМ сдерживается целым рядом нерешенных проблем, в частности плохой смачиваемостью керамических наночастиц матричным алюминием и их склонностью к формированию агломератов [2].

Вместе с тем эти проблемы во многом могут быть решены за счет применения нового направления в металлургии композиционных материалов — эндогенного армирования, или, как его называют за рубежом, способа *in-situ*, основанного на синтезе армирующих фаз непосредственно в матричном расплаве [2, 13, 14]. Одним из перспективных в этом направлении является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, в том числе карбида титана, в нанодисперсном состоянии [13—17].

Однако повышение дисперсности армирующей фазы является не единственным путем улучшения механических свойств АМКМ. Немало исследований также посвящено изучению возможности легирования алюминиевой матрицы различными элементами [18, 19]. Известно, что положительные результаты могут быть достигнуты при легировании алюминиевых сплавов переходными металлами, которые по растворимости в алюминии делятся на две группы:

— ПМ1, имеющие относительно высокую растворимость (Zr, Mn, Cr, Ti и др.);

— ПМ2, малорастворимые в Al (Fe, Ni, Ce и др.) [20].

С ростом скорости кристаллизации растворимость ПМ1 в алюминии существенно повышается, а ПМ2 меняется незначительно, но происходит измельчение фаз кристаллизационного происхождения. Оба эффекта могут способствовать повышению прочностных свойств АМКМ.

Известны исследования, свидетельствующие о практическом получении легированных АМКМ с применением метода СВС. Например, в работе [18] в расплав алюминия, содержащий, мас.%; 5 Cu, 0,45 Mn, 0,3 Ti, 0,2 Cd, 0,2 V, 0,15 Zr и 0,04 B, вводили компоненты экзотермической шихты (алюминий, титан, углеродные нанотрубки) в количестве 0,1—1,0 мас.%. Показано, что синтез 0,5 мас.% наноразмерных частиц TiC приводит к увеличению прочности и пластичности АМКМ на 11 и 188 % соответственно по сравнению с матричным сплавом Al—Cu (485 МПа и 6,6 %). Следует особо отметить, что в данном случае имеется сложнолегированный матричный сплав, который при небольшом содержании армирующей фазы (0,5 % TiC) подвергают, скорее, модифицированию, нежели армированию.

Авторы [21, 22] также с применением метода СВС в матричном сплаве Al—Cu—Mg получили ультрадисперсную фазу TiC в количестве 6, 10 и 12 об.%. При формировании 12 об.% TiC фиксируется наибольшее увеличение механических характеристик — модуля упругости и предела прочности до 93 ГПа и 461 МПа соответственно, но только после проведения термической обработки по режиму Т6, который подразумевает закалку с температуры 535 °С и полное искусственное старение при 175 °С после выдержки в течение 10—15 ч.

Влияние легирования алюминиевой матрицы медью на процесс получения наноструктурного композиционного сплава (Al—5%Cu)—10%TiC с применением метода СВС наночастиц карбида титана TiC в расплаве было исследовано в работе [23]. Показано, что добавка 5 % Cu в расплав матричного алюминия с последующим введением СВС-шихты (Ti + C) позволяет получить наноразмерный уровень частиц карбида титана в составе конечного композиционного сплава. Добавление к СВС-шихте 10 % галоидной соли Na_2TiF_6 сверх стехиометрического состава сохраняет наноразмерный уровень синтезируемых частиц TiC и улучшает их распределение по объему материала. В итоге отмечается значительное увеличение прочностных характеристик полученного наноструктурного композиционного материала состава (Al—5%Cu)—10%TiC при одновременном сохранении высокого уровня пластичности — 196 МПа и 8 % соответственно. Такое благоприятное воздействие добавки меди объясняется выделением мелкодисперсной фазы $CuAl_2$ по границам зерен алюминиевой матрицы, что создает препятствия для агломерирования и укрупнения синтезированных наночастиц TiC.

Поскольку приведенные данные показывают, что легирование матричного сплава открывает новые возможности для повышения механических свойств АМКМ, для дальнейших исследований в качестве легирующего элемента был выбран марганец, который в количестве до 2 мас.% вводится в состав промышленных алюминиевых сплавов. Этот переходный металл относится к группе ПМ1 [20], имеет высокую растворимость в алюминии (до 1,82 мас.%) и вследствие склонности к внутридендритной ликвации в процессе литья может способствовать повышению прочностных характеристик сплава.

В случае медленного охлаждения марганец также может выделяться в виде мелкодисперсной интерметаллидной фазы $MnAl_6$, присутствие которой может оказать положительное влияние на свойства получаемых АМКМ. Наряду с использованием марганца для легирования чисто алюминиевой матрицы весьма интересным является его использование для легирования Cu-содержащей матрицы Al—5%Cu, так как известно, что введение Mn в состав сплава Al—5%Cu препятствует коагуляции фазы $CuAl_2$ и изменяет характер распада твердого раствора меди в алюминии, что при температурах 250—300 °С значительно повышает длительную прочность [24].

Целью данной работы было исследование влияния легирования порошковым марганцем на процесс получения наноструктурных алюмоматричных композиционных сплавов (Al—2%Mn)—10%TiC и (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC с применением метода СВС карбида титана в расплаве матричного сплава композита.

Методика исследований

Для исследования использовались следующие компоненты:

— алюминий технический А7 (чистота 99,7 %);

— порошок титана ТПП-7 (чистота 97,9 %, средний размер частиц $d \leq 300$ мкм);

— углерод технический П-701 (чистота 99,7 %, d = 70 нм, размер агломератов 9—320 мкм);
— порошок меди ПМС-1 (чистота 99,5 %, $d \leq$ ≤ 200 мкм);
— порошок марганца Мн-95 (чистота 95 %, d = = 1÷3 мм);
— галоидная соль Na_2TiF_6 (чистота 99,0 %, d = = 10÷40 мкм).

Шихтовая масса для СВС, состоящая из порошков титана и углерода, взятых в стехиометрическом соотношении, подвергалась предварительной сушке при t = 100÷110 °С в течение 2—3 ч, необходимой для удаления влаги, адсорбированной на поверхности порошков. Затем проводились смешивание и одновременно размол исходных порошков шихты в барабане шаровой мельницы со скоростью вращения вала 105 об/мин в течение 1 ч. Навески (порции) шихты примерно по 6—8 г заворачивалась в алюминиевую фольгу толщиной 50—100 мкм для последующего введения в подготовленный расплав требуемого состава при температуре 900 °С. В ряде плавок в состав шихтовых навесок добавлялась соль Na_2TiF_6.

Для формирования матричного Al—Mn-сплава в расплав алюминия при t = 850 °С вводился порошок марганца (завернутый в алюминиевую фольгу) в количестве 2 % от массы плавки, расплав активно перемешивался, выдерживался 30 мин и затем нагревался до температуры 900 °С, при которой уже осуществлялся ввод навесок шихты СВС.

Для получения матричного Al—Cu—Mn-сплава в расплав алюминия при t = 800 °С сначала добавлялся порошок меди в количестве 5 % от массы плавки (в алюминиевой фольге), расплав выдерживался в течение 30 мин, затем осуществлялся его нагрев до температуры 850 °С, при которой вводился марганец в количестве 2% от массы плавки (в алюминиевой фольге), далее следовал нагрев расплава до 900 °С и в заключение вводились навески шихты СВС.

Каждая навеска шихты выдерживалась под зеркалом расплава до начала активной СВС-реакции, сопровождающейся искро- и газовыделением. Во время реакции расплав тщательно перемешивался. После окончания синтеза расплав выдерживался 5 мин, перемешивался и заливался в вафельную чугунную изложницу.

После остывания литые образцы надпиливались сбоку и разрушались поперечным ударом для определения фрактограммы излома. Хрупкий излом и однородная структура чистого светло-серого цвета свидетельствовали о завершенном процессе СВС и полноценном формировании структуры композиционного сплава, равномерно заполненного частицами армирующей фазы TiC. Вязкий излом и неоднородная «грязная» структура с темными включениями непрореагировавшей шихты свидетельствовали о том, что СВС-реакция не прошла в полной мере и объем КМ не заполнен должным образом частицами армирующей фазы TiC.

Изготовление металлографических шлифов из литых образцов проводилось на шлифовально-полировальной машине ПОЛИЛАБ П12МА. Применялись алмазные суспензии Aka-mono дисперсностью 6, 3 и 1 мкм. Для выявления микроструктуры выполнено травление образцов раствором 50%HF + 50%HNO_3 в течение 10—15 с. Металлографический анализ осуществлялся на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390A. Элементный химический состав определялся методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на этом же микроскопе с использованием приставки JEOL JED-2200. Концентрация компонентов оценивалась как среднее значение из 4—5 локальных измерений на различных участках.

Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемка рентгеновских спектров осуществлялась на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA («Thermo Scientific») с использованием CuK_α-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ = 20÷80 град со скоростью 2 град/мин.

Твердость полученных экспериментальных образцов измерялась на твердомере ТШ-2М. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200. Определялись характеристики прочности (пределы текучести $\sigma_{0,2}$ и прочности $\sigma_в$), твердость по Бринеллю (*HB*), пластичность (относительные удлинение δ и сужение Ψ).

Результаты исследований и их обсуждение

В отличие от традиционного лигатурного способа введения легирующих компонентов, в настоящей работе для приготовления матричного сплава Al—2%Mn был опробован ввод порошкового металлического марганца в составе навесок из алюминиевой фольги непосредственно в расплав алюминия при температуре 850 °С. Микроструктура полученного сплава приведена на рис. 1. Видно, что в связи с уменьшением растворимости марганца при понижении температуры часть ле-

гирующего элемента выделяется из твердого раствора и образует мелкие включения по границам зерен. Наличие марганца в составе включений подтверждено результатами МРСА. На основании данных диаграммы состояния системы Al—Mn [3] можно предположить, что по границам зерен образуется фаза $MnAl_6$.

Далее были проведены исследования по введению экзотермической СВС-шихты 10 % (Ti + C) в расплав полученной матричной основы алюминий—марганец. Визуально СВС-реакция была зафиксирована только после ввода третьей, заключительной, навески шихты, что может свидетельствовать о неполноценном прохождении синтеза. Данный вывод подтверждается «грязным» вязким изломом образца с включениями непрореагировавшей шихты. Размер карбидной фазы в полученном сплаве варьируется от наноуровня (90 нм) до нескольких микрометров, что является отрицательным фактом (рис. 2).

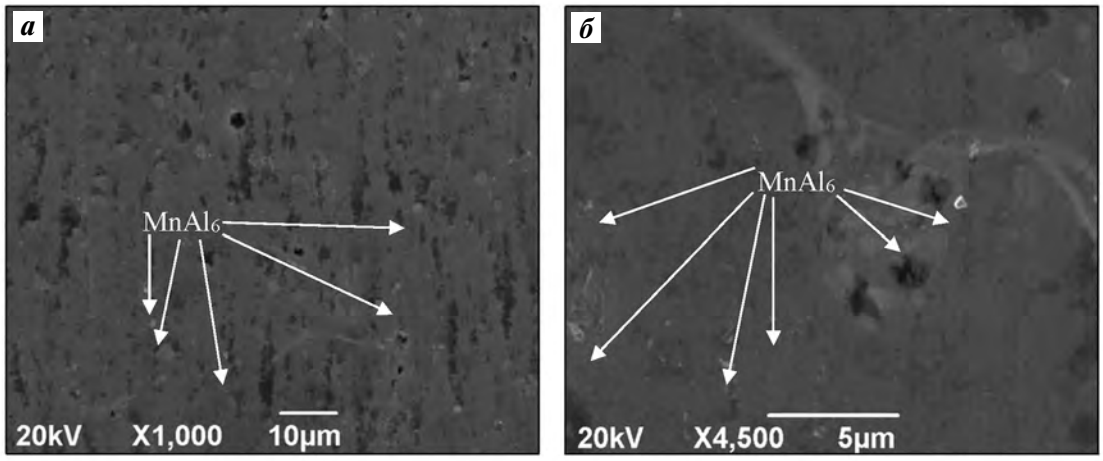


Рис. 1. Микроструктура образца Al–2%Mn при разных увеличениях

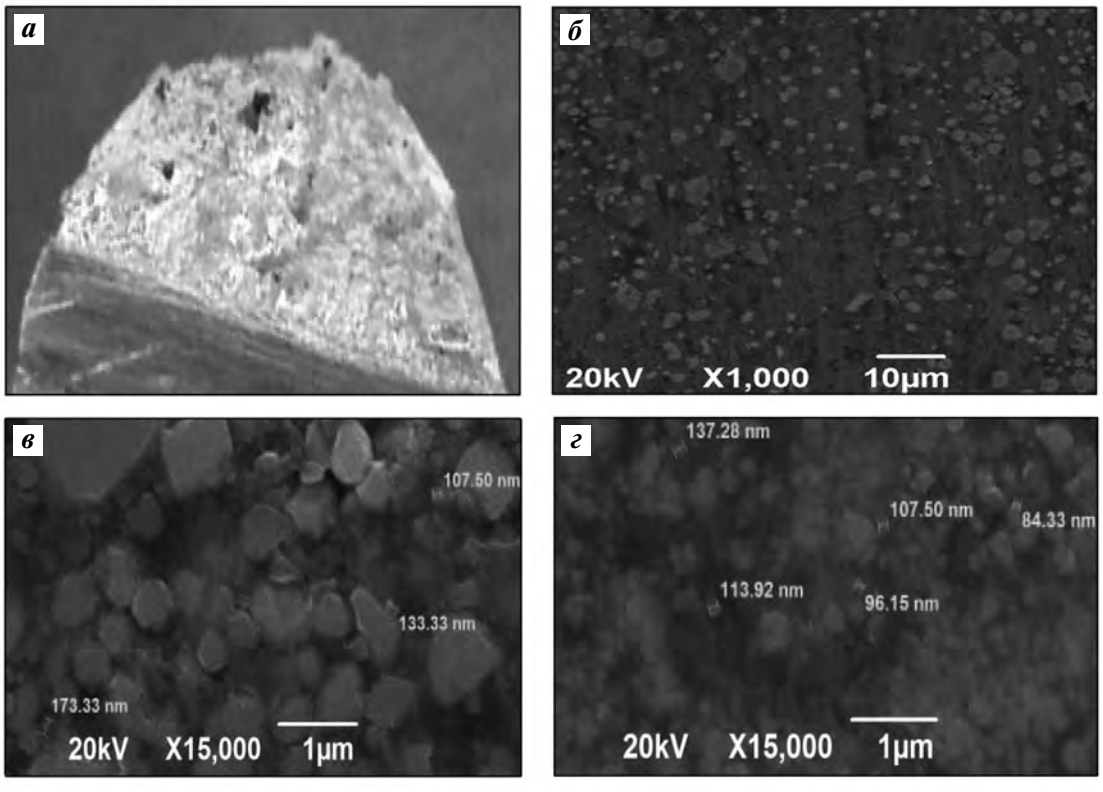


Рис. 2. Излом (***а***) и микроструктура образца (Al–2%Mn)–10%TiC при разных увеличениях (***б–г***)

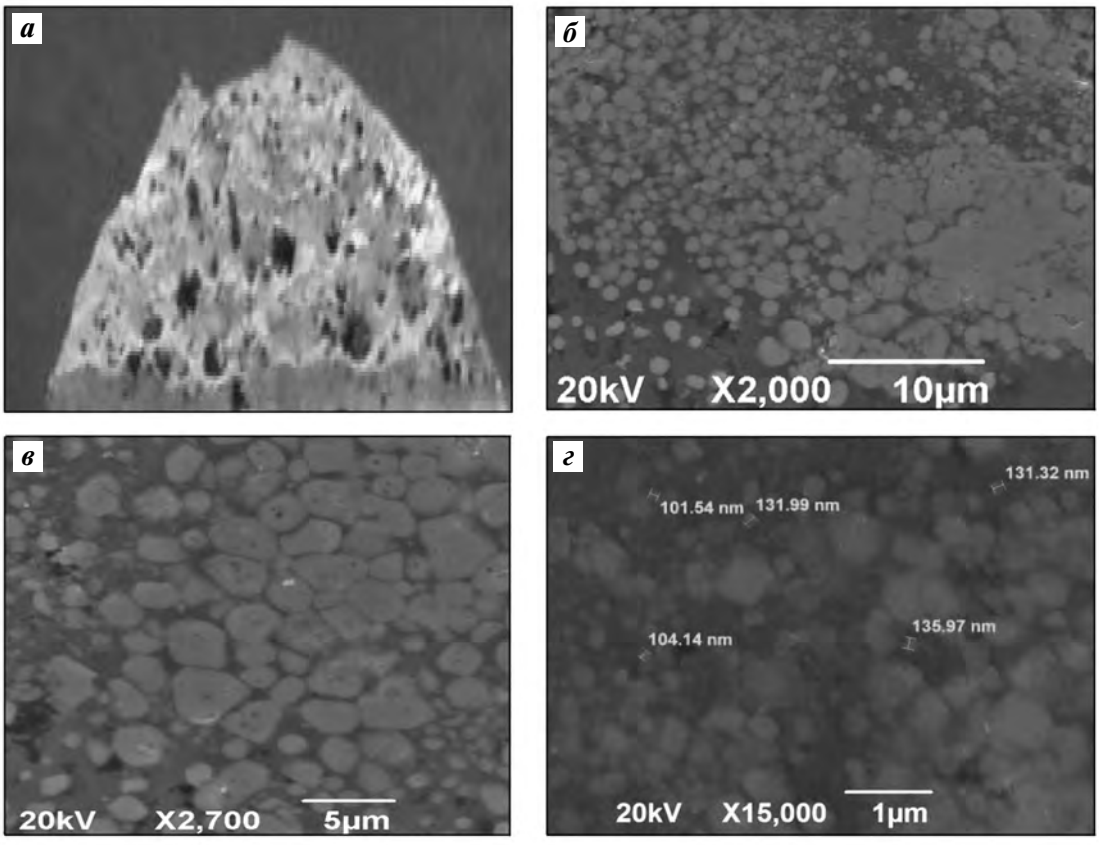


Рис. 3. Излом (***а***) и микроструктура образца (Al–2%Mn)–10%TiC, полученного с добавкой в СВС-шихту 10 мас.% Na_2TiF_6, при разных увеличениях (***б–г***)

С целью увеличения полноты протекания реакции СВС и измельчения синтезируемых армирующих частиц TiC в состав СВС-шихты было добавлено 10 мас.% галоидной соли Na_2TiF_6, продукты распада которой удаляют оксиды с поверхности порошковых компонентов и являются источниками атомарного титана [16, 23]. Реакция СВС происходила чуть более активно, чем в предыдущем случае. Излом стал более хрупким, но в то же время содержал значительное количество включений и пор, являющихся следствием большого количества продуктов распада галоидной соли (рис. 3).

Анализ микроструктуры показывает, что в присутствии избытка соли Na_2TiF_6 формируются значительные агломераты, состоящие из керамических наноразмерных частиц, и крупные частицы микрометровых размеров. Результаты, полученные на данном составе шихты, также признаны неудовлетворительными.

Таким образом, в отличие от легирования чистого алюминия медью [23], при применении марганца в качестве легирующего компонента не удалось получить качественный наноструктурный алюмоматричный композиционный сплав (Al—2%Mn)—10%TiC с применением метода СВС из шихты (Ti + C) или (Ti + C) + 10%Na_2TiF_6 в расплаве матричного сплава Al—2%Mn.

С целью изучения возможности синтеза наночастиц карбида титана в присутствии меди и марганца в расплав трехкомпонентной матричной основы Al—5%Cu—2%Mn была добавлена смесь порошков титана и углерода. На данном составе шихты в результате активно протекающей СВС-реакции был получен однородный серый излом образца АМКМ без включений (рис. 4). Эти результаты можно признать частично успешными, так как при качественном изломе образца размер карбидной фазы значительно превышает наноразмерные значения, поэтому в дальнейших исследованиях при получении композиционного сплава (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC в состав шихтовых навесок СВС была добавлена галоидная соль Na_2TiF_6 в количестве 10 % от массы шихты. Излом и микроструктура полученного в этом случае образца представлены на рис. 5.

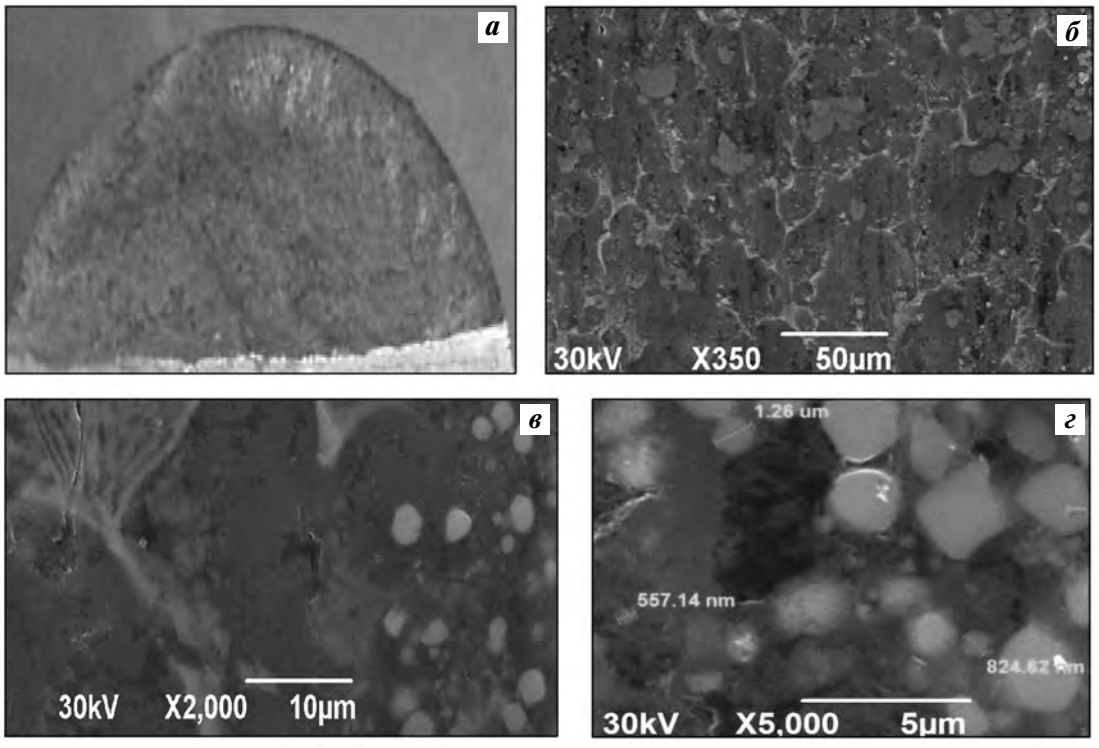


Рис. 4. Излом (***а***) и микроструктура образца (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC при разных увеличениях (***б–г***)

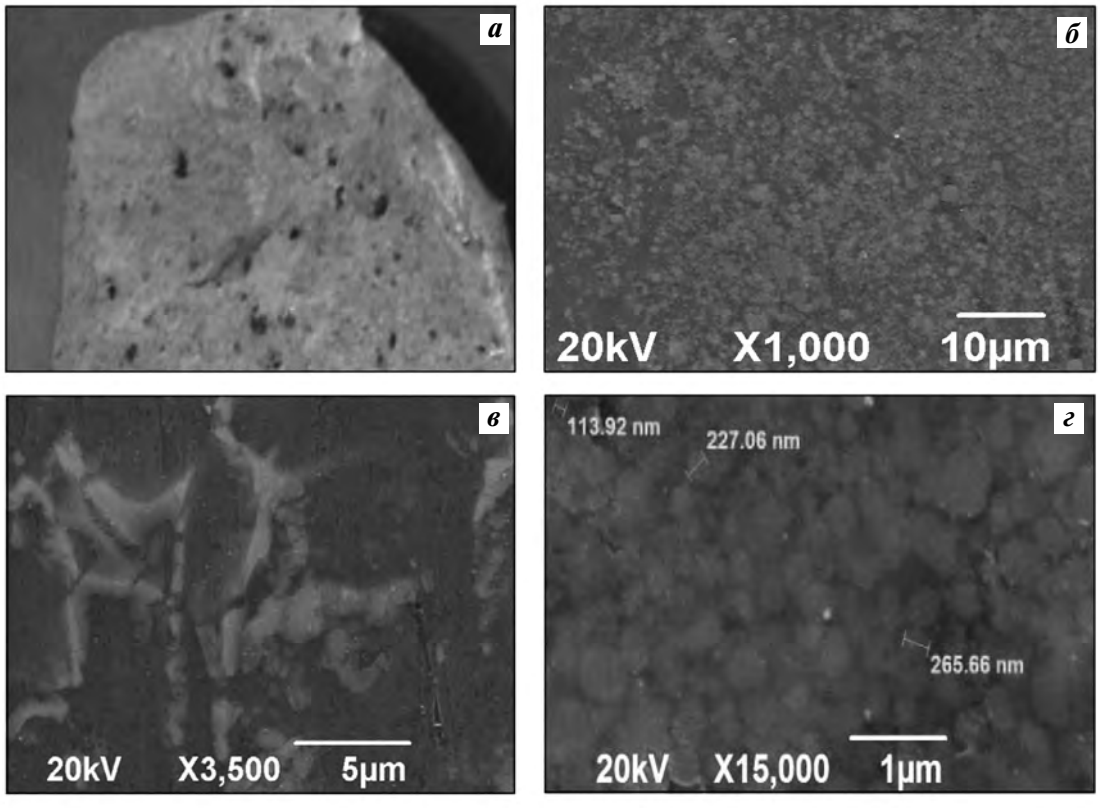


Рис. 5. Излом (***а***) и микроструктура образца (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC, полученного с добавкой в СВС-шихту 10 мас.% Na_2TiF_6, при разных увеличениях (***б–г***)

Так же, как и в случае матрицы алюминий—марганец, после активной СВС-реакции был получен хрупкий излом с большим количеством посторонних включений и пор. Микроструктура сплава равномерная, размер частиц карбида титана составляет в основной массе от 80 до 250 нм.

Поскольку положительное влияние добавок галоидной соли на размер синтезируемой фазы очевиден, но ее количество (10 мас.%) приводит к значительной пористости образца, далее было принято решение провести синтез на том же составе, но с добавлением в состав шихты 5 мас.% Na_2TiF_6. Излом и микроструктура такого образца приведены на рис. 6. Из его данных следует, что синтез сплава (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC с введением в шихту такого количества соли позволяет получить монолитный однородно-серый излом и в то же время сохранить наноразмерный уровень синтезируемой упрочняющей фазы.

Рентгенофазовый анализ этого образца подтвердил присутствие фаз TiC и $CuAl_2$ (рис. 7), а соединение $MnAl_6$ не обнаружено из-за его малого количества.

Таким образом, с применением процесса СВС в расплаве легированного алюминиевого сплава Al—5%Cu—2%Mn удалось получить качественный наноструктурный АМКМ состава (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC.

В заключение были определены механические свойства полученных АМКМ, значения которых представлены в таблице. Для сравнения там же приводятся данные по свойствам легированных матричных основ и композиционных сплавов Al—10%TiC, полученные ранее на разных составах СВС-смесей. Видно, что по мере роста степени насыщения матрицы легирующими элементами и сопутствующего увеличения дисперсности армирующей фазы происходит последовательное повышение прочностных свойств АМКМ при сохранении достаточного запаса пластичности.

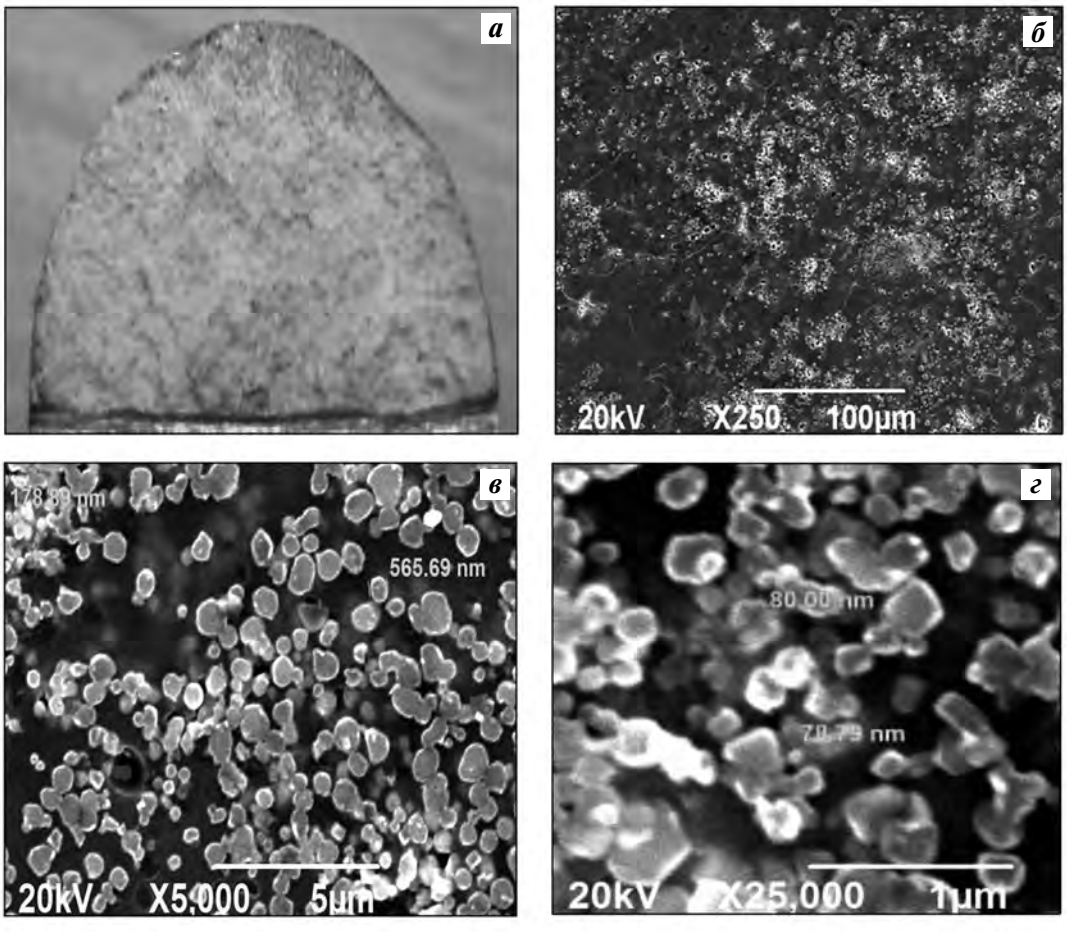


Рис. 6. Излом (***а***) и микроструктура образца (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC, полученного с добавкой в СВС-шихту 5 мас.% Na_2TiF_6, при разных увеличениях (***б–г***)

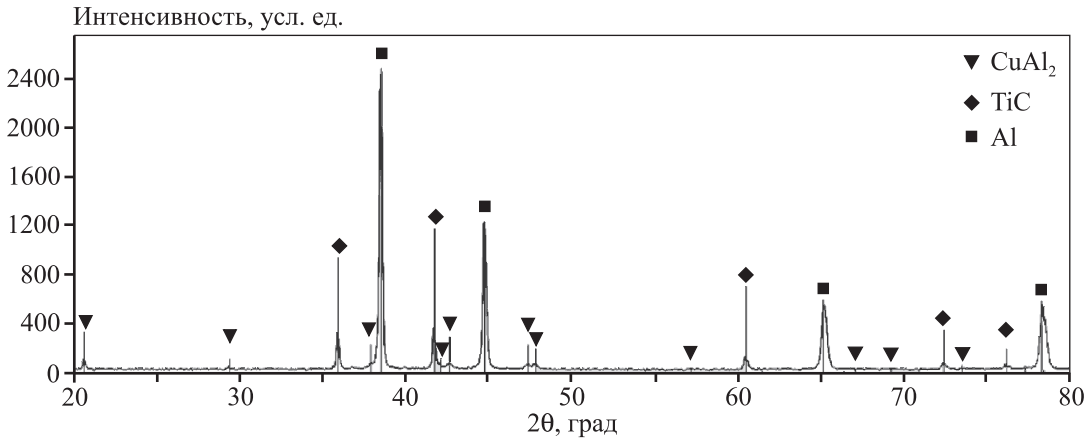


Рис. 7. Результаты РФА образца (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC с добавлением 5 мас.% Na_2TiF_6 в шихту СВС

Механические свойства матричных основ и композиционных сплавов

Состав	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %	*HB*, МПа
Матричные основы					
Al (A7)	67	81	20	–	250
Al–2%Mn	68	110	–	–	300
Al–5%Cu	65	136	12	24	460
Al–5%Cu–2%Mn	86	169	8,0	12	–
АМКМ					
Al–10%TiC*	82	110	12	23	350
Al–10%TiC**	155	206	3,8	2,4	850
(Al–5%Cu)–10%TiC	–	196	8,0	11	640
(Al–5%Cu–2%Mn) –10%TiC	97	188	8,6	13	960
(Al–5%Cu–2%Mn) –10%TiC (с 5 % Na_2TiF_6 в шихте СВС)	114	213	6,6	7,3	970

Составы СВС-смесей: *(Ti + C + 0,1%Na_3AlF_6) с размером синтезируемых частиц TiC d = 2÷4 мкм [25];
**(80%Ti + C + 20%Na_2TiF_6), d = 60÷200 нм [16].

Заключение

Проведенное легирование расплавов Al и Al—5%Cu порошковым металлическим марганцем в количестве 2 мас.% привело к значительному повышению прочностных свойств матричных сплавов. Применение метода СВС армирующей фазы TiC из шихт (Ti + C) и (Ti + C + + 10%Na_2TiF_6) в расплаве матричных сплавов Al + 2%Mn и Al—5%Cu—2%Mn не позволило получить качественные наноструктурные композиционные сплавы (Al—2%Mn)—10%TiC и (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC из-за наличия в них пор, остатков непрореагировавшей шихты и крупных частиц TiC микрометровых размеров.

В случае совместного легирования марганцем и медью уменьшение добавки галоидной соли Na_2TiF_6 до 5 % в СВС-шихту (Ti + C) способствовало синтезу преимущественно нанодисперсной фазы TiC с более равномерным распределением и позволило получить качественный беспористый наноструктурный композиционный сплав (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC. Легирование матричного сплава Al—5%Cu марганцем привело к увеличению прочности алюмоматричного композиционного сплава, армированного 10 % TiC, со 196 до 213 МПа при сохранении достаточной пластичности δ = = 6,6 %, что делает его перспективным для дальнейшей разработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 17-48-630695.

Литература

1. *Kainer K.U.* Metal matrix composites. Weinheim: Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

2. *Rana R.S., Purohit R., Das S.* Review of recent studies in Al matrix composites // Int. J. Sci. Eng. Res. 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1—16.
3. *Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибиков В.Л.* Производство отливок из сплавов цветных металлов. Изд. 2-е. М.: МИСиС, 1996.
4. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al—TiC // Загот. пр-ва в машиностр. 2008. No. 11. С. 44—53.
5. *Jerome S., Ravisankar B., Mahato P.K., Natarajan S.* Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al—TiC composites // Tribology Int. 2010. Vol. 43. No. 11. P. 2029—2036.
6. *Kim S.H., Cho Y.H., Lee J.M.* Particle distribution and hot workability of in situ synthesized Al—TiC composite // Metal. Mater. Trans. 2014. Vol. 45. No. 6. P. 2873—2884.
7. *Tjong S. Ch.* Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties // Adv. Eng. Mater. 2007. Vol. 9. No. 8. P. 639—652.
8. *Camargo P.H.C., Satyanarayana K. G., Wypych F.* Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // Mat. Res. 2009. Vol. 12. No. 1. P. 1—39.
9. *Крушенко Г.Г.* Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов // Металлургия машиностроения. 2011. No. 1. С. 20—24.
10. *Casati R., Vedani M.* Metal matrix composites reinforced by nano-particles: A Review // Metals. 2014. No. 4. P. 65—83.
11. *Fallahdoost H., Nouri A., Azimi A.* Dual functions of TiC nanoparticles on tribological performance of Al/grafite composites // J. Phys. Chem. Sol. 2016. Vol. 93. P. 137—144.
12. *Azimi A., Shokuhfar A., Nejadseyfi O.* Optimizing consolidation behavior of Al 7068—TiC nanocomposites using taguchi statistical analysis // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2015. Vol. 25. P. 2499—2508.
13. *Прусов Е.С., Панфилов В.А., Кечин В.А.* Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 47—58.
14. *Прусов Е.С., Панфилов В.А., Кечин В.А.* Влияние условий плавки и литья алюмоматричных нанокомпозитов на структуру литых заготовок // Литейщик России. 2017. No. 4. С. 10—15.
15. *Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А.* Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2013. No. 8. С. 3—10.
16. *Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А.* Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: Обзор // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 1. С. 39—49.
17. *Rai R.N., Prasado Rao A.K., Dutta G.L., Chakraborty M.* Forming behavior of Al—TiC in-situ composites // Mater. Sci. Forum. 2013. Vol. 765. P. 418—422.
18. *Dongshuai Zhou, Feng Qiun, Qichuan Jiang.* The nanosized TiC particle reinforced Al—Cu matrix composite with superior tensile ductility // Mater. Sci. Eng. 2015. Vol. 622A. P. 189—193.
19. *Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D., Tabachkova N.Yu.* Microstructural characterization of mechanically alloyed Al—Cu—Mn alloy with zirconium // Mater. Sci. Eng. 2015. Vol. 623A. P. 109—113.
20. *Белов Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010.
21. *Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H.* Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an al melt using Al—Ti—C—CuO powder mixtures: Pt. I: Microstructural evolution and reaction mechanism // Metal. Mater. Trans. 2014. Vol. 45A. P. 5667—5678.
22. *Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H.* Al—TiC Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al—Ti—C—CuO powder mixtures: Pt. II. Microstructure control and mechanical properties // Metal. Mater. Trans. 2015. Vol. 46A. P. 1374—1384.
23. *Луц А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А.* Армирование сплава Al—5%Cu наночастицами карбида титана методом СВС в расплаве // Изв. СНЦ РАН. 2017. No. 1(3). С. 529—536.
24. *Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н.* Алюминиевые сплавы типа дуралюмин М.: Металлургия, 1984.
25. *Луц А.Р., Макаренко А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 2008.

References

1. *Kainer K.U.* Metal matrix composites. Weinheim: Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
2. *Rana R.S., Purohit R., Das S.* Review of recent studies in Al matrix composites. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1—16.
3. *Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov V.L.* Proizvodstvo otlivok iz splavov tsvetnykh metallov

[Manufacture of castings from alloys of non-ferrous metals]. Moscow: MISIS, 1996.

4. *Mikheev R.S., Chernyshova T.A.* Diskretno armirovannye kompozitsionnye materialy sistemy Al—TiC [Discretely reinforced composite materials of the Al—TiC system]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2008. No. 11. P. 44—53.
5. *Jerome S., Ravisankar B., Mahato P.K., Natarajan S.* Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al—TiC composites. *Tribology Int.* 2010. Vol. 43. No. 11. P. 2029—2036.
6. *Kim S.H., Cho Y.H., Lee J.M.* Particle distribution and hot workability of in situ synthesized Al—TiC composite. *Metal. Mater. Trans*. 2014. Vol. 45. No. 6. P. 2873—2884.
7. *Tjong S.Ch*. Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Adv. Eng. Mater.* 2007. Vol. 9. No. 8. P. 639—652.
8. *Camargo P.H.C., Satyanarayana K. G., Wypych F.* Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.* 2009. Vol. 12. No. 1. P. 1—39.
9. *Krushenko G.G.* Rol' chastits nanoporoshkov pri formirovanii struktury alyuminievykh splavov [The role of nanopowder particles in the formation of the structure of aluminum alloys]. *Metallurgiya mashinostroeniya.* 2011. No. 1. P. 20—24.
10. *Casati R., Vedani M*. Metal matrix composites reinforced by nano-particles: A Review. *Metals.* 2014. No. 4. P. 65—83.
11. *Fallahdoost H., Nouri A., Azimi A.* Dual functions of TiC nanoparticles on tribological performance of Al/grafite composites. *J. Phys. Chem. Sol.* 2016. Vol. 93. P. 137—144.
12. *Azimi A., Shokuhfar A., Nejadseyfi O.* Optimizing consolidation behavior of Al 7068—TiC nanocomposites using taguchi statistical analysis. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2015. Vol. 25. P. 2499—2508.
13. *Prusov E.S., Panfilov V.A., Kechin V.A.* Rol' poroshkovykh prekursorov pri poluchenii kompozitsionnykh splavov zhidkofaznymi metodami [The role of powder precursors in the preparation of composite alloys by liquid-phase methods]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgia i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. P. 47—58.
14. *Prusov E.S, Panfilov V.A, Kechin V.A*. Vliyanie uslovii plavki i lit'ya alyumomatrichnykh nanokompozitov na strukturu litykh zagotovok [Influence of melting and casting conditions on alumo-matrix nanocomposites on the structure of cast billets]. *Liteishchik Rossii.* 2017. No. 4. P. 10—15.
15. *Amosov A.P., Nikitin V.I., Nikitin K.V., Ryazanov S.A.* Nauchno-tekhnicheskie osnovy primeneniya protsessov SVS dlya sozdaniya litykh alyumomatrichnykh kompozitsionnykh splavov, diskretno armirovannykh nanorazmernymi keramicheskimi chastitsami [Scientific and technical fundamentals of the use of SHS processes for creating cast aluminum-matrix composite alloys discretely reinforced with nanoscale ceramic particles]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii.* 2013. No. 8. P. 3—10.
16. *Amosov A.P., Luts A.R., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A.* Primenenie protsessov SVS dlya polucheniya in situ alyumomatrichnykh kompozitsionnykh materialov, diskretno armirovannykh nanorazmernymi chastitsami karbida titana: Obzor [Application of SHS processes for in situ production of aluminum-matrix composite materials discretely reinforced with nanoscale titanium carbide particles: Overview]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 1. P. 39—49.
17. *Rai R.N., Prasado Rao A.K., Dutta G.L., Chakraborty M.* Forming behavior of Al—TiC in-situ composites. *Mater. Sci. Forum*. 2013. Vol. 765. P. 418—422.
18. *Dongshuai Zhou, Feng Qiun, Qichuan Jiang.* The nanosized TiC particle reinforced Al—Cu matrix composite with superior tensile ductility. *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 622A. P. 189—193.
19. *Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D., Tabachkova N.Yu.* Microstructural characterization of mechanically alloyed Al—Cu—Mnalloy with zirconium. *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 623A. P. 109—113.
20. *Belov N.A.* Fazovyi sostav promyshlennykh i perspektivnykh alyuminievykh splavov [Phase composition of industrial and advanced aluminum alloys]. Moscow: MISIS, 2010.
21. *Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H.* Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an al melt using Al—Ti—C—CuO powder mixtures: Pt. I: Microstructural evolution and reaction mechanism. *Metal. Mater. Trans*. 2014. Vol. 45A. P. 5667—5678.
22. *Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H.* Al—TiC Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al—Ti—C—CuO powder mixtures: Pt. II. Microstructure control and mechanical properties. *Metal. Mater. Trans*. 2015. Vol. 46A. P. 1374—1384.
23. *Luts A.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A.* Armirovanie splava Al—5%Cu nanochastitsami karbida titana metodom SVS v rasplave [Reinforcement of the Al—5% Cu alloy by nanoparticles of titanium carbide by the SHS method in the melt]. *Izvestiya SNTs RAN*. 2017. No. 1(3). P. 529—536.
24. *Kvasov F.I., Fridlyander I.N.* Alyuminievye splavy tipa duralyumin [Aluminum alloys such as duralumin]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
25. *Luts A.R., Makarenko A.G.* Samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez alyuminievykh splavov [Self-propagating high-temperature synthesis of aluminum alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 2008.

УДК 546.8
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-41-45

Соединение керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© 2018 г. **О.К. Камынина, С.Г. Вадченко, А.С. Щукин**

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

Статья поступила в редакцию 31.10.17 г., доработана 14.12.17 г., подписана в печать 27.12.17 г.

Проведены эксперименты по оценке возможности соединения керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Образец формировался из танталовых фольг и таблеток Ti + 0,65C и 5Ti + 3Si, между которыми была проложена поджигающая ленточка состава Ti + 2B. Образец устанавливался на подставку из нитрида бора. Для уменьшения теплоотвода на него сверху помещалась пластина из шамотного кирпича (SiO_2 + Al_2O_3), на который устанавливался груз массой 3360 г. Эксперименты проводились в реакционной камере в среде аргона под давлением 1 атм. Образцы предварительно подогревались снизу, затем реакция инициировалась с их торцевой части. Температуры образцов измерялись W–Re-термопарами. Градиент температуры по толщине образца в зависимости от скорости нагрева составлял 50–150 град/мм. Получены образцы с прочным соединением танталовой фольги с Ti + 0,65C и хорошим соединением двух таблеток. Верхняя фольга не приварилась к таблетке 5Ti + 3Si, что объясняется достаточно низкой температурой (1600 °C) в месте соединения. При изучении соединения танталовой фольги с карбидом титана обнаружено формирование промежуточных слоев Ti–Ta и (Ta,Ti)C. В результате проведенных исследований показана возможность соединения танталовой фольги с керамическими материалами в ходе СВС. Основными условиями такого соединения является наличие жидкой фазы и соответствие температуры горения состава Ti + 0,65C температуре плавления танталовой подложки. Полученные результаты могут быть полезны при получении многослойных функциональных покрытий и функционально-градиентных материалов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тантал, керамические соединения, соединение металл–керамика.

Камынина О.К. – канд. физ.-мат. наук, ученый секретарь ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru.

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

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

Для цитирования: *Камынина О.К., Вадченко С.Г., Щукин А.С.* Соединение керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 41–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-41-45.

Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S.

SHS-aided joining of ceramics with Ta substrate

The possibility of joining ceramic materials with a Ta substrate was explored in the conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The sample used in experiments consisted of Ta foils, Ti + 0,65C pellet, 5Ti + 3Si pellet, and a Ti + 2B igniting tape laid between them. The sample was installed onto a BN base and covered by a chamotte brick (SiO_2 + Al_2O_3) plate with a weight of 3,36 kg placed on top in order to reduce heat sink. Experiments were performed in a closed reactor under 1 atm of Ar. Samples were preheated from the bottom, after which SHS reaction was initiated from the butt. Temperature was monitored with three W/Re thermocouples. Depending on heating rate, temperature gradient along the sample depth had a value of 50–150 deg/mm. The samples obtained exhibited strong joining between Ta foil and Ti + 0,65C and also between the two pellets. The upper foil did not stick to the 5Ti + 3Si pellet, which can be explained by low temperature at the interface (1600 °C). At the Ta–TiC interface, the formation of Ti–Ta and (Ti, Ta)C interlayers was observed. The studies conducted demonstrate the possibility of Ta foil joining with ceramic materials under SHS conditions. Main conditions for this joint are the presence of a liquid phase and Ti + 0,65C combustion temperature matching the Ta substrate melting temperature. The results may be useful for deposition of multilayer functional coatings and functionally graded materials.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, combustion synthesis, tantalum, ceramic compounds, metal-ceramics joining.

Kamynina O.K. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Secretary for science, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru.

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

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

Citation: *Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S.* Soedinenie keramicheskikh materialov s tantalovoi podlozhkoi v usloviyakh samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 41–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-41-45.

Введение

Уникальные свойства тантала (пластичность, высокие коррозионная стойкость, твердость, термостойкость и т.д.) позволяют его использовать во многих отраслях промышленности, таких, как машиностроение, электроника, авиакосмическая промышленность, ядерная энергетика [1, 2]. Пластичность тантала определяет его как перспективный конструкционный и функциональный материал. Однако высокая плотность, относительно большой вес и высокая стоимость ограничивают его использование.

В настоящей работе предлагается изучить возможность получения более легких и дешевых материалов на основе тантала, которые по своим свойствам будут соответствовать современным конструкционным и функциональным материалам. Они характеризуются повышенной функциональностью и, как правило, одновременно сочетают в себе свойства различных веществ, например металлов и керамики или металлов и полимеров [3, 4].

Так, для производства легкой брони в военной промышленности разработан слоевой материал керамика—металл ТАК/5083 Al-сплав [5]. Однако керамика и металлические сплавы обладают разными механическими, физическими и химическими свойствами, что осложняет производство композиционных материалов на их основе. Поэтому, несмотря на большое количество работ, в которых исследуются процессы и изучаются механизмы формирования соединений различных материалов, задача по-прежнему актуальна [6—9].

Одним из эффективных методов получения перспективных материалов и создания покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Высокие температуры процесса, относительная простота оборудования, широкий спектр веществ, которые могут быть использованы в реакциях, открывают значительный потенциал СВС для соединения множества материалов по сравнению с традиционными технологиями [10]. В работах [5, 10—13] показано, что процессы СВС могут быть успешно применены для соединения различных материалов, таких, как керамика, металлы, углеродные материалы и т.д.

Целью данной работы являлось изучение процессов соединения металла (тантала) и керамики (двухслойные соединения на основе титана, углерода и кремния) в условиях СВС. Для ее достижения была разработана установка и усовершенствована методика для проведения экспериментов с учетом результатов, полученных при исследовании процессов соединения керамических материалов с титаном [14, 15].

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на примере систем (5Ti + 3Si) — (Ti + 0,65C). Порошки титана ПТС, сажи П804Т и кремния (d < 10 мкм, 99,4 % чистоты) смешивались в соотношении Ti + 0,65C и 5Ti + 3Si. Из реакционных смесей прессовались таблетки в форме параллелепипеда размером 30×12×5,5 мм. В качестве подложки использовалась танталовая фольга толщиной 100 мкм. Образец формировался из танталовых фольг, таблеток Ti + 0,65C и 5Ti + + 3Si, между которыми была проложена поджигающая лента состава Ti + 2B (рис. 1).

Образец устанавливался на подставку из нитрида бора. Для уменьшения теплоотвода на него сверху помещалась пластина из шамотного кирпича (SiO_2 + Al_2O_3), на который устанавливался груз массой 3360 г. Эксперименты проводились в реакционной камере в среде аргона (1 атм). Образцы предварительно подогревались снизу, затем реакция инициировалась с их торцевой части. Изме-

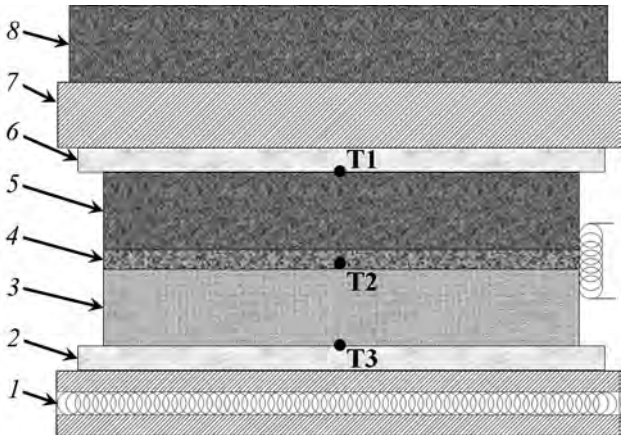


Рис. 1. Схема эксперимента

1 – подогреваемая подставка; ***2*** и ***6*** – танталовые фольги; ***3*** – таблетка из смеси Ti + 0,65C; ***4*** – поджигающая лента Ti + 2B; ***5*** – таблетка из смеси 5Ti + 3Si; ***7*** – шамотный кирпич; ***8*** – груз массой 3360 г; *T*1, *T*2, *T*3 – термопары

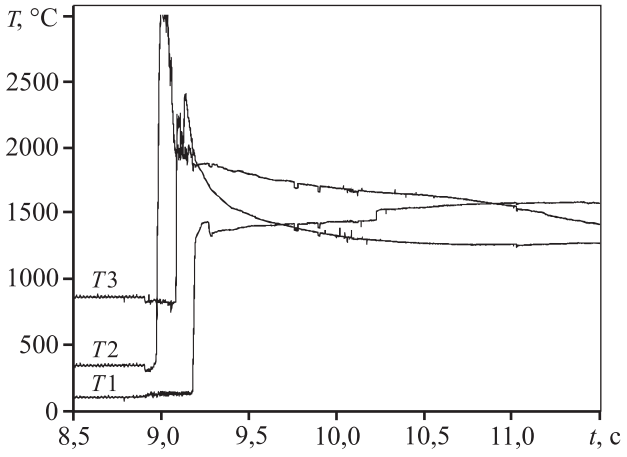


Рис. 2. Характерный вид термограмм процесса горения

рения температуры образцов в точках *T*1, *T*2 и *T*3 проводились W—Re-термопарами.

Синтезированные образцы были исследованы на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе ULTRA Plus («Carl Zeiss») с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 («Oxford Instruments») методами сканирующей электронной микроскопии и спектрального анализа.

При диффузионной сварке реакционных таблеток с танталовыми фольгами собственного тепла реакции горения было недостаточно для формирования сварного соединения, что обусловлено большой теплоотдачей в подложку и прижимающий пуансон. Поэтому в экспериментах использовалась подставка, которая до инициирования реакции в течение 10—30 с нагревалась электрическим током до 800 °C (*T*3, см. рис. 1). Градиент температуры по толщине образца в зависимости от скорости нагрева составлял 50—150 град/мм.

Характерный вид изменения температуры в точках *T*1, *T*2 и *T*3 показан на рис. 2. Максимальная ее величина наблюдалась при горении наиболее энергетического состава Ti + 2B (3180 °C), и она практически достигает адиабатического значения температуры реакции для этого образца, как и для Ti + 0,65C (2380 °C), в то время как экспериментально полученное значение температуры реакции для состава 5Ti + 3Si фиксировалось на уровне 1600 °C, что значительно ниже адиабатического значения (2130 °C). Это можно объяснить большой теплоотдачей. Во время реакции при прохождении волны горения по образцу регистрировался градиент температур до 1000 °C.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, которые характеризовались прочным соединением танталовой фольги с Ti + 0,65C и хорошим соединением двух таблеток. Верхняя фольга не приваривалась к таблетке состава 5Ti + 3Si, что объясняется достаточно низкой температурой (1600 °C) в момент соединения их поверхностей (рис. 3). После синтеза размер образцов уменьшался и достигал в среднем 32×14,5×6 мм, при этом изменение формы говорит о наличии расплава в процессе горения.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе показали хорошее соединение танта-

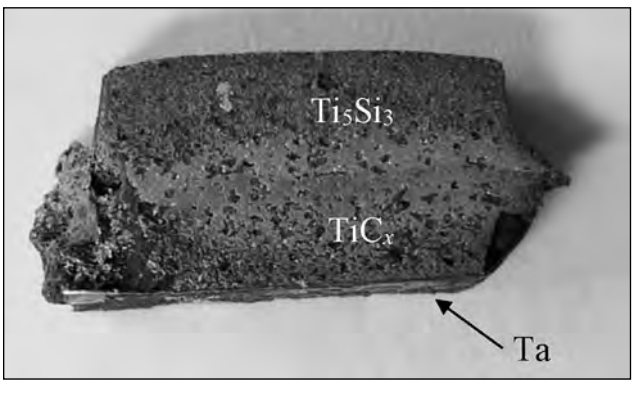


Рис. 3. Синтезированный образец

ловой фольги с карбидом титана. Образующаяся развитая структура границы тантала с керамикой увеличивает площадь соприкосновения, что может улучшить прочность соединения (рис. 4). Микроструктура и результаты элементного анализа синтезированных образцов свидетельствуют о формировании нестехиометрического карбида титана. На границе танталовой фольги с карбидом титана формируются промежуточные слои, состоящие из соединений титан—тантал и титан—тантал—углерод (рис. 5).

В работах [16, 17] показано, что первичное структурообразование в композиции титан—тантал—углерод в порошковых системах в условиях СВС начинается в зоне горения: из пересыщенного титанового расплава выделяются субмикронные зерна нестехиометрического карбида титана. Частицы тантала начинают реагировать лишь в зоне догорания путем диффузионного проникновения в титановый расплав и затем в подрешетку нестехиометрического карбида титана. В проведенных экспериментах наблюдалась диффузия тантала в карбид титана с образованием двойного карбида. Данный процесс наиболее вероятен во время существования жидкой фазы расплава титан—углерод, который образовался при СВС-реакции [18].

По результатам анализа полученных данных может быть предложен другой механизм: в момент прохождения волны горения в системе титан—углерод формируется жидкая фаза за счет плавления титана. Ее наличие обеспечивает диффузионное проникновение тантала в расплав, насыщая его и формируя промежуточный слой Ta—Ti на поверхности танталовой фольги. Это предположение основано на диаграмме фазового состояния в системе Ta—Ti, согласно которой существует полная взаимная растворимость титана и тантала в жидком и твердом состояниях [19]. При кристаллизации образуется двойной карбид (Ta, Ti)C с замещением части титана в кристаллической решетке карбида титана.

Сформировавшиеся слои тантал—титан и тантал—титан—углерод на танталовой подложке могут быть рассмотрены как многофункциональные покрытия. Материалы на основе (Ta,Ti)C и TaC_x характеризуются жаропрочностью, высокими коррозионной стойкостью и твердостью, поэтому покрытия из них рекомендованы для изделий, используемых в экстремальных условиях — при температурах выше 1500 °C, агрессивных средах и т.д. [20—22]. Отметим, что распространенный метод

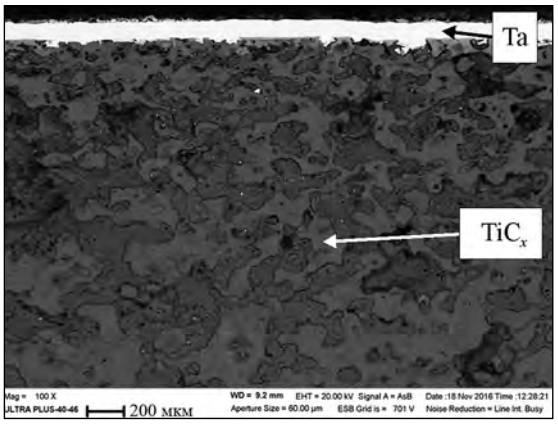


Рис. 4. Микроструктура синтезированного образца

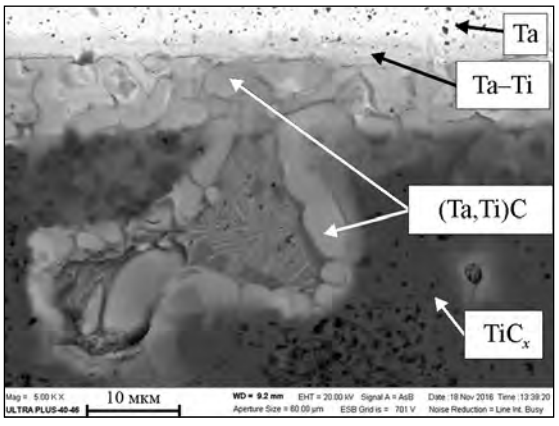


Рис. 5. Микроструктура зоны соединения танталовой фольги с керамикой

получения таких покрытий — электролитическое формирование слоев на железной подложке — требует сложного оборудования [23, 24].

Заключение

В результате проведенных экспериментов показана возможность соединения танталовой фольги с керамическими материалами в режиме СВС. Основными условиями такого соединения являются наличие жидкой фазы и высокая температура горения состава, что обеспечивает высокую скорость диффузии тантала из подложки в керамическую часть образца. Технология СВС позволяет варьировать реакционные составы для формирования многослойных керамических соединений на танталовой подложке.

Результаты данной работы могут быть полезны при получении многослойных функциональных покрытий и функционально-градиентных материалов. Формирование керамических соединений

на танталовой подложке позволит получить материал, в котором тантал будет нести защитную функцию от агрессивной среды, а керамика — обеспечивать необходимую жесткость конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-04595_а).

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература/References

1. *Kock W., Paschen P.* Tantalum — processing, properties and applications. *J. Miner. Metal. Mater. Soc.* 1989. Vol. 41. No. 10. P. 33—39. DOI: dx.doi.org/10.1007/BF03220360.
2. *Buckman R.W.* New applications for tantalum and tantalum alloys. *J. Miner. Metal. Mater. Soc.* 2000. Vol. 52. No. 3. P. 40—41. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11837-000-0100-6.
3. *Martinsen K., Hu S.J., Carlson B.E.* Joining of dissimilar materials. *CIRP Annals.* 2015. Vol. 64. No. 2. P. 679—699. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2015.05.006.
4. *Kah P., Suoranta R., Martikainen J., Magnus C.* Techniques for joining dissimilar materials: metals and polymers. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 36. P. 152—164.
5. *Lin Ya-C, McGinn P.J., Mukasyan A.S.* High temperature rapid reactive joining of dissimilar materials: Silicon carbide to an aluminium alloy. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 14. P. 3809—3818. DOI: dx.doi.org/10.106/j.jeurceramsoc.2012.05.002.
6. *Chen S., Meng Q., Zhang N., Cue P., Munir Z.A.* In situ synthesis and bonding of Ti—TiAl—TiC/Ni functionally graded materials by field-activated pressure-assisted synthesis process. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 538. No. 1. P. 103—109. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.020.
7. *Tian W.-B., Kita H., Hyuga H., Kondo N.* Joining of SiC by Al infiltrated TiC tape: Effect of joining parameters on the microstructure and mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 2. P. 149—156. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.001.
8. *Abbasi-Khazaei B., Jahanbakhsh A., Bakhtiari R.* TLP bonding of dissimilar FSX-414/IN-738 system with MBF-80 interlayer: The effect of homogenizing treatment on microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 651. No. 1. P. 93—101. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.087.
9. *Shirzadi A.A., Zhub Y., Bhadeshia H.K.D.H.* Joining ceramics to metals using metallic foam. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 496. No. 3. P. 501—506. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.06.007.
10. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239 DOI: dx.doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291.
11. *Cao H.Q., Wang J., Qi J.L., Lin X.C., Feng J.C.* Combustion synthesis of TiAl intermetallics and their simultaneous joining to carbon/carbon composites. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 261—264. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.04.021.
12. *Mukasyan A.S., White J.D.E.* Combustion joining of refractory materials. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2007. Vol. 16. No. 3. P. 154—168. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1061386207030089.
13. *White J.D.E., Simpson A.H., Shteinberg A.S., Mukasyan A.S.* Combustion joining of refractory materials: Carbon—carbon composites. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. No. 1. P. 160—169. DOI: dx.doi.org/10.1557/JMR.2008.0008.
14. *Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev I.D., Sytschev A.E.* SHS joining in the Ti—C—Si system. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 62—65. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1061386216010064.
15. *Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev I.D.* Multilayer Coatings on Ti substrate by SHS method. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2016. Vol. 25. No. 4. P. 238—242. DOI: dx.doi.org/10.3103/S106138621604004X.
16. *Yingbiao P., Peng Zhou, Yong Du, KeKe Chang.* Thermodynamic evaluation of the C—Ta—Ti system and extrapolation to the C—Ta—Ti—N system. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 40. P. 36—42. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.012.
17. *Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A., Patsera E.I., Sachkova N.V.* Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti—Ta—C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 5. P. 404—413. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1067821208050179.
18. *Effenberg G., Ilyenko S.* Ternary alloy systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data refractory metal systems. Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry. 2010. Vol. 11E2. P. 619—646. DOI: dx.doi.org/10.1007/978-3-642-02700-0.
19. SGTE. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. New Series IV/19B. Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag, 2002.
20. *Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A., Rupasov S.I., Patsera E.I., Chernyshev A.A., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin.* Structure and properties of precipitation-hardening ceramic Ti—Zr—C and Ti—Ta—C materials. *Phys. Met. Metallograph.* 2010. Vol. 109. No. 1. P. 95—105. DOI: dx.doi.org/10.1134/S0031918X10010102.
21. *Zhao N., Xu Y., Wang J., Zhong L., Ovcharenko V.E., Cai X.* Microstructure and kinetics study on tantalum carbide coating produced on gray cast iron in situ. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 286. P. 347—353. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.057.
22. *Zhao N., Xu Y., Zhong L., Yan Y., Song K., Shen L., Ovcharenko V.E.* Fabrication, microstructure and abrasive wear characteristics of an in situ tantalum carbide ceramic gradient composite. *Ceram. Inter.* 2015. Vol. 41. No. 10. Pt. A. P. 12950—12957. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.138.
23. *Massot L., Chamelot P., Winterton P., Taxil P.* Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metallding process. *J. Alloys and Compnd.* 2009. Vol. 471. No. 1-2. P. 561—566. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.014.
24. *Cai X., Xu Y., Liu M., Zhong L., Bai F.* Preparation of a gradient nanostructured surface TaC layer-reinforced Fe substrate by in situ reaction. *J. Alloys and Compnd.* 2017. Vol. 712. P. 204—212. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.081.

УДК 546.56-121
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-46-54

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонкослойной системе CuO–B–стекло

© 2018 г. **А.М. Шульпеков, О.В. Лапшин**

Томский научный центр СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 28.05.18 г., доработана 28.06.18 г., подписана в печать 12.07.18 г.

Проведены экспериментальные исследования и построены математические модели волнового синтеза и теплового взрыва в тонкослойной системе CuO–B–стекло. Установлено, что распространение фронта горения происходит в многоочаговом режиме, а его скорость зависит от толщины реакционного слоя (d) по параболическому закону с максимумом при $d = 4 \cdot 10^{-4}$ м. Увеличение толщины реакционного слоя способствует улучшению характеристик теплового взрыва в данной системе, а разбавление ее инертным компонентом позволяет получать медные покрытия с хорошей электропроводностью. Методом рентгенофазового анализа и оптической микроскопии показано, что покрытие состоит из сплавленных между собой капель металлической меди, окруженных расплавом боросвинцово-силикатного стекла. Покрытия имеют высокую электропроводность, сравнимую с таковой металлов. Обнаружено, что увеличение толщины слоя выше $4 \cdot 10^{-4}$ м приводит к значительному уменьшению скорости распространения фронта волны горения вследствие разрыхления исходной смеси под действием испарения адсорбированных на порошках паров воды и газов и, как следствие, к снижению теплопередачи во фронте горения. Такие покрытия электропроводностью не обладают. В макроскопическом приближении разработаны математические модели волнового синтеза и теплового взрыва в тонкослойной системе Cu–B–стекло. Проведены численные расчеты динамики процесса. Теоретические оценки удовлетворительно соответствуют данным экспериментальных исследований. Методом обратной задачи определены теплофизические и термокинетические константы процесса. На основе полученных экспериментальных данных и разработанных математических моделей получены опытные образцы пленочных электронагревателей с высокими электропроводностью и температурой эксплуатации.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, волновой синтез, тепловой взрыв, математическая модель, медь, боротермия, тонкопленочное покрытие, нагревательный элемент.

Шульпеков А.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: shulp@yandex.ru.

Лапшин О.В. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник Научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: ovlap@mail.ru.

Для цитирования: *Шульпеков А.М., Лапшин О.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонкослойной системе CuO–B–стекло // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 46–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-46-54.

Shulpekov A.M., Lapshin O.V.

Self-propagating high-temperature synthesis in a thin-layer CuO–B–glass system

The paper provides experimental research and mathematical models of wave synthesis and thermal explosion in a thin-layer CuO–B–glass system. It is found that burning front propagation has a multi-source behavior and its rate depends on reacting layer thickness by the parabolic law with a maximum at $d = 4 \cdot 10^{-4}$ m. Increased reacting layer thickness improves thermal explosion properties in this system, and dilution with an inert component makes it possible to obtain copper coatings featuring good electrical conductivity. *X*-ray phase analysis and optical microscopy demonstrated that the coating consists of metallic copper drops fused together and surrounded by boron-lead silicate glass melt. Coatings have high electrical conductivity comparable with that of metals. It is found that layer thickness increased over $4 \cdot 10^{-4}$ m results in a significantly reduced layer propagation rate due to initial mixture loosening under the evaporation effect of water vapors and gases adsorbed on powders, and, as a consequence, it results in reduced heat transfer in the burning front. These coatings are not electrically conductive. Mathematical models of wave synthesis and thermal explosion in a thin-layer CuO–B–glass system using macroscopic approximation. Process dynamics are numerically calculated. Theoretical estimates correspond satisfactorily to experimental values. Thermophysical and thermokinetic process constants are determined by the inverse problem method. Experimental data obtained and mathematical models developed made it possible to obtain prototypes of electric film heaters with high electrical conductivity and operating temperature.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, wave synthesis, thermal explosion, mathematical model, copper, boron thermal reduction, thin-film coating, heating element.

Shul'pekov A.M. – Cand. Sci. (Tech.), Leader researcher, Researcher department of structural macrokinetics, Tomsk Scientific Center of Siberian Branch Russian Academy (634021, Russia, Tomsk, Akademicheskii Ave., 10/4). E-mail: shulp@yandex.ru.

Lapshin O.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Researcher department of structural macrokinetics, Tomsk Scientific Center of Siberian Branch Russian Academy. E-mail: ovlap@mail.ru.

Citation: *Shulpekov A.M., Lapshin O.V.* Samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez v tonkosloinoi sisteme CuO–B–steklo. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 46–54.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-46-54.

Введение

Синтез в слоевых тонкопленочных композициях является актуальной задачей современного материаловедения [1—5]. В настоящее время тонкопленочные системы находят широкое применение в оптических волноводах, нейтронных зеркалах, микроэлектромеханических системах (MEMS), они используются для создания защитных покрытий, а также в качестве нагревательных элементов [6—13]. Такие нагреватели обычно получают нанесением смеси электропроводящего порошка со стеклом. В процессе термообработки стекло расплавляется и связывает частицы порошка, обеспечивая электрический контакт между ними [14]. Как правило, для этого необходимы температуры 800—1000 °С, что усложняет технологию, требует применения дорогостоящих энергоемких высокотемпературных печей. Используя преимущества самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), можно получать большие температуры при низких энергозатратах [15—18].

Целью работы являлось исследование экспериментальными методами и с помощью построенных в макроскопическом приближении математических моделей закономерностей формирования медных покрытий в результате СВС в тонких слоях порошковой системы CuO—B—стекло.

Экспериментальная часть

Методика

В экспериментах использовались порошки оксида меди CuO (ОСЧ 9-2, ТУ 6-09-02-391-85) и коричневого бора, в качестве инертного вещества — порошок боросвинцового стекла состава PbO—SiO_2—B_2O_3. Исходные образцы состояли из тонкого слоя порошковой смеси CuO + B с добавлением порошка стекла в количестве 30—80 мас.% и без него, помещенного на керамическую пластину.

Реакцию синтеза по схеме

$$3CuO + 2B \rightarrow 3Cu + B_2O_3$$

проводили в двух режимах — горения и теплового взрыва.

Для инициирования волны синтеза реакционный образец размещали на печи и подогревали, тем самым устанавливая в нем начальную температуру. Затем к образцу подводили спираль, которая подключалась к лабораторному автотрансформатору (ЛАТР). Для регистрации термограммы процесса в середине образца размещали хромель-алюмелевую термопару, сигнал с которой подавался на вход аналогово-цифрового преобразователя (АЦП), подключенного к персональному компьютеру. Скорость фронта горения оценивали как время прохождения им определенного расстояния по образцу, которое измеряли с точностью 1 мм. Время фиксировали с помощью секундомера с точностью до 0,01 с.

Для синтеза в условиях теплового взрыва исходный образец помещали в трубчатую печь. В непосредственном контакте с ним находилась термопара. С помощью ЛАТР устанавливали напряжение на печи 70—120 В и включали запись данных с АЦП. После возникновения всплеска температуры запись продолжали еще в течение 1—2 мин, затем все выключали.

Микроструктуру синтезированного образца исследовали с помощью микроскопа Axiovert 200M MAT. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов проводили с помощью дифрактометра ДРОН 1УМ (излучение CoK_α, $\lambda = 1{,}7921$ Å).

Обсуждение экспериментальных результатов

Путем визуального наблюдения установлено, что волна горения представляет собой отдельные очаги, которые перемещаются параллельно, а иногда и перпендикулярно основному направлению движения фронта пламени (рис. 1). Процесс распространения волны горения состоит из серии вспышек, инициирование которых происходит последовательно друг за другом и напоминает эстафетный механизм.

Была изучена скорость распространения фронта реакции (V) в зависимости от толщины слоя ис-

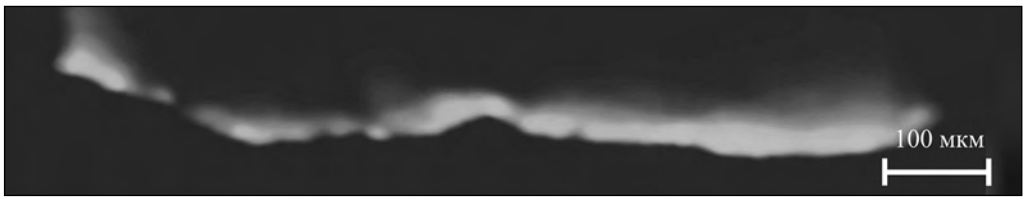


Рис. 1. Фотография волны горения

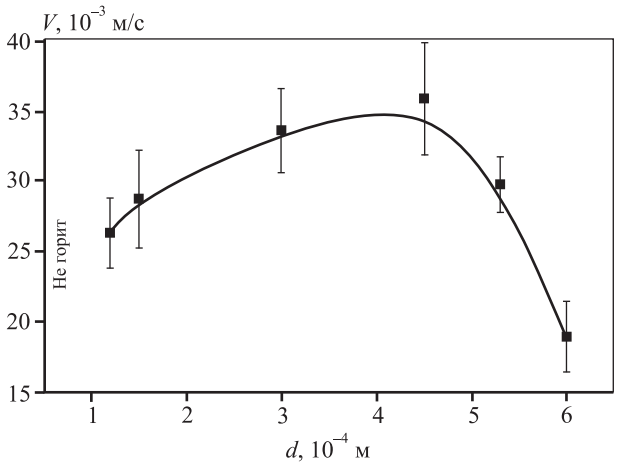


Рис. 2. Зависимость скорости распространения фронта горения от толщины слоя

ходной смеси (рис. 2). Данная зависимость имеет максимум и близка к параболической. Обнаружено, что при толщине слоя $d < 1 \cdot 10^{-4}$ м движения фронта не происходит: волна горения либо останавливается, либо двигается в неустойчивом режиме — реакция протекает только на отдельных участках, сплошной фронт отсутствует. При $d > 4 \cdot 10^{-4}$ м фронт сплошной, скорость его распространения возрастает с увеличением толщины слоя.

Полученные результаты можно объяснить тем, что с увеличением толщины реакционного слоя последний становится менее чувствительным к теплоотводу в пластину, вследствие чего характеристики горения улучшаются. Сформированное в этом случае покрытие состоит из микроскопических капель металлической меди, сплавленных между собой в единую структуру (рис. 3, *а*). Образование металлической меди в качестве основного продукта реакции доказано результатами РФА. Такие покрытия обладают высокой электрической проводимостью (электрическое сопротивление менее 1 Ом/□).

Однако начиная с толщины реакционного слоя около $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ м скорость фронта горения резко падает, что, возможно, связано с неравномерным прогревом слоя к моменту инициирования в нем химической реакции. Другой вероятной причиной уменьшения величины V при возрастании d может являться выделение в результате реакции большого количества газообразных продуктов — паров оксида бора, адсорбированных на частицах смеси воды, воздуха и др. Давление газов может привести к «разрыхлению» исходной смеси перед фронтом реакции, вследствие чего увеличиваются расстояния между частицами, а разрыв контактов между ними приводит к ухудшению теплопередачи из зоны горения, что сопровождается уменьшением скорости распространения фронта. В этом случае получившееся покрытие состоит из крупных капель меди, расположенных изолированно друг от друга на поверхности пластины (см. рис. 3, *б*). Электропроводностью такие покрытия не обладают.

На рис. 4 представлены типичные термограммы синтеза во фронте горения в системе CuO—B. Видно, что при толщине слоя $3 \cdot 10^{-4}$ м максимальная температура синтеза немного выше, чем при $d = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ м, однако различие в температу-

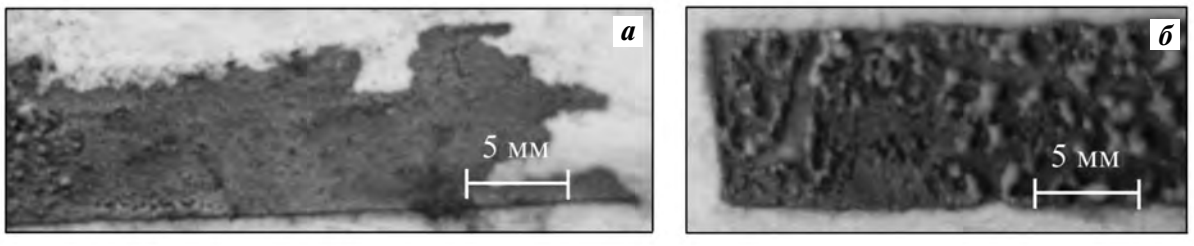


Рис. 3. Внешний вид образцов покрытий, полученных при толщине слоя менее $1 \cdot 10^{-4}$ м (***а***) и более $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ м (***б***)

рах незначительно (примерно 1150 °С в первом случае и около 1100 °С в двух последних).

Влияние толщины слоя на термограмму синтеза в системе CuO—B—стекло в режиме теплового взрыва демонстрирует рис. 5, *а*. Из его данных следует, что при сравнительно небольшой толщине реакционного слоя, по-видимому из-за значительных теплопотерь, происходит увеличение времени синтеза и существенное снижение его максимальной температуры. С увеличением толщины покрытия, когда теплопотери нивелируются на фоне экзоэффекта от химического превращения, максимальная температура синтеза резко возрастает и остается практически постоянной.

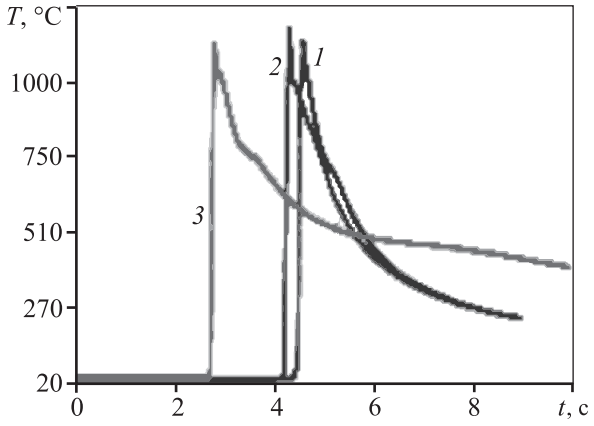


Рис. 4. Термограммы слоя исходной смеси различной толщины

1 – $d = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ м, ***2*** – $3 \cdot 10^{-4}$ м и ***3*** – $6 \cdot 10^{-4}$ м

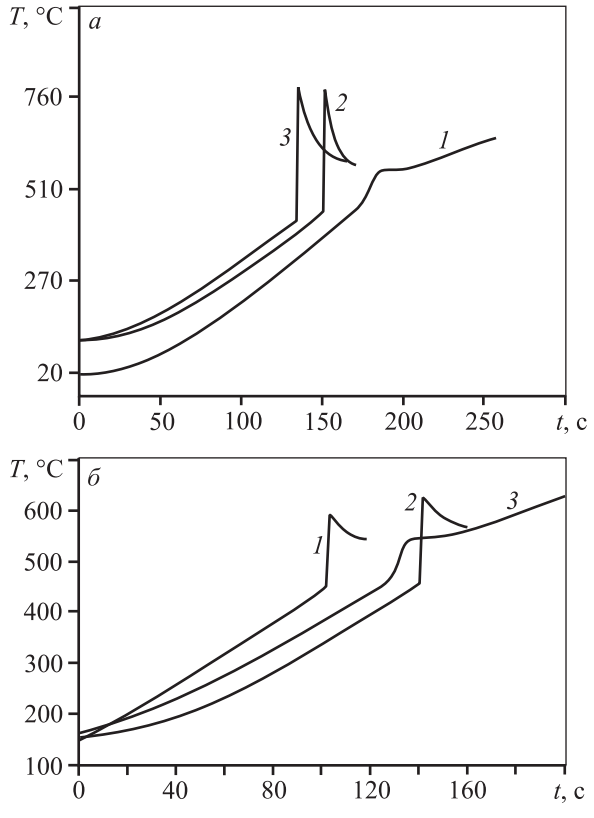


Рис. 5. Термограммы процесса в зависимости от толщины слоя исходной смеси (***а***) и при разбавлении ее стеклом (***б***)

а – толщина слоя, 10^{-4} м: ***1***– 3,4; ***2*** – 5,1; ***3*** – 9,2

б – содержание стекла в смеси, мас.%: ***1*** – 50; ***2*** – 33; ***3*** – 66

С увеличением количества инертного разбавителя в реакционном слое происходит уменьшение теплового эффекта от химической реакции, и при содержании стекла 60—80 мас.% процесс синтеза осуществляется в мягких условиях с достаточно малым саморазогревом (рис. 5, *б*). В последнем случае формируются равномерные медные покрытия с хорошей электропроводностью.

Математическая постановка

Рассматриваются образцы, сформованные из стехиометрической смеси порошковых компонентов CuO + B, а также полученные из этой же смеси с добавлением инертного наполнителя (стекла) — CuO + B + *I*, образующих в одностадийной химической реакции продукт $3Cu + B_2O_3$. Разность в плотностях и теплоемкостях исходной смеси и продукта не учитывается. Образец находится в печи с температурой $T_п$.

Математическое моделирование процессов будем проводить в макроскопическом приближении [19—21]. Уравнение для скорости химического превращения исходной смеси в продукт реакции запишем в виде

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (1)$$

где t — время; T — температура; α — глубина химического превращения, определенная как массовая доля продукта в реакционной смеси; R — универсальная газовая постоянная; k_0 — предэкспонента; E — энергия активации химической реакции; $f(\alpha)$ — кинетический закон. Для упрощения дальнейших вычислений и получения аналитических соотношений положим $f(\alpha) = 1$.

Рассмотрим два предельных режима синтеза — волновой и объемный (тепловой взрыв).

Волновой синтез. Уравнение теплопроводности в тонкослойном реакционном образце в пренебрежении неравномерностью распределения температуры по его толщине и с учетом возможного

плавления самого легкоплавкого компонента (Cu), образующегося в ходе синтеза, имеет вид

$$[c_p - c_{\text{Cu}} L_{\text{Cu}} \delta(T - T_{L,\text{Cu}})\alpha]\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho(1 - m_I)[Q + c_{\text{Cu}} L_{\text{Cu}} e(T - T_{L,\text{Cu}})] \times \times \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{\chi}{d}(T - T_{\text{п}}). \quad (2)$$

Здесь x — пространственная координата; $c_p = c_{pr}(1 - m_I) + c_I m_I$, $\rho = \rho_r(1 - m_I) + \rho_I m_I$ и $\lambda = \lambda_r(1 - m_I) + \lambda_I m_I$ — теплоемкость, плотность и теплопроводность исходной смеси; $c_{pr} = c_{p\text{CuO}} c_{\text{CuO}} + c_{p\text{B}} c_{\text{B}}$, $\rho_r = \rho_{\text{CuO}} c_{\text{CuO}} + \rho_{\text{B}} c_{\text{B}}$ и $\lambda_r = \lambda_{\text{CuO}} c_{\text{CuO}} + \lambda_{\text{B}} c_{\text{B}}$ — теплоемкость, плотность и теплопроводность смеси реагентов; $c_{p\text{CuO}}$, $c_{p\text{B}}$ и c_{pI} — теплоемкости веществ CuO, B и I; ρ_{CuO}, ρ_{B} и ρ_I — их плотности; λ_{CuO}, λ_{B} и λ_I — их коэффициенты теплопроводности; $c_{\text{CuO}} = (3a_{\text{Cu}} + 3a_{\text{O}})/(3a_{\text{Cu}} + 3a_{\text{O}} + 2a_{\text{B}})$, $c_{\text{B}} = 2a_{\text{B}}/(3a_{\text{Cu}} + 3a_{\text{O}} + 2a_{\text{B}})$ и $c_{\text{Cu}} = 3a_{\text{Cu}}/(3a_{\text{Cu}} + 3a_{\text{O}} + 2a_{\text{B}})$ — массовые концентрации веществ CuO и B в исходной смеси, а также Cu в конечном продукте реакции; a_{Cu}, a_{B} и a_{O} — атомные массы Cu, B и O; m_I — относительная масса стекла в исходной смеси; Q — тепловой эффект реакции; χ — эффективный коэффициент теплообмена реакционного слоя с окружающей средой; d — толщина реакционного слоя; $T_{L,\text{Cu}}$ и L_{Cu} — температура и теплота плавления Cu;

$$\delta(T - T_{L,\text{Cu}}) = \begin{cases} 0, T \neq T_{L,\text{Cu}} \\ \infty, T = T_{L,\text{Cu}} \end{cases} \text{— дельта-функция Дирака;}$$

$$e(T - T_{L,\text{Cu}}) = \begin{cases} 0, T < T_{L,\text{Cu}} \\ 1, T \geq T_{L,\text{Cu}} \end{cases} \text{— функция Хэвисайда.}$$

Начальные и граничные условия можно записать следующим образом:

$$t = 0: T(x) = T_{\text{п}}, \alpha(x) = 0, \quad (3)$$

$$x = 0: T = T_w (t < t_w), \frac{\partial T}{\partial x} = 0 (t \geq t_w); \quad x = +\infty: T = T_{\text{п}}, \quad (4)$$

где T_w и t_w — температура накаленной стенки ($T_w > T_{\text{п}}$) и время ее соприкосновения с образцом.

Тепловой взрыв. Уравнение сохранения энергии в образце в пренебрежении распределением температуры по объему вещества ($Bi \ll 1$) и в адиабатическом приближении представим следующим образом:

$$[c_p - c_{\text{Cu}} L_{\text{Cu}} \delta(T - T_{L,\text{Cu}})\alpha]\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \rho(1 - m_I)[Q + c_{\text{Cu}} L_{\text{Cu}} e(T - T_{L,\text{Cu}})] \frac{\partial \alpha}{\partial t} + W, \quad (5)$$

где $W = \chi/d(T_{\text{п}} - T)$ — скорость теплообмена образца с внешней средой.

Также будем полагать, что температура печи, в которой находится реакционный образец, изменяется по линейному закону

$$T_{\text{п}} = T_{\text{н}} + \Omega t,$$

где $T_{\text{н}}$ — начальная температура, $\Omega = \text{const}$.

Начальные условия имеют вид

$$t = 0: T = T_{\text{н}}, \alpha = 0. \quad (6)$$

Оценка кинетических параметров

Величины исходных параметров были заимствованы из работ [22, 23]: $c_{p\text{CuO}} = 326{,}28$ Дж/(кг·К), $c_{\text{B}} = 1026{,}8$ Дж/(кг·К), $c_I = 838$ Дж/(кг·К), $\rho_{\text{CuO}} = 6300$ кг/м^3, $\rho_{\text{B}} = 2340$ кг/м^3, $\rho_I = 2500$ кг/м^3, $\lambda_{\text{CuO}} = 320{,}8$ Дж/(К·м·с), $\lambda_{\text{B}} = 27{,}4$ Дж/(К·м·с), $\lambda_I = 0{,}08$ Дж/(К·м·с), $T_{L,\text{Cu}} = 1356{,}55$ К, $L_{\text{Cu}} = 2{,}13 \cdot 10^5$ Дж/кг, $a_{\text{Cu}} = 79{,}54$, $a_{\text{B}} = 10{,}8$, $a_{\text{O}} = 16{,}0$. Значения теплоемкости, плотности и теплопроводности инертного наполнителя соответствуют их величинам для обыкновенных стекол [24]. Начальная температура $T_{\text{н}} = 300$ К, для волнового синтеза относительная масса стекла $m_I = 0$.

Адиабатическую температуру в волне горения можно определить из соотношения

$$T_{\text{г}} = T_{\text{п}} + \frac{Q}{c_r} - c_{\text{Cu}} \frac{L_{\text{Cu}}}{c_{pr}} e(T - T_{L,\text{Cu}}). \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (5), выражение для максимальной температуры теплового взрыва запишем в приближенном виде

$$T_{\max} \approx T_* + \frac{(1 - m_I)Q}{c_p} - c_{\text{Cu}} \frac{L_{\text{Cu}}}{c_p} e(T - T_{L,\text{Cu}}), \quad (8)$$

где T_* — температура воспламенения. При этом полагалось, что непосредственно на стадии синтеза изменение температуры за счет внешнего источника пренебрежимо мало.

При тепловом взрыве в точке воспламенения выполняется условие равенства теплоприходов от внешних и внутренних источников, поэтому можно записать

$$Q(1 - m_I)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) = \frac{W}{c_p \rho}. \quad (9)$$

Согласно [21] время реакции синтеза определяем по формуле

$$t_p = \frac{c_p RT_*^2}{(1-m_1)Qk_0E}\exp\left(\frac{E}{RT_*}\right), \qquad (10)$$

где $t_p = t_{\max} - t_*$; t_* и $t_{\max}$ — время достижения системой температур T_* и $T_{\max}$. Соотношение (10) верно в случае $T_{\max} < T_{LCu}$.

Величину теплового эффекта от химической реакции находим из соотношений (7) и (9), определяющих волновой и объемный режимы синтеза соответственно:

$$Q = (T_г - T_п)c_r, \qquad (11)$$

$$Q = \frac{(T_{\max} - T_*)[c_r(1-m_1) + c_1 m_1]}{1-m_1}. \qquad (12)$$

Используя уравнения (9) и (10), формулу для описания энергии активации химической реакции запишем в виде

$$E = \frac{RT_*^2 c_p \rho}{Wt_p}. \qquad (13)$$

Далее из (10) рассчитываем предэкспоненциальный множитель:

$$k_0 = \frac{W}{Q(1-m_1)c_p\rho}\exp\left(\frac{E}{RT_*}\right). \qquad (14)$$

Входящее в уравнения (9), (13) и (14) эффективное значение внешнего источника энергии (W) определялось из части термограмм, характеризующей стадию инертного нагрева (до температуры воспламенения тонкослойной композиции).

Используя часть термограммы теплового взрыва, соответствующую стадии охлаждения продукта после синтеза, можно вычислить коэффициент теплообмена. Так как в правой полуокрестности от температуры $T_{\max}$ выполняется соотношение

$$\frac{dT}{dt}(t_{\max+0}) = \frac{\chi}{c_p\rho d}(T_п - T_{\max}), \qquad (15)$$

то, полагая, что за время реакции температура нагревателя меняется незначительно (т.е. $T_п \approx T_*$), из приведенной выше зависимости находим искомый параметр:

$$\chi \approx \frac{dT}{dt}(t_{\max+0})\frac{c_p\rho}{(T_п - T_{\max})d}. \qquad (16)$$

Таким образом, были получены следующие результаты оценки теплофизических и термокинетических параметров: $Q = 2{,}5\cdot10^5$ Дж/кг, $E =$ $= 184000$ Дж/моль, $k_0 = 1010$ с$^{-1}$, $c = 62$ Дж/(м^2·К·с).

Численное решение задачи

При численном исследовании математической модели (1)—(4), определяющей волновой синтез, уравнение теплопроводности решалось по неявной разностной схеме методом прогонки. В случае теплового взрыва система уравнений (1), (5) с начальным условием (6) рассчитывалась по схеме Эйлера 1-го порядка точности. В расчетах использовались приведенные выше величины исходных параметров, в том числе определенные методом обратной задачи.

На рис. 6 представлены типичные зависимости распределения по пространственной координате температуры и глубины химического превращения в волне горения в системе CuO—B. Как видно, в зоне прогрева (справа от кривых) реакционное вещество находится при начальной температуре, здесь скорость протекания реакции очень мала и глубина химического превращения практически равна нулю.

В области высоких температур вследствие экспоненциальной зависимости скорости химичес-

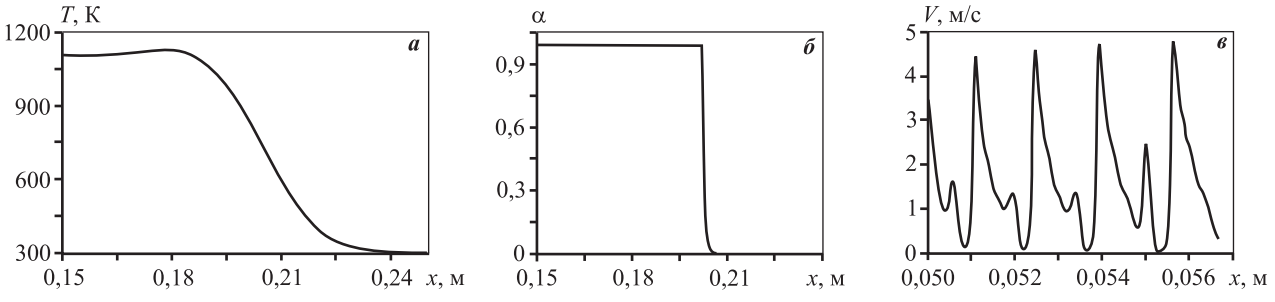


Рис. 6. Распределение профилей температуры (***а***), глубины химического превращения (***б***) и скорости горения (***в***) по пространственной координате при $d = 1\cdot10^{-3}$ м

кого превращения от температуры происходит интенсивное тепловыделение. В результате за счет теплопроводности тепло из высокотемпературных участков передается в близлежащие слои холодного вещества, нагревая их и ускоряя в них реакцию. Благодаря этому по реакционному веществу начинает распространяться волна горения. В данном случае ее движение осуществляется в автоколебательном режиме (рис. 6, *в*), реализация которого, согласно [25], возможна при выполнении следующего неравенства:

$$\Psi = 9{,}1\frac{c_{pr}(T_{\text{п}} + Q/c_{pr})^2}{QE} - 2{,}5\frac{R(T_{\text{п}} + Q/c_{pr})}{E} < 1. \quad (17)$$

В условиях рассматриваемой задачи $\Psi = 0{,}497$.

Можно констатировать, что имеется удовлетворительное соответствие между экспериментально определенной максимальной температурой синтеза и ее численным расчетом.

Зависимость средней скорости распространения фронта горения по тонкопленочному образцу демонстрирует рис. 7. Видно, что с увеличением толщины реакционного образца вследствие выделяемого в нем большего количества тепла влияние теплоотвода на характеристики синтеза становится менее существенным, и скорость распространения пламени растет, достигая предельной величины, соответствующей параметрам горения в адиабатических условиях.

Как следует из рис. 7, теоретическая зависимость $\overline{V}(d)$, в отличие от экспериментальной (рис. 2), не имеет максимума в силу принятых выше допущений в математической модели. В то же время численный расчет хорошо соответствует опытным данным.

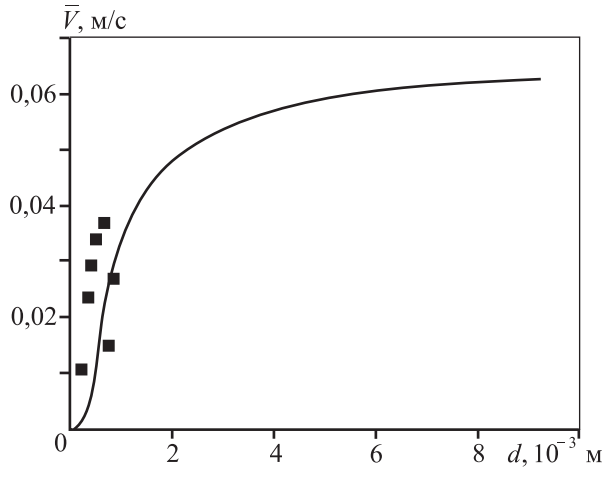


Рис. 7. Зависимость средней скорости горения образца от толщины реакционного слоя

Развитие процесса теплового взрыва в системе CuO—B—стекло отражают рис. 8 и 9, на которых приведены термограммы синтеза и динамики химического превращения в зависимости от толщины тонкослойной композиции и степени ее разбавления инертным компонентом в условиях нагрева внешним источником энергии.

Из рис. 8 следует, что с уменьшением толщины реакционного слоя за счет более сильного влияния теплоотвода на динамику синтеза тепловой взрыв осуществляется с пониженным разогревом. При этом глубина химического превращения сохраняется максимальной.

Разбавление реакционного образца инертным компонентом способствует увеличению общего времени синтеза и повышению температуры воспламенения смеси (рис. 9). В то же время наличие

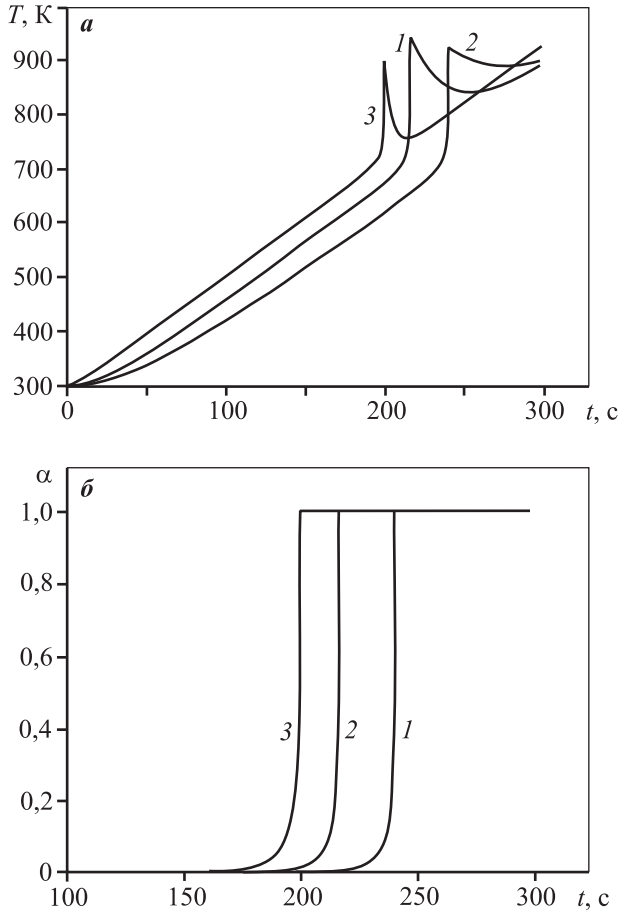


Рис. 8. Динамика изменения температуры (***а***) и глубины химического превращения (***б***) в условиях теплового взрыва в системе CuO—B—стекло $m_1 = 0{,}3$; $d = 1\cdot10^{-3}$ м (***1***), $0{,}5\cdot10^{-3}$ м (***2***) и $0{,}1\cdot10^{-3}$ м (***3***)

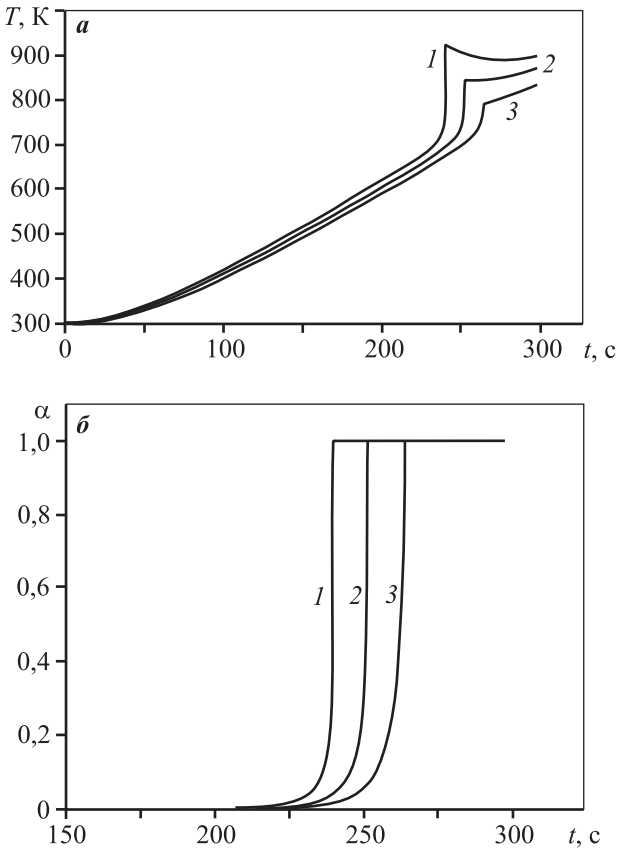


Рис. 9. Динамика изменения температуры (***а***) и глубины химического превращения (***б***) в условиях теплового взрыва в системе CuO–B–стекло $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м; $m_1 = 0{,}3$ (***1***), 0,5 (***2***) и 0,7 (***3***)

в ней стекла снижает тепловой эффект от химической реакции и в конечном итоге приводит к уменьшению максимальной температуры синтеза.

Как показывают рис. 8 и 9, теоретические зависимости хорошо коррелируют с результатами экспериментов.

Выводы

1. Проведено экспериментальное исследование процесса синтеза в тонкослойной системе Cu—B—стекло. Установлено, что распространение фронта горения происходит в многоочаговом режиме, а его скорость зависит от толщины реакционного слоя по параболическому закону с максимумом при $d \approx 4 \cdot 10^{-4}$ м. Увеличение толщины реакционного слоя способствует улучшению характеристик теплового взрыва в данной системе, а разбавление ее инертным компонентом позволяет получать медные покрытия с хорошей электропроводностью.

2. В макроскопическом приближении разработаны математические модели волнового синтеза и теплового взрыва в тонкослойной системе Cu—B—стекло. Проведены численные расчеты динамики процесса. Теоретические оценки удовлетворительно соответствуют данным экспериментальных исследований.

3. На основе построенных математических моделей с использованием экспериментальных данных методом обратной задачи определены теплофизические и термокинетические константы процесса.

Литература/References

1. *Poate J.M., Tu K.N., Mayer J.W.* (eds). Thin films-interdiffusion and reactions. N.Y.: Wiley-Interscience, 1978.
2. *Дорфман В.Ф.* Синтез твердотельных структур. М.: Металлургия, 1986; *Dorfman V.F.* Sintez tverdotel'nykh struktur [Synthesis of solid structures]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
3. *Rogachev A.S.* Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms. *Russ. Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. No. 12. P. 21—37.
4. *Ma E., Thompson C.V., Clevenger L.A.* Self-propagating explosive reactions in Al/Ni thin films. *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. P. 1262—1264.
5. *Besnoin E., Cerutti S., Knio O.M.* Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92. No. 9. P. 5474—5481.
6. *Swiston A.J., Hufnagel T., Weihs T.P.* Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1575—1580.
7. *Duckham A., Spey S.J., Wang J., Reiss M.E., Weihs T.P., Besnoin E., Knio O.M.* Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. P. 2336—2342.
8. *Wang J., Besnoin E., Knio O.M., Weihs T.P.* Investigating the effect of applied pressure on reactive multilayer foil joining. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 5265—5274.
9. *Cao J., Feng J.C., Li Z.R.* Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils. *J. Alloys and Compd.* 2008. Vol. 466. P. 363—367.
10. *Swiston Jr.A.J., Besnoin E., Duckham A., Knio O.M., Weihs T.P., Hufnagel T.* Thermal and microstructural effects of welding metallic glasses by self-propagating reactions in multilayer foils. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 3713—3719.

11. *Lehnert T., Tixier S., Boni P., Gotthardt R.* A new fabrication process for Ni — Ti shape memory thin films. *Mater. Sci. Eng.* 1999. Vol. A273-275. P. 713—716.
12. *Fu Y., Du H., Huang W., Hu M.* TiNi-based thin films in MEMS applications: a review. *Sensors and Actuators A-Physical*. 2004. Vol. 112. P. 395—408.
13. *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Prokudina V.K., Nikulina N.A.* Efficiency of the SHS powders and production method. *Int. J. SHS.* 1994. Vol. 3. No. 4. P. 353—370.
14. *Арзин А.П., Воронин В.П., Гузеев В.В., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Руденский Г.Е., Хоробрая Е.Г., Шульпеков А.М.* Нагревательный элемент: Пат. 55241 (РФ). 2006; *Arzin A.P., Voronin V.P., Guzeev V.V., Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Rudenskii G.E., Khorobraya E.G., Shul'pekov A.M.* Nagrevatel'nyi element [Heating element]: Pat. 55241 (RF). 2006.
15. *Merzhanov A.G.* SHS technology. *Adv. Mater.* 1992. Vol. 4. No. 4. P. 294—295.
16. *Мержанов А. Г., Мукасьян А.С.* Твердое пламя. М.: Торус Пресс, 2007; *Merzhanov A.G., Mukas'yan A.S.* Tverdoe plamya [Solid flame]. Moscow: Torus Press, 2007.
17. *Puszynski J.A., Degraw A.* Past and current accomplishments in production of ceramic powders and structures by self-propagating high-temperature synthesis method. *Adv. Sci. Technol*. 2010. Vol. 63. P. 228—235.
18. *Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S.* Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology and products. Elsevier, 2017.
19. *Merzhanov A.G.* Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of research and findings. In: *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. N.Y.: VCH Publishers Inc., 1990. P. 1—53.
20. *Merzhanov A.G., Rogachev A.S.* Structural macrokinetics of SHS processes. *Pure Applied Chem*. 1992. Vol. 64. No. 7. P. 941—953.
21. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967; *Frank-Kamenetskii D.A.* Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow: Nauka, 1967.
22. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М.* и др. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева С.Г., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991; *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskij A.M.* et al. (Eds. Grigor'ev S.G., Meilikhov E.Z.). Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical quantities: Reference book]. Moscow: Energoatomizdat, 1991.
23. *Смитлз К.Дж.* Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980; *Smitlz K.J.* Metally: Spravochnik [Metals: Reference]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
24. *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов: Справочник. М.: Физматлит, 1959; *Chirkin V.S.* Teplofizicheskie svoistva materialov: Spravochnik [Thermophysical properties of materials: Reference]. Moscow: Fizmatlit, 1959.
25. *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. *Физика горения и взрыва.* 1971. Т. 7. No. 1. С. 19—28; *Shkadinskii K.G., Khaikin B.I., Merzhanov A.G.* Rasprostranenie pul'siruyushchego fronta ekzotermicheskoi reaktsii v kondensirovannoi faze [Propagation of a pulsating exothermic reaction front in the condensed phase]. *Fizika goreniya i vzryva*. 1971. Vol. 7. No. 1. P. 19—28.

УДК 620.178.322.3
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-55-63

Исследование влияния количества упрочняющей фазы дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе алюминия на закономерности процесса разрушения

© 2018 г. **В.В. Мыльников, А.Д. Романов, Е.А. Чернышов**

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Статья поступила в редакцию 25.07.17 г., доработана 18.01.18 г., подписана в печать 19.01.18 г.

Представлены результаты исследования сопротивления разрушению при статическом растяжении литых дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе алюминия с различным содержанием упрочняющей фазы Al_2O_3. Изучаемые материалы изготовлены по принципиально новой технологии, которая основана на процессе выгорания расплава алюминия при взаимодействии с кислородом или кислородно-азотной смесью. Фрактографические картины поверхностей статического разрушения изучались на образцах, разрушившихся при максимальных значениях напряжения. Установлено, что образцы с низким содержанием Al_2O_3 имеют чисто вязкий характер разрушения, состоящий преимущественно из одной волокнистой зоны. С повышением количества твердой фазы в 2 раза на фрактограмме появляется радиальная зона, а при увеличении Al_2O_3 в 3 раза наблюдается чередование вязкого разрушения по механизму отрыва и сдвига с проявлениями хрупкого разрушения сколом. Анализ профилограмм изломов образцов, содержащих 10 и 30 % включений твердой фазы, не выявил резкого перепада рельефа поверхности, но при этом обнаружен совершенно различный характер разрушения. Однако и в том и в другом случаях вид профилограмм не выражен какими-либо резкими скачками рельефа и экстремальными значениями профиля, что дает возможность утверждать о стабильности процессов разрушения. Этого нельзя сказать о разрушении образца с 20 % Al_2O_3, в котором наблюдается довольно сильный единоразовый перепад. С помощью оптической микроскопии выявлены особенности изменения рельефа поверхности разрушения и различия по месту расположения и количеству очагов зарождения трещин в исследованных образцах.

Ключевые слова: литой дисперсно-упрочненный композиционный материал, корунд, разрушение, фрактография, макроструктура, вязкость, хрупкость, деформация.

Мыльников В.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии строительства» Инженерно-строительного факультета Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета (603950, г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Романов А.Д. – мл. науч. сотрудник Центра разработки специальных транспортных средств Нижегородского государственного технического университета (НГТУ)» им. Р.Е. Алексеева (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24). E-mail: taep@nntu.nnov.ru.

Чернышов Е.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Металлургические технологии и оборудование» НГТУ. E-mail: taep@nntu.nnov.ru.

Для цитирования: *Мыльников В.В., Романов А.Д., Чернышов Е.А.* Исследование влияния количества упрочняющей фазы дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе алюминия на закономерности процесса разрушения // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 55–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-55-63.

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

Study into the effect of strengthening phase amount in aluminum-based dispersion-hardened composite on failure process regularities

The paper presents the results obtained when studying static tensile strength of aluminum-based cast dispersion-hardened composites with a different content of the Al_2O_3 strengthening phase. The investigated materials are manufactured using a fundamentally different technology for the production of cast dispersion-hardened aluminum composites based on the process of burning out the aluminum melt when interacting with oxygen or an oxygen-nitrogen mixture. The fractographic patterns of static failure surfaces are stidued on samples failed at maximum stress values. It is found that samples with the low Al_2O_3 content have a purely viscous failure pattern consisting mainly of a single fibrous zone. The fracture pattern shows a radial area with a solid phase doubled, while a tripled Al_2O_3 content causes viscous failure by the separation and shear mechanism alternated with brittle cleavage failure signs. The fracture profile diagrams of samples containing 10 % and 30 % of solid phase inclusions reveal no sharp

relief differences, but demonstrate a completely different failure pattern. However, in both cases profile diagrams feature no any abrupt jumps in the relief or extreme profile values, so it is possible to assert that failure processes are stable. This is not true for the 20 % Al_2O_3 sample failure showing a rather significant one-time drop. Optical microscopy reveals features of changes in the failure surface relief and the difference in the location and number of fracture origins in the studied samples.

Keywords: cast dispersion-hardened composite, corundum, failure, fractography, macrostructure, viscosity, brittleness, deformation.

Mylnikov V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate professor, Department «Technology of construction», Engineering faculty of Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering (603950, Russia, Nizhni Novgorod, Ilinskaya str., 65). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Romanov A.D. – Research assistant, Development center of special vehicles, Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) to them. R.E. Alekseev (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Minina str, 24). E-mail: taep@nntu.nnov.ru.

Chernyshov E.A. – Dr. Sci. (Tech.)., Prof., Department «Metallurgical technologies and equipment», NNSTU. E-mail: taep@nntu.nnov.ru.

Citation: *Mylnikov V.V., Romanov A.D., Chernyshov E.A*. Issledovanie vliyaniya kolichestva uprochnyayushchei fazy dispersno-uprochnennogo kompozitsionnogo materiala na osnove alyuminiya na zakonomernosti protsessa razrusheniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 55–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-55-63.

Введение

Развитие современной техники постоянно ужесточает требования к физико-механическим и эксплуатационным свойствам конструкционных материалов, что обуславливает создание новых классов материалов, в частности композиционных с металлической матрицей, так как многие классические материалы при любом виде воздействия на них не способны достигать требуемых специальных свойств [1—5].

Дисперсно-упрочненными композиционными материалами (ДУКМ) принято называть такие, в которых имеются усиливающие их элементы в виде равномерно распределенных на заданном расстоянии друг от друга частиц, не взаимодействующих активно с металлической матрицей, специально вводимые в сплавы на одной из стадий их получения. В качестве упрочняющей фазы используются дисперсные частицы оксидов, нитридов, карбидов и других тугоплавких соединений [6—16].

На первом месте по объему применения находятся композиционные материалы на основе алюминия — так называемые алюмоматричные. Их получают различными способами: выделением частиц из пересыщенного твердого раствора (дисперсионно-твердеющие сплавы), методами порошковой металлургии, в том числе механическим легированием, а также путем внутреннего окисления, азотирования и др. [17, 18].

В представленной работе исследовано сопротивление разрушению при растяжении материалов, изготовленных по принципиально новой технологии получения литых ДУКМ на основе алюминия [19—22], которая основана на процессе выгорания расплава алюминия при взаимодействии с кислородом или кислородно-азотной смесью.

Способ позволяет получать композиты в одну стадию и обеспечить равномерное распределение дисперсных частиц Al_2O_3 в расплаве и прочную межфазную границу между матрицей и наполнителем, а следовательно, более полно реализовать потенциальные возможности ДУКМ. Проведенные сравнительные испытания на одноосное растяжение показали, что предел прочности ДУКМ находится в диапазоне 180—205 МПа, что в сравнении с результатами в работе [23] ($\sigma_в$ = = 100÷150 МПа при изменении содержания Al_2O_3 в сплаве от 5 до 20 %) получается выше приблизительно на 25 %.

Снижение затрат на исходные материалы происходит за счет отказа от порошкообразных компонентов. Сравнительные данные по стоимости получения алюминиевого сплава, насыщенного Al_2O_3 (80 %) и приготовленного по новой технологии, приведены в таблице.

Окисление алюминия осуществляется по реакции

$$4Al\ (1\ г) + 3O_2\ (0{,}9\ г) = 2Al_2O_3\ (1{,}9\ г).$$

Целью настоящей работы являлось исследование поверхности разрушения с учетом закономерностей модификации структуры, формирующейся в объеме ДУКМ, подвергнутого одноосному растяжению до разрушения.

Сравнение стоимости* сплава, содержащего 80 % Al_2O_3, и сплава, полученного из порошкообразных компонентов

Особенность технологии	Компонент	Масса, кг	Стоимость, руб./кг	Стоимость сплава, руб./кг
Введение порошкообразного Al_2O_3	Al	0,2	100	820
	Al_2O_3	0,8	1000	
Внутреннее окисление	Al	0,86	100	116
	O_2	0,15	140 (100 руб./м^3)	

* Цена алюминия зависит от марки и состояния поставки (80–200 руб./кг), Al_2O_3 – от чистоты и размера частиц (340–5000 руб./кг), кислорода – от чистоты (60–150 руб./м^3).

Материалы и методы

Объектом исследования был композиционный материал на алюминиевой основе (А6), упрочненный оксидной твердой фазой Al_2O_3 (рис 1, *а*). Для проведения испытаний на статическую прочность были отлиты 3 партии слитков с различным содержанием твердой фазы. Из полученных отливок были изготовлены 3 образца для различных зон слитков. Средний размер частиц упрочняющей фазы преимущественно сфероидальной морфологии составлял 40—60 мкм (рис 1, *б*), а их количество варьировалось от 10 до 30 мас.%.

Испытания на одноосное растяжение плоских образцов проводились на универсальной испытательной машине AG-Xplus-0.5 фирмы «Shimadzu» (Япония) при комнатной температуре, скорость нагружения составляла 5 Н/мм^2.

Поверхности разрушения исследовалась с использованием оптического микроскопа Keyence VHX-1000 с расширенными возможностями за счет усовершенствованной длиннофокусной оптической системы и цифровой обработки изображения. Методика изучения 3D-структур, представленных ниже на рис. 2, *в*, и 3, *в*, состояла в следующем. Светлая точка на микроструктуре закрепляется неподвижно в любом месте поверхности, причем измерения можно осуществлять при различных увеличениях оптики (в нашем случае — до 1000$^{\times}$); темная точка является подвижной и, перемещая ее, можно в режиме реального времени отследить направление максимального изменения шероховатости, после чего зафиксировать и сохранить выделенное сечение. Квадратики, определяющие начало вертикальных и горизонтальных линий на отдельно вынесенной в нижнюю часть рисунка профилограмме, дают возможность точного определения геометрических размеров на любом отрезке выделенного сечения.

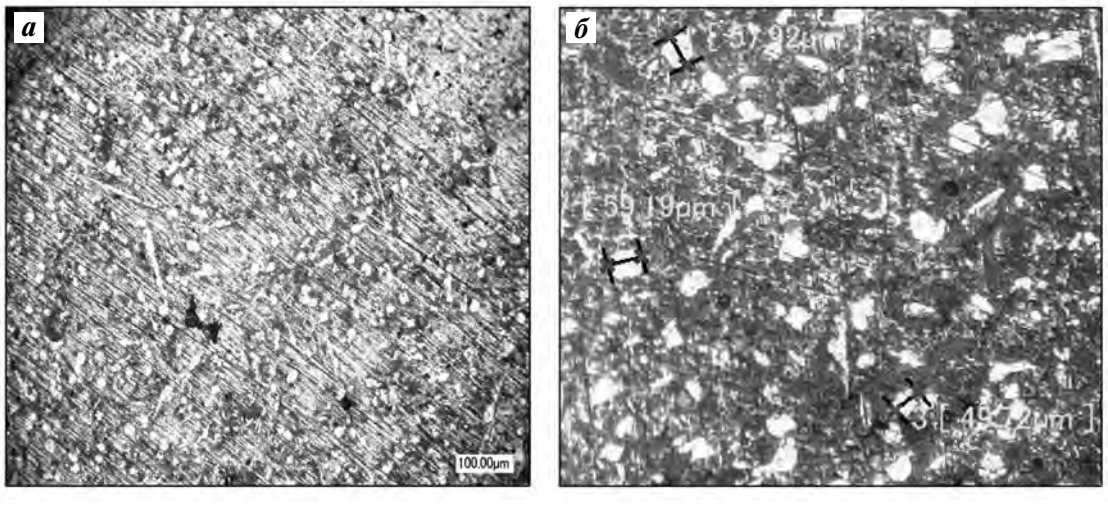


Рис. 1. Микроструктура исследуемого дисперсно-упрочненного композиционного материала

Результаты исследований и их обсуждение

Фрактографические картины поверхностей статического разрушения ДУКМ *1*, *2* и *3*, содержащих соответственно 10, 20 и 30 % Al_2O_3, изучались на образцах, разрушившихся при максимальном значении напряжения (180—205 МПа).

На рис. 2, *а* приведен макроскопический снимок поверхности излома плоского образца ДУКМ *1* с наименьшим количеством включений твердой фазы (10 % Al_2O_3), состоящего из волокнистой зоны с областями случайно расположенных волокон без какой-либо преимущественной ориентировки. Очаг разрушения и зона зарождения трещины неопределенны (рис. 2, *б*), что связано со стабильностью процесса высокоэнергетического распространения трещины при разрушении. Излом характеризуется морфологически единой поверхностью разрушения, т.е. он однородный по макрогеометрии, без геометрических зон, существенно различающихся по рельефу.

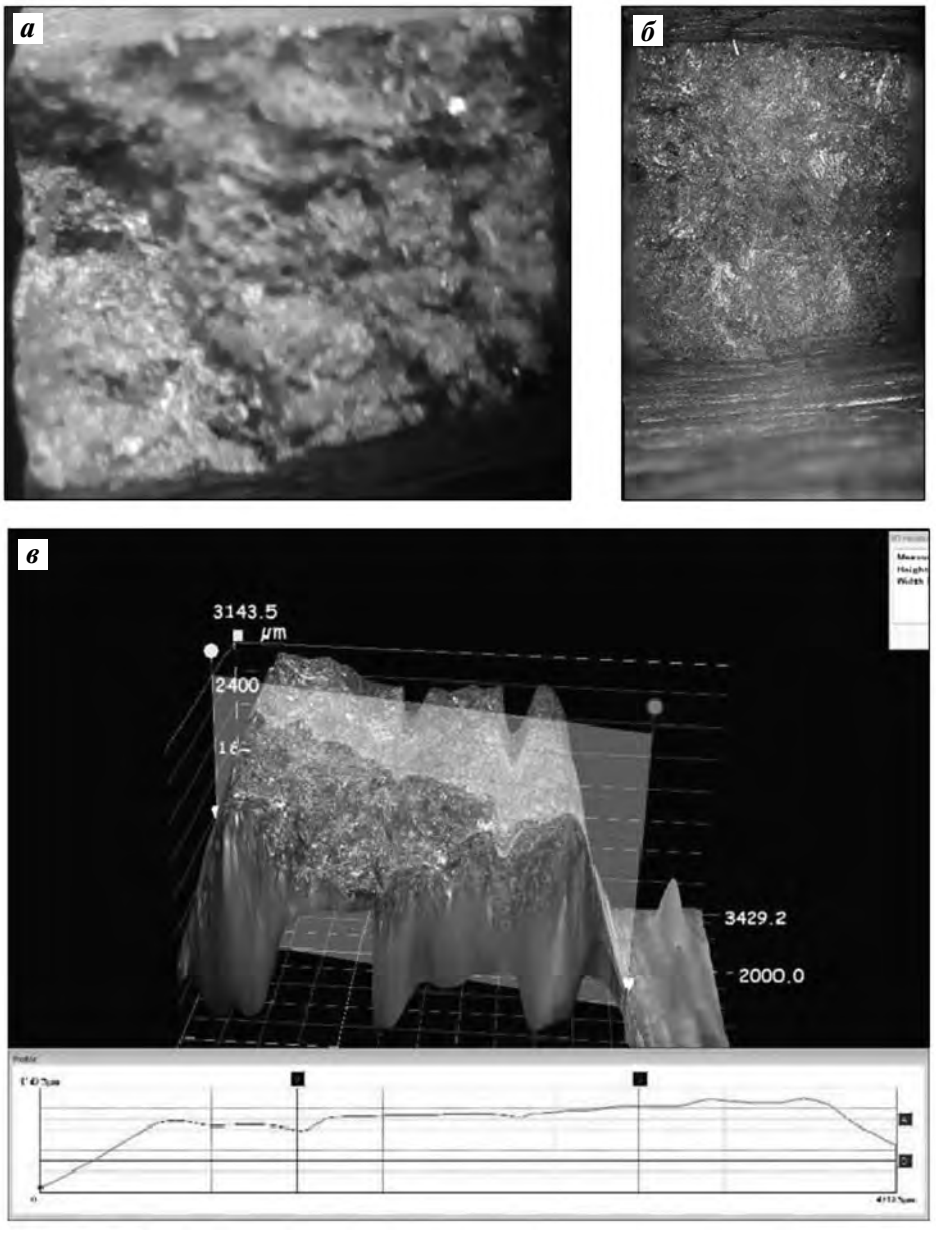


Рис. 2. Фрактограммы излома образца *1*, содержащего 10 % Al_2O_3

а — оптическая макроструктура (×40); ***б*** — макроструктура в режиме Optimal Image; ***в*** — 3D-структура с профилограммой по выделенному сечению

Наличие однотипных элементов разрушения видно на рис. 2, *в* в виде характеристики степени неровности поверхности разрушения в направлении, перпендикулярном плоскости приложения нагрузки. Небольшое количество дисперсных включений в матрице исследуемого материала, расположенных на значительных расстояниях друг от друга, приводит к образованию в некоторых направлениях невысоких гребней. Это можно объяснить фактом обхода или огибания их фронтом продвижения трещины, что проще реализуется в матрице, чем по «телу» высокотвердых фаз. При этом поликристаллический характер структуры (зеренное строение) определяет тот факт, что фронт разрушения материала претерпевает незначительное ветвление.

Характер поверхности излома ДУКМ *2*, в котором количество включений твердой фазы составляет 20 %, представлен на рис. 3 и в отличие от образца *1*, состоящего только из волокнистой зоны, на его поверхности выявляется радиальная зона (показана стрелкой на рис. 3, *а*). Появление ее при-

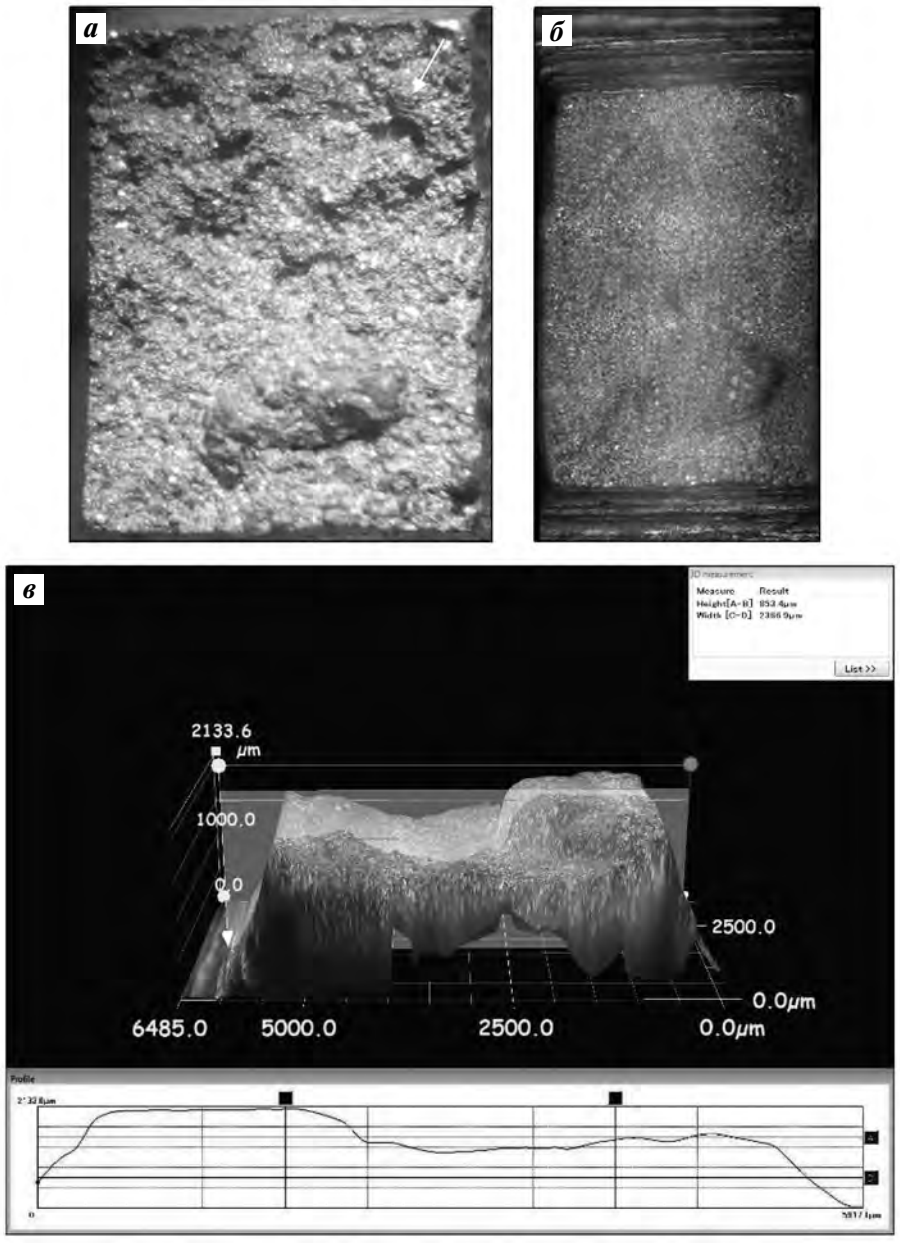


Рис. 3. Фрактограммы излома образца *2*, содержащего 20 % Al_2O_3

а — оптическая макроструктура (×40); ***б*** — макроструктура в режиме Optimal Image; ***в*** — 3D-структура с профилограммой по выделенному сечению

знаков связано с увеличением количества твердой фазы в сплаве и характеризует переход трещины от медленного роста к нестабильному распространению с образованием радиальных рубцов.

Очаг разрушения и зона зарождения трещины наблюдаются в поляризованном свете в режиме Optimal Image в верхней части макроструктуры (рис. 3, *б*). Картина излома характеризуется заметными морфологическими изменениями поверхности и смешанным характером разрушения, что показано на рис. 3, *в*. На профилограмме отчетливо видно довольно резкое изменение профиля, направленное под углом ~45° к оси растяжения, что можно интерпретировать как сдвиг на этом участке материала, характерный для зоны среза. Увеличенное количество дисперсных включений в матрице исследуемого материала по сравнению с первым образцом, а следовательно, расположенных на меньших расстояниях между собой, на отдельных участках сглаживает шероховатость, что объясняется сокращением дистанции обхода твердой фазы фронтом продвижения трещины. В це-

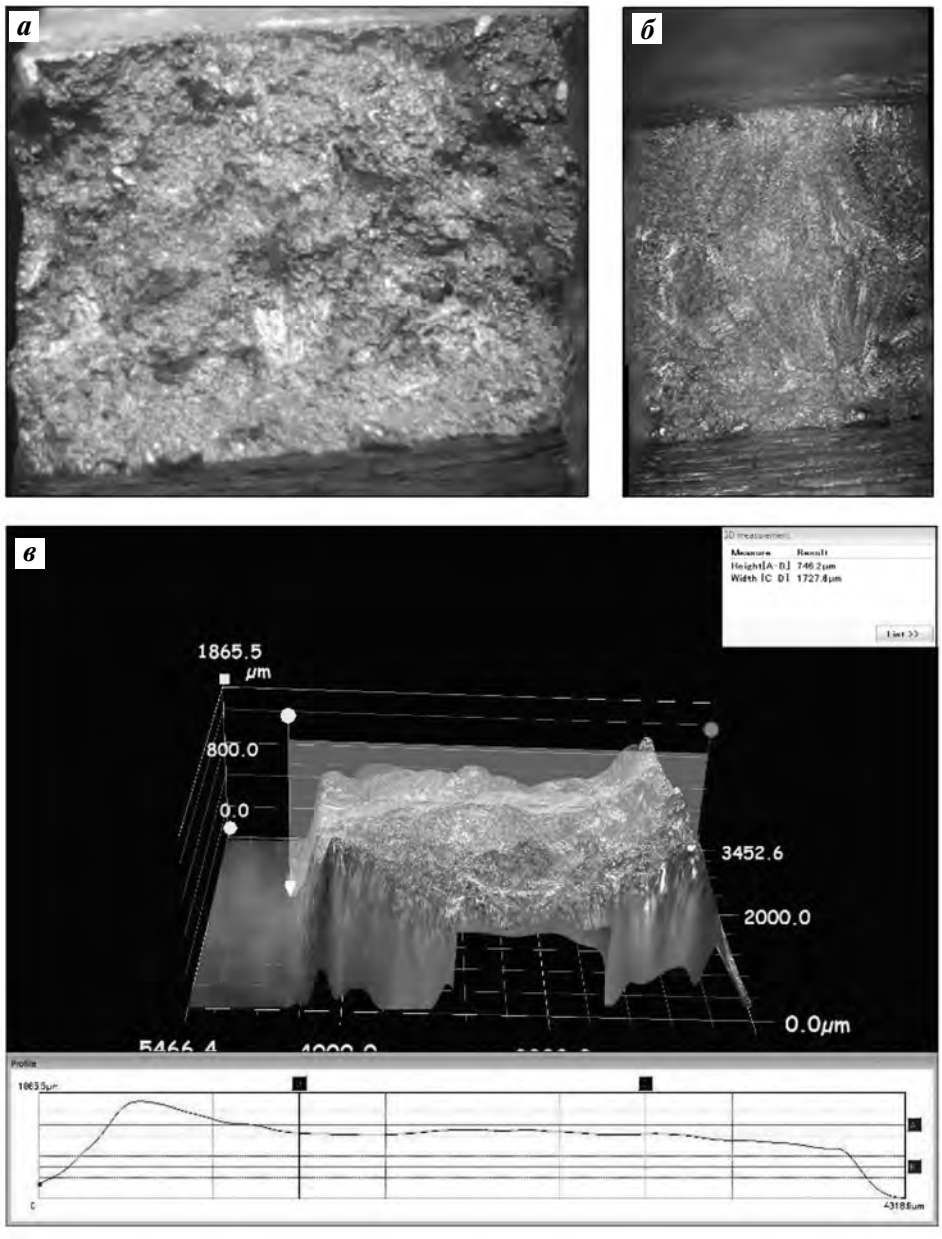


Рис. 4. Фрактограммы излома образца *3*, содержащего 30 % Al_2O_3

а — оптическая макроструктура (×40); ***б*** — макроструктура в режиме Optimal Image; ***в*** — 3D-структура с профилограммой по выделенному сечению

лом увеличение включений твердой фазы до 20 % существенно не изменяет конфигурацию гребней и характер ветвления трещины.

Исследование поверхности разрушения образца ДУКМ *3* с 30 %-ным содержанием Al_2O_3 позволило выявить некоторые фрактографические особенности, которые не наблюдались в материалах с меньшим количеством твердой фазы. На макрокартине, представленной на рис. 4, *б*, имеются несколько очагов разрушения и зон зарождения трещины. Очаги разрушения находятся на значительном расстоянии от оси растяжения, но не выходят на свободную поверхность образца. При этом наблюдается хаотичное чередование вязкого разрушения по механизму отрыва и сдвига с проявлениями хрупкого разрушения сколом в виде светлой зоны с характерным блеском (см. рис 4, *а*).

Такие особенности обусловлены несовпадением общего направления распространения трещины и кратчайшего расстояния от ее фронта до свободной поверхности, что связано с нестабильным вихревым распространением трещины, характеризующимся ступенчатым (то быстро, то медленно) ее продвижением по «телу» материала. Вдоль борозд и гребней поверхности разрушения наблюдаются расщепления и вторичные трещины, которые могут быть вызваны высокими нормальными растягивающими напряжениями в результате разделения поверхностей раздела матрица—твердая фаза вдоль плоскости максимального сдвига в зависимости от ориентировки каждого отдельного зерна.

Появление небольшого участка на фрактограмме излома с ярко выраженным характером разрушения сколом (рис. 4, *а*), на наш взгляд, связано с конгломерацией упрочняющей фазы в этом месте материала данного состава. Профилограмма, представленная на рис. 4, *в*, и 3D-структура косвенно подтверждают вышерассмотренные положения. На ней отсутствуют морфологически разнородные по макрогеометрии зоны с существенными различиями по рельефу поверхности разрушения. Но необходимо отметить, что в отличие от образца ДУКМ *1* с 10 % Al_2O_3 это связано не с наличием однотипных элементов разрушения, а с совершенно противоположным механизмом разрушения, заключающимся в чередовании вязкого разрушения по механизмам отрыва и сдвига с учетом хрупкого разрушения сколом на отдельном участке поверхности.

Выводы

1. В материале с низким содержанием Al_2O_3 (10 %) макроанализ поверхности разрушения показывает вязкий характер разрушения, излом состоит преимущественно из одной волокнистой зоны. Согласно фрактографическому анализу продвижение трещины при разрушении значительно не изменялось, о чем свидетельствует рельеф поверхности с наличием однотипных элементов разрушения. Это связано с небольшим количеством дисперсных включений в микроструктуре материала, обеспечивающих бóльшую вариативность в выборе наиболее легкого продвижения фронта трещины.

С увеличением количества твердой фазы вдвое на фрактограмме образца *2* появляется радиальная зона, свидетельствующая о смене механизма разрушения и фронта продвижения магистральной трещины. Появление признаков радиальной зоны связано со структурными изменениями в сплаве и характеризует переход от медленного роста трещины к нестабильному ее распространению с образованием радиальных рубцов. Структура ДУКМ *3* с 30 %-ным содержанием упрочняющей фазы не позволяет осуществлять стабильное продвижение трещины. Большое количество дисперсных фаз являются существенными препятствиями для перемещения трещины, что приводит к упрочнению материала, вследствие чего на поверхности излома наблюдаются расщепления и вторичные неразвитые трещины, на которые тратится значительная часть работы разрушения. По сравнению с образцом первой партии в ДУКМ *3* наблюдается ярко выраженное чередование вязкого разрушения по механизму отрыва и сдвига с проявлениями хрупкого разрушения сколом.

2. Профилограммы изломов образцов *1* и *3* не выявили резкого перепада рельефа, но при этом обнаружен совершенно различный характер разрушения. Однако в том и в другом случаях вид профилограмм не выражен какими-либо резкими скачками рельефа и экстремальными значениями профиля, что дает возможность утверждать о стабильности процессов разрушения. Этого нельзя сказать о разрушении образца *2*, в котором наблюдается довольно сильный единоразовый перепад.

3. Все испытанные ДУКМ показали различия по месту расположения и количеству очагов зарождения трещины:

— в первом образце очаг зарождения трещины не выявлен с помощью макроанализа, в том числе и в режиме Optimal Image;

— во втором образце очаг обнаружен на его поверхности в одном месте;

— в третьем образце очаги выявлены в нескольких местах под поверхностью, вдали от оси растяжения.

Литература/References

1. *Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V., Barmin A.A., Savushkina S.V., Ivanov B.S.* Aluminum composites with small nanoparticles additions: Corrosion resistance. *Mech., Mater. Sci. Eng. J.* 2016. No. 2. P. 23—28.
2. *Агуреев Л.Е., Ризаханов Р.Н., Бармин А.А., Савушкина С.В., Рудштейн Р.И.* Дисперсно-упрочненный композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и способ его получения: Пат. 2595080 (РФ). 2015; *Agureev L.E., Rizakhanov R.N., Barmin A.A., Savushkina S.V., Rudshtein R.I.* Dispersno-uprochnennyi kompozitsionnyi material na osnove alyuminievoi matritsy i sposob ego polucheniya [Dispersion-strengthened composite material based on aluminum matrix and method for its production]: Pat. 2595080 (RF). 2015.
3. *Agureev L.E., Kostikov V.I., Rizakhanov R.N., Eremeeva Zh.V., Barmin A.A., Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Ivanov B.S., Rudshtein R.I.* Aluminum powder composites reinforced by oxide nanoparticles used as microadditives. *Int. J. Nanomech. Sci. Technol.* 2014. Vol. 5. No. 3. P. 201—211.
4. *Белов Н.А., Белов В.Д., Алабин А.Н., Мишуров С.С.* Экономнолегированные алюминиевые сплавы нового поколения. *Металлург.* 2010. No. 5. С. 62—66; *Belov N.A., Belov V.D., Alabin A.N., Mishurov S.S.* New generation of economically alloyed aluminum alloys. *Metallurgist.* 2010. Vol. 54. No. 5-6. P. 311—316.
5. *Курганова Ю.А., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Курганов С.В.* Эксплуатационные характеристики алюматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке кострукционных материалов. *Металлы*. 2011. No. 4. С. 71—75; *Kurganova Y.A., Chernyshova T.A., Kobeleva L.I., Kurganov S.V.* Service properties of aluminum-matrix precipitation-hardenet composite materials and the prospects of their use on the modern structural material market. *Russ. Metal. (Metally).* 2011. Vol. 2011. No. 7. P. 663—666.
6. *Mitra R., Mahagan Y.R.* Interfaces in discontinuously reinforced metal matrix composites: an overview. *Bull. Mater. Sci.* 1995. Vol. 18. No. 4. P. 405—434.
7. *Hosking F.M, Portillo F., Wunderlin R., Mehrabian R.* Composites of aluminum alloys; fabrication and wear behavior. *J. Mater. Sci.* 1982. Vol. 17. No. 2. P. 477—498.
8. *Rohatgi P.* Cast aluminum matrix composites for automotive applications. *JOM*. 1991. Vol. 43. No. 4. P. 10—16.
9. *Goswami R.K., Dhar A., Srivastava A.K., Gurta A.K.* Effect of deformation and ceramic reinforcement on work hardening behavior of hot extruded 2124 Al—SiC metal matrix composites. *J. Compos. Mater.* 1999. Vol. 33. No. 13. P. 1160—1172.
10. *Olmos L., Martin C.L., Bouvard D.* Sintering of mixtures of powders: experiments and modelling. *Powder Technol.* 2009. Vol. 190. P. 134—140.
11. *Chen Z., Takeda T., Ikeda K., Murakami T.* The influence of powder particle size on microstructural evolution of metal-ceramic composite. *Scripta Matter.* 2000. Vol. 43. P. 1103—1109.
12. *Sebo P., Kavecky S., Stefanik P.* Wettability of zirconia-coated carbon by aluminium. *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. Vol. 13. P. 592—593.
13. *Muolo M.L., Passerone V.A., Passerone D.* Oxygen influence on ceramics wettability by liquid metals Ag/α-Al_2O3-Experiments and Modelling. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 3(495). P. 153—158.
14. *Liu Y. B., Lim S. C., Lu L., Lai M.O.* Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques. *J. Mater. Sci*. 1994. Vol. 29. P. 1999—2007.
15. *Moyal J.S., Lopez-Esteban S., Pecharroma'n C.* The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites. *Progress in Mater. Sci.* 2007. Vol. 52. P. 1017—1090.
16. *Горбунов П.З., Галь В.В.* Перспективные дисперсно-упрочненные композиционные материалы. *Производственно-технический опыт*. 1993. No. 1-2. С. 81—84; *Gorbunov P.Z., Gal' V.V.* Perspektivnye dispersno-uprochnennye kompozitsionnye materialy [Promising dispersion-strengthened composite materials]. *Proizvodstvenno-tekhnicheskii opyt*. 1993. No. 1-2. P. 81—84.
17. *Kablov E.N., Ospennikova O.G., Lomberg, B.S.* Strategic trends of development of structural materials and technologies of their processing for modern and future aircraft engines. *Paton Welding J.* 2013. No. 11. P. 23—32.
18. *Романов А.Д., Чернышов Е.А., Мыльников В.В., Романова Е.А.* Разработка технологии получения композиционного материала на основе алюминия. *Междунар. журн. прикл. и фунд. исследований.* 2014. No. 12-2. С. 176—179; *Romanov A.D., Chernyshov E.A., Myl'nikov V.V., Romanova E.A.* Razrabotka tekhnologii polucheniya kompozitsionnogo materiala na osnove alyuminiya [Development of technology of obtaining composite material based on aluminum]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii*. 2014. No. 12-2. P. 176—179.

19. *Чернышов Е.А., Лончаков С.З., Романов А.Д., Мыльников В.В., Романова Е.А.* Исследование микроструктуры алюмоматричного дисперсно-наполненного литого композиционного материала, полученного методом внутреннего окисления. *Перспект. материалы*. 2016. No. 9. С. 78—83; *Chernyshov E.A., Lonchakov S.Z., Romanov A.D., Myl'nikov V.V., Romanova E.A.* Issledovanie mikrostruktury alyumomatrichnogo dispersnonapolnennogo litogo kompozitsionnogo materiala, poluchennogo metodom vnutrennego okisleniya [The study of the microstructure aluminating particulate-filled cast composite material obtained by internal oxidation]. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 9. P. 78—83.
20. *Чернышов Е.А., Мыльников В.В., Романов А.Д., Романова Е.А.* Разработка технологии получения алюмоматричного дисперстно-наполненного литого композиционного материала с контролем размеров фаз упрочнения. Сб. матер. *VI Междунар. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»* (Москва, 10—13 ноября 2015 г.). М.: ИМЕТ РАН, 2015. С. 667—669; *Chernyshov E.A., Myl'nikov V.V., Romanov A.D., Romanova E.A.* Razrabotka tekhnologii polucheniya alyumomatrichnogo disperstno-napolnennogo litogo kompozitsionnogo materiala s kontrolem razmerov faz uprochneniya. In: *Trudy VI Mezhdunar. konf. «Deformatsiya i razrushenie materialov i nanomaterialov»* [The development of technology for aluminating disperse-filled molded composite material with control of dimensions of the phase hardening. In: *Proc. VI International Conference «Deformation and fracture of materials and nanomaterials»* (Moscow, November 10—13, 2015)]. Moscow: IMET RAN, 2015. P. 667—669.
21. *Чернышов Е.А., Мыльников В.В., Романов А.Д., Романова Е.А.* Разработка метода получения литых многокомпонентных систем с заданным размером и распределением неметаллических упрочняющих частиц. *Современные проблемы науки и образования*. 2014. No. 6. С. 324; *Chernyshov E.A., Myl'nikov V.V., Romanov A.D., Romanova E.A.* Razrabotka metoda polucheniya litykh mnogokomponentnykh sistem s zadannym razmerom i raspredeleniem nemetallicheskikh uprochnyayushchikh chastits [Develop a method of obtaining castings of multicomponent systems with a given size and distribution of nonmetallic reinforcing particles]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014. No. 6. P. 324.
22. *Khedera A.R.I., Marahleh G.S., Al-Jamea D.M.K.* Strengthening of aluminum by SiC, Al_2O_3 and MgO. *Jordan J. Mech. Industr. Eng.* 2011. Vol. 5. No. 6. P. 533—541.

УДК 621.762.5 : 621.793.1
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-64-75

Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания WC–Co-брикета с пропиткой медью

© 2018 г. **П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.П. Яковлева, В.И. Попов**

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова (ИФТПС) СО РАН, г. Якутск

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 11.12.17 г., доработана 18.01.18 г., подписана в печать 01.02.18 г.

Изучены строение, элементный и фазовый составы переходной зоны алмаз–матрица алмазного инструмента для правки абразивных кругов, изготовленного по новой гибридной технологии. Она совмещает в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза хромом и спекание матрицы на основе твердосплавной порошковой смеси ВК6 с пропиткой медью. В процессе спекания матрицы компактное размещение частиц порошка хрома вокруг алмазных зерен и экранирующий эффект медной фольги создают благоприятные условия, обеспечивающие термодиффузионную металлизацию алмаза. Методами растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии установлено, что при заданных в эксперименте температурно-временных режимах и условиях спекания на поверхности алмаза формируется металлизированное покрытие, химически сцепленное с алмазом и состоящее из фаз карбида хрома, твердого раствора кобальта в хроме, что обеспечивает прочное алмазоудержание твердосплавной матрицы, пропитанной медью. При этом структура и микротвердость матрицы, за исключением областей, непосредственно примыкающих к переходной зоне алмаз–матрица, остаются такими же, как и матрица твердосплавной порошковой смеси, спеченной в отсутствие хрома. Проведены сравнительные испытания однотипных алмазных правящих карандашей, которые показали высокую эффективность гибридной технологии получения алмазосодержащих композитов инструментального назначения. Показано, что удельная производительность опытного образца карандаша, изготовленного по гибридной технологии, при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния составила 51,50 см^3/мг, что превышает на 44,66 % аналогичный показатель однотипного контрольного карандаша, полученного традиционным методом.

Ключевые слова: природный алмаз, твердосплавная матрица, металлизация алмаза, металлокарбидное покрытие, спекание с пропиткой, межфазная граница, алмазоудержание, удельная производительность инструмента.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН (677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Акимова М.П. – аспирант отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН. E-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Яковлева С.П. – докт. техн. наук, гл. науч. сотрудник отдела материаловедения ИФТПС СО РАН. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Попов В.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник учебной научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58). E-mail: volts@mail.ru.

Для цитирования: *Шарин П.П., Акимова М.П., Яковлева С.П., Попов В.И.* Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания WC–Co-брикета с пропиткой медью // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 64–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-64-75.

Sharin P.P., Akimova M.P., Yakovleva S.P., Popov V.I.

Structure of diamond-matrix interface and durability of diamond tool obtained by diamond metallization with chromium during WC–Co briquette sintering with copper impregnation

The paper studies the structure, elemental and phase composition of the diamond-matrix interface in a diamond tool for abrasive wheel dressing manufactured using a new hybrid technology that combines thermal diffusion metallization of diamond with chromium and sintering of a matrix based on WC–6%Co carbide powder mixture with copper impregnation in a single cycle of vacuum furnace operation. During matrix sintering, the compact arrangement of chromium powder particles around diamond grains and the

shielding effect of copper foil create favorable conditions that ensure the thermal diffusion metallization of diamond. Scanning electron microscopy, *X*-ray diffraction, and Raman spectroscopy show that temperature-time modes and sintering conditions specified in the experiment provide for a metal coating chemically bonded to diamond that is formed on the diamond surface and consists of chromium carbide phases and cobalt solid solution in chromium providing durable diamond retention in the copper-impregnated carbide matrix. In this case, matrix structure and microhardness except for areas directly adjacent to the diamond-matrix interface remain the same as for the matrix of a powder mixture sintered without chromium. Comparative tests of similar diamond dressing pens were carried out and showed the high effectiveness of the hybrid technology in obtaining diamond-containing composites intended for tool applications. It is shown that the specific productivity of a pen prototype made using the hybrid technology was 51,50 cm^3/mg when dressing a grinding wheel of green silicon carbide that is 44,66 % higher than the similar indicator for the same-type check pen made by the traditional method.

Keywords: natural diamond, carbide matrix, diamond metallization, metal-carbide coating, sintering with impregnation, interphase boundary, diamond retention, specific productivity of the tool.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Department of materials and technology physics and chemistry, Institute of Physical and Technical Problems of the North Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPTPN SB RAS) (677980, Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Akimova M.P. – Postgraduate student, Department of materials and technology physics and chemistry, IPTPN SB RAS. E-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Yakovleva S.P. – Dr. Sci. (Tech.), Chief research scientist, Department of materials, IPTPN SB RAS. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Popov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior research scientist, Scientific and technological laboratory «Graphene nanotechnologies», Physical and Technical Institute of North-Eastern Federal University (677000, Russia, Yakutsk, Belinskogo str., 58). E-mail: volts@mail.ru.

Citation: *Sharin P.P., Akimova M.P., Yakovleva S.P., Popov V.I.* Struktura perekhodnoi zony almaz–matritsa i stoikost' instrumenta, poluchennogo pri metallizatsii almaza khromom v protsesse spekaniya WC–Co-briketa c propitkoi med'yu. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 64–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-64-75.

Введение

В настоящее время сложно представить многие отрасли промышленности, такие, как геологоразведка, горнодобывающая, нефтегазовая, машиностроение и строительство, без широкого применения алмазных инструментов, которые стали важным фактором повышения производительности труда и сверхточной обработки поверхности деталей машин и механизмов, обеспечивающих надежность, безотказность и длительный срок их работы [1—4]. Однако запросы современной промышленности требуют совершенствования существующих или создания новых видов алмазных инструментов, сочетающих высокую работоспособность с низкими затратами на их изготовление и эксплуатацию. В связи с этим актуальными являются поиск новых составов матриц или адгезионно-активных добавок к ним и создание технологий их получения, обеспечивающих высокую стойкость и эффективность работы алмазных инструментов.

Наиболее востребованным металломатричным композитом при изготовлении буровых и правящих инструментов, работающих в условиях больших динамических и температурных нагрузок, является матрица на основе твердосплавной порошковой смеси WC—Co—Cu [5—8]. Твердосплавные матрицы, получаемые спеканием с пропиткой медью, не требуют сложного технологического оборудования и отличаются повышенным уровнем физико-механических свойств — высокими твердостью и износостойкостью [5—7]. Однако недостаточно высокий уровень алмазоудержания твердосплавных матриц приводит к преждевременному выпадению из них алмазов, что увеличивает их расход и в конечном счете снижает стойкость и эффективность алмазного инструмента.

Прочность закрепления алмазов в твердосплавных матрицах на основе порошковой смеси WC—Co—Cu определяется в основном механической адгезией, при которой происходит механическое зацепление затвердевшего расплава за неровности и шероховатости поверхности алмазного зерна [7, 9—11]. При этом роль кобальта, наиболее химически активного к алмазному компоненту матрицы, заключается в формировании на поверхности алмазных зерен развитой шероховатости в результате каталитической графитизации при их контактном взаимодействии [5, 7, 12]. Развитая шероховатость

контактной поверхности алмаза микро- и нанометровой размерности, заполненная расплавом инфильтрата при затвердевании, способствует механической адгезии алмазных зерен к матрице инструмента.

Для обеспечения химической адгезии матрицы к алмазным зернам в состав порошковой смеси матрицы вводят адгезионно-активные к углероду металлы — добавки Cr, Ti и др., которые при термически активируемом контактном взаимодействии с алмазом образуют на поверхности последнего прочно сцепленное металлокарбидное покрытие [5, 12—18]. Однако при их введении непосредственно в твердосплавную шихту появляется проблема их дозировки и распределения, контроля и регулирования при синтезе свойств матрицы в целом, в противном случае металлы-добавки могут ослабить функциональные свойства самой матрицы — ее твердость и износостойкость [19].

Наиболее простым технологическим решением повышения алмазоудержания в металломатричных композитах является предварительная термодиффузионная металлизация алмазов карбидообразующими металлами [5, 19—21]. Однако предварительно металлизированные алмазы не получили широкого промышленного применения для изготовления инструментов, так как спекание алмазоносной матрицы требует высокотемпературного режима нагрева [5], что не только отрицательно влияет на качество алмазов, но и снижает алмазоудержание матрицы. При вторичном нагреве возобновление контактного взаимодействия алмаза с ранее сформированным металлокарбидным покрытием сопровождается интенсивной графитизацией поверхности алмаза, частичным распадом карбидной прослойки на межфазной границе алмаз—металлизированное покрытие [5, 14, 22].

В работе [23] предложена гибридная технология получения алмазоносной твердосплавной матрицы, совмещающая термодиффузионную металлизацию зерен алмаза переходным металлом — хромом — непосредственно при спекании с пропиткой медью. Для обеспечения металлизации на алмазах, перед их укладкой в твердосплавную шихту, с помощью пластификатора закрепляют порошок хрома так, чтобы вокруг каждого из них образовалась тонкая и плотная оболочка из частиц хрома.

Цель данной работы состояла в изучении микростроения переходной зоны алмаз—матрица и ее влияния на алмазоудержание и эксплуатационные свойства инструмента, полученного по гибридной технологии, совмещающей в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза и спекание матрицы с пропиткой медью.

Объекты и методика исследований

Для получения покрытий на поверхности алмаза и их изучения вне матрицы инструмента три кристалла природного алмаза формы Maccles (шпинелевые двойники) массой соответственно 0,11, 0,15 и 0,16 карат были подвергнуты термодиффузионной металлизации. При этом каждый кристалл алмаза заворачивали в тонкую медную фольгу, в которую предварительно был засыпан мелкодисперсный порошок хрома марки ПХ99 в количестве, равном массе соответствующего алмаза. Использовалась особо чистая медная фольга (99,999 % Cu) толщиной 25 мкм фирмы «Alfa Aesar» (Великобритания). При этом порошок хрома старались распределить так, чтобы его частицы равномерно располагались по поверхности кристаллов алмаза. Алмазы, завернутые в медную фольгу с частицами порошка хрома, помещались в камеру вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И4 (МЭВЗ, г. Москва). В этих опытах во избежание прилипания меди к металлизированной поверхности алмазов максимальную температуру нагрева в печи не доводили до температуры плавления меди. Она составляла ~1065 °С при остаточном давлении ~$2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. За исключением этого температурно-временной режим нагрева соответствовал циклограмме работы вакуумной печи при спекании с пропиткой медью алмазоносной твердосплавной матрицы (рис. 1) [7, 24].

В качестве основного объекта исследований был выбран алмазный правящий карандаш с матрицей на основе твердосплавной порошковой смеси ВК6 состава WC+6мас.%Co. Для изучения структуры межфазной зоны алмаз—матрица в присутствии металлизированного покрытия на поверхности алмазных зерен и определения эксплуатационных свойств были изготовлены 3 опытных образца правящего карандаша, соответствующие по своим параметрам ГОСТ 607-80 (типоразмер 3908-0054 с алмазными зернами, расположенными по оси карандаша).

Схема изготовления опытных карандашей по гибридной технологии показана на рис. 2. Опытные образцы оснащались близкими по дефектно-

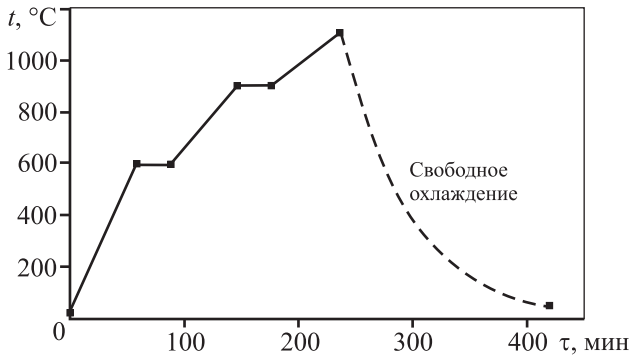


Рис. 1. Температурная циклограмма работы вакуумной печи

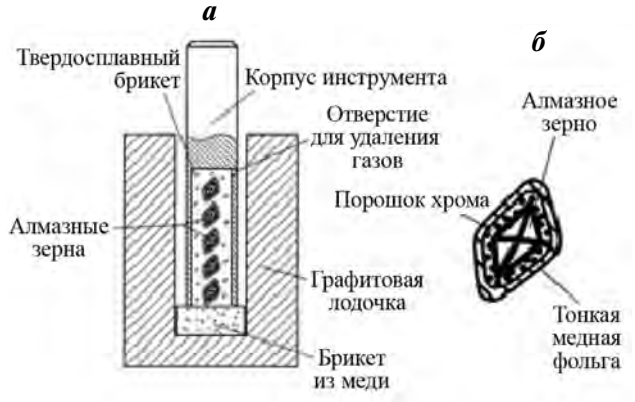


Рис. 2. Спекание правящего карандаша по гибридной схеме с самодозируемой пропиткой медью (***а***), алмазное зерно, завернутое в медную фольгу с частицами порошка хрома (***б***)

сти и форме зернами природного алмазного сырья группы XVI «а-1». Средняя масса алмазных зерен составляла ~0,21 карат. Перед укладкой в пластифицированную шихту из ВК6 каждое алмазное зерно также плотно заворачивалось в тонкую медную фольгу, в которую предварительно был засыпан порошок хрома марки ПХ99 в количестве, равном массе соответствующего алмазного зерна (рис. 2, *б*). Такой технический прием в процессе спекания, во-первых, экранирует непосредственный контакт алмаза с активным к углероду компонентом твердосплавной порошковой смеси (кобальтом), тем самым предотвращая его контактное взаимодействие с алмазом, приводящее к каталитической графитизации его поверхности, а во-вторых, до расплавления медной фольги и начала пропитки алмазоносного твердосплавного брикета медью создает благоприятные условия, обеспечивающие термодиффузионную металлизацию поверхности алмаза. В отличие от традиционной пропитки медью в схеме с самодозируемой пропиткой медь располагают не сверху пропитываемого брикета, а под ним [7, 25]. При этом на уровне высоты пропитываемых брикетов из ВК6 в корпусах инструмента просверливаются отверстия для удаления газов, образующиеся при разложении пластификатора в процессе спекания [25].

Для сравнения работоспособности опытных правящих карандашей были изготовлены 3 контрольных однотипных образца без металлизации алмазов хромом. Они оснащались алмазными зернами с такими же характеристиками (масса, дефектность, форма), что и опытные образцы, и изготавливались по технологии спекания алмазоносной твердосплавной матрицы с пропиткой медью, обычно применяемой в серийном производстве карандашей.

В процессе испытаний определяли удельную производительность, т.е. отношение объема шлифовального абразивного круга, снятого тем или иным карандашом, к израсходованной в этом процессе массе алмазов карандаша. Использовались абразивные круги для шлифовки деталей марки ПП 150×20×32 63С40К-L из зеленого карбида кремния на керамической связке, обладающие повышенной стойкостью к истиранию. Для экспериментов был собран специальный стенд, выполненный на базе точильно-шлифовального станка с полуавтоматической подачей карандаша на врезание. Испытания проводились при режимах правки, близких к рекомендуемым в ГОСТ 607-80 значениям: рабочая скорость круга составляла ~35± ±5 м/с, скорость поперечной подачи не более 0,05 мм/ход. Охлаждение инструмента и удаление шлама осуществлялось водой с расходом ~20 л/мин. Вода со шламом пропускалась через набор сит для сбора, взвешивания и изучения алмазов и их отколов, выпавших из матрицы инструмента. Размер ячеек мелкого сита составлял $0{,}3\times0{,}3$ мм^2.

Изучение структуры и химического состава переходной зоны алмаз—матрица на поверхности шлифов алмазоносной матрицы карандашей проводилось после износа не менее 30 % от исходной высоты алмазного зерна методами оптической, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью приборов JSM-6480LV (JEOL, Япония) и TM3030 («Hitachi», Япония). Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D8 Discover («Bruker»,

Германия) в немонохроматизированном CuK_α-излучении (λ = 1,5406 Å) при ускоряющем напряжении 40 кВ и анодном токе 40 мА. Для обработки спектров применен пакет программного обеспечения DIFFRAC^{Plus}. При фазовом анализе использована стандартная библиотека ICDD PDF-2 release 2007.

Аллотропные модификации углерода (алмаз, графит) на поверхности шлифа и лунке (впадине), остающейся после выпадения алмазных зерен, идентифицировались по спектру комбинационного рассеяния, а их расположение или локализация на участках изучаемой поверхности определялись путем картирования изображений рамановских спектров. Для съемок последних использовался измерительный комплекс NT-MDT INTEGRA Spectra (Группа компаний NT-MDT «Spectrum Instruments», г. Зеленоград), который включает сканирующий рамановский спектрометр и конфокальный оптический микроскоп. В спектрометре для возбуждения спектра комбинационного рассеяния применялось излучение второй гармоники (λ = = 532 нм) инфракрасного полупроводникового лазера LCM-S-111 мощностью около 7,12 мВт. Измерения проводились с помощью дифракционной решетки с плотностью 600 штр./мм, что позволило получить спектры с разрешением ~1 см$^{-1}$. Методика определения рамановских спектров и их картирования приведена в [24]. Измерения осуществлялись при комнатной температуре, картирование участков пространственного расположения углеродных структур на поверхности исследуемых образцов выполнялось с шагом 0,5 и 1,0 мкм.

Микротвердость матрицы образцов опытного и контрольного карандашей оценивалась на приборе ПМТ-3 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург) при нагрузке на индентор 50 г. Полученные ее значения усредняли по 10 измерениям.

Результаты и их обсуждение

Как известно [14], при термодиффузионной металлизации в вакууме происходят испарение металла и осаждение его атомов на поверхности алмаза, которые, вступая с углеродом алмаза в химическое взаимодействие, образуют металлокарбидное покрытие, прочно сцепленное с алмазной поверхностью. На рис. 3 показаны кристаллы природного алмаза формы Maccles до и после их термодиффузионной металлизации. При этом, как

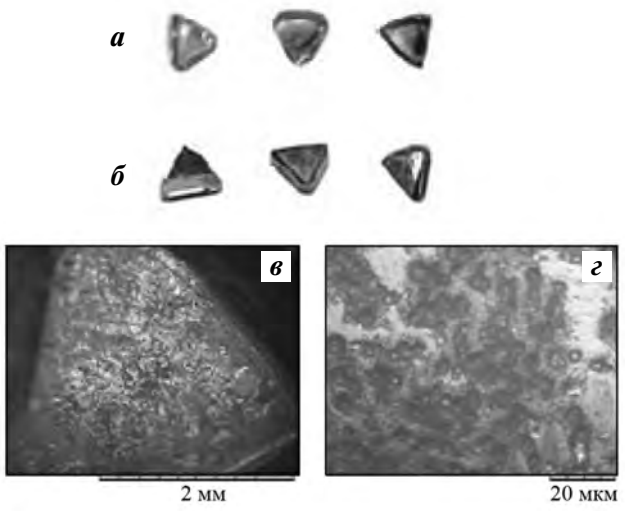


Рис. 3. Кристаллы природного алмаза формы Maccles – исходные (***а***) и после их термодиффузионной металлизации хромом (***б–г***)

описано выше, в процессе нагрева в вакууме алмазы были завернуты в тонкую фольгу, содержащую частицы порошка хрома. Максимальная температура нагрева в вакууме составляла ~1 050 °С. На рис. 3, *б* видно, что поверхность алмазов после их металлизации приобрела металлический блеск.

При больших увеличениях (рис. 3, *в*, *г*) видно, что при заданном в эксперименте температурно-временном режиме и условиях нагрева металлокарбидное покрытие на поверхности алмаза является не сплошным, а носит очаговый характер, что может положительно повлиять на прочность сцепления покрытия с алмазом. При сплошном характере покрытия, как показано в [5, 24], тангенциальные напряжения, возникающие на межфазной границе из-за разницы в коэффициентах термического расширения алмаза и покрытия, могут привести к разупрочнению межфазного соединения, образованию микротрещин на поверхностном слое как алмаза, так и покрытия. Очаговый характер покрытия на поверхности алмаза будет способствовать релаксации температурных напряжений и воспрепятствует разупрочнению соединения алмаз—металлизированное покрытие.

На рис. 4 показано изображение поверхности кристалла алмаза до его металлизации хромом, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Здесь видны субмикро- и микроразмерные дефектные участки в виде углублений и неровностей, которые присутствуют на поверхности практически всех кристаллов природного алмаза. Как

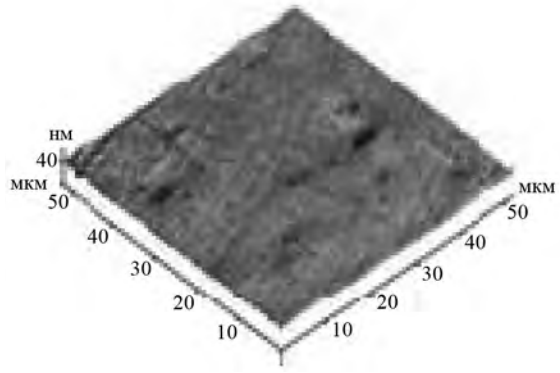


Рис. 4. Изображение участка поверхности одного из кристаллов алмаза до металлизации, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

видно из рис. 3, *в*, *г*, осаждение и взаимодействие химически активного к углероду атомов хрома начинаются именно на таких структурных дефектах поверхности кристалла, имеющих повышенный химический потенциал, что облегчает реакцию карбидообразования и формирование покрытия на этих участках.

Матрица контрольного образца правящего инструмента имеет типичные для системы WC—Co—Cu фазовый состав и структуру [6, 7], состоящую из трех элементов разной размерности — фаз карбида вольфрама и кобальта, а также медного инфильтрата, плотно заполняющего пустоты матрицы (рис. 5, *а*). Алмазоудержание в этих матрицах, как было отмечено выше, определяется в основном механическим зацеплением при проникновении и затвердевании медного инфильтрата в микропорах, неровностях и других шероховатостях поверхности алмазного зерна, образующихся вследствие ее деструкции в результате каталитической графитизации алмаза и его частичного растворения в кобальте [5, 7, 22].

На РЭМ-изображениях, полученных в режиме обратнорассеянных электронов (см. рис. 5), наиболее темные участки соответствуют алмазу, светлые замкнутые — зернам карбида вольфрама, промежуточные по контрасту — кобальту и меди, а в случае металлизированного алмаза — хрому (рис. 5, *б*). На рис. 5, *а* прослойка медного инфильтрата на переходной зоне алмаз—матрица выделена стрелками. Видно, что медный инфильтрат плотно сопряжен с неровной и шероховатой поверхностью алмаза, обеспечивая ее прочное механическое зацепление с матрицей инструмента. Можно также заключить, что структура матрицы опытного образца правящего карандаша, за исключением области, непосредственно примыкающей к переходной зоне алмаз—матрица, не отличается от таковой контрольного образца инструмента, а следовательно, их физико-механические свойства не должны сильно различаться.

Так, данные измерений микротвердости матриц обоих образцов карандашей подтверждают это предположение — среднее значение микротвердости матрицы образцов опытного и контрольного карандашей составили соответственно порядка 3430 и 3608 МПа. Таким образом, добавка порошка хрома, компактное расположение его частиц вокруг алмазных зерен и экранирующий эффект медной фольги при спекании не оказывают деструктивного воздействия на твердосплавную матрицу опытного карандаша: ее структура и механические свойства остаются такими же, как и у

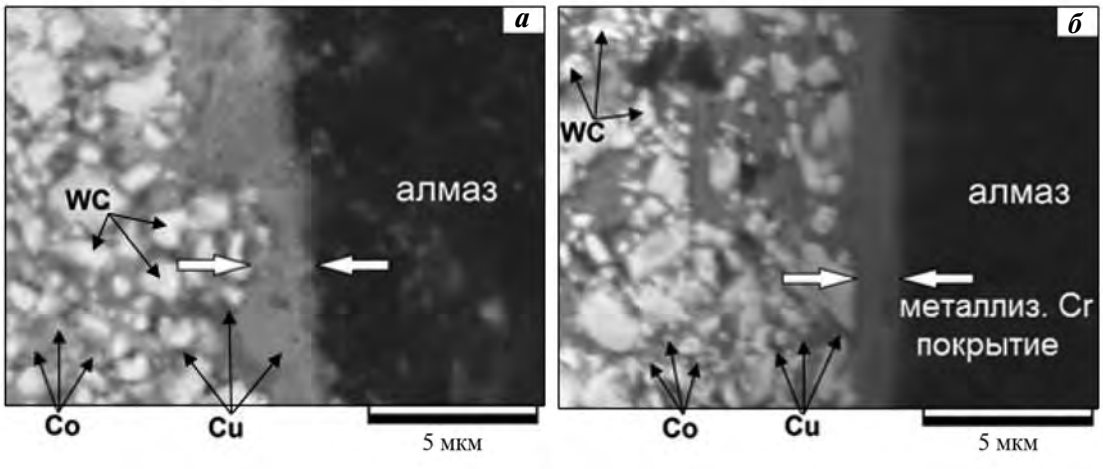


Рис. 5. РЭМ-изображения структуры матрицы вблизи переходной зоны алмаз–матрица контрольного (***а***) и опытного (***б***) образцов правящего карандаша

матрицы системы WC—Co—Cu, полученной в отсутствие хрома.

В переходной зоне алмаз—матрица опытного правящего инструмента (рис. 6, *б*) наблюдается плотно сцепленное с алмазом металлизированное покрытие толщиной 1,2—3,2 мкм, сформировавшееся при термодиффузионной металлизации хромом алмаза в процессе спекания матрицы с пропиткой медью. Из-за его малой толщины нам не удалось получить качественных рентгенограмм шлифа поверхности образцов для однозначной идентификации фазового состава покрытия (пики размыты и уширены). Однако по данным локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на участках замера (обл. *1* и *2* на рис. 6, *а*) металлизированного покрытия содержание хрома составляет соответственно 81,89 и 83,16 мас.%, что отвечает теоретическому (расчетному) значению карбида хрома Cr_3C_2. Кроме того, анализ результатов локального МРСА и карт распределения элементов на переходной зоне (см. рис. 6, *б*—*е*) показал присутствие в металлизированном слое незначительного количества кобальта и меди.

Таким образом, можно заключить, что металлизированное покрытие состоит из карбида хрома Cr_3C_2 и твердого раствора кобальта в хроме, что согласуется с результатами работ [26, 27], где идентификация фазового состава поверхности металлизированных хромом алмазов производилась рентгенофазовым анализом на специально подготовленных образцах, обеспечивающих получение качественных рентгенограмм (дифрактограмм) для адекватной интерпретации их состава.

Как известно, графитизация алмаза значительно влияет на прочность его сцепления с металлокарбидным покрытием [5, 7, 22]. При образовании графитосодержащей прослойки на межфазной границе алмаз—металлокарбидное покрытие алмазоудержание матрицы будет определяться прочностью такой прослойки и ее адгезией с матрицей инструмента. В связи с этим для обнаружения присутствия графитных образований было произведено картирование спектров комбинационного рассеяния на участках переходной зоны алмаз—матрица. На рис. 7 представлены ее изображение и трехмерные карты рамановских спектров, полу-

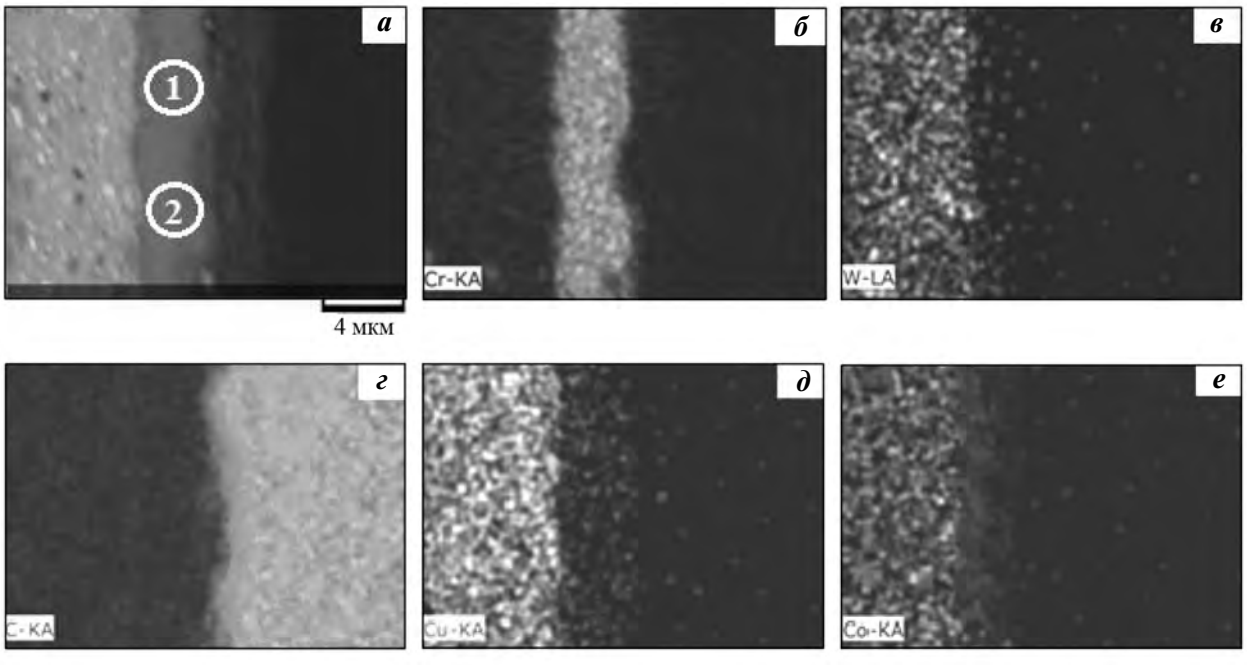


Рис. 6. Микроструктура переходной зоны алмаз–матрица опытного карандаша (***а***)
и карты распределения в ней элементов: хрома (***б***), вольфрама (***в***), углерода (***г***), меди (***д***) и кобальта (***е***)

Область замера	Элементный состав, мас.%				
	Cr	C	Co	Cu	W
1	81,89	13,74	3,09	1,28	0,00
2	83,16	9,83	4,17	2,78	0,06

ченные при сканировании квадратного участка переходной зоны. На рис. 7, *б* виден интенсивный рамановский отклик на *D*-моде алмаза, который четко обрисовывает форму алмазного зерна на межфазной границе с металлокарбидным покрытием. На *G*- и G^1-линиях графита уровень рамановского сигнала не превышает сигнал от шума (рис. 7, *в*), что указывает на отсутствие графита или содержащих его образований в переходной зоне алмаз—матрица.

Результаты испытаний контрольного и опытного образцов правящих карандашей на удельную производительность (*q*) представлены в таблице. Как известно, эта величина является наиболее важным эксплуатационным показателем, определяющим стойкость и работоспособность инструмента. В связи с этим ГОСТ 607-80 устанавливает гарантированное значение удельной производительности алмазных правящих карандашей.

Как следует из таблицы, удельная производительность опытного карандаша при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния составила 51,50 $см^3$/мг, что превышает аналогичный показатель контрольного карандаша на 15,9 $см^3$/мг, или на 44,66 %. Такой ощутимый результат обеспечивается прежде всего за счет повышенной способности матриц опытных образцов удерживать металлизированные алмазные зерна.

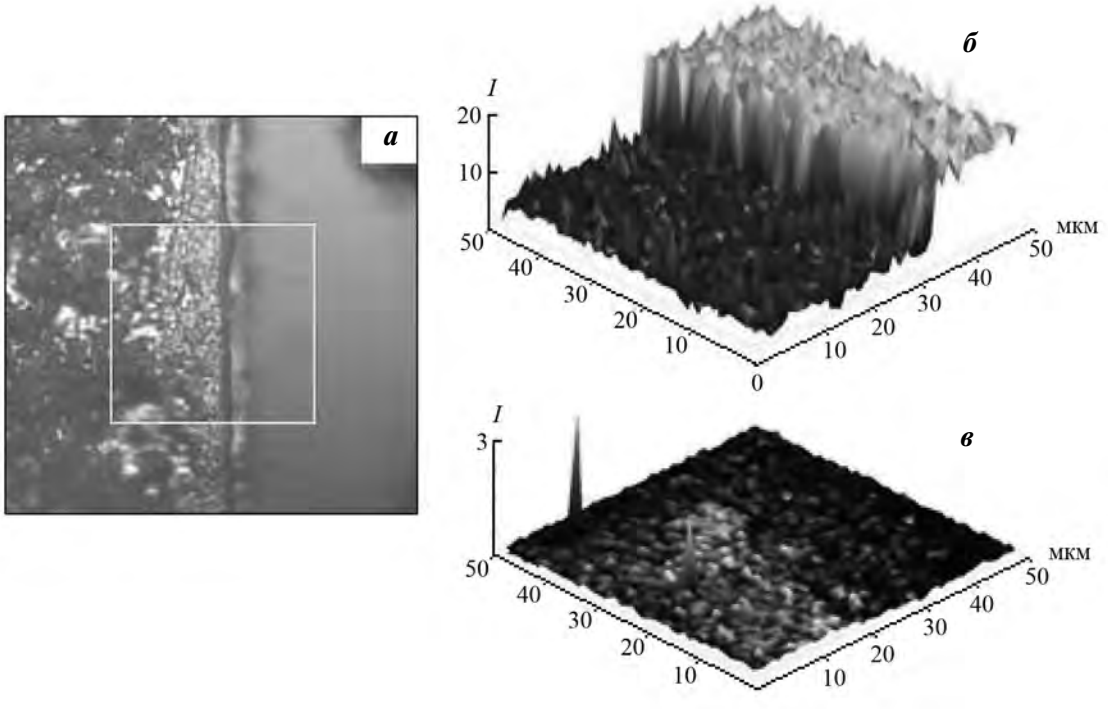


Рис. 7. Изображение переходной зоны алмаз–матрица (***а***) и трехмерные карты рамановских спектров на линии *D*-моды алмаза (***б***) с центром на частоте 1332 $см^{-1}$ и на двух полосах графита *G* и G^1 (***в***) с центрами при 1580 и 2700 $см^{-1}$ соответственно

Результаты испытаний на удельную производительность контрольного и опытного образцов алмазных правящих карандашей при правке шлифовальных кругов 63С40К-L

Образец карандаша	Алмазное сырье			Вид шлифовки	*q* карандаша (5 зерен), $см^3$/мг	*q* 1 зерна, $см^3$/мг
	Группа, подгруппа, тип	Масса алмазов* в 1 обр., карат	Средняя масса 1 зерна, карат			
Контрольный $С_{алмаз}$–ВК6–Cu	XVI, «а-1», тип 1	1,0 (5 зерен)	0,21	Круглое наружное	35,60	7,12
Опытный $С_{алмаз}$–Cr–ВК6–Cu					51,50	10,30

* Алмазы расположены по оси карандаша.

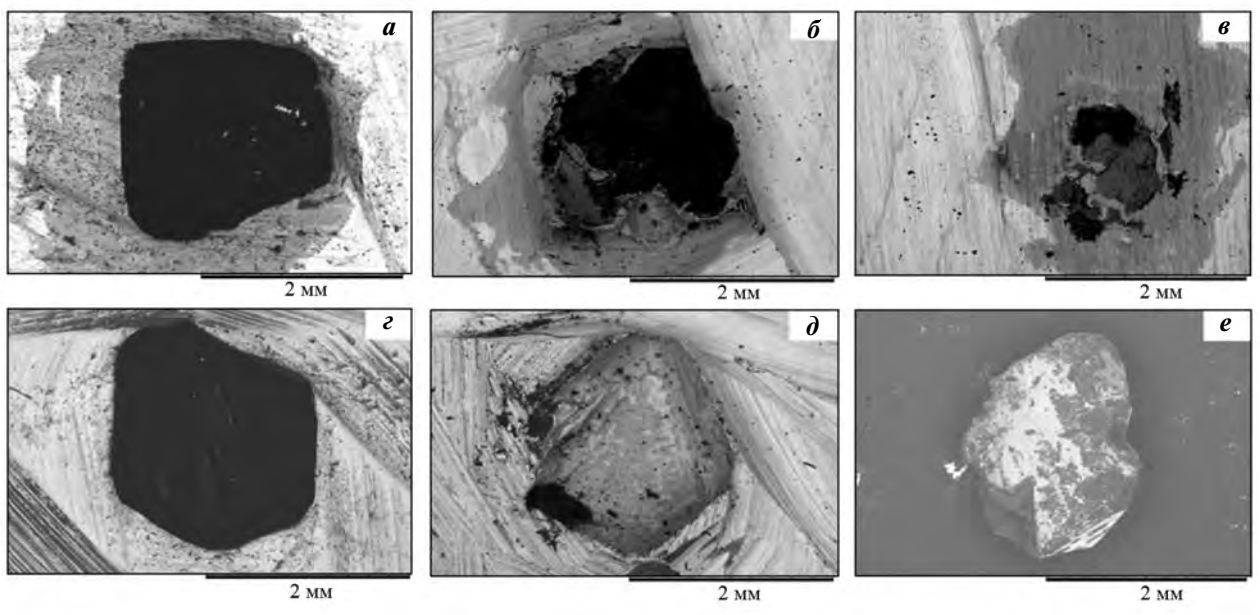


Рис. 8. Изображения рабочих поверхностей алмазоносной матрицы опытного (***а*—*в***) и контрольного (***г***, ***д***) образцов карандашей, а также выпавшего алмазного зерна (***е***), полученные в процессе правки шлифовальных кругов

Подтверждением этого являются РЭМ-изображения на рис. 8, на которых зафиксированы изменения поверхности алмазоносной матрицы опытного и контрольного карандашей на разных уровнях их износа при правке шлифовального круга в процессе испытаний. Как видно, матрица опытного образца при износе на уровне 1/2 и не менее 2/3 от исходной высоты алмазного зерна продолжает его удерживать (см. рис. 8, *а*, *б*), в то время как матрица контрольного карандаша при износе на уровне, превышающем половину от исходной высоты алмазного зерна (*г*), не обеспечивает удержание алмазного зерна (*е*), и оно выпадает из матрицы, оставляя в ней характерную лунку (*д*). Масса алмазного зерна, преждевременно выпавшего из лунки матрицы контрольного образца карандаша, составила ~8,26 мг, что соответствует ~19,66 % от первоначального ее значения.

Следует заметить, что в процессе испытаний обнаружено различие в характере выпадения зерен алмазов из матриц опытного и контрольного образцов инструмента. В отличие от контрольных карандашей, в которых, как правило, происходит вырывание целых зерен алмаза из матрицы—связки (см. рис. 8, *е*), в опытных образцах выпадение алмазов происходит путем откалывания отдельных частиц от алмазного зерна, которое продолжает удерживаться в матрице инструмента (см. рис. 8, *б*, *в*). Суммарная масса таких алмазных осколков, выпавших с матрицы при работе опытного образца карандаша (см. рис. 8, *в*), составила ~4,55 мг и соответствует ~10,83 % от исходной массы заложенного в матрице алмазного зерна.

Такой характер выпадения алмазного зерна в виде отдельных отколов при работе инструмента, находящегося в сложнонапряженном состоянии с преобладающими тангенциальными усилиями, стремящимися вырвать его из матрицы, свидетельствует о прочном сцеплении металлизированного алмаза с матрицей опытного карандаша.

При низкой прочности межфазного контакта, имеющей место в алмазоносной матрице контрольного образца, алмазное зерно при износе на уровне 1/2 от своей исходной высоты преждевременно выпадает под воздействием нагрузок, возникающих при резании. А в матрице опытного правящего карандаша алмазное зерно, будучи вскрыто и изношено более чем на 2/3 от своей исходной высоты, несмотря на воспринимаемую им нагрузку при резании, благодаря его прочному удержанию в матрице продолжает работать, обеспечивая высокую удельную производительность инструмента.

Таким образом, результаты испытаний показали высокую работоспособность правящего инструмента, изготовленного по гибридной технологии, совмещающей в течение одного цикла работы вакуумной печи металлизацию алмаза и спекание композита $С_{алмаз}$—Cr—ВК6—Cu.

Заключение

Изучены особенности структуры, элементного и фазового составов переходной зоны алмаз—матрица алмазного правящего карандаша, изготовленного по гибридной технологии, совмещающей в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза хромом и спекание матрицы на основе твердосплавной порошковой смеси ВК6 с пропиткой медью.

В процессе спекания матрицы компактное размещение частиц порошка хрома вокруг алмазных зерен и экранирующий эффект медной фольги создают благоприятные условия, обеспечивающие термодиффузионную металлизацию алмаза. При заданных в эксперименте температурно-временных режимах и условиях спекания на поверхности алмазных зерен формируется металлизированное покрытие, химически сцепленное с алмазом и состоящее из фаз карбида хрома и твердого раствора кобальта в хроме, что обеспечивает прочное алмазоудержание твердосплавной матрицы, пропитанной медью. При этом структура и микротвердость матрицы, за исключением областей, непосредственно примыкающих к переходной зоне алмаз—матрица, остаются такими же, как и у матрицы твердосплавной порошковой смеси, спеченной без хрома.

По результатам проведенных сравнительных испытаний можно сделать вывод об эффективности применения гибридной технологии получения алмазосодержащих композитов инструментального назначения. Удельная производительность опытного карандаша, изготовленного этим методом, при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния составила 51,50 $см^3$/мг, что на 44,66 % превышает аналогичный показатель однотипного контрольного карандаша, полученного без металлизации алмазов методом спекания с пропиткой медью.

Литература

1. *Ther O., Colin C., Gerbaud L., Dourfaye A.* Effect of gradation by reactive imbibition on commercial WC—Co drilling tools used in oil and gas industries // Proc. 18-th Int. Plansee Seminar (Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner) Reutte, Austria: Plansee Holding AG P/M Hard Mater. HM 10/1—HM10/14. 2013.
2. *Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J.* Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications // Diam. Relat. Mater. 2002. No. 11. P. 736—741.
3. *Heinz W.F.* Diamonds, diamond bits, reaming shells, core barrels. Diamond Drilling Handbook. SADA. S. Africa: Sigma Press, 1985.
4. *Коновалов В.А., Ткач В.Н., Шатохин В.В.* Разрушение металлической связки при высокоскоростном циклическом нагружении алмазного зерна // Породоразрушающий и металлобрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. 2009. No. 12. С. 504—508.
5. *Яхутлов М.М., Карамурзов Б.С., Беров З.Ж., Батыров У.Д., Нартыжев Р.М.* Направленное формирование межфазной границы алмаз—матрица с использованием нанопокрытий // Изв. Кабард.-Балкар. гос. ун-та. 2011. Т. 1. No. 4. С. 23—25.
6. *Исонкин А.М., Богданов Р.К.* Влияние металлизации алмазов на показатели работоспособности буровых коронок // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Гірничо-геологічна. 2011. No. 14(181). С. 158—163.
7. *Шарин П.П., Яковлева С.П., Гоголев В.Е., Васильева М.И.* Структурная организация высокоизносостойких алмазосодержащих композитов на основе твердосплавных порошков, полученных методом спекания с пропиткой медью // Перспект. матер. 2015. No. 6. С. 66—77.
8. *Новиков Н.В., Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А., Олейник Г.С.* Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состояния сверхтвердых материалов состава алмаз—твердый сплав ВК6 // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. No. 2. С. 107—116.
9. *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.
10. *Artini C., Muolo M.L., Passerone A.* Diamond—metal interfaces in cutting tools: a review // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. No. 7. P. 3252—3264.
11. *Hsieh Y.-Z., Chen J.-F., Lin S.-T.* Pressureless sintering of metal-bonded diamond particle composite // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 5383—5387.
12. *Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi P., Tiziani A.* Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools // Mater. Sci. Eng. 1990. Vol. A130. P. 257—262.
13. *Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В., Скрылева Е.А., Ускова И.Е.* О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфра-

ма в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu—Fe—Co—Ni // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 53—63.

14. *Локтюшин В.А., Гуревич Л.М.* Получение нанотолщинных металлических покрытий на сверхтвердых материалах методом термодиффузионной металлизации // Изв. Волжск. гос. техн. ун-та. 2009. Т. 11. No. 3. С. 50—54.
15. *Tillmann W., Kronholz C., Ferreira M., Knote A., Theisen W., Schütte P., Schmidt J.* Diamond-metal-matrix interaction in diamond tools, fabricated by conventional and current induced short-time sintering processes // Int. J. Powder Metall. 2011. Vol. 47. No. 4. P. 29—36.
16. *Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M.* Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction // Diam. Relat. Mater. 2013. Vol. 38. P. 118—123.
17. *Uemura M.* An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds // Tribol. Inter. 2004. Vol. 37. P. 887—892.
18. *Li W.-S., Zhang J., Dong H.-F., Chu K., Wang S.-C., Liu Y., Li Y.-M.* Thermodinamic and kinetic study on interfacial reaction and diamond graphitization of Cu—Fe-based diamond composite // Chin. Phys. B. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 018102.
19. *Margaritis D.-P.* Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds: PhD Thesis. University of Nottingham, 2003.
20. *Tillmann W., Tolan M., Lopes-Dias N. F., Zimpel M., Ferreira M., Paulus M.* Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools // Proc. Int. Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM). 2015. Vol. 3. P. 21—30.
21. *Romansky A.* Factors affecting diamond retention in powder metallurgy diamond tools // Arch. Metal. Mater. 2010. Vol. 55. No. 4. P. 1073—1081.
22. *Bushmer C.P., Crayton P.H.* Carbon self-diffusion in tungsten carbide // J. Mater. Sci. 1971. Vol. 6. P. 981—988.
23. *Шарин П.П., Никитин Г.М., Лебедев М.П., Атласов В.П., Попов В.И.* Способ получения композиционной алмазосодержащей матрицы с повышенным алмазоудержанием на основе твердосплавных порошковых смесей: Пат. 2607393 (РФ). 2017.
24. *Шарин П.П., Яковлева С.П., Гоголев В.Е., Попов В.И.* Строение и прочность переходной зоны при твердофазном высокотемпературном взаимодействии алмаза к карбидообразующими металлами — хромом и кобальтом // Перспект. материалы. 2015. No. 7. С. 47—60.
25. *Шарин П.П., Лебедев М.П., Гоголев В.Е., Ноговицын Р.Г., Атласов В.П., Слободчиков П.А.* Способ изготовления алмазного инструмента: Пат. 2478455 (РФ). 2012.
26. *Цыпин Н.В., Симкин Э.С., Костенецкая Г.Д.* Металлографическое исследование взаимодействия алмазов с металлами при высоких температурах // Адгезия и пайка материалов. 1979. No. 4. С. 78—80.
27. *Стасюк Л.Ф., Кушатлова И.П., Ускокович Д.П., Крстанович И., Радич С.М., Ристич М.М.* Реакционное спекание в системе алмаз — карбид титана — хром под высоким давлением // Гласник хемијског друштва Београд. Bulletin de la societe chimique Beograd. 1984. Т. 49. No. 9. С. 563—569.

References

1. *Ther O., Colin C., Gerbaud L., Dourfaye A.* Effect of gradation by reactive imbibition on commercial WC—Co drilling tools used in oil and gas industries. In: *Proc. 18-th Int. Plansee Seminar* (Eds.: G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner). Reutte, Austria: Plansee Holding AG, P/M Hard Mater. HM 10/1—HM10/14. 2013.
2. *Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J.* Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications. *Diam. Relat. Mater.* 2002. No. 11. P. 736—741.
3. *Heinz W.F.* Diamonds, diamond bits, reaming shells, core barrels. Diamond Drilling Handbook. SADA. S. Africa: Sigma Press, 1985.
4. *Konovalov V. A., Tkach V. N., Shatokhin V.V.* Razrushenie metallicheskoi svyazki pri vysokoskorostnom tsiklicheskom nagruzhenii almaznogo zerna [Destruction of a metal bonding during high-speed cyclic loading of diamond grain]. In: *Porodorazrushayushchii i metalloobrabatyvayushchii instrument — tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya: Sbornik nauchnykh trudov ISM NAN Ukrainy*. 2009. No. 12. P. 504—508.
5. *Yakhutlov M.M., Karamurzov B.S., Berov Z.Zh., Batyrov U.D., Nartyzhev R.M.* Napravlennoe formirovanie mezhfaznoi granitsy almaz-matritsa s ispol'zovaniem nanopokrytii [Directional formation of the interface boundary of a diamond-matrix using nanocoatings]. *Izv. Kabardino-Balkarskogo gos. universiteta*. 2011. Vol. 1. No. 4. P. 23—25.
6. *Isonkin A.M., Bogdanov R.K.* Vliyanie metallizacii almazov na pokazateli rabotosposobnosti burovykh koronok [Effect of diamond metallization on the performance of drilling bits]. *Naukovi praci DonNTU. Ser. Girnicho-geologichna*. 2011. No. 14(181). P. 158—163.
7. *Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Vasil'eva M.I.* Strukturnaya organizatsiya vysokoiznosostoikikh almazosoderzhashchikh kompozitov na osnove tverdosplav-

nykh poroshkov, poluchennykh metodom spekaniya s propitkoi med'yu [Structural organization of highly wear-resistant diamond-containing composites based on carbide powders obtained by sintering with copper impregnation]. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 6. P. 66—77.

8. *Novikov N.V., Bondarenko N.A., Zhukovskii A.N., Mechnik V.A., Oleinik G.S.* Vliyanie diffuzii i khimicheskikh reaktsii na strukturu i svoistva burovykh vstavok. 2. Rezul'taty attestatsii strukturnogo sostoyaniya sverkhtverdykh materialov sostava almaz-tverdyi splav VK6 [Influence of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drilling inserts. 2. Attestation results of the structural state of superhard materials of the diamond-carbide VK6 composition]. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2006. Vol. 9. No. 2. P. 107—116.
9. *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.
10. *Artini C., Muolo M.L., Passerone A.* Diamond—metal interfaces in cutting tools: a review. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 7. P. 3252—3264.
11. *Hsieh Y.-Z., Chen J.-F., Lin S.-T.* Pressureless sintering of metal-bonded diamond particle composite. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. P. 5383—5387.
12. *Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi P., Tiziani A.* Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools. *Mater. Sci. Eng.* 1990. Vol. A130. P. 257—262.
13. *Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E.* O mekhanizme samoproizvol'nogo plakirovaniya almaza karbidom vol'frama v protsesse spekaniya instrumenta s nanomodifitsirovannoi metallicheskoi svyazkoi Su—Fe—Co—Ni [Mechanism of spontaneous diamond plating with tungsten carbide during the sintering of a tool with nanomodified Cu—Fe—Co—Ni metal bond]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. Vol. 5. P. 53—63.
14. *Loktyushin V.A., Gurevich L.M.* Poluchenie nanotolshchinnykh metallicheskikh pokrytii na sverkhtverdykh materialakh metodom termodiffuzionnoi metallizatsii [Obtaining nano-thick metal coatings on superhard materials by thermal diffusion metallization]. *Izv. Volzhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2009. Vol. 11. No. 3. P. 50—54.
15. *Tillmann W., Kronholz C., Ferreira M., Knote A., Theisen W., Schütte P., Schmidt J.* Diamond-metal-matrix interaction in diamond tools, fabricated by conventional and current induced short-time sintering processes. *International J. Powder Metal*. 2011. Vol. 47. No. 4. P. 29—36.
16. *Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M.* Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diam. Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
17. *Uemura M.* An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds. *Tribol. Inter.* 2004. Vol. 37. P. 887—892.
18. *Li W.-S., Zhang J., Dong H.-F., Chu K., Wang S.-C., Liu Y., Li Y.-M.* Thermodinamic and kinetic study on interfacial reaction and diamond graphitization of Cu—Fe-based diamond composite. *Chin. Phys. B*. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 018102.
19. *Margaritis D.-P.* Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds: PhD thesis. University of Nottingham, 2003.
20. *Tillmann W., Tolan M., Lopes-Dias N.F., Zimpel M., Ferreira M., Paulus M.* Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools. In: *Proc. Inter. Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM)*. 2015. Vol. 3. P. 21—30.
21. *Romansky A.* Factors affecting diamond retention in powder metallurgy diamond tools. *Arch. Metal. Mater.* 2010. Vol. 55. No. 4. P. 1073—1081.
22. *Bushmer C.P., Crayton P.H.* Carbon self-diffusion in tungsten carbide. *J. Mater. Sci.* 1971. Vol. 6. P. 981—988.
23. *Sharin P.P., Nikitin G.M., Lebedev M.P., Atlasov V.P., Popov V.I.* Sposob polucheniya kompozitsionnoi almazosoderzhashchei matritsy s povyshennym almazouderzhaniem na osnove tverdosplavnykh poroshkovykh smesei [A method of obtaining a composite diamond-containing matrix with increased diamond retention based on carbide powder mixtures]: Pat. 2607393 (RF). 2017.
24. *Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Popov V.I.* Stroenie i prochnost' perekhodnoi zony pri tverdofaznom vysokotemperaturnom vzaimodeistvii almaza s karbidoobrazuyushchimi metallami — khromom i kobal'tom [Structure and strength of transition area from natural diamond to chromium and cobalt carbide-forming metals under high-temperature interaction]. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 7. P. 47—60.
25. *Sharin P.P., Lebedev M.P., Gogolev V.E., Nogovicyn R.G., Atlasov V.P., Slobodchikov P.A.* Sposob izgotovleniya almaznogo instrumenta [A method of diamond tool fabrication]: Pat. 2478455 (RF). 2012.
26. *Tsypin N.V., Simkin E.S., Kostenetskaya G.D.* Metallograficheskoe issledovanie vzaimodeistviya almazov s metallami pri vysokikh temperaturakh [Metallographic study of diamonds interaction with metals at high temperatures]. *Adgeziya i paika materialov*. 1979. No. 4. P. 78—80.
27. *Stasyuk L.F., Kushatlova I.P., Uskokovich D.P., Krstanovich I., Radich S.M., Ristich M.M.* Reaktsionnoe spekanie v sisteme almaz — karbid titana — khrom pod vysokim davleniem [Reactive sintering in the diamond — titanium carbide — chromium system under high]. *Glasnik hemijskog drushtva Beograd. Bulletin de la societe chimique Beograd*. 1984. Vol. 49. No. 9. P. 563—569.

УДК 539.21; 539.25;621.7; 669
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-76-86

Сравнительное исследование структурно-фазового состояния и механических свойств жаропрочных сплавов систем Ni–Cr(X) и Fe–Cr(X), полученных методами аддитивных технологий

© 2018 г. **Ю.Р. Колобов, А.Н. Прохоров, С.С. Манохин, А.Ю. Токмачева-Колобова, Д.И. Серебряков, В.В. Афанасьев**

Институт проблем химической физики (ИПХФ) РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Центральный институт авиационного моторостроения (ЦИАМ) им. П.И. Баранова, г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.05.18 г., доработана 20.07.18 г., подписана в печать 23.07.18 г.

Проведены сравнительные исследования особенностей формирования, термической стабильности структуры и механических свойств жаропрочных сплавов на основе железа и никеля, полученных с использованием аддитивных технологий (АТ) методами прямого лазерного выращивания и селективного лазерного плавления. Установлено, что в сплавах, полученных путем прямого лазерного выращивания, формируется ячеистая структура и присутствуют мелкие поры размером до 200 нм. Структура сплавов, полученных селективным лазерным плавлением, отличается наличием элементов с глобулярной и пластинчатой морфологией и не полностью проплавленных областей, а также крупными порами размером порядка 5 мкм. Выявлена возможность проявления эффекта нанофазного упрочнения за счет присутствия в материале наноразмерных частиц силицидов хрома. Проведен сравнительный анализ механических свойств исследуемых материалов. Показано, что сплавы на основе железа обладают более высокой прочностью и меньшей пластичностью по сравнению с никелевыми сплавами. Все изученные образцы, полученные селективным лазерным плавлением, имеют более высокие прочностные характеристики по сравнению со сплавами, полученными методом прямого лазерного выращивания. В результате кратковременного отжига при температуре 900–1000 °С в течение 1 ч у АТ-сплавов на основе железа заметно снизились как прочность, так и пластичность при испытаниях на растяжение и сжатие при комнатной и повышенных температурах. При испытаниях на сжатие при t = 900 °С сплавы на основе железа и никеля, полученные методом прямого лазерного выращивания, имеют близкие по величине прочностные показатели. В отличие от сплавов на основе железа дополнительный отжиг АТ-сплава на основе никеля практически не снижает его прочностные характеристики.

Ключевые слова: жаропрочные сплавы, аддитивные технологии, структура, фазовый состав.

Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИУ «БелГУ» на базе Научного центра РАН в Черноголовке (308034, г. Белгород, ул. Королева, 2а), зав. лабораторией физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Акад. Семенова, 1). E-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

Прохоров А.Н. – канд. техн. наук, зам. ген. директора – директор ИЦ «Аэрокосмические двигатели и химмотология» ЦИАМ (111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, 2). E-mail: prokhorov@ciam.ru.

Манохин С.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН. E-mail: manohin@bk.ru.

Токмачева-Колобова А.Ю. – аспирант НИТУ «МИСиС», сотрудник лаборатории физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН. E-mail: anastasiia.misis@gmail.com.

Серебряков Д.И. – начальник сектора отдела «Аэрокосмические двигатели» ЦИАМ. E-mail: serebryakov012@ciam.ru.

Афанасьев В.В. – вед. специалист отдела «Аэрокосмические двигатели» ЦИАМ.

Для цитирования: *Колобов Ю.Р., Прохоров А.Н., Манохин С.С., Токмачева-Колобова А.Ю., Серебряков Д.И., Афанасьев В.В.* Сравнительное исследование структурно-фазового состояния и механических свойств жаропрочных сплавов систем Ni–Cr(X) и Fe–Cr(X), полученных методами аддитивных технологий // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 76–86. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-76-86.

Kolobov Yu.R., Prokhorov A.N., Manokhin S.S., Tokmacheva-Kolobova A.Yu., Serebryakov D.I., Afanasiev V.V.

Comparative study of structural phase condition and mechanical properties of Ni–Cr(X) и Fe–Cr(X) heat-resistant alloys obtained using additive technologies

The comparative study covers the features of formation, thermal stability of structure and mechanical properties of heat-resistant Ni and Fe based alloys obtained using additive technologies (AT) by direct metal laser sintering, selective laser melting. It is found that alloys obtained by direct metal laser sintering have a cellular structure formed with small pores up to 200 nm in size, in contrast to alloys obtained by selective laser melting having elements with a globular and lamellar morphology and not completely melted areas as well as large pores about 5 μm in size. The study reveals a possible effect of nanophase hardening due to the presence of nanosized particles of chromium silicides in the material. A comparative analysis of the mechanical properties of studied materials is carried out. It is shown that the iron-based alloys have higher strength and lower ductility compared to nickel alloys. All studied samples obtained by selective laser melting demonstrate higher strength characteristics in comparison with alloys obtained by laser metal deposition. As a result of short-term annealing at a temperature of 900–1000 °C for 1 h leads to a significant reduction in the plasticity and strength of iron-based AT alloys during tensile and compression tests at room and elevated temperatures. During compression tests at t = 900 °C, iron-and nickel-based alloys obtained by laser metal deposition have similar strength characteristics. Unlike iron-based alloys, additional annealing of nickel-based AT alloys has virtually no impact on its strength properties.

Keywords: high-temperature alloys, additive manufacturing, structure, phase composition

Kolobov Yu.R. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of the nanostructured materials and nanotechnologies on the basis of the Scientific Center in Chernogolovka of RAS, Belgorod State National Research University (308034, Russia, Belgorod, Koroleva str., 2a), Head of the Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials, Institute of Problems of Chemical Physics (IPCP) of RAS (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Semenov av., 1). E-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

Prokhorov A.N. – Cand. Sci. (Tech.), Deputy General Director of the Central Institute of Aviation Motors (CIAM), Director of the Research center «Aerospace Engines and Chemmotology» (111116, Russia, Moscow, Aviamotornaya str. 2). E-mail: prokhorov@ciam.ru.

Manokhin S.S. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials, IPCP of RAS. E-mail: manohin@bk.ru.

Tokmacheva-Kolobova A.Yu. – Postgraduate, NUST «MISIS», Assistant of Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials, IPCP of RAS. E-mail: anastasiia.misis@gmail.com.

Serebryakov D.I. – Head of the Sector aerospace engine department, CIAM. E-mail: serebryakov012@ciam.ru.

Afanasiev V.V. – Leading expert, Aerospace engine department, CIAM.

Citation: *Kolobov Yu.R., Prokhorov A.N., Manokhin S.S., Tokmacheva-Kolobova A.Yu., Serebryakov D.I., Afanasiev V.V.* Sravnitel'noe issledovanie strukturno-fazovogo sostoyaniya i mekhanicheskikh svoistv zharoprochnykh splavov sistem Ni–Cr(X) i Fe–Cr(X), poluchennykh metodami additivnykh tekhnologii. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 76–86. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-76-86.

Введение

В настоящее время активно исследуются и находят широкое применение в различных областях техники и медицины материалы, полученные с использованием новых аддитивных технологий (АТ). Последние открывают возможности производства трехмерных металлических изделий сложной формы в соответствии с заданной компьютерной моделью путем послойного нанесения порошкового материала в зону плавления и последующего либо одновременного воздействия лазерного облучения.

Известно, что особенно высокие требования предъявляются к материалам для изготовления различных деталей летательных аппаратов в авиационной и космической технике, которые в процессе эксплуатации подвергаются одновременному воздействию высоких температур и механических нагрузок [1—3]. Жаропрочные сплавы на основе никеля и железа систем Ni—Cr(X) и Fe—Cr(X), например, отечественные сплавы марок ВЖ98, ВЖ171 и зарубежные — Inconel 625, Inconel 714 и др., на протяжении многих десятилетий применяются в технике, так как имеют термически стабильную структуру и обладают улучшенными по сравнению с традиционными материалами характеристиками прочности, коррозионной стойкостью и сопротивлением ползучести при обычных, повышенных и высоких температурах. Фазовый состав таких сплавов представлен легированным твердым раствором на основе никеля/железа с частицами вторичных фаз. Известно, что частицы дисперсных вторичных фаз (карбидов, нитридов, оксидов и др.), располагающиеся по границам зерен, увеличивают высокотемпературную прочность металлических поликристаллов, поскольку препятствуют миграции границ зерен, развитию

процессов рекристаллизации и зернограничного проскальзывания в условиях одновременного воздействия температуры и нагрузки [2].

Многие из существующих и хорошо изученных жаропрочных сплавов трудно поддаются обработке, поэтому важной задачей представляется совершенствование технологии производства деталей сложной геометрической формы методами АТ [4]. В литературе приводятся данные о сопоставимых по величине или даже более высоких прочностных характеристиках при испытаниях на растяжение и сжатие при комнатной температуре жаропрочных сплавов, синтезированных с использованием АТ, по сравнению с литыми и деформируемыми сплавами [5, 6]. В то же время имеется довольно скудная информация о поведении АТ-сплавов в условиях циклического нагружения. Проявление улучшенных механических свойств связано с высокой анизотропией АТ-сплавов ввиду возможности прецизионного контроля направления выращивания и формы элементов структуры таких материалов [7].

В работе [8] показано, что механические свойства полученного методом прямого лазерного выращивания сплава Inconel 718 при испытаниях на растяжение сравнимы с соответствующими показателями для литых и деформированных сплавов. Однако пластичность и напряжение в момент разрыва образцов АТ-сплавов существенно меньше аналогичных механических свойств для образцов из литых и деформируемых заготовок, главным образом из-за наличия пористости. В работе [9] прочностные характеристики АТ-сплава Inconel 718, подвергнутого горячему изостатическому прессованию, при испытаниях на растяжение превышают соответствующие показатели для деформированного сплава, так как АТ-сплав имеет меньший размер зерен. При этом так же, как и по данным [8], АТ-материал проявляет меньшую пластичность, чем деформированный.

Несмотря на многие явные преимущества методов АТ, на сегодняшний день они не способны заменить собой традиционные металлургические технологии ввиду наличия ряда определенных трудностей. Так, общей проблемой для всех материалов, произведенных с использованием АТ, является наличие дефектов, таких, как поры и зоны неполного сплавления [9]. Как известно, в АТ-сплавах выделяют существование двух типов пористости [10]:

— сферические поры, формирующиеся в результате поглощения газа в ходе получения порошка, и непроплавленные области;

— дефекты усадки, возникающие в процессе производства, которые обычно имеют несферическую форму и большой размер.

На примере сплава Ti—6Al—4V, полученного методом селективного лазерного плавления, в работе [11] с использованием рентгеновской компьютерной томографии подробно изучены морфология и распределение дефектов по объему образца. Поры, внутри которых встречаются не полностью сплавленные частицы исходного порошка, имеют форму дисков диаметром 100—200 мкм и распределены неоднородно по объему материала. Возможные причины образования пор в процессе получения материала данным методом изучены в работе [12], где было сделано предположение о том, что формирование пор связано с нестабильностью потока расплава и разбрызгиванием расплавленного материала.

Авторы работы [13] связывают образование сферических пор диаметром менее 10 мкм в сплаве Ti—6Al—4V, полученном методом электронно-лучевого селективного плавления, с выделением пузырьков инертного газа, поглощенного порошком металла в процессе его синтеза. При этом большая часть пор в материале сосредоточена у поверхности, где наблюдаются также и крупные поры размером ~50 мкм. В работе [6] отмечается, что большая часть пор в сплаве Inconel 718, изготовленном прямым лазерным выращиванием, находится в поверхностном слое толщиной порядка 2 мм, который может быть легко удален механически.

Наличие внутренних дефектов отрицательно сказывается на прочности материалов, полученных с использованием АТ, при циклическом нагружении, так как облегчает зарождение и распространение магистральной трещины. В работе [14] обнаружено, что неоднородность формирующейся структуры, а именно вытянутость зерен вдоль направления выращивания, и присутствие остаточных напряжений, возникающих из-за большого градиента температур в процессе плавления, оказывают влияние на многоцикловую усталость. Тем не менее в некоторых работах приводятся сравнимые значения механических характеристик АТ-сплавов при многоцикловой усталости с соответствующими показателями деформируемых и литых сплавов [15]. При малоцикловых испытаниях, согласно данным [9], наличие пористости приводит к уменьшению предела выносливости АТ-сплава по сравнению с деформируемым сплавом-аналогом. Так, полученный методом прямого лазерного выращивания сплав Inconel 718 имеет

больший предел выносливости, чем деформированный, когда значение амплитуды деформации лежит в интервале от 0,6 до 0,8 %. С возрастанием последней до 1,0 % деформированный сплав имеет более высокое сопротивление усталости.

С целью уменьшения пористости в объеме и на поверхности материалов применяют различные методы их обработки, такие, как горячее изостатическое прессование и катодно-дуговое осаждение [16, 17]. Согласно [17] усталостные свойства подвергнутого указанным выше обработкам сплава Inconel 718 ухудшаются вне зависимости от проведения дополнительного отжига (t = 1000 °C, τ = 1 ч). Авторы [9] объясняют снижение предела выносливости данного сплава при циклических испытаниях с образованием большого количества двойников отжига в процессе горячего изостатического прессования.

В литературе имеется серия экспериментальных работ, посвященных изучению температурной зависимости механических свойств АТ-материалов. В работе [18] изучены механические характеристики сплава Inconel 718, полученного методом прямого лазерного выращивания, при испытаниях на сжатие в интервале температур от 940 до 1060 °C. Было установлено, что пределы текучести для сплавов, изготовленных с использованием АТ и методами традиционной металлургии, близки по значениям.

Целью настоящей работы является сравнение формирующейся структуры, фазового состава и механических свойств жаропрочных сплавов систем Ni—Cr(X) и Fe—Cr(X), полученных методами прямого лазерного выращивания (laser metal deposition) и селективного лазерного плавления (selective laser melting).

Методика и материалы исследований

Для исследования были выбраны образцы сплавов на основе никеля системы Ni—Cr(X) (российский аналог зарубежного сплава Inconel 718) и железа системы Fe—Cr(X) (российский аналог зарубежной жаропрочной стали AISI 304), полученных с использованием аддитивных технологий (методами прямого лазерного выращивания, селективного лазерного плавления) и предоставленных ЦИАМ им П.И. Баранова (г. Москва).

Химический состав указанных материалов, определенный микрорентгеноспектральным анализом, приведен в табл. 1 и 2.

Таблица 1. **Химический состав сплава системы Ni—Cr(X)**

Единицы измерения	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al
Мас.%	52,48	19,15	18,10	4,93	3,61	1,02	0,73
Ат.%	51,82	21,35	18,79	3,07	2,18	1,23	1,56

Таблица 2. **Химический состав сплава системы Fe—Cr(X)**

Единицы измерения	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
Мас.%	66,51	19,92	9,96	2,51	1,09
Ат.%	65,84	21,18	9,38	1,44	2,15

Подготовка шлифов для металлографических исследований осуществлялась на установке LaboPol-5 фирмы «Struers». Отжиг образцов проводился в лабораторных печах Naberherm.

Микроструктура сплавов изучалась методами оптической (микроскоп Olympus GX41) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Tecnai G2 F20 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ (в том числе в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ) на автоэмиссионных высокоразрешающих растровых электронных микроскопах Quanta 600 FEG, NovaNanoSem 450 и Aspex Express FEI при ускоряющих напряжениях 20 и 30 кВ. Энергодисперсионный элементный микроанализ выполнен с использованием приставки фирмы EDAX и программного обеспечения TecnaiImaging&Analysis. Резка образцов заданной формы производилась на электроэрозионной установке AQ300L.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ARL X'TRA («Thermo Fisher Scientific») при следующих условиях: излучение CuK_α (λ = 1,5406 Å), шаг сканирования 0,02°, диапазон углов 2θ = 30°÷132°, экспозиция 1 с. С помощью программного обеспечения PDXL 2 осуществлялись обработка полученных рентгенограмм и определение фазового состава с использованием базы данных ICDD-2003.

Испытания на растяжение со скоростью деформации $1{\cdot}10^{-3}$ $с^{-1}$ проводились на универсальной испытательной машине Instron 3883, на сжатие — Instron 300. Образцы на растяжение были в виде двухлопастных лопаток, рабочая часть которых имела размеры 16×3×1,5 мм для испытания при

комнатной температуре и 35×7×2 мм для высокотемпературных испытаний. Для высокотемпературных испытаний на сжатие образцы изготавливались в виде параллелепипедов высотой 6 мм с основанием 3×3 мм. В каждой серии экспериментов исследовалось по 3 образца.

Результаты и их обсуждение

Сплав системы Fe–Cr(X)

В состоянии поставки структура исследуемого сплава, полученного методом прямого лазерного выращивания, является неоднородной по объему. Согласно данным оптической металлографии в продольном и поперечном сечениях наблюдаются вытянутые и округлые следы от лазерного пучка. Структура образцов в поперечном сечении (рис. 1, *а*), выявляемая в металлографическом микроскопе, представляет собой ванны кристаллизации расплава, имеющие форму сегментов круга, дуга которого, как показано в [19], является фронтом кристаллизации, а радиус зависит от градиента температуры, т.е. от энергетических параметров лазерного пучка.

Некоторые области изучаемого сплава имеют ячеистую микроструктуру с размером структурных элементов 0,5—1,0 мкм (см. рис. 1, *б*), обычно наблюдаемую в АТ-сплавах [20]. По-видимому, образование ячеистой структуры связано с последовательно протекающими процессами плавления и кристаллизации при нагреве материала лазерным пучком во время синтеза и последующего охлаждения. На границах ячеек наблюдаются поры размером до 0,2 мкм. Ввиду присутствия в аустенитной матрице частиц $CrSi_2$ размером ~50 нм (рис. 1, *б*) предполагается возможность реализации

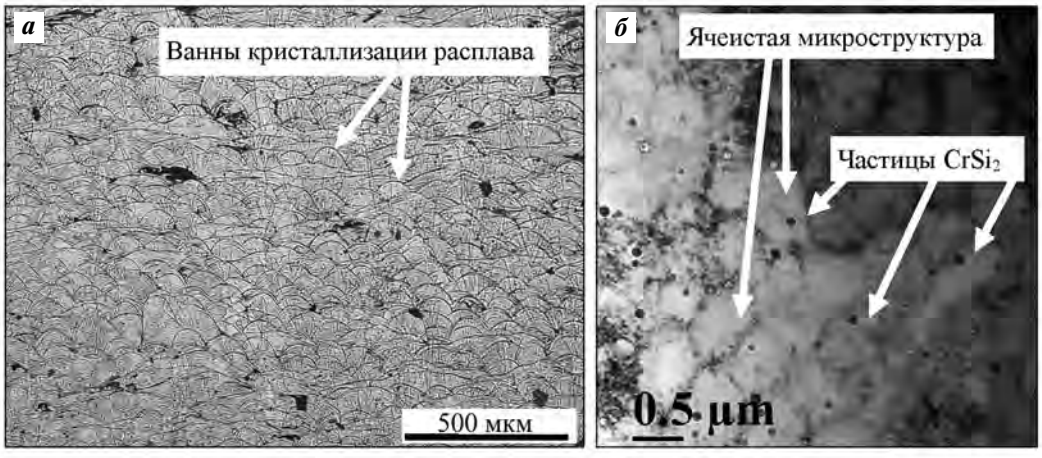


Рис. 1. Микроструктура сплава системы Fe–Cr(X), полученного методом прямого лазерного выращивания
а – оптическая металлография, поперечное сечение, ×100; ***б*** – просвечивающая электронная микроскопия

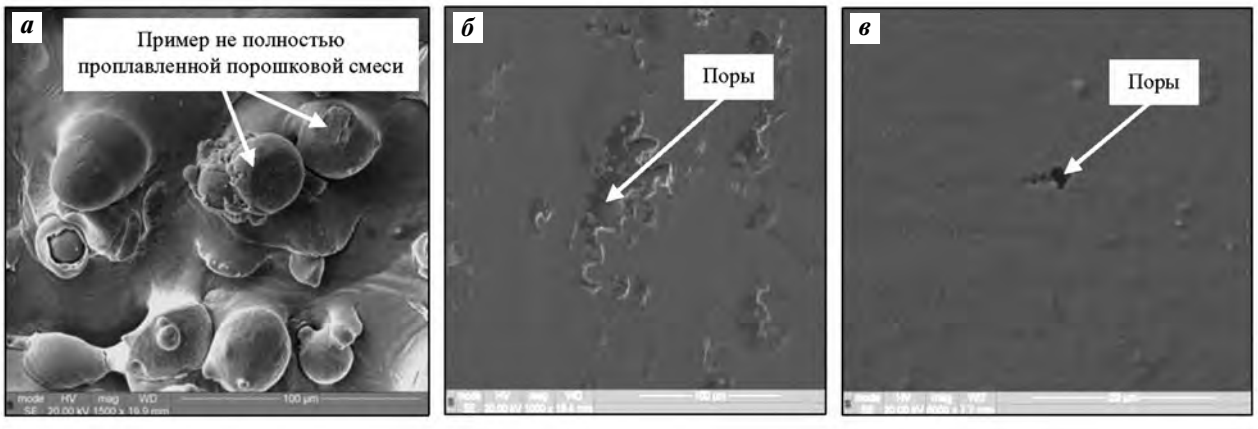


Рис. 2. Типичные примеры области с не полностью проплавленной смесью частиц исходного порошка (***а***) и пористостью (***б***, ***в***) в сплаве системы Fe–Cr(X), полученном методом прямого лазерного выращивания (РЭМ)

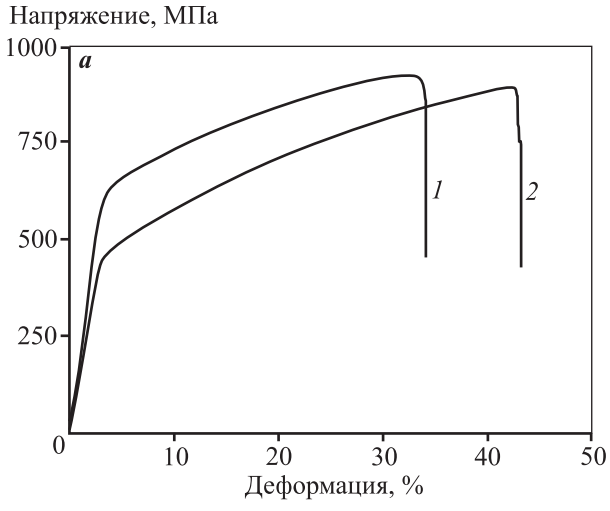
известного эффекта нанофазного упрочнения. В структуре наблюдаются поры величиной 5 мкм и более, а также области, представляющие собой не полностью проплавленную смесь частиц исходного порошка, средний размер которых составляет ~30 мкм (см. рис. 2).

В сплаве, полученном методом селективного лазерного плавления, в отличие от образца, приготовленного путем прямого лазерного выращивания, наблюдаются элементы микроструктуры в виде полос шириной порядка 1—3 мкм (рис. 3) и многочисленные экстинкционные контуры, свидетельствующие о наличии больших внутренних напряжений. Так же в нем, как и в сплаве, полученном прямым лазерным выращиванием, присутствуют выделения наноразмерных частиц второй фазы размером ~50 нм.

Исследуемый сплав, изготовленный методом прямого лазерного выращивания, после отжига при температуре 1000 °С в течение 1 ч имеет предел прочности при комнатной температуре заметно ниже (на 9—15 %), чем без отжига, и более высокую пластичность (рис. 4, *а*).

В сплаве на основе железа, полученном путем селективного лазерного плавления, отжиг при t = 1000 °С, τ = 1 ч (рис. 4, *б*, табл. 3) приводит к снижению предела прочности, как и для образца,

Рис. 3. Микроструктура АТ-сплава Fe–Cr(X), полученного методом селективного лазерного плавления (ПЭМ)



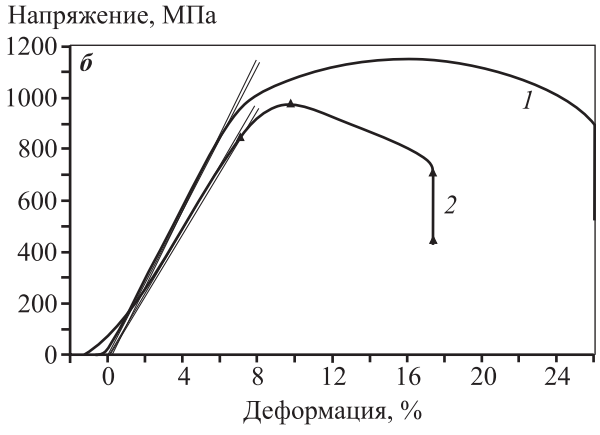


Рис. 4. Кривые деформации образца сплава на основе железа системы Fe–Cr(X), полученного методом прямого лазерного выращивания (***а***) и селективного лазерного плавления (***б***), при испытании на растяжение при комнатной температуре

1 – исходный материал,
2 – материал после отжига при t = 1000 °С, τ = 1 ч

Таблица 3. **Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре сплава на основе железа системы Fe–Cr(X), полученного методом селективного лазерного плавления**

Состояние образца	Скорость деформирования, мин	Условный предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Макс. пластическая деформация, %
Исходное	2	900±16	1150±23	20±2
После отжига при 1000 °С, 1 ч	2	840±20	980±45	12±2

Таблица 4. **Механические свойства сплава Fe–Cr(X), полученного методом прямого лазерного выращивания, при испытаниях на сжатие при повышенных температурах**

t, °C	Исходное состояние		Отжиг при 1000 °C, 1 ч	
	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа
800	310±16	329±10	217±11	329±20
900	179±20	225±16	170±14	197±9
1000	128±12	132±20	115±10	127±23

изготовленного методом прямого лазерного выращивания. Однако при этом не происходит повышения пластичности, а, наоборот, наблюдается существенное уменьшение величины деформации до разрушения при растяжении.

При испытаниях на сжатие при t = 800÷1000 °C в сплаве на основе железа, полученном методом прямого лазерного выращивания, с ростом температуры закономерно снижаются прочностные характеристики. Отжиг материала при t = 1000 °C в течение 1 ч не оказывает заметного влияния на величину пределов текучести и прочности при температурах испытаний 900 и 1000 °C. При испытаниях на сжатие при t = 800 °C наблюдается снижение предела текучести сплава, при этом предел прочности не зависит от проведенной термообработки. В табл. 4 приведены соответствующие значения механических показателей для всего исследованного интервала температур и состояний.

Сплав системы Ni–Cr(X)

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии исследованные образцы сплава на основе никеля, полученного методом прямого лазерного выращивания, имеют ячеистую структуру, характерную для АТ-материалов [20, 21]. В некоторых областях наблюдаются поверхностные дефекты в виде пор. Основной объем матрицы представляет собой твердый раствор на основе никеля, имеющий ГЦК-решетку (параметр решетки a = 3,603 Å), что подтверждают результаты проведенного рентгеноструктурного анализа. В объеме матрицы присутствуют сферические включения второй фазы, идентифицированные как силициды ниобия, размером ~0,5 мкм.

Структура образца, изготовленного методом селективного лазерного плавления, так же, как и рассмотренного выше сплава на основе железа, состоит из кристаллизованных ванн расплава (рис. 5).

В целом структура материала неоднородна, наблюдаются области глобулярной и пластинчатой морфологии, представляющие, по-видимому, отдельные зерна поликристаллической структуры как в поперечном, так и в продольном сечениях. На поверхности образца присутствуют поры, раз-

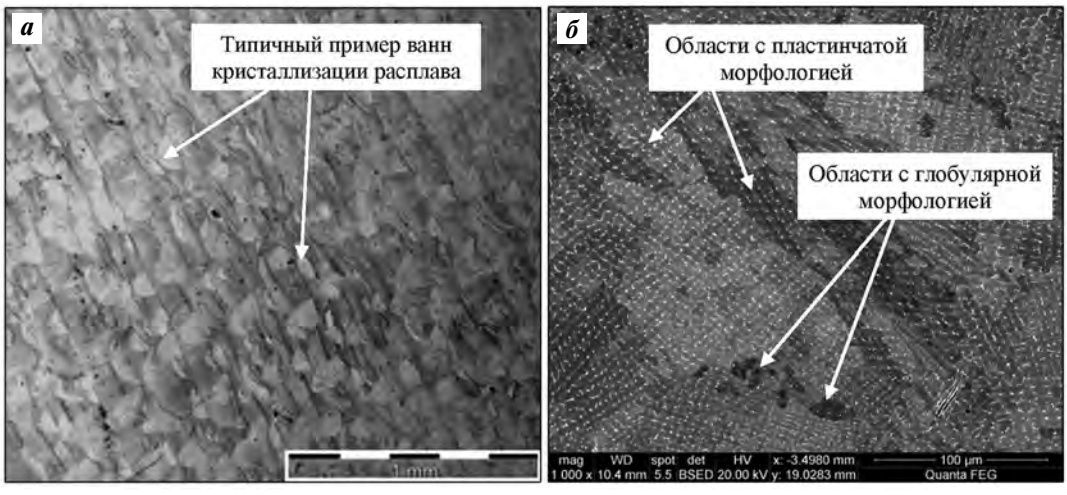


Рис. 5. Микроструктура сплава системы Ni–Cr(X), полученного методом селективного лазерного плавления (поперечное сечение образца)

а – оптическая металлография, ***б*** – растровая электронная микроскопия

мер которых варьируется от единиц до десятков микрометров. В некоторых локальных областях образца сохраняется не полностью проплавленная смесь частиц исходного порошка размерами ~30 мкм. При этом частицы такой смеси на внутренних поверхностях цилиндрических каналов готовых изделий могут их полностью или частично перекрывать.

Исследование механических свойств сплава проводили на образцах, полученных каждым из двух упомянутых выше методов, в исходном состоянии и подвергнутых кратковременному отжигу при $t = 900 \div 1000$ °С. Установлено, что проведение дополнительного отжига сплава, полученного методом прямого лазерного выращивания, не приводит к снижению прочностных характеристик при испытаниях на растяжение при комнатной температуре. Как можно видеть из табл. 5, в сплаве после отжига наблюдается увеличение значений предела прочности и величины деформации до разрушения.

Для образца на основе никеля, полученного методом селективного лазерного плавления, отмечается повышение предела прочности после проведенного отжига, при этом степень деформации до разрушения практически не изменяется (рис. 6, табл. 6). Следует отметить, что пластичность изготовленного селективным лазерным плавлением сплава на основе железа, описанного выше, в аналогичных условиях значительно ниже, чем у сплава на основе никеля, полученного тем же методом. При комнатной температуре механические

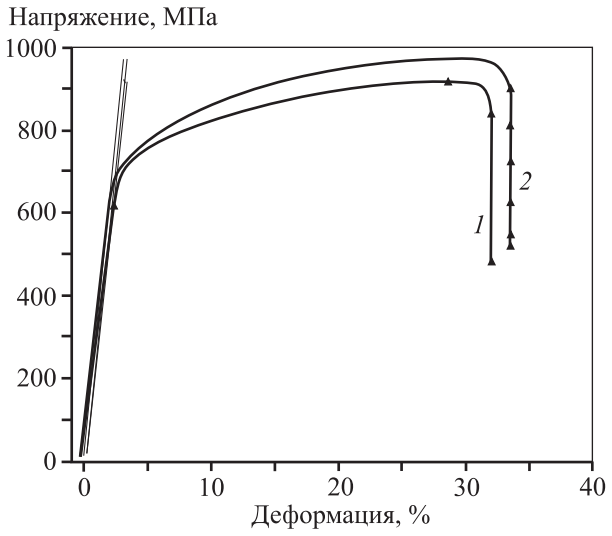


Рис. 6. Кривые деформации образцов сплава системы Ni–Cr(X), полученного методом селективного лазерного плавления, при испытании на растяжение при комнатной температуре

1 – исходный материал, ***2*** – материал после отжига

Таблица 5. **Механические свойства сплава системы Ni–Cr(X), изготовленного методом прямого лазерного выращивания при испытании на растяжение при комнатной температуре**

Состояние образца	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Степень деформации до разрушения, %
Исходное	442±18	690±20	26±2
После отжига при 1000 °С, 1 ч	390±16	730±10	42±7

Таблица 6. **Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре сплава системы Ni–Cr(X), полученного методом селективного лазерного плавления**

Состояние образца	Скорость деформирования, мм/мин	Условный предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Степень деформации до разрушения, %
Исходное	2	620±17	920±22	29±4
После отжига при 900 °С, 30 мин	2	620±11	970±11	30±3

Таблица 7. **Механические свойства сплава системы Ni–Cr(X), изготовленного методом прямого лазерного выращивания, при испытании на сжатие при 900 °С**

Состояние образца	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Степень деформации до разрушения, %
Исходное	171±11	200±19	33±4
После отжига при 1000 °С, 1 ч	219±14	224±10	32±3

свойства исследуемого материала сопоставимы с соответствующими показателями российских и зарубежных аналогов.

Прочностные характеристики сплава на основе никеля, полученного методом прямого лазерного выращивания, при t = 900 °С существенно ниже, чем при комнатной температуре, и близки к соответствующим значениям для сплава на основе железа. В табл. 7 приведены данные механических свойств сплава при испытаниях на сжатие при t = = 900 °С.

Заключение

Выявлены основные особенности структурно-фазового состояния и изучены механические свойства жаропрочных сплавов систем Ni—Cr(X) и Fe—Cr(X), полученных методами прямого лазерного выращивания и селективного лазерного плавления.

Характерным для сплавов, изготовленных путем прямого лазерного выращивания, является формирование неоднородной ячеистой структуры с наличием на границах ячеек пор размерами до 200 нм. Качественно другая структура формируется в исследованных сплавах в процессе селективного лазерного плавления: для нее характерны неоднородность в размерах элементов микроструктуры глобулярной формы и наличие полос с элементами субструктуры вытянутой формы толщиной 100 нм и менее. Кроме того, в структуре присутствуют дефекты в виде крупных пор размером 5 мкм и более, а также локальные области, представляющие собой не полностью сплавленные частицы исходной порошковой смеси. Во всех исследованных сплавах обнаружены наноразмерные частицы силицидов хрома, с которыми может быть связан эффект нанофазного упрочнения.

Установлено, что прочность исследованных сплавов на основе железа (вне зависимости от способа получения материала) выше, чем прочность сплавов на основе никеля. При этом последние обладают заметно большей пластичностью. Все изученные образцы, полученные селективным лазерным плавлением, демонстрируют более высокие прочностные характеристики по сравнению со сплавами, полученными методом прямого лазерного выращивания.

В результате кратковременного отжига при температуре 900—1000 °С механические свойства сплавов на основе никеля улучшаются в отличие от сплавов на основе железа. В последних отжиг приводит к снижению как прочности, так и пластичности для материала, изготовленного путем прямого лазерного выращивания, и к снижению предела прочности с одновременным возрастанием степени деформации до разрушения для сплава, полученного селективным лазерным плавлением.

При испытаниях на сжатие при температуре 900 °С сплавы на основе никеля и железа, полученные методом прямого лазерного выращивания, имеют близкие по величине прочностные характеристики.

Работа подготовлена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и тематической карты фундаментальных научных исследований ИПХФ РАН.

Литература

1. *Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А., Поварова К.Б., Грабовецкая Г.П., Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Мубояджян С.А., Будиновский С.А.* Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: Изд-во МИСиС, 2008.
2. *Колобов Ю.Р.* Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998.
3. *Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С.* Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии: Юбил. науч.-техн. сб. / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 52—57.
4. *Каблов Е.Н.* Аддитивные технологии — доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. No. 2. С. 52—55.
5. *Lewandowski J.J., Seifi M.* Metal additive manufacturing: A review of mechanical properties // Annu. Rev. Mater. Res. 2016. Vol. 46. No. 1. P. 151—186.
6. *Smith D. H., Bicknell J., Jorgensen L., Patterson B.M., Cordes N.L., Tsukrov I., Knezevic M.* Microstructure and mechanical behavior of direct metal laser sintered Inconel alloy 718 // Mater. Characterization. 2016. Vol. 113. P. 1—9.
7. *Wu M.W., Lai P.H., Chen J.K.* Anisotropy in the impact toughness of selective laser melted Ti—6Al—4V alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2016. Vol. 650. P. 295—299.
8. *Zhao X., Chen J., Lin X., Huang W.* Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718 // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 478. P. 119—124.

9. *Gribbin S., Bicknell J., Jorgensen L., Tsukrov I., Knezevic M.* Low cycle fatigue behavior of direct metal laser sintered Inconel alloy 718 // Int. J. Fatig. 2016. Vol. 93. P. 156—167.
10. *Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S.* The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing // Int. Mater. Rev. 2016. Vol. 61. No. 5. P. 315—360.
11. *Wu M.W., Lai P.H.* The positive effect of hot isostatic pressing on improving the anisotropies of bending and impact properties in selective laser melted Ti—6Al—4V alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2016. Vol. 658. P. 429—438.
12. *Qiu C., Panwisawas C., Ward M., Basoalto H.C., Brooks J.W., Attallah M.M.* On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting // Acta Mater. 2015. Vol. 96. P. 72—79.
13. *Cunningham R., Narra S.P., Ozturk T., Beuth J., Rollett A.D.* Evaluating the effect of processing parameters on porosity in electron beam melted Ti—6Al—4V via synchrotron X-ray microtomography // JOM. 2016. Vol. 68. No. 3. P. 765—771.
14. *Konecna R., Nicoletto G., Kunz L., Baca A.* Microstructure and directional fatigue behavior of Inconel 718 produced by selective laser melting // Procedia Structural Integrity. 2016. Vol. 2. P. 2381—2388.
15. *Scott-Emuakpor O., Schwartz J., George T., Holycross C., Cross C., Slater J.* Bending fatigue life characterisation of direct metal laser sintering nickel alloy 718 // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2015. Vol. 38. P. 1105—1117.
16. *Tillmann W., Schaak C., Nellesen J., Schaper M., Aydinöz M.E., Niendorf T.* Functional encapsulation of laser melted Inconel 718 by Arc-PVD and HVOF for post compacting by hot isostatic pressing // Powder Metallurgy. 2015. Vol. 58. P. 259—264.
17. *Aydinöz M.E., Brenne F., Schaper M., Schaak C., Tillmann W., Nellesen J., Niendorf T.* On the microstructural and mechanical properties of post-treated additively manufactured Inconel718 superalloy under quasi-static and cyclic loading // Mater. Sci. Eng. A. 2016. Vol. 669. P. 246—258.
18. *Bambach M., Sizova I., Silze F., Schnick M.* Hot workability and microstructure evolution of the nickel-based superalloy Inconel 718 produced by laser metal deposition // J. Alloys and Compd. 2018. Vol. 740. P. 278—287.
19. *Лукина Е.А., Базалеева К.О., Петрушин Н.В., Зайцев Д.В.* Исследование закономерности образования зеренной структуры сплава системы легирования Ni—Al—W—Co—Nb—Cr—Ti—Mo, синтезированного методом СЛС, в зависимости от параметров лазерного пучка, термообработки и ГИП // Матер. Междунар науч.-техн. конф. «Beam Technologoies and Laser Application» (г. Санкт-Петербург, 21—24 сентября 2015 г.). Санкт-Петербург: СПбПУ Петра Великого, 2016. С. 307—315.
20. *Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В.* Процессы рекристаллизации аустенитного сплава, полученного методом селективного лазерного плавления // Вест. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2016. Vol. 111. No. 5. С. 117—127.
21. *Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Смуров И.Ю., Ядройцев И.А., Базалеев Е.В., Костюк Ю.Г.* Ячеистая структура в аустенитных сплавах, полученных методом селективного лазерного плавления // Перспект. матер. 2014. No. 3. С. 55—62.

References

1. *Kolobov Yu. R., Kablov E.N., Kozlov E.V., Koneva N.A., Povarova K.B., Grabovetckaya G.P., Buntushkin V.P., Bazyleva O.A., Muboyadzhyan S.A., Budinovskii S.A.* Struktura i svoistva intermetallidnykh materialov s nanofaznym uprochneniem [Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening]. Moscow: MISIS, 2008.
2. *Kolobov Yu.R.* Diffuzionno-kontroliruemye protcessy na granitcakh zeren i plastichnost metallicheskikh polikristallov [Diffusion-controlled processes at grain boundaries and plasticity of metal polycrystals]. Novosibirsk: Nauka, 1998.
3. *Lomberg B.S., Ovsepian S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S.* Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikelevye splavy dlia detalei gazoturbinnykh dvigatelei [High temperature heat resistant nickel alloys for gas turbine engine parts]. In: *Aviatcionnye materialy i tekhnologii* (Ed. Kablov E.N.). Moscow: VIAM, 2012. P. 52—57.
4. *Kablov E.N.* Additivnye tekhnologii — dominanta natcionalnoi tekhnologicheskoi initciativy [Additive technologies — a dominant feature of the national technology initiative]. *Intellekt i tekhnologii.* 2015. No. 2. P. 52—55.
5. *Lewandowski J.J., Seifi M.* Metal additive manufacturing: A review of mechanical properties. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. No. 1. P. 151—186.
6. *Smith D. H., Bicknell J., Jorgensen L., Patterson B.M., Cordes N.L., Tsukrov I., Knezevic M.* Microstructure and mechanical behavior of direct metal laser sintered Inconel alloy 718. *Mater. Characterization*. 2016. Vol. 113. P. 1—9.
7. *Wu M.W., Lai P.H., Chen J.K.* Anisotropy in the impact toughness of selective laser melted Ti—6Al—4V alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 650. P. 295—299.
8. *Zhao X., Chen J., Lin X., Huang W.* Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 478. P. 119—124.

9. *Gribbin S., Bicknell J., Jorgensen L., Tsukrov I., Knezevic M.* Low cycle fatigue behavior of direct metal laser sintered Inconel alloy 718. *Int. J. Fatig.* 2016. Vol. 93. P. 156—167.
10. *Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S.* The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing. *Int. Mater. Rev.* 2016. Vol. 61. No. 5. P. 315—360.
11. *Wu M.W., Lai P.H.* The positive effect of hot isostatic pressing on improving the anisotropies of bending and impact properties in selective laser melted Ti—6Al—4V alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 658. P. 429—438.
12. *Qiu C., Panwisawas C., Ward M., Basoalto H.C., Brooks J.W., Attallah M.M.* On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting. *Acta Mater.* 2015. Vol. 96. P. 72—79.
13. *Cunningham R., Narra S.P., Ozturk T., Beuth J., Rollett A.D.* Evaluating the effect of processing parameters on porosity in electron beam melted Ti—6Al—4V via synchrotron X-ray microtomography. *JOM*. 2016. Vol. 68. No. 3. P. 765—771.
14. *Konecna R., Nicoletto G., Kunz L., Baca A.* Microstructure and directional fatigue behavior of Inconel 718 produced by selective laser melting. *Procedia Structural Integrity.* 2016. Vol. 2. P. 2381—2388.
15. *Scott-Emuakpor O., Schwartz J., George T., Holycross C., Cross C., Slater J.* Bending fatigue life characterisation of direct metal laser sintering nickel alloy 718. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2015. Vol. 38. P. 1105—1117.
16. *Tillmann W., Schaak C., Nellesen J., Schaper M., Aydinöz M.E., Niendorf T.* Functional encapsulation of laser melted Inconel 718 by Arc-PVD and HVOF for post compacting by hot isostatic pressing. *Powder Metallurgy.* 2015. Vol. 58. P. 259—264.
17. *Aydinöz M.E., Brenne F., Schaper M., Schaak C., Tillmann W., Nellesen J., Niendorf T.* On the microstructural and mechanical properties of post-treated additively manufactured Inconel718 superalloy under quasi-static and cyclic loading. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 669. P. 246—258.
18. *Bambach M., Sizova I., Silze F., Schnick M.* Hot workability and microstructure evolution of the nickel-based superalloy Inconel 718 produced by laser metal deposition. *J. Alloys and Compd.* 2018. Vol. 740. P. 278—287.
19. *Lukina E.A., Bazaleeva K.O., Petrushin N.V., Zai`tcev D.V.* Issledovanie zakonomernosti obrazovaniia zerennoi struktury splava sistemy legirovaniia Ni—Al—W—Co—Nb—Cr—Ti—Mo, sintezirovannogo metodom SLS, v zavisimosti ot parametrov lazernogo puchka, termoobrabotki i GIP [Study of the formation pattern of the grain structure of the alloy system Ni—Al—W—Co—Nb—Cr—Ti—Mo, synthesized by SLS, depending on the parameters of the laser beam, heat treatment and HIP]. In: *Proc. Inter. Sci. and Tech. Conf. «Beam Technologoies and Laser Application»* (St. Petersburg, 21—24 September 2015)]. St. Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2016. P. 307—315.
20. *Bazaleeva K.O., TCvetkova E.V., Balakirev E.V.* Protcessy rekristallizatcii austenitnogo splava, poluchennogo metodom selektivnogo lazernogo plavleniia [The process of recrystallization of the austenitic alloy obtained by the method of selective laser melting]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Mashinostroenie*. 2016. Vol. 111. No. 5. P. 117—127.
21. *Bazaleeva K.O., Tcvetkova E.V., Smurov I.Iu., Iadroitcev I.A., Bazaleev E.V., Kostiuk Yu.G.* Iacheistaia struktura v austenitnykh splavakh, poluchennykh metodom selektivnogo lazernogo plavleniia [Cellular structure in austenitic alloys obtained by selective laser melting]. *Perspektivnye materialy.* 2014. No. 3. P. 55—62.

УДК 681.183
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-87-92

Исследование влияния рентгеновского излучения на структуру и микротвердость композита, наполненного порошком вольфрама

© 2018 г. **А.А. Лозован, Ф.Е. Вилков**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

Статья поступила в редакцию 24.05.18 г., доработана 27.05.18 г., подписана в печать 04.06.18 г.

Исследована радиационная стойкость композиционного материала, наполненного мелкодисперсным порошком вольфрама с размером частиц 200–500 нм. Изучаемый композит предназначен для обеспечения радиационной защиты радиоэлектронной аппаратуры. Образец с исследуемым материалом облучался рентгеновским излучением сплошного спектра до величины поглощенной дозы, равной 3 МГр. Характеристикой радиационной стойкости служило изменение микротвердости образца до и после облучения рентгеновским излучением. Методом растровой электронной микроскопии исследована микроструктура поперечного скола образца после облучения и установлено отсутствие видимых дефектов в структуре. Этот результат можно объяснить равномерным рассеиванием энергии от локальных напряжений за счет высокой степени наполнения композита порошком вольфрама, обладающего высоким коэффициентом теплопроводности. В ходе исследования микротвердости облученного образца выявлено ее 10 %-ное увеличение, что можно объяснить эффектом радиационного упрочнения, когда при повышении прочности происходит одновременный рост микротвердости. Экспериментально установлено, что данный эффект проявляет себя с ростом поглощенной дозы излучения.

Ключевые слова: дисперсно-наполненный композит, мелкодисперсный порошок вольфрама, радиационная стойкость, микротвердость, растровая электронная микроскопия, рентгеновское излучение, поглощенная доза.

Лозован А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» (ТиСАПМП) МАИ (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3).
E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Вилков Ф.Е. – аспирант кафедры ТиСАПМП МАИ. E-mail: vilkovfe@gmail.com.

Для цитирования: *Лозован А.А., Вилков Ф.Е.* Исследование влияния рентгеновского излучения на структуру и микротвердость композита, наполненного порошком вольфрама // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 87–92. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-87-92.

Lozovan A.A., Vilkov F.E.

Investigation of X-ray radiation effect on the structure and microhardness of tungsten powder filled composite

The study focuses on the radiation resistance of a composite filled with fine tungsten powder having the 200–500 nm particle size. The studied composite is designed to provide radiation protection of electronic equipment. A sample with the test material was exposed to continuous spectrum *X*-ray radiation to an absorbed dose of 3 MGy. A characteristic of radiation resistance was sample microhardness measured before and after *X*-ray irradiation. Scanning electron microscopy was used to study the microstructure of a sample transverse cleavage after irradiation, and it was found that the sample had no visible defects in its structure. This result can be explained by uniform energy dispersion from local stresses due to high degree of composite filling with tungsten powder having a high thermal conductivity coefficient. The study of sample microhardness showed its 10 % increase attributable to the radiation hardening effect where increasing strength results in a simultaneous increase in microhardness. Experiments proved that this effect is manifested with an increase in the absorbed radiation dose.

Keywords: dispersion-filled composite, fine tungsten powder, radiation resistance, microhardness, scanning electron microscopy, *X*-ray radiation, absorbed dose.

Lozovan A.A. – Dr. Sci (Tech.), Prof., Department of technologies and systems of computer-aided design of metallurgical processes, Moscow Aviation Institute (National Research University), (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3).
E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Vilkov F.E. – Grad. student, Department of technologies and systems of computer-aided design of metallurgical processes, Moscow Aviation Institute (National Research University). E-mail: vilkovfe@gmail.com.

Citation: *Lozovan A.A., Vilkov F.E.* Issledovanie vliyaniya rentgenovskogo izlucheniya na strukturu i mikrotverdost' kompozita, napolnennogo poroshkom vol'frama. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 87–92.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-87-92.

Введение

Длительная эксплуатация космических аппаратов (КА), доходящая до 15 лет и более, проходит в полях ионизирующих излучений, таких, как солнечное излучение, галактические космические лучи, радиационные пояса Ван-Аллена [1—5]. Известно [6], что воздействие ионизирующих излучений вызывает дестабилизирующее влияние на конструкции и материалы КА. При высоких поглощенных дозах в материалах КА могут возникать структурные повреждения, изменение механических свойств и массы вследствие радиационного газовыделения. Поэтому разработка перспективных радиационно-защитных материалов космического применения обязательно включает в себя анализ их радиационной стойкости.

Исследования изменения свойств, вызванных радиационным воздействием, зачастую направлены на изучение композитов, связующую основу которых составляют органические матрицы (эпоксидные и полиамидные смолы, высокомолекулярные соединения и т.д.) [7—9], тогда как материалы на основе неорганических связующих, например силикатов щелочных металлов ($M_2O + SiO_2$, где M — катион Na, K или Li) [10], рассматриваются достаточно редко. Особый интерес вызывают композиты, наполненные дисперсными металлическими порошками, в которых массовое соотношение матрица : наполнитель составляет 1 : 2 и более, — так называемые высоконаполненные материалы. Их механические характеристики в первую очередь будут определяться свойствами порошка наполнителя, в то время как влияние связующей матрицы может являться дополняющим.

В данной работе с целью исследования радиационной стойкости радиационно-защитного композита, наполненного дисперсным порошком вольфрама, были проведены измерения микротвердости до и после дозового воздействия, а также анализ микроструктуры на предмет видимых морфологических изменений.

Материалы и методики исследования

Объектом изучения выступали образцы дисперсно-наполненного композита, содержащего:

- наполнитель — мелкодисперсный порошок вольфрама (рис. 1) с насыпной плотностью 15 г/см^3 (ТУ 1791-003-36280340-2008);
- связующее — жидкое стекло (ГОСТ 13078-81);
- отвердитель — натрий кремнефтористый (Na_2SiF_6) химически чистый (ТУ 6-09-1461-85).

Исследуемый материал применяется как часть (слой) многослойного радиационно-защитного композита для радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов [11, 12].

Покрытие получали перемешиванием компонентов в фарфоровой емкости в нормальных условиях. Отношение массы наполнителя к связующему составляло 2,5 : 1,0. Компоненты наполнителя перемешивали с отвердителем и эту смесь добавляли в силикатную матрицу. После получения однородной, равномерно окрашенной массы без комков компаунд кисточкой наносили на металлическую подложку и направляли на суш-

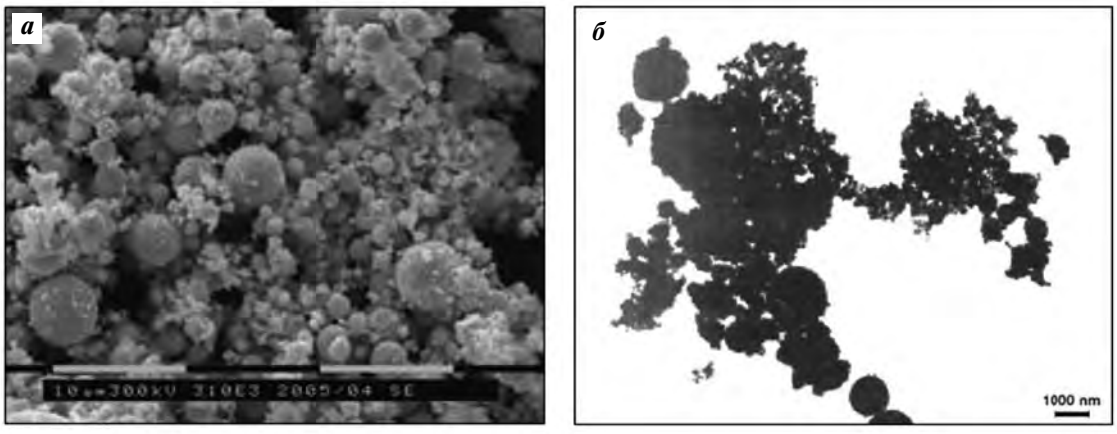


Рис. 1. Фотографии порошка вольфрама, полученные при помощи растрового (***а***) и просвечивающего (***б***) электронных микроскопов

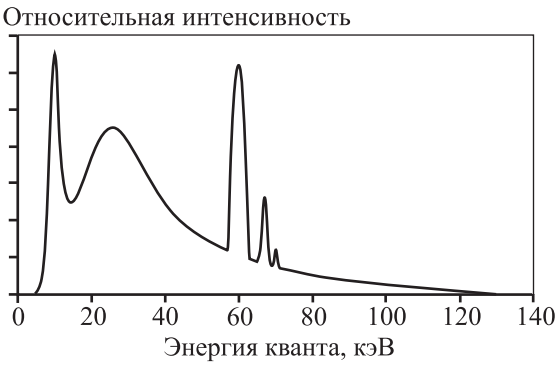


Рис. 2. Спектр рентгеновского излучения, испускаемого вольфрамовой мишенью при напряжении на трубке $U = 130$ кВ

ку в муфельную печь. Время сушки составляло 60 мин.

Облучение опытного образца проводили рентгеновским излучением сплошного спектра (рис. 2) на установке Phoenix|x-raynanome|x 180. Напряжение на трубке составляло 130 кВ.

Спектр непрерывно распределен по всем длинам волн до коротковолновой границы [13], определяемой энергией падающих электронов согласно

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda_k} = eU,$$

где h — постоянная Планка ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $= 4{,}14 \cdot 10^{-15}$ эВ·с); ν — частота рентгеновского излучения, Гц; c — скорость света, км/с; λ_k — коротковолновая граница, м; $e = -1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона; U — ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке, кВ.

Отсюда

$$\lambda_k = \frac{hc}{eU}.$$

Образец располагался в 10 мм от коллиматора и облучался до поглощенной дозы $D = 3$ МГр. При достижении значения $D = 1$ МГр образец вынимался для промежуточного исследования механических свойств.

Характеризующим параметром радиационной стойкости композита принималась микротвердость. Известно, что величина HV чувствительна к морфологическим и структурным изменениям в материале. Так, при введении индентора (пирамиды или конуса) напряженное состояние локализуется в достаточно малом объеме, и предполагается, что в исследовании таким способом определяется реальная структура композита, а следовательно, и ее изменения при радиационном воздействии [14—18]. Кроме того, изучалась микроструктура поперечного скола облучаемого композита до и после облучения.

Микротвердость определялась на микротвердомере HVS-100 при температуре окружающего воздуха 22 °С. Измерения проводились путем надавливания четырехгранной алмазной пирамиды твердомера в 5 произвольных точках исследуемого материала до и после облучения до указанных выше поглощенных доз. Определялись значения длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки (d_1 и d_2), после чего вычислялось среднее арифметическое (d, мм) [19].

Твердость по Виккерсу рассчитывалась по формуле

$$HV = \frac{0{,}102 \cdot 2F \sin \alpha/2}{d^2} = \frac{0{,}189F}{d^2},$$

где F — нагрузка, Н; $\alpha = 136°$ — угол между противоположными гранями пирамиды при вершине.

Исследование микроструктуры образца осуществлялось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JCM-6000 Neoscope.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РЭМ (рис. 3) материал состоит из частиц сферической формы размером порядка 2—5 мкм, которые равномерно распределены по объему композита. Проведенный микроанализ элементного состава частиц показал, что данные новообразования являются продуктами

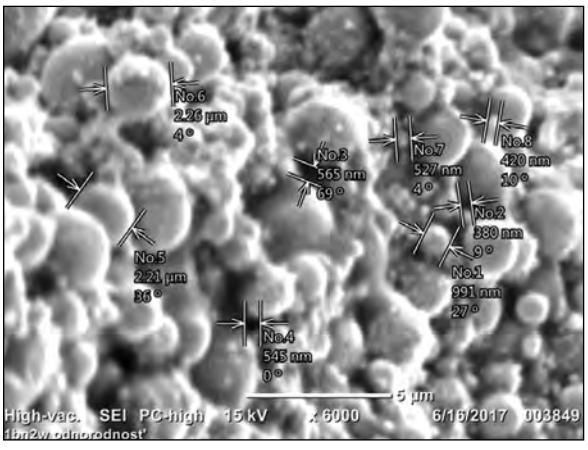
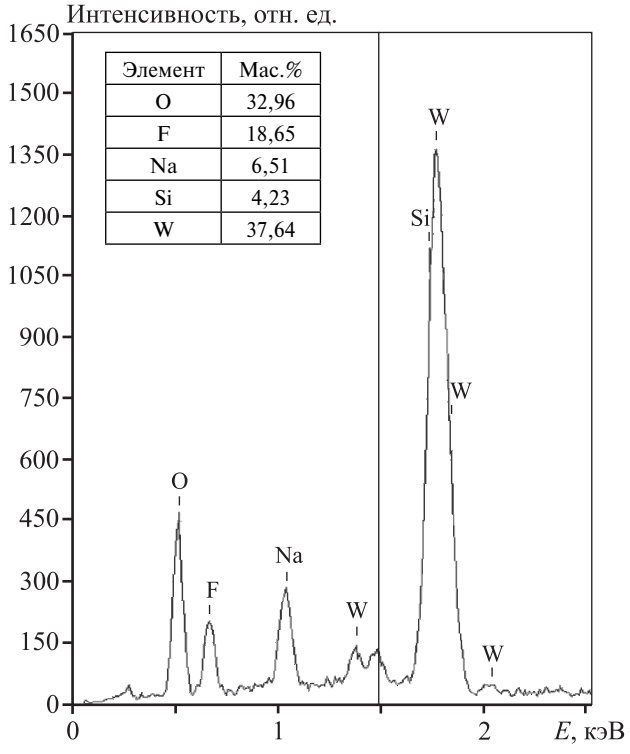


Рис. 3. Микроструктура и размеры новообразований композита

коагуляции порошка наполнителя и жидкостекольной матрицы с отвердителем (рис. 4).

В таблице приведены данные по микротвердости образцов до и после их облучения.



Элемент	Мас.%
O	32,96
F	18,65
Na	6,51
Si	4,23
W	37,64

Рис. 4. Результаты микроанализа элементного состава коагуляционной частицы в произвольной точке

Как можно заметить, во всех трех случаях величина *HV* устойчиво растет одновременно с повышением поглощенной дозы. Полученный экспериментальный результат можно объяснить

Значения микротвердости образцов до и после их облучения

D, МГр	d_1	d_2	HV	F, Н
0	193,6	190,8	50,1	9,8
	190,1	189,2	51,5	
	189,3	189,5	51,6	
	192,8	190,9	50,3	
	192,7	190,5	50,5	
			$HV_{ср} = 50,8 \pm 0,9$	
1	177,8	175,8	59,3	9,8
	174,5	175,7	60,4	
	177,4	176,7	59,1	
	176,1	176,9	59,5	
	175,9	175,3	60,1	
			$HV_{ср} = 59,7 \pm 0,7$	
3	172,4	173,6	61,9	9,8
	174,4	171,1	62,1	
	172,1	171,8	62,6	
	172,6	173,1	62,0	
	172,3	173,2	62,1	
			$HV_{ср} = 62,1 \pm 0,3$	

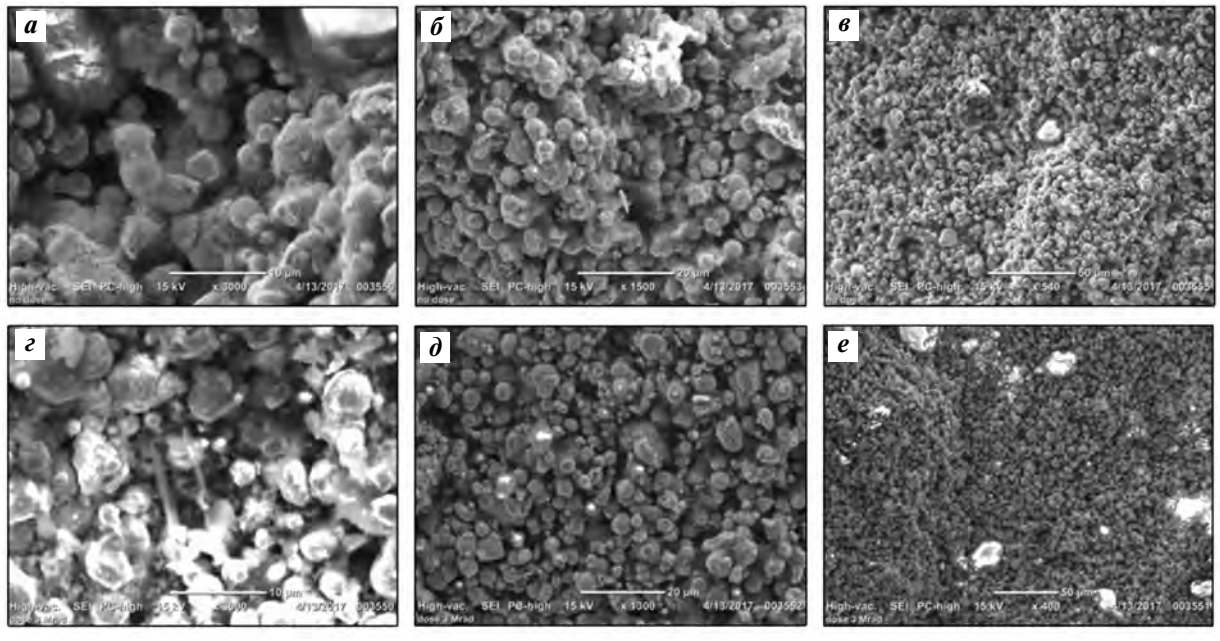


Рис. 5. Микрофотографии образцов без облучения (***а–в***) и после него ($D = 3$ МГр) (***г–е***)

тем, что эффект приповерхностного радиационно-индуцированного упрочнения, зависящий от поглощенной дозы, происходит вследствие радиационной полимеризации жидкостекольного связующего или в результате разделения твердого раствора с образованием новых структурных состояний. При рассмотрении твердого раствора в композите может проявиться множество межфазных границ, которые препятствуют перемещению дислокаций и повышают прочность материала.

При анализе морфологии поперечного среза было установлено, что композиционный материал видимых структурных и морфологических изменений после рентгеновского воздействия не имеет (рис. 5).

Полученный результат можно объяснить тем, что образование дефектов в композите происходит, когда выделяется достаточная для этого энергия. В нашем случае отсутствие видимых дефектов в структуре облучаемого образца можно объяснить равномерным рассеиванием энергии от локальных напряженностей за счет высокой степени наполнения композита металлическим вольфрамовым порошком (75 % от массы жидкого стекла), обладающим высоким коэффициентом теплопроводности — 173 Вт/(м·К).

Заключение

Проведены исследования радиационной стойкости высоконаполненного жидкостекольного материала. Величиной, характеризующей стойкость к радиационным воздействиям, принималась микротвердость по Виккерсу. Установлена неизменность микроструктуры композита до поглощенной дозы, равной 3 МГр. Экспериментально показано, что радиационное упрочнение исследуемого композита проявляет себя с ростом поглощенной дозы.

В целях более полного анализа стойкости разрабатываемого материала к радиационным воздействиям целесообразно облучить материал до значений поглощенных доз, при которых начинает проявляться радиационное охрупчивание.

Показана неизменность механических свойств при величине D = 3 МГр, на порядок более высокой, чем поглощенная доза в материалах, приобретаемая ими за 15-летний срок активного существования космических аппаратов для ряда наиболее освоенных околоземных орбит (геостационарная, высокоэллиптические, средневысотные, низкооколоземные) [6, 20—22]. Учитывая полученные результаты, исследуемый материал можно рекомендовать к использованию в составе радиационно-защитного покрытия космического применения.

Литература/References

1. *Lohmeyer W.Q., Cahoy K.* Space weather radiation effects on geostationary satellite solid-state power amplifiers. *Space Weather*. 2013. Vol. 11. P. 476—488.
2. *Zeynali O., Masti D., Gandomkar S.* Shielding protection of electronic circuits against radiation effects of space high energy particles. *Adv. Appl. Sci. Res*. 2012. Vol. 3. No. 1. P. 446—451.
3. *Hess Wilmot N.* Energetic particles in the inner Van Allen belt. *Space Sci. Rev*. 1962. Vol. 1. P. 278—312.
4. *Wilson J.W., Thibeault S.A., Cucinotta F.A., Shinn J.L., Kim M., Kiefer R., Badavi F.F.* Issues in protection from galactic cosmic rays. *Radiation and Environmental Biophysics*. 1995. Vol. 34. P. 217—222.
5. *Boudenot J.-Cl.* Radiation space environment. In: *Radiation Effects on Embedded Systems*. Dordrecht: Springer, 2007. P. 1—9.
6. *Панасюк М.И., Новиков Л.С.* (ред.) Модель космоса: Науч.-инф. изд. М.: КДУ, 2007. Т. 1.; Model' kosmosa [The model of the space]. Moscow: KDU, 2007. Vol. 1.
7. *Rawal Suraj P.* Metal-matrix composites for space applications. *J. Miner., Met. Mater. Soc*. 2001.Vol. 53. P. 14—17.
8. *Noor Azman Nurul Z. , Siddiqu Salim A., Low It.M.* Synthesis and characterization of epoxy composites filled with Pb, Bi or W compound for shielding of diagnostic X-rays. *Appl. Phys*. 2013. Vol. 110. P. 137—144.
9. *Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Тарасов Д.Г.* Воздействие высокоэнергетических пучков быстрых электронов на полимерные радиационно-защитные композиты. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2010. No. 1. С. 129—134; *Pavlenko V.I., Yastrebinskiy R.N., Edamenko O.D., Tarasov D.G.* Vozdeystvie vyisokoenergeticheskih puchkov byistryih elektronov na polimernyie radiatsionno-zaschitnyie kompozityi [Impact of high-energy bunches of fast electrons on polymeric radiation protective composites]. *Voprosyi atomnoy nauki i tehniki. Ser. Fizika radiatsionnyih povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie*. 2010. No. 1. P. 129—134.
10. *Гришина А.Н., Королев Е.В.* Жидкостекольные строительные материалы специального назначения. М.: МГСУ, 2015; *Grishina A.N., Korolev E.V.* Zhidkostekolnyie stroitelnyie materialyi spetsialnogo naznacheniya [Liquid

glass building materials for special purposes]. Moscow: MGSU, 2015.

11. *Вилков Ф.Е., Владимиров Б.В. Толмачев В.И., Бочаров Е.Н., Агафонов Р.Ю., Попкова О.Г.* Радиационно-защитное покрытие радиоэлектронной аппаратуры: Пат. 2605608 (РФ). 2016; *Vilkov F.E., Vladimirov B.V., Tolmachev V.I., Bocharov E.N., Agafonov R.Y., Popkova O.G.* Radiatsionno-zaschitnoe pokryitie radioelektronnoy apparaturyi [Radiation-protective coating of radio electronic equipment]: Pat. 2605608 (RF). 2016.
12. *Вилков Ф.Е., Лозован А.А., Бажанов А.В., Касицын А.Н., Щекотурова О.Е., Соловьев М.К.* Исследование радиационно-защитных свойств высоконаполненного жидкостекольного материала. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017. No. 9. С. 22—27; *Vilkov F.E., Lozovan A.A., Bazhanov A.V., Kasitsyn A.N., Schekoturova O.E., Solovev M.K.* Investigation of the radiation-protective properties of a highly filled liquid glass material. *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2017. Vol. 11. No. 5. P. 912—916.
13. *Källen G.* Elementary particle physics. MA : Addison-Wesley, 1964.
14. *Nilam S., Singh N.L., Desai C.F., Singh K.P.* Microhardness and radiation damage studies of proton irradiated Kapton films. *Radiation Measurements*. 2003. Vol. 36. P. 699—702.
15. *Ganeev R.A.* Low-power laser hardening of steels. *J. Mater. Process. Technol*. 2002. Vol. 121. P. 414—419.
16. *Manas D., Hribova M., Manas M., Ovsik M., Stanek M., Samek D.* The effect of beta irradiation on morphology and micro hardness of polypropylene thin layers. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 530. P. 49—52.
17. *Shah N., Singh D., Shah S., Qureshi A., Singh N.L., Singh K.P.* Study of microhardness and electrical properties of proton irradiated polyethersulfone (PES). *Bull. Mater. Sci*. 2007. Vol. 30. P. 477—480.
18. *Golovin Y.I., Dmitrievskii A.A., Suchkova N.Y., Badylevich M.V.* Multistage radiation-stimulated changes in the microhardness of silicon single crystals exposed to low-intensity β irradiation. *Phys. Solid State*. 2005. Vol. 47. P. 1278—1281.
19. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1977; GOST 9450-76. Izmerenie mikrotverdosti vdavlivaniem almaznyih nakonechnikov [Measurement of microhardness by indenting diamond tips]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1977.
20. *Безродных И.П., Морозова Е.И., Петрукович А.А.* Радиационные условия на геостационарной орбите. *Вопросы электромеханики: Тр. НПП «ВНИИЭМ»*. 2010. Т. 117. No. 4. С. 33—42; *Bezrodnyih I.P., Morozova E.I., Petrukovich A.A.* Radiatsionnyie usloviya na geostatsionarnoy orbite [Radiation conditions in the geostationary orbit]. *Voprosyi elektromehaniki: Trudyi NPP «VNIIEM»*. 2010. Vol. 117. No. 4. P. 33—42.
21. *Безродных И.П., Казанцев С.Г., Семенов В.Т.* Радиационные условия на солнечно-синхронных орбитах в период максимума солнечной активности. *Вопросы электромеханики: Тр. НПП «ВНИИЭМ»*. 2010. Т. 116. No. 3. С. 23—26; *Bezrodnyih I.P., Kazantsev S.G., Semenov V.T.* Radiatsionnyie usloviya na solnechno-sinhronnyih orbitah v period maksimuma solnechnoy aktivnosti [Radiation conditions in sun-synchronous orbits during the period of maximum solar activity]. *Voprosyi elektromehaniki: Trudyi NPP «VNIIEM»*. 2010. Vol. 116. No. 3. P. 23—26.
22. *Panasyuk M.I., Podzolko M.V., Kovtyukh A.S., Osedlo V.I., Tulupov V.I., Yashin I.V.* Modeling radiation conditions in orbits of projected system of small satellites for radiation monitoring. *Cosmic Research*. 2016. Vol. 54. P. 411—415.

УДК 669.867; 621.793.182; 621.534.762; 620.17; 620.18
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-93-104

Структура, механические свойства и жаростойкость покрытий $MoSi_2$, MoSiB и MoSiB/SiBC

© 2018 г. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Ю. Потанин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 21.05.18 г., доработана 29.06.18 г., подписана в печать 02.07.18 г.

Методом магнетронного напыления получены однослойные покрытия $MoSi_2$, MoSiB и многослойные MoSiB/SiBC. Структура покрытий исследована с применением рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Механические свойства покрытий определены с помощью метода наноиндентирования. Исследованы термическая стабильность покрытий в диапазоне температур 600–1200 °С и жаростойкость при нагреве до 1500 °С. Установлено, что однослойные покрытия MoSiB обладают твердостью 27 ГПа, модулем упругости 390 ГПа и упругим восстановлением 48 %, а также могут кратковременно сопротивляться окислению до температуры 1500 °С включительно, что обусловлено формированием на их поверхности защитной пленки на основе SiO_2. Покрытия $MoSi_2$ имеют твердость, сравнимую с твердостью покрытий MoSiB, но несколько уступают им по жаростойкости. Многослойные покрытия MoSiB/SiBC характеризовались твердостью 23–27 ГПа и жаростойкостью, ограниченной 1500 °С, но при этом обладали более высокими упругопластическими характеристиками по сравнению с MoSiB.

Ключевые слова: $MoSi_2$, MoSiB, многослойные покрытия MoSiB/SiBC, СВС, горячее прессование, магнетронное напыление, твердость, жаростойкость, термическая стабильность.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС НИТУ «МИСиС». E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Для цитирования: *Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Потанин А.Ю.* Структура, механические свойства и жаростойкость покрытий $MoSi_2$, MoSiB и MoSiB/SiBC // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 93–104. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-93-104.

Kiryukhantsev-Korneev F.V., Potanin A.Yu.

Structure, mechanical properties and oxidation resistance of $MoSi_2$, MoSiB and MoSiB/SiBC coatings

Magnetron sputtering was used to obtain single-layer $MoSi_2$, MoSiB and multilayer MoSiB/SiBC coatings. Coating structures were studied using *X*-ray phase analysis, scanning electron microscopy and glow discharge optical emission spectroscopy. Mechanical properties of the coatings were determined by nanoindentation. The coatings were tested for oxidation resistance and thermal stability at temperatures between 600 °C and 1200 °C. It was found that single-layer MoSiB coatings have a hardness of 27 GPa, elasticity modulus of 390 GPa and elastic recovery of 48 % and exhibit short-term oxidation resistance up to 1500 °C inclusive due to a SiO_2-based protective film formed on their surfaces. $MoSi_2$ coatings have hardness comparable to that of MoSiB but slightly lower oxidation resistance. Multilayer MoSiB/SiBC coatings feature 23–27 GPa hardness and oxidation resistance limited to 1500 °C, but at the same time they have higher elastoplastic properties as compared to MoSiB.

Keywords: $MoSi_2$, MoSiB, multilayer MoSiB/SiBC coatings, SHS, hot pressing, magnetron sputtering, hardness, oxidation resistance, thermal stability.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading research scientist of the Scientific-educational center SHS, Associate professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr. 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Potanin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist of the Scientific-educational center SHS, NUST «MISIS». E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Citation: *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Potanin A.Yu.* Struktura, mekhanicheskie svoistva i zharostoikost' pokrytii $MoSi_2$, MoSiB i MoSiB/SiBC. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 93–104. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-93-104.

Введение

Дисилицид молибдена является ведущим материалом в семействе ультравысокотемпературной керамики из-за высоких температуры плавления (2050 °С) и теплопроводности (53 $Вт \cdot м^{-1} \cdot град^{-1}$), довольно низкого коэффициента теплового расширения ($8 \cdot 10^{-1}$ $°С^{-1}$), значительной прочности при температурах свыше 1000 °С, а также относительно высоких жаростойкости (до 1700 °С) и твердости (16 ГПа) [1].

Введение добавки бора в силицид молибдена позволяет повысить его жаростойкость и стойкость к термоциклированию [2, 3]. Керамические материалы системы MoSiB являются перспективными для нанесения в качестве защитных покрытий в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении.

Покрытия MoSiB могут быть получены различными методами: детонационным [4], плазменным или газопламенным сверхзвуковым напылением [5], путем диффузионного насыщения [3, 6], по шликерно-обжиговой технологии [7], электролизом расплава солей [8], электроискровым легированием [9], а также способом, комбинирующим осаждение Mo с последующим диффузионным насыщением Si и B [10, 11]. Перспективным для нанесения покрытий MoSiB является метод магнетронного напыления, обладающий неоспоримыми преимуществами, такими, как низкая шероховатость получаемых покрытий и незначительное изменение геометрических размеров подложки [12, 13], невысокая дефектность и малая пористость покрытий [14, 15], высокая адгезия к подложке при использовании интенсивного ионного травления [16—18], гибкое регулирование различных структурных состояний материла за счет варьирования параметров распыления [19], универсальность по отношению к используемым подложкам [19—23] и возможность получения многокомпонентных покрытий с равномерным распределением элементов по толщине покрытий [15, 17, 21, 24—25].

Дополнительные преимущества в технологии магнетронного напыления могут быть достигнуты при использовании в качестве катодов многокомпонентных керамических материалов, полученных по технологии силового СВС-компактирования. В этом случае формирование покрытия происходит из единого атомарного потока, содержащего все основные элементы.

Ранее с применением СВС-катодов MoSiB были получены покрытия, обладающие твердостью 32 ГПа, упругим восстановлением 66 %, хорошими трибологическими свойствами и жаростойкостью до 1300 °С [26, 27]. Было показано, что жаростойкость покрытий повышается пропорционально содержанию Si, что связано с образованием на их поверхности плотных защитных оксидных слоев на основе Si—O, препятствующих дальнейшей диффузии кислорода в глубь материала. С целью повышения жаростойкости было апробировано легирование покрытий MoSiB алюминием [28].

Еще одним из способов повышения жаростойкости покрытий является формирование многослойных структур, содержащих помимо слоев основного материала дополнительные слои кремния или его соединений (SiC, SiCN, Si_3N_4). Известны многослойные покрытия, такие как ZrB_2/SiC [29], которые устойчивы к окислению в течение более 300 ч при t = 900 °С и 217 ч при 1500 °С. В работе [30] магнетронным напылением были изготовлены покрытия BC_x/SiC с периодом 22 нм, окисления которых не наблюдалось до температуры 1200 °С, в то время как для однослойного BC_x имело место полное окисление уже при 700 °С. Механизм повышения жаростойкости покрытий при добавлении Si-содержащих слоев тот же, что и при легировании их кремнием. Введение дополнительных Si-содержащих слоев позволяет повысить термическую стабильность покрытий [31].

В настоящей работе в качестве Si-содержащего слоя были выбраны ранее полученные покрытия в системе Si—B—C—(N) [32], характеризующиеся твердостью 20 ГПа, модулем упругости 210 ГПа, упругим восстановлением 53 %, а также жаростойкостью выше 1200 °С.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование структуры, механических свойств, жаростойкости и термической стабильности покрытий $MoSi_2$, MoSiB и MoSiB/SiBC, полученных методом магнетронного напыления.

Методика эксперимента

Покрытия были нанесены с помощью магнетронного напыления. Распыляемая керамическая мишень MoSiB состава, ат.%: 35Mo—60Si—5B, диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была изготовлена путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием экзотермических смесей порошков молибдена, кремния и

бора по аналогии с методикой [33]. Мишень SiBC состава, ат.%: 70Si—25B—5C, диаметром 120 мм и толщиной 10 мм была получена по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия) [32]. Мишень $MoSi_2$ была получена также путем горячего прессования смеси элементных порошков кремния и молибдена в соотношении, ат.%: 33Mo—67Si.

В качестве подложек использовались пластины оксида алюминия марки ВК-100-1 (поликор) размером от 5×5×1 до 10×20×1 мм. Подложки перед нанесением покрытия были подвергнуты очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин. Перед началом осаждения покрытий также производилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника щелевого типа (ионы Ar^+, 2кэВ) в течение 20—27 мин.

Однослойные покрытия были осаждены при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью 80 мм, остаточное давление 10^{-3} Па, рабочее давление в вакуумной камере 0,1—0,2 Па. В качестве рабочего газа использовался Ar (99,993 %). Ток и напряжение на магнетроне с помощью источника питания Pinnacle+ («Advanced Energy», USA) поддерживались постоянными на уровне 2 А и 500 В, время осаждения составляло 40 мин. В случае мишени $MoSi_2$ ток не превышал 1 А, а напряжение — 600 В, что было связано с ее низкой проводимостью вследствие повышенной пористости.

Многослойные покрытия MoSiB/SiBC были изготовлены по схеме, представленной на рис. 1. Держатель с подложками непрерывно вращался со скоростью 10 об/мин и позиционировался попеременно напротив мишеней MoSiB и SiBC. Время позиционирования подложек над мишенью MoSiB составило 2 мин, а над SiBC — 2, 4 и 8 мин. Ток и напряжение на магнетроне с мишенью MoSiB составляли 2 А и 500 В (блок питания Pinnacle+), а для мишени SiBC — 0,5 А и 500 В (лабораторный трансформатор).

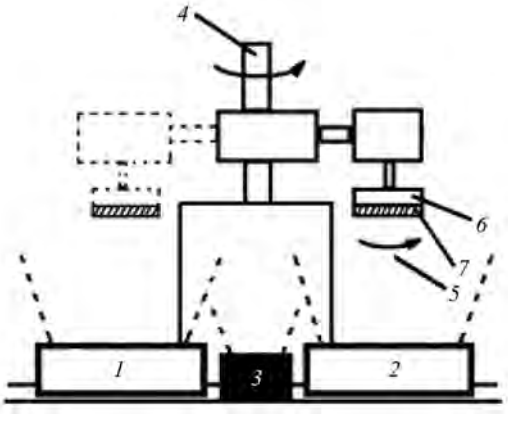


Рис. 1. Схема магнетронного напыления покрытий MoSiB/SiBC

1 – мишень MoSiB; ***2*** – мишень SiBC; ***3*** – ионный источник; ***4*** и ***5*** – оси вращения; ***6*** – держатель подложек; ***7*** – подложка

Распределение элементов по толщине определялось с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция) [34]. Структура покрытий изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре Advance D8 Bruker с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W) оценивались с помощью прецизионного нанотвердомера Nano-hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного индентором Берковича, при нагрузке 5 мН. Метод наноиндентирования детально описан в работе [35]. Для определения жаростойкости покрытий их отжигали на воздухе в муфельной печи SNOL 3.3.2/1200 в интервале температур 600—1200 °С с выдержкой в течение 1 ч.

На следующем этапе были проведены эксперименты по термоциклированию. Образцы покрытий помещали в печь, предварительно разогретую до 1000 °С или 1200 °С. Спустя 5 мин их вынимали и охлаждали на воздухе в течение 7 мин до комнатной температуры, после чего цикл повторялся. После каждых 10, 20, 50 и 100 циклов образцы исследовали. Кроме того, для покрытий, показавших наиболее высокую жаростойкость, проводились кратковременные отжиги (время изотермической выдержки 10 мин, скорость нагрева 10 град/мин) при 1500 °С в печи Naberterm LHT 02/17. Отожженные образцы были исследованы с применением перечисленных выше методов.

Результаты и их обсуждение

Состав

Элементный состав покрытий был определен с помощью методов ОЭСТР и ЭДС. Согласно данным ОЭСТР все элементы в однослойных образцах

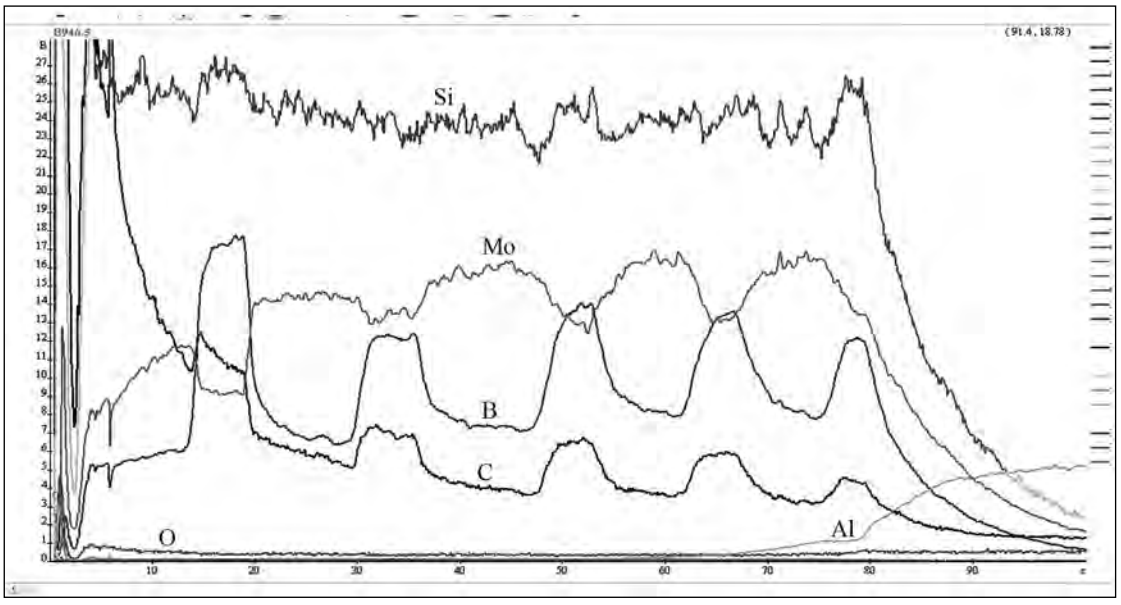


Рис. 2. Элементный профиль покрытия MoSiB/SiBC, полученного в режиме 2/4

были распределены равномерно по их толщине. Помимо основных элементов Mo, Si и B в покрытиях присутствовали кислород и углерод (суммарно менее 1 ат.%). На элементных ОЭСТР-профилях многослойных образцов четко прослеживались отдельные слои MoSiB и SiBC (рис. 2), средняя концентрация кислорода составляла менее 0,5 ат.%.

При исследовании покрытий методом ЭДС наблюдалось некоторое искажение результатов по бору, что связано с проблемами анализа легких элементов с помощью данного способа. Поэтому для корректировки данных ЭДС использовались результаты ОЭСТР. Покрытия $MoSi_2$ и MoSiB содержали, ат.%: 32Mo—68Si и 32Mo—64Si—4B соответственно. В многослойных покрытиях слои каждого состава соответствовали однослойным покрытиям MoSiB и SiBC [32].

Структура

Изображения поперечных изломов покрытий представлены на рис. 3. Образец $MoSi_2$ имел плотную малодефектную структуру, в которой отсутствовали столбчатые зерна, типичные для промышленно выпускаемых ионно-плазменных покрытий. Отметим, что полученные ранее покрытия $MoSi_2$ обладали выраженной колонной структурой [36], неблагоприятной с точки зрения механических свойств и жаростойкости [37]. Покрытия на основе силицида молибдена, описанные в работах [38—40], также характеризовались высоким уровнем шероховатости, пористости и дефектности. Образец MoSiB по морфологическим особенностям принципиально не отличался от покрытия $MoSi_2$ (см. рис. 3). Отметим, что детальные исследования покрытий MoSiB показали, что они состоят из плотно упакованных столбчатых зерен с поперечным размером 40—200 нм [28].

На микрофотографиях многослойных покрытий MoSiB/SiBC, полученных в режиме регистрации обратнорассеянных электронов, четко видны слои MoSiB (более светлые) и SiBC (более темные). Толщина слоев SiBC возрастает пропорционально времени осаждения. Определенная на основе данных СЭМ суммарная толщина образцов $MoSi_2$ и MoSiB составляет 3,2 и 7,0 мкм соответственно. Различие в скорости роста покрытий может быть объяснено влиянием остаточной пористости на проводимость и скорость распыления мишеней ($MoSi_2$-мишень получена с помощью горячего прессования и имеет повышенную пористость, СВС-мишень MoSiB обладает более высокой плотностью). Суммарная толщина многослойных образцов MoSiB/SiBC, полученных в режимах 2/2, 2/4 и 2/8 (см. таблицу), была равна 2,4, 3,2 и 4,4 мкм соответственно. Толщина слоев MoSiB во всех образцах многослойных покрытий составляла 390—420 нм, а толщина слоев SiBC — 100, 220 и 480 нм.

Шероховатость образцов MoSiB/SiBC, определенная на основе профилей поверхности, существенно не отличалась от шероховатости подложки

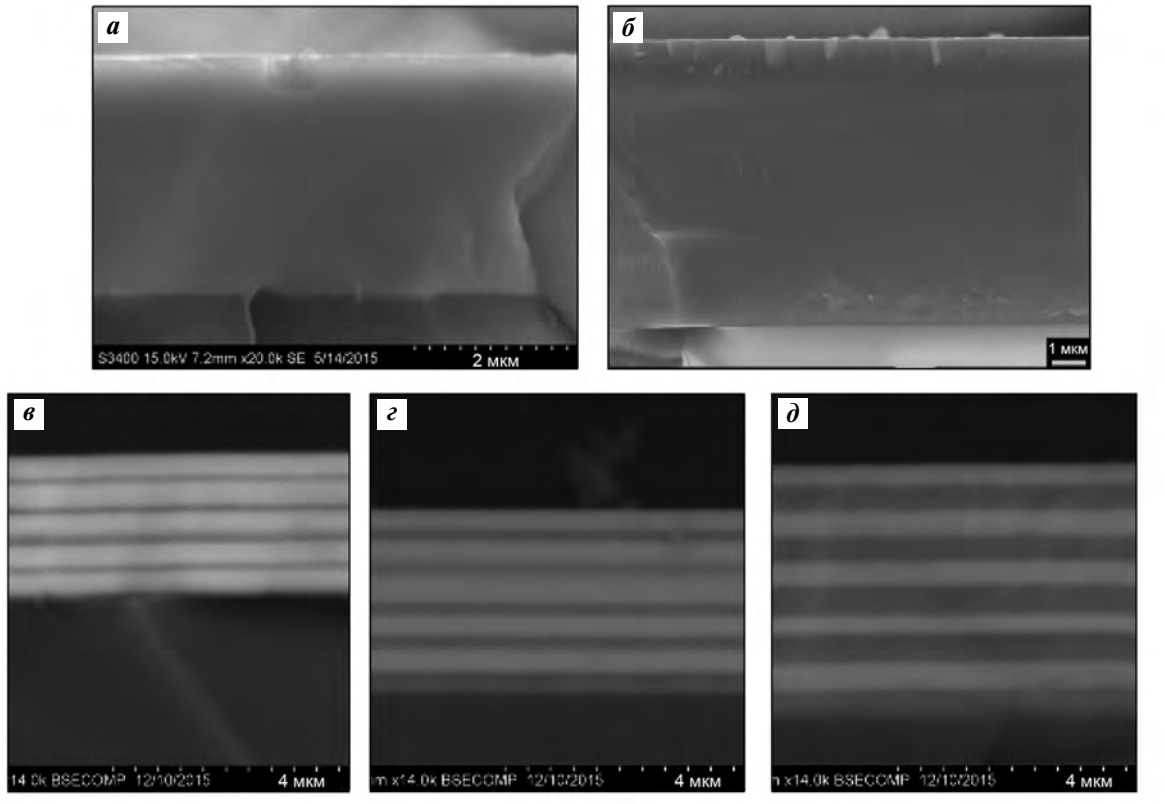


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии поперечных изломов покрытий $MoSi_2$ (***а***), MoSiB (***б***) и MoSiB/SiBC 2/2 (***в***), 2/4 (***г***) и 2/8 (***д***)

(R_a = 10 нм) и составляла для всех исследованных покрытий R_a = 11÷12 нм, R_z = 236÷286 нм. Можно отметить, что в случае подавления столбчатого роста зерен покрытия, получаемые методом магнетронного распыления СВС-мишеней, как правило, наследуют рельеф подложки [41].

Согласно результатам РФА основной структурной составляющей всех исследованных образцов являлась гексагональная фаза $MoSi_2$ (рис. 4). Некоторые ее линии были близки или накладывались на линии от подложки Al_2O_3, но рефлексы при углах 2θ = 22,2, 41,7 и 45,5 град свидетельствовали о присутствии фазы *h*-$MoSi_2$ (карточка JCPDS 00-017-0917). Покрытия $MoSi_2$ и MoSiB обладали выраженной текстурой в направлении (100). При переходе к многослойным покрытиям происходила смена преимущественной ориентировки с (100) на (111). Осаждение дополнительных слоев SiBC в многослойных образцах приводило к измельчению их структуры. В покрытии MoSiB размер кристаллитов фазы *h*-$MoSi_2$, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера из уширения линии (200), составлял ~37 нм, тогда как для образцов MoSiB/SiBC были получены значения 31—34 нм. Такой эффект связан с прерыванием роста зерен кристаллической фазы аморфными прослойками SiBC по аналогии с результатами [42].

Для получения дополнительной информации о кристаллических и аморфных фазах были проведены исследования методом рамановской спектроскопии. На спектрах покрытий выявлялись пики в положениях ν = 254 и 393 $см^{-1}$, которые можно приписать фазе $MoSi_2$ [43].

Механические свойства изучаемых покрытий

Покрытие	*H*, ГПа	*E*, ГПа	*W*, %	*H*/*E*	H^3/E^2, ГПа
$MoSi_2$	28	352	53	0,080	0,177
MoSiB	27	389	48	0,069	0,130
MoSiB/SiBC 2/2	24	313	56	0,077	0,141
MoSiB/SiBC 2/4	27	351	56	0,077	0,160
MoSiB/SiBC 2/8	23	301	53	0,076	0,134

Примечание. Дробная величина обозначает продолжительность (мин) осаждения соответствующих слоев покрытия.

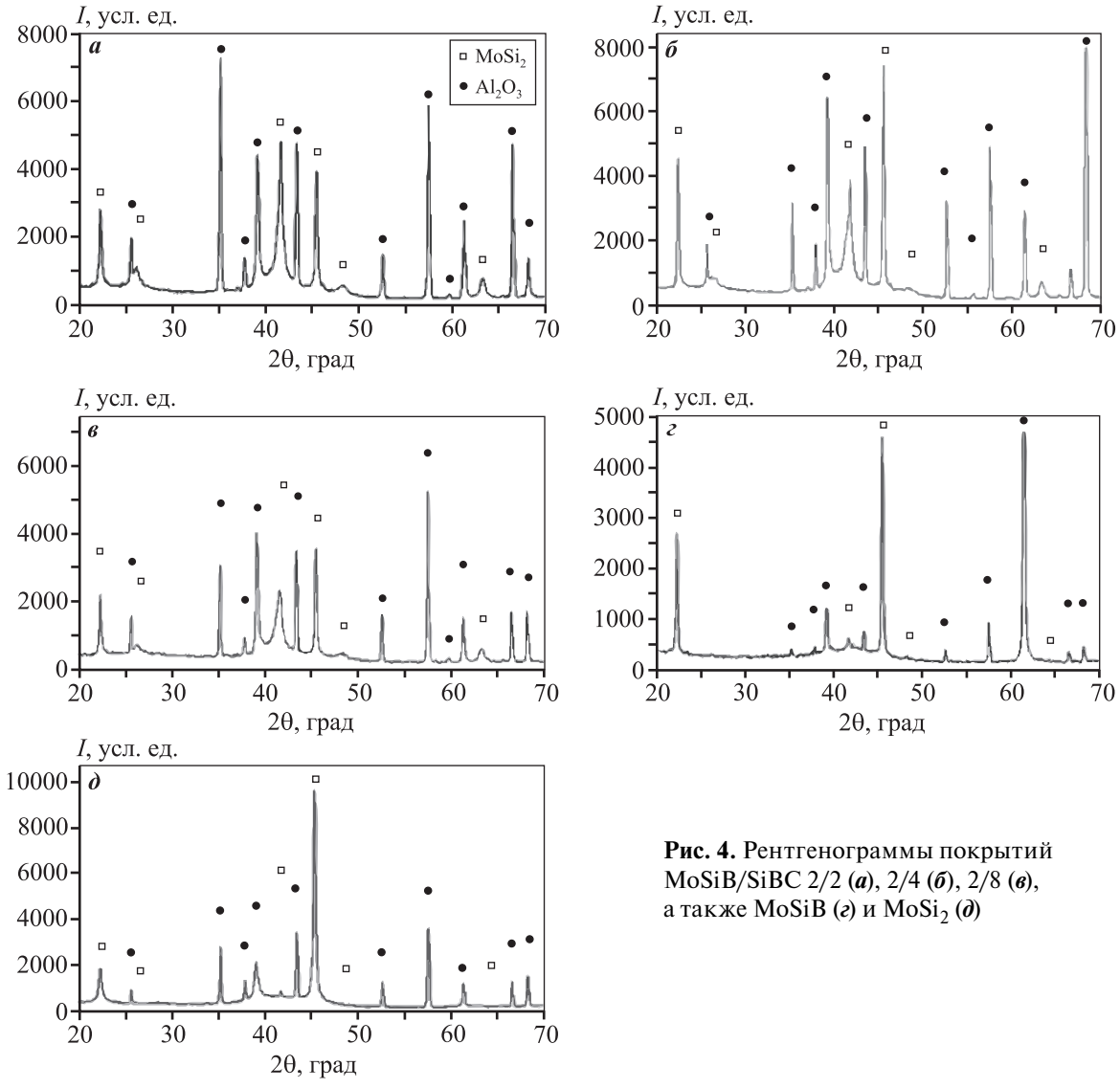


Рис. 4. Рентгенограммы покрытий MoSiB/SiBC 2/2 (***а***), 2/4 (***б***), 2/8 (***в***), а также MoSiB (***г***) и $MoSi_2$ (***д***)

Механические свойства

Твердость покрытия $MoSi_2$ составляла 28 ГПа (см. таблицу). Эта величина выше, чем имеющиеся в литературных источниках значения 12 ГПа [44] 10 ГПа [45] и 7 ГПа [46] для покрытий аналогичного состава. Высокая твердость полученных покрытий $MoSi_2$ может быть связана с их оптимальным составом, близким к стехиометрическому (соотношение атомных концентраций Si/Mo = 2,13), низкой концентрацией дефектов, а также высоким уровнем сжимающих напряжений. Кроме того, покрытие $MoSi_2$ характеризовалось высокими показателями модуля упругости $E \approx 350$ ГПа (более низкие его значения ~230 ГПа были получены в работе [44]) и упругого восстановления $W = 53$ %, а также индексом пластичности $H/E = 0{,}080$ и сопротивлением пластической деформации разрушения $H^3/E^2 = 0{,}177$ ГПа.

Введение бора в состав покрытий не привело к существенному снижению твердости, однако несколько снизило параметры W, H/E, H^3/E^2 (см. таблицу). Причиной может служить формирование в покрытиях MoSiB дополнительной аморфной фазы на основе MoB [28]. Надо, однако, заметить, что нанокристаллическим покрытиям MoB присущи достаточно высокие механические характеристики ($H = 27$ ГПа, $E = 330$ ГПа) [47]. Многослойные покрытия MoSiB/SiBC обладали следующими свойствами: $H = 23 \div 27$ ГПа, $E = 301 \div 351$ ГПа, $W = 53 \div 56$ %, $H/E = 0{,}076 \div 0{,}077$, $H^3/E^2 = 0{,}134 \div 0{,}160$ ГПа.

Таким образом, по упругопластическим показателям они превосходили однослойные покрытия MoSiB.

Жаростойкость

Для оценки жаростойкости были проведены высокотемпературные отжиги покрытий на воздухе и последующие исследования с помощью методов РФА и СЭМ-ЭДС. Результаты экспериментов показали, что на поверхности покрытий $MoSi_2$ после выдержки в течение 1 ч при температуре 1200 °С формируется выраженный слой на основе оксида кремния толщиной h = 620 нм (рис. 5). Согласно данным СЭМ-ЭДС под ним находятся два слоя, в которых концентрация кислорода соответствует уровню в неотожженном образце:

— плотный слой с h = 2,2 мкм (Mo/Si = 0,46);

— слой с повышенной пористостью и h = 1,6 мкм (Mo/Si = 0,66).

Верхний слой соответствует фазе $MoSi_2$, а нижний представляет собой смесь двух фаз $MoSi_2$ + Mo_5Si_3. В покрытиях MoSiB, отожженных при тех же условиях, толщина оксидного слоя составила 150 нм, и разделения по слоям и заметных фазовых превращений в неокисленном слое не происходило (см. рис. 5).

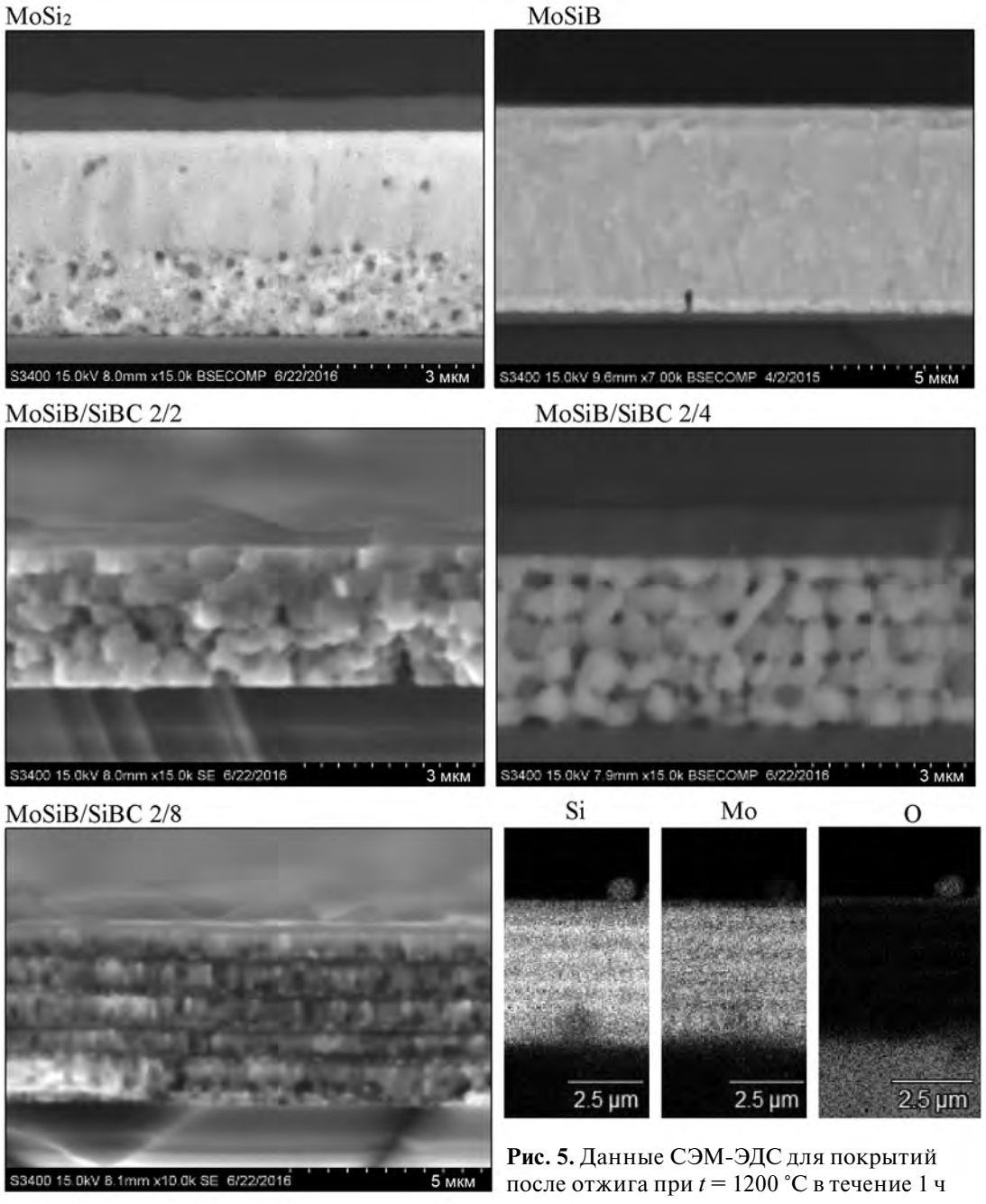


Рис. 5. Данные СЭМ-ЭДС для покрытий после отжига при t = 1200 °С в течение 1 ч

Поведение многослойных покрытий MoSiB/SiBC при нагреве сильно зависело от толщины прослоек SiBC. В образце MoSiB/SiBC 2/2 с минимальной толщиной слоя SiBC наблюдался ярко выраженный рост кристаллитов. Оцененный по микрофотографиям размер зерна фазы h-$MoSi_2$ составлял от 200 до 900 нм. Границы слоев, заметные в исходном состоянии (см. рис. 3), после отжига не обнаружены, что свидетельствует об относительно низкой термической стабильности структуры. Толщина оксидного слоя находилась на уровне 300 нм.

В покрытии MoSiB/SiBC 2/4 наблюдалась похожая структура, однако границы слоев MoSiB сохранялись. Четко видно (см. рис. 5), что размер зерна (200—800 нм) не превышает толщину слоя. Однако в этом случае слои SiBC не были обнаружены, вероятно вследствие взаимодействия со слоями MoSiB и/или диффузии атомов компонентов слоя к поверхности. Толщина оксидного слоя составляла около 800 нм (почти втрое выше, чем у образца MoSiB/SiBC 2/2), что косвенно подтверждает диффузию Si к поверхности с образованием слоя Si : O.

Для покрытий MoSiB/SiBC 2/8 слоистая структура, состоящая из слоев MoSiB и SiBC, сохранялась, а глубина окисления не превышала 160 нм. Внутри каждого слоя MoSiB происходило образование столбчатых зерен фазы дисилицида молибдена. Высота колонных кристаллитов не превышала толщину слоя, а их диаметр составлял 150—200 нм.

Таким образом, из всех многослойных покрытий образец MoSiB/SiBC 2/8 имел наиболее высокие термическую стабильность и жаростойкость. Отжиги при температуре 1200 °C и суммарном времени выдержки 5 ч показали, что все исследованные образцы успешно сопротивляются окислению.

На рентгенограмме покрытия MoSiB (в статье не приводится), отожженного при 1200 °C, выявляются пики от подложки из оксида алюминия, а также от основной фазы h-$MoSi_2$ и фазы t-MoB. В покрытиях MoSiB/SiBC были обнаружены фазы t-$MoSi_2$ (карточки JCPDS 00-041-0612, 00-001-1193), t-Mo_5Si_3 (карточка JCPDS 00-017-0415), r-MoB_2 (карточка JCPDS 01-073-0704), а также SiO_2 (карточка JCPDS 00-048-0476) (рис. 6). Причем в покрытии с максимальной толщиной слоя SiBC выявлено формирование фазы на основе кремния (карточка JCPDS 00-026-1481).

Эксперименты по кратковременным отжигам при более высокой температуре (1500 °C) показали, что покрытие $MoSi_2$ значительно окисляется в этих условиях: толщина оксидного слоя SiO_2 на поверхности достигает 12,5 мкм, а неокисленного слоя ~3,5 мкм. На поверхности образцов было

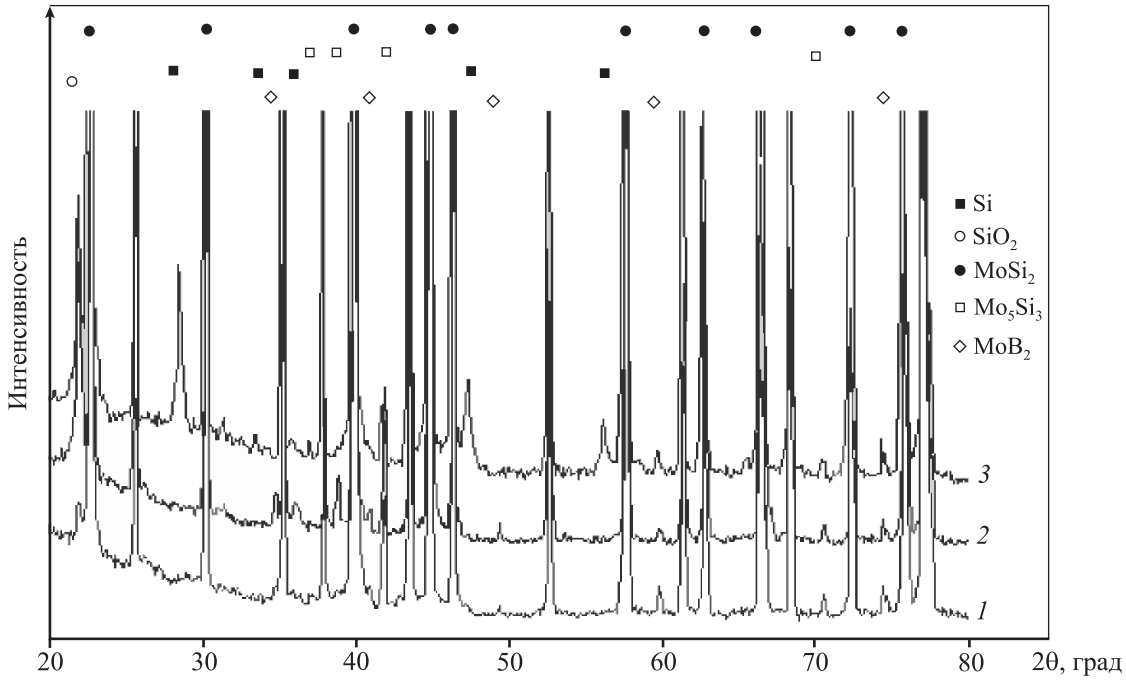


Рис. 6. Рентгенограммы покрытий MoSiB/SiBC 2/2 (***1***), 2/4 (***2***) и 2/8 (***3***) после отжига при t = 1200 °C

обнаружено большое количество участков, где на поперечных изломах выявлялся лишь слой оксида кремния на подложке из Al_2O_3. Лучшие результаты показал образец MoSiB, который после отжига практически не окислился (h = 0,5 мкм), а также сохранил низкую дефектность.

Слоистая структура многослойных покрытий не сохранялась. Образцы MoSiB/SiBC 2/2 с наименьшей толщиной слоя SiBC быстро разрушались, хотя и были обнаружены участки, где имелись неокисленные области (рис. 7). Увеличение толщины покрытий и высоты слоя SiBC приво-

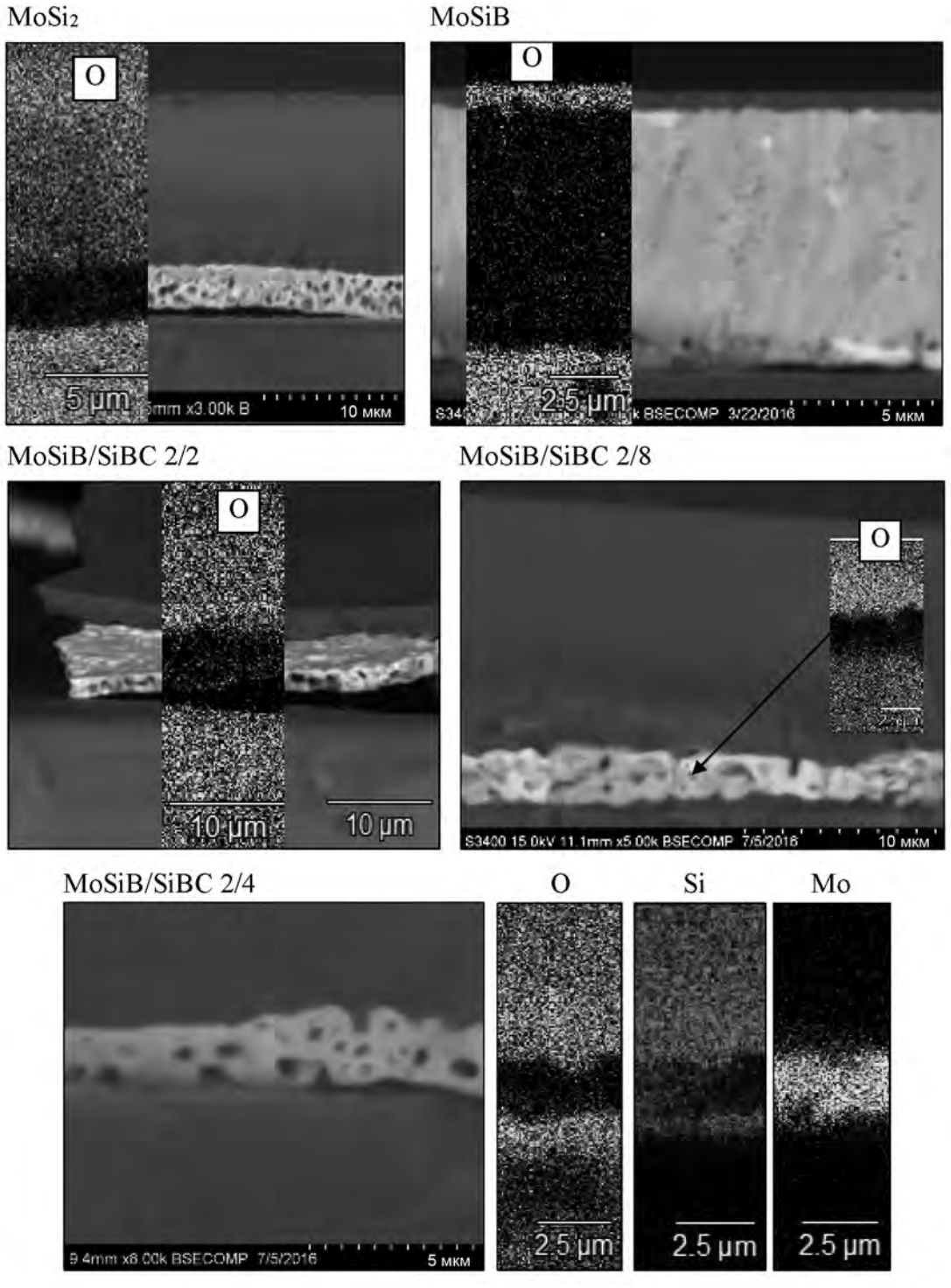


Рис. 7. Данные СЭМ-ЭДС для покрытий после отжига при t = 1500 °С в течение 10 мин

дило к повышению жаростойкости образцов. На поверхности покрытий MoSiB/SiBC 2/4 и 2/8 находился слой оксида кремния (h ~ 15 мкм), далее располагался бескислородный слой (h = 2÷3 мкм) и слой толщиной менее 1 мкм, содержащий атомы Si, O, Al и Mo на границе с подложкой, образовавшийся, вероятно, вследствие взаимодействия компонентов покрытия с оксидом алюминия. Образцы покрытий MoSiB и MoSiB/SiBC 2/8, подвергшиеся минимальному разрушению при 1500 °C, были исследованы с помощью РФА. В результате были выявлены две фазы t-$MoSi_2$ и t-MoB с тетрагональной структурой.

Стойкость к термоциклированию

Результаты исследований покрытий $MoSi_2$, MoSiB и MoSiB/SiBC после термоциклирования методами оптической микроскопии, РЭМ и ЭДС показали, что все они обладают высокой адгезионной прочностью. После испытаний образцов отслоений и растрескиваний на их поверхности не обнаружено. При увеличении количества циклов наблюдалось закономерное увеличение толщины оксидной пленки на поверхности. Структура покрытий после термоциклирования принципиально не отличалась от структуры образцов после одностадийных изотермических отжигов при тех же температурах.

Термическая стабильность

С целью исследования термической стабильности были проведены отжиги покрытий $MoSi_2$, MoSiB и MoSiB/SiBC в вакууме с остаточным давлением 10^{-4} Па при температуре 850 °C с выдержкой 3 ч и в атмосфере аргона (99,998 %) при атмосферном давлении, t = 1200 °C, τ = 1 ч, после чего повторно измерялись механические свойства с помощью наноиндентирования. Результаты представлены на рис. 8.

Отметим, что литературные данные по термической стабильности ионно-плазменных покрытий на основе $MoSi_2$ ограниченны. Имеются сведения [48], согласно которым в слоях на основе $MoSi_2$ при нагреве до 500 °C происходит образование метастабильной фазы типа C40 и затем при 900 °C — стабильной фазы C11. Резкое изменение физических свойств многослойных покрытий $MoSi_2$/Si наблюдалось ранее авторами [49] при достижении 700 °C.

Полученные в настоящей работе покрытия MoSiB обладали высокой твердостью H = 23÷27 ГПа

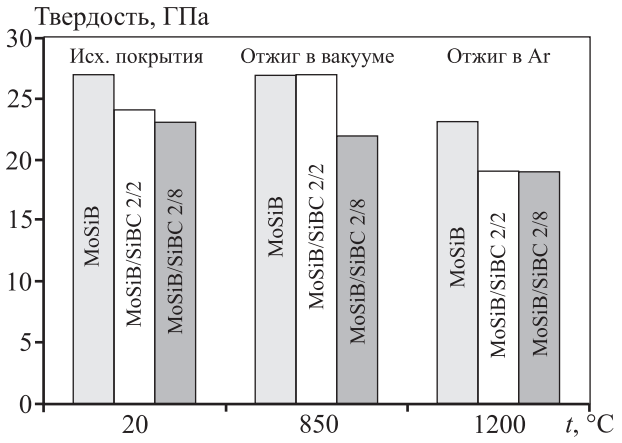


Рис. 8. Зависимость твердости покрытий от температуры отжига для покрытий MoSiB и MoSiB/SiBC

в широком температурном диапазоне (20—1200 °C), причем среда, используемая при отжиге, не оказывала заметного влияния на физико-механические показатели. Твердость многослойных покрытий MoSiB/SiBC с разной толщиной слоев SiBC также незначительно изменялась при повышении температуры (см. рис. 8). Влияние нагрева на механические свойства MoSiB/SiBC может быть объяснено фазовыми превращениями и процессами рекристаллизации.

Заключение

С помощью магнетронного распыления керамических катодов, изготовленных методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (MoSiB) и горячего прессования ($MoSi_2$, SiBC), получены однослойные покрытия $MoSi_2$, MoSiB и многослойные MoSiB/SiBC. Согласно данным РФА, основу однослойных покрытий составляла фаза $MoSi_2$ с гексагональной структурой, тогда как многослойные покрытия содержали h-$MoSi_2$ и рентгеноаморфные SiBC-слои.

Изученные покрытия в исходном состоянии обладали твердостью в диапазоне 20—30 ГПа, которая после высокотемпературных отжигов при t = 850 °C изменялась незначительно, а при 1200 °C снижалась на 15—20 %. Покрытия показали высокую жаростойкость при t = 1200 и 1500 °C. Введение в состав покрытий $MoSi_2$ добавки бора привело к значительному повышению жаростойкости, особенно при 1500 °C, что может быть связано со снижением вязкости образующейся на поверхности покрытий защитной пленки из стеклофазы.

Многослойные покрытия MoSiB/SiBC демонстрировали более низкую жаростойкость, чем MoSiB, однако превзошли их по таким параметрам, как упругое восстановление, стойкость материала к упругой деформации разрушения и сопротивление пластической деформации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам МИСиС Т.Б. Сагаловой, Н.В. Швындиной и докт. техн. наук М.И. Петржику за помощь в проведении исследований методами РФА, РЭМ и измерений путем наноиндентирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00269.

Литература/References

1. *Hague J.R., Lynch J.F., Rudnick A.* Refractory ceramics for aerospace. A material selection handbook. *Amer. Ceram. Soc*. 1964.
2. *Lemberg J.A., Ritchie R.O.* Mo—Si—B Alloys for ultra-high-temperature structural applications. *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 3445—3480.
3. *Шульц М.М., Аппен А.А., Борисенко А.И., Горбунов Н.С., Харитонов Н.П., Веселов П.А.* Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Л.: Наука, 1977; *Shul'c M.M., Appen A.A., Borisenko A.I., Gorbunov N.S., Haritonov N.P., Veselov P.A.* Zharostojkie pokrytiya dlya zashchity konstrukcionnyh materialov [Heat-resistant coverings for protection of constructional materials]. Leningrad: Nauka, 1977.
4. *Pang J., Blackwood D.J.* Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater. *Corr. Sci*. 2016. Vol. 105. P. 1—7.
5. *Totemeier T.C., Wright R.N., Swank W.D.* FeAl and Mo—Si—B intermetallic coatings prepared by thermal spraying. *Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 1335—1344.
6. *Wang Y., Wanga D., Yand J.* Preparation and characterization of $MoSi_2$/MoB composite coating on Mo substrate. *J. Alloys Compd*. 2014. Vol. 589. P. 384—388.
7. *Zhang Y., Li H., Ren J., Li K.* Microstructure and oxidation resistance of Si—Mo—B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites. *Corr. Sci*. 2013. Vol. 72. P. 150—155.
8. *Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Mies M.J.M., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C.* Synthesis of protective Mo—Si—B coatings in molten salts and their oxidation behavior in an air—water mixture. *Surf. Coat. Technol*. 2006. Vol. 201. P. 971—978.
9. *Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Yu., Levashov E.A.* Structure and properties of coatings produced by pulsed electrospark deposition on nickel alloy using Mo—Si—B electrodes. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 335. P. 104—117.
10. *Perepezko J.H., Sossaman T.A., Taylor M.* Environmentally resistant Mo—Si—B-based coatings. *J. Them. Spray Tech*. 2017. Vol. 26. P. 929—940.
11. *Ritt P., Sakidja R., Perepezko J.H.* Mo—Si—B based coating for oxidation protection of SiC—C composites. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 4166—4172.
12. *Ming'e W., Guojia M., Xing L., Chuang D.* Morphology and mechanical properties of TiN coatings prepared with different PVD methods. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016. Vol. 45. P. 3080—3084.
13. *Chu C.W., Jang J.S.C., Chen H.W., Chuang T.L*. Enhanced wear resistance of the Cr-based thin film coating on micro drill by doping with W—C—N. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 5197—5201.
14. *Lawal J., Kiryukhantsev-Korneev P., Matthews A., Leyland A.* Mechanical properties and abrasive wear behaviour of Al-based PVD amorphous/nanostructured coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 310. P. 59—69.
15. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Nanostructured Ti—Cr—B—N and Ti—Cr—Si—C—N coatings for hard-alloy cutting tools. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. P. 311—318.
16. *Wu J., Wu B.H., Ma D.L., Xie D., Wu Y.P., Chen C.Z., Li Y.T., Sun H., Huang N., Lenga Y.X.* Effects of magnetic field strength and deposition pressure on the properties of TiN films produced by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS). *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 315. P. 258—267.
17. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V.* Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.
18. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Comparative study of sliding, scratching and impact-loading behavior of hard CrB_2 and Cr—B—N films. *Tribol. Lett.* 2016. Vol. 63. P. 1—11.
19. *Audronis M., Leyland A., Matthews A., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V., Levashov E.A.* The structure and mechanical properties of Ti—Si—B coatings deposited by DC and pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering. *Plasma Process. Polym*. 2007. Vol. 4. P. 687—692.
20. *Vančo M., Krmela J., Pešlová F.* The use of PVD coating on natural textile fibers. *Proc. Eng.* 2016. Vol. 136. P. 341—345.
21. *Shtansky D.V., Grigoryan A.S., Toporkova A.K., Arkhipov A.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.* Modification of polytetrafluoroethylene implants by depositing TiCaPCON films with and without stem cells. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1188—1195.
22. *Wenbin F., Mingjiang D., Chunbei W., Mingchun Z., Liang H., Huijun H., Songsheng L*. Magnetron sputtering preparation and properties of SiC/$MoSi_2$ oxidation protective coating for carbon/carbon composites prepared. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016. Vol. 45. P. 2543—2548.
23. *Yanping Xia, Peihong Wang, Shiwei Shi, Miao Zhang, Gang He, Jianguo Lv, Zhaoqi Sun*. Deposition and characterization of AZO thin films on flexible glass substrates using DC magnetron sputtering technique. *Ceram. Inter.* 2017. Vol. 43. Iss. 5. P. 4536—4544.

24. *Tsai D., Deng M., Chang Z., Kuo B., Chen E., Chang S., Shieu F.* Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)—Si_x—N coating deposited via magnetron sputtering. *J. Alloys Compd*. 2015. Vol. 647. P. 179—188.
25. *Lin C.H., Duh J.G., Yeh J.W.* Multi-component nitride coatings derived from Ti—Al—Cr—Si—V target in RF magnetron sputter. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 6304—6308.
26. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A.* Structure and properties of nanocomposite Mo—Si—B—(N) coatings. *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. Vol. 51. P. 794—802.
27. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Andreev S.O., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Timofeev A.N., Shtansky D.V.* The influence of Si concentrations on the oxidation resistance of Mo—Si—B—(N) coatings. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2014. Vol. 55. P. 645—651.
28. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo—Si—B and Mo—Al—Si—B coatings. *Corr. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319—327.
29. *Yao X.-Y., Li H.-J., Zhang Y.-L., Ren J.-J., Yao D.-J., Tao J.* A SiC/ZrB_2—SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites. *Corr. Sci.* 2012. Vol. 57. P. 148—153.
30. *Bae K.-E., Chae K.-W., Park J.-K., Lee W.-S., Baika Y.-J.* Oxidation behavior of amorphous boron carbide—silicon carbide nano-multilayer thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 276. P. 55—58.
31. *Fukumoto N., Ezura H.,Yamamoto K., Hotta A., Suzuki T.* Effects of bilayer thickness and post-deposition annealing on the mechanical and structural properties of (Ti,Cr,Al)N/(Al,Si)N multilayer coatings. *Surf. Coat. Technol*. 2009. Vol. 203. P. 1343—1348.
32. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Investigation of the Si—B—C—N coatings deposited by magnetron sputtering of SiBC targets. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2015. Vol. 56. P. 540—547.
33. *Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo—Si—B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceram. Int*. 2014. Vol. 40. P. 6541—6552.
34. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Lemesheva M., Rupasov S.I., Levashov E.A.* Investigation of Si—B—C—N coatings produced by ion sputtering of SiBC target. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. Vol. 48. P. 585—590.
35. *Golovin Yu.I.* Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A review. *Phys. Solid State.* 2008. Vol. 50. P. 2205—2236.
36. *Yuki Itoh, Kennichi Wakisaka, Masashi Satoh, Shinzo Yoshikado.* Fabrication and application of $MoSi_2$ thin-film electric heaters. *Key Eng. Mater.* 2006. Vol. 320. P. 95—98.
37. *Musil J., Zeman P., Baroch P.* Hard nanocomposite coatings. *Comprehensive Mater. Process*. 2014. Vol. 4. P. 325—353.
38. *Chakraborty S.P.* Development of protective coating of $MoSi_2$ over TZM alloy substrate by slurry coating technique. *Mater. Today: Proc*. 2016. Vol. 3. P. 3071—3076.
39. *Cai Z., S. Liu S., Xiao L., Fang Z., Lia W., Zhang B.* Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si—Mo coating on Mo alloy at 1650 °C. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 324. P. 182—189.
40. *Wang Y., Wang D., Yan J., Sun A.* Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 284. P. 881—888.
41. *Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moore J.J.* Comparative investigation of Ti—Si—N films magnetron sputtered using Ti_5Si_3 + Ti and Ti_5Si_3 + TiN targets. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 204—214.
42. *Saladukhin I.A., Abadias G., Uglov V.V., Zlotski S.V., Michel A., Janse van Vuurend A.* Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiN_x multilayered coatings: A comparative study. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 332. P. 428—439.
43. *Ohishi Y., Kurosaki K., Suzuki T., Muta H. Yamanaka S., Uchida N., Tada T., Kanayama T.* Synthesis of silicon and molybdenum—silicide nanocrystal composite films having low thermal conductivity. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 534. P. 238—241.
44. *Chou T.C., Nieh T.G.* Phase transformation and mechanical properties of thin $MoSi_2$ films produced by sputter deposition. *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 214. P. 48—57.
45. *Hidouci A., Pelletier J.M.* Microstructure and mechanical properties of $MoSi_2$ coatings produced by laser processing. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 252. P. 17—26.
46. *Fei X., Y.Niu, Ji H., Huang L., Zheng X.* A comparative study of $MoSi_2$ coatings manufactured by atmospheric and vacuum plasma spray processes. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 813—817.
47. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B., Petrzhik M.I., Levashov E.A., Shtanskyv D.V.* A comparative study of microstructure, oxidation resistance, mechanical, and tribological properties of coatings in Mo—B—(N), Cr—B—(N) and Ti—B—(N) systems. *Phys. Met. Metallogr.* 2017. Vol. 118. P. 1136—1146.
48. *Kung H., Jervis T. R., Hirvonen J.P., Mitchell T. E., Nastasi M.* High-temperature structural stability of $MoSi_2$-based nanolayer composites. *J. Vac. Sci. Technol.* 1995. Vol. 13(3). P. 1126—1129.
49. *Kondratenko V.V., Pershin Yu.P., Poltseva O.V., Fedorenko A.I., Zubarev E.N., Yulin S.A., Kozhevnikov I.V., Sagitov S.I., Chirkov V.A., Levashov V.E., Vinogradov A.V.* Thermal stability of soft X-ray Mo—Si and $MoSi_2$—Si multilayer mirrors. *Appl. Optics.* 1993. Vol. 32. P. 1811—1816.

Пор-мет-2-3_Цвет-мет-2-2015-2-3.qxd 07.09.2018 13:58 Page 2

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

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

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

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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис»
В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

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

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

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

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

Администрация изд-ва "Калвис"
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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

Expo Coating MOSCOW

ExpoCoating Moscow

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

23–25 октября 2018

Москва, Крокус Экспо

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

Подробнее о выставке:
expocoating-moscow.ru

12+