

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2019, № 1



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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

*К 85-летию со дня рождения
академика В.Н. Анциферова*



1
2019

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

1 - 2019

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

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

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

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

ООО «Калвис» (издатель)

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

Редакция журнала

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

Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 13,25

Подписано в печать 15.03.2019 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

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

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2019 г.

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

Альмов 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

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

1 - 2019

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

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

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

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

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 13,25

Signed print 15.03.2019 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПИИ 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», 2019

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

Ilyuschenko 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

К 85-летию со дня рождения акад. В.Н. Анциферова

О международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения», посвященной 85-летию со дня рождения акад. В.Н. Анциферова 4

Дорофеев В.Ю.

О некоторых перспективах развития идей академика В.Н. Анциферова в области конструктивных порошковых материалов 8

Процессы получения и свойства порошков

Калинин К.В., Оглезнева С.А., Нагаев М.С.

Влияние параметров газовой атомизации сплава ХН60М на характеристики порошка для лазерной наплавки 14

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутёнок Ю.А., Абрамчук А.П., Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Сметкин А.А.

Влияние добавок алюминия на содержание и параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках 22

Астапов А.Н., Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н.

Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B 30

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Кульметьева В.Б., Вохмянин Д.С.

Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$ 42

Оглезнева С.А., Саенков К.Л., Князев А.А.

Исследование влияния дисперсности и гомогенности структуры на свойства порошковых метастабильных аустенитных карбидосталей и алмазного инструмента 52

Макарова Е.Н., Анциферова И.В.

Физико-химические процессы получения керамических материалов на основе нанопорошков оксидов циркония, иттрия, церия и алюминия 61

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Вохмянин Д.С., Оглезнева С.А.

Особенности роста алмазных пленок на поверхности карбида вольфрама в присутствии медного подслоя 72

Козвонин В.А., Шацов А.А., Ряпосов И.В., Генералова К.Н., Спивак Л.В.

Фазовые превращения и свойства концентрационно-неоднородных магнитных материалов на основе системы Fe-30%Cr-27%Co 82

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Сметкин А.А., Оглезнева С.А., Калинин К.В., Ханипов Э.Ф.

Структура и свойства коррозионно-стойкой стали, полученной селективным лазерным плавлением 91

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Савич В.В.

Порошковая металлургия в Беларуси и мировые тенденции развития 98

Contents

On the 85th Anniversary of Academician V.N. Antsiferov

On the international research and practice conference «Actual problems of powder materials» dedicated to the 85th anniversary of Academician V.N. Antsiferov 4

Dorofeyev V.Yu.

On some prospects for further development of Academician V.N. Antsiferov ideas in the field of structural powder materials 8

Production Processes and Properties of Powders

Kalinin K.V., Oglezneva S.A., Nagaev M.S.

Influence of gas atomization parameters of alloy KhN60M on the characteristics of powder for laser surfacing 14

Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Talako T.L., Letsko A.I., Reutsionak Yu.A., Abramchuk A.P., Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A.

The effect of aluminum additives on the content and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in SHS powders 22

Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N.

Magnesiothermal synthesis and consolidation of multicomponent powder ceramics in the Zr-Si-Mo-B system 30

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Kulmetyeva V.B., Vokhmyanin D.S.

Influence of the concentrate of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on $ZrO_2-7Y_2O_3$ 42

Oglezneva S.A., Saenkov K.L., Knyazev A.A.

Study of the effect of dispersion and homogeneity of the structure on the properties of powder metastable austenitic carbide steels and diamond tools 52

Makarova E.N., Antsiferova I.V.

Physical-chemical processes of obtaining ceramic materials based on nanopowders of oxides of zirconium, yttrium, cerium and aluminum 61

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A.

Features of the diamond films growth on the tungsten carbide surface by a copper underlayer 72

Kozvonin V.A., Shatsov A.A., Ryaposov I.V., Generalova K.N., Spivak L.V.

Phase transformations and properties of concentration-inhomogeneous magnetic materials based on the Fe-30%Cr-27%Co system 82

Materials and Coatings Fabricated using the Additive Manufacturing Technologies

Smetkin A.A., Oglezneva S.A., Kalinin K.V., Khanipov E.F.

Structure and properties of corrosion-resistant steel obtained by selective laser melting 91

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Vityaz P.A., Ilyuschenko A.F., Savich V.V.

Powder metallurgy in Belarus and global development trends 98

О международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения», посвященной 85-летию со дня рождения акад. В.Н. Анциферова

С 26 по 28 ноября 2018 г. в Перми прошла международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы порошкового материаловедения», посвященная 85-летию со дня рождения акад. В.Н. Анциферова, организованная Научным центром порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 18-08-20113.

На конференции были представлены результаты исследований, проведенных в России, Беларуси, Латвии, Австрии, Казахстане, Швеции, Израиле. Были заслушаны и обсуждены 139 работ — в том числе 15 пленарных докладов, 67 устных и 57 стендовых секционных докладов. В сборнике конференции были опубликованы 120 докладов, многие из которых были представлены молодыми участниками, что демонстрирует высокий интерес молодых исследователей к данному направлению науки.

Приветствуя участников форума на церемонии открытия, зам. председателя Пермской городской думы А.А. Грибанов отметил, что не случайно конференция проходит именно в Перми. В Пермском крае сформировался крупный промышленный кластер металлургического, авиационного, нефтяного, химического и оборонного производства, имеющий связи с промышленными предприятиями и научными учреждениями практически всех регионов России и зарубежных стран. Огромная заслуга в этой работе принадлежит В.Н. Анциферову, которому в 1999 г. за большой вклад в развитие науки было присвоено звание «Почетный гражданин города Перми». На предприятиях Пермского края и сегодня производят порошки титана (АО «Ависма»), используют порошки в аддитивных технологиях (предприятия ОДК и др.), в порошковой металлургии (АО «Нытва», АО «Новомет-Пермь», ООО «Керамет», ООО «Силур» и др.), проводят научные исследования порошковых материалов.

В.П. Матвеев — академик РАН, зам. председателя Уральского отделения РАН, директор ФГБУН ИМСС УрО РАН — отметил закономер-

ность выбора в качестве площадки для мероприятия Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ, созданного в Перми более 40 лет назад академиком РАН В.Н. Анциферовым, известным значимыми разработками в области порошковой металлургии и своей школой порошкового материаловедения.

Владимир Никитович Анциферов был основателем и успешным руководителем кафедры порошковой металлургии ПНИПУ, выпустившей немало профессионалов высокого класса. Его труды внесли огромный вклад в науку России, Беларуси, Украины, Венгрии, Польши, Италии, Югославии, Германии, Индии, Америки и других стран. Главным делом его жизни был Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии (ныне — Научный центр порошкового материаловедения ПНИПУ) с научными лабораториями и опытным производством, где при личном участии и под руководством В.Н. Анциферова были созданы новые высокопрочные конструкционные стали; получена пластичная керамика; изготовлена уникальная опытно-промышленная установка для получения быстро охлажденных волокон и порошков; получены микрокристаллические волокна титана и разработана технология получения волоконных проницаемых материалов; получены высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе металлов, сплавов, керамики; созданы не имеющие аналогов по газодинамическим и эксплуатационным характеристикам жаростойкие каталитические дожигатели выхлопных газов двигателей, паров фенола и крезолов, СО, углеводородов, беспламенного окисления водорода, а также каталитические блоки для разложения оксидов азота, углеводородов; получены многослойные нанопокртия с особыми свойствами; разработаны материалы и конструкции для стоматологии; созданы изделия для нефтедобывающих насосов и двигателей летательных аппаратов; разработаны и внедрены на предприятиях России технологические процессы восстановления и упрочнения деталей, узлов машин и механизмов. Область применения перспективных разработок Центра охватывает все ведущие отрасли

промышленности: авиакосмическую, нефте- и газоперерабатывающую, нефтяную, деревообрабатывающую, атомную энергетику, приборостроение, медицину, сельское хозяйство и т. д.

В.Н. Анциферов был членом научных советов: РАН (по наноматериалам), УрО РАН (по химическим наукам), Президиума ПНЦ УрО РАН, Совета по присуждению премий Правительства России в области науки и техники; членом научных советов Министерства общего и профессионального образования РФ и Министерства науки и технологий РФ; заместителем председателя Головного совета по порошковой металлургии Минвуза РФ; председателем диссертационных советов; членом редколлегии журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Новые огнеупоры», «Перспективные материалы», «Проблемы современных материалов и технологий», «Порошковая металлургия»; главным редактором журналов «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Научные исследования и инновации» ПНИПУ.

Владимир Никитович был отмечен государственными наградами: орденами «Знак почета» и «За заслуги перед Отечеством» IV степени, медалями «Ветеран труда» и «За доблестный труд», имел почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», был награжден золотой медалью РАН (2006 г.) на конкурсе им. акад. С.Т. Кишкина в области физики, химии и технологии создания, обработки, применения высокопрочных сталей и жаропрочных конструкционных материалов, был лауреатом Государственной премии СССР (1982 г.), премии Совета Министров СССР (1987 г.), премий Минвуза РСФСР (1984, 1987 гг.), премий Правительства РФ в области науки и техники (1995, 2001, 2007 гг.), Строгановской премии в номинации «За выдающиеся достижения в науке и технике» (2008 г.).

За высокий профессионализм, существенный вклад в развитие науки России, значительные успехи в подготовке инженерных и научных кадров страны, пропаганду достижений российской науки, широкую организаторскую и международную деятельность В.Н. Анциферов получил заслуженное признание в научных кругах и стал известен далеко за пределами России.

Тематика конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» включала вопросы, разработкой которых занимался академик РАН В.Н. Анциферов. В рамках мероприятий

конференции были представлены и обсуждены научные проблемы, способствующие решению фундаментальных и прикладных задач теоретического и экспериментального исследования формирования структуры и свойств порошковых материалов, технологий их изготовления и областей применения; вопросы фундаментальных основ прессования, физики и кинетики спекания, консолидации порошковых материалов с применением высокоэнергетических методов и потоков, под давлением и при неосциллирующих нагрузках; вопросы формирования структуры в термодинамически неравновесных порошковых системах, наноструктурных и градиентных материалах; фазовые и структурные превращения в конденсированных системах.

В пленарных докладах рассматривались тенденции развития порошковой металлургии и порошкового материаловедения, основополагающие вопросы высокоэнергетических методов синтеза порошковых материалов, фундаментальные вопросы получения порошков жаропрочных сплавов и их применения в аддитивных технологиях и др. Доклады были представлены лидерами выдающихся научных школ из различных регионов России — это чл.-кор. РАН М.И. Алымов (ИСМАН РАН, г. Черноголовка), чл.-кор. РАН В.Г. Бамбуров (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург), руководители крупных российских предприятий, научных центров и лабораторий: Е.А. Левашов (НИТУ «МИСиС», г. Москва), А.П. Амосов (СамГТУ, г. Самара), А.И. Логачева (ОАО «Композит», г. Королев), Б.Р. Гельчинский (ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург), О.Б. Наймарк (ИМСС, г. Пермь) и др., а также ученые из зарубежных стран — М. Зиниград (Ариэльский университет, Израиль), Д.А. Ощепков (Höganäs AB, Швеция), Т.Л. Талако (ГНПО «Порошковая металлургия», Респ. Беларусь) и др.

В рамках форума работали 4 тематические научные секции: «Порошковые металлические и композиционные материалы»; «Порошковые материалы в аддитивных технологиях»; «Керамические порошковые материалы»; «Порошковые функциональные материалы, наноматериалы и нанотехнологии».

В секционных заседаниях конференции приняли участие представители ведущих российских НИИ и вузов из Московского региона (НИТУ «МИСиС», ИСМАН им. А.Г. Мержанова, Всероссийский институт авиационных материалов, Мос-

ковский гос. технический университет им. Н.Э. Баумана), Перми (Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермский гос. национальный исследовательский университет, Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Институт технической химии УрО РАН, Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермский гос. медицинский университет им. акад. А. Вагнера), Екатеринбурга (Институт физики металлов УрО РАН, Институт металлургии УрО РАН), Волгограда (Волгоградский гос. технический университет), Самары (Самарский гос. технический университет), Красноярска (Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Сибирский федеральный университет), Хабаровска (Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН), Якутска (Федеральный университет им. М.К. Амосова), Томска (Национальный исследовательский Томский политехнический университет), Йошкар-Олы (Поволжский гос. технологический университет) и др.; производственных и научно-производственных предприятий — ОАО «Композит» (г. Королев, Московская обл.), АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.), Научно-производственное предприятие «Полигон-МТ» (с. Новый Быт, Московская обл.), АО «Новомет-Пермь» (г. Пермь), АО «ОДК-Авиадвигатель» (г. Пермь), Пермская научно-производственная приборостроительная компания, «НТЦ «Бакор» (г. Москва), машиностроительный завод «Красный Октябрь» (г. Санкт-Петербург), Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов (г. Пермь), ООО «Силур» (г. Пермь).

Актуальными темами секционных докладов были:

в секции 1 — получение и исследование МАХ-фаз, композиционных материалов с углеродными и керамическими наполнителями, материалов с функциональными износостойкими покрытиями; СВС-процесс;

в секции 2 — исследование влияния параметров газовой атомизации на свойства порошков для аддитивных технологий; селективное лазерное спекание для авиации и медицины; лазерная наплавка;

в секции 3 — исследования оксидной керамики для жаропрочных, оптических и медицинских

материалов; изучение тугоплавких карбидных и нитридных материалов;

в секции 4 — исследования структуры и свойств нанодисперсных углеродных материалов, а также функциональных нанопокровов для оптики и медицины.

Отличительной чертой докладов российских ученых являлась сильная фундаментальная составляющая, что продолжает традиции советской и российской школ порошковой металлургии, химии, материаловедения. Особенно значимыми были совместные результаты предприятий и вузов.

На заседании «круглого стола» рассматривались вопросы по теме «Достижения, проблемы, перспективы развития порошкового материаловедения». Было отмечено, что порошковое материаловедение в европейских странах, в том числе в России, продолжает активно развиваться. Появилось много новых материалов и технологий — такие, как плазменно-искровое спекание, селективное лазерное плавление и др., обеспечивающие более высокий уровень свойств материалов. Большим потенциалом для развития данного научного направления является наличие научных школ в России и активное участие в научных проектах и форумах молодых исследователей под руководством опытных специалистов. Отмечена перспективность проводимых научных фундаментальных и прикладных исследований в области порошкового материаловедения для различных отраслей промышленности и медицины, а также необходимость создания единой российской информационной площадки по вопросам порошкового материаловедения для промышленных предприятий, вузов и НИИ.

Участники конференции ознакомились с современными производственными предприятиями Перми — такими, как АО «ОДК-Авиадвигатель» (механическое производство, испытательные стенды, испытательная лаборатория прочности и деталей авиационных двигателей, цех аддитивных технологий); АО «Новомет-Пермь» (цех порошковой металлургии, новый цех производства направляющих аппаратов высокоточным литьем, цех механической обработки); продукцией АО «Мотовилихинские заводы», а также с научно-исследовательским оборудованием ПНИПУ (кафедры механико-технологического факультета, Центр аддитивных технологий, Научно-образовательный центр акустических исследований, разработки и производства композитных и звукопогло-

шающих авиационных конструкций, Институт авиационного двигателестроения и газотурбинных технологий), посетили дом-музей Н.Г. Славянова — изобретателя дуговой сварки. Во время экскурсий участники конференции имели возможность более подробно обсудить с сотрудниками предприятий и научных организаций узкие вопросы, касающиеся технологий производства, исследований и испытаний порошковых и композиционных материалов.

На закрытии международной конференции представители научных сообществ России, Беларуси, Италии, Швеции отметили, что закономерности формирования структуры и свойств материалов из порошков различной природы (металлических, керамических, композиционных) имеют сходные черты, поэтому рассмотрение их

в рамках одного мероприятия весьма эффективно для специалистов и развития науки о материалах. Подчеркнуто также, что в работах новых направлений порошкового материаловедения неизбежно возникает ряд проблем междисциплинарного характера, поэтому большой интерес к нынешнему форуму проявили ученые различных научных областей — технических, физико-математических, химических, медицинских, экономических, исторических. Все выступающие отметили хорошую работу Оргкомитета конференции, четкую организацию и радушную атмосферу ее мероприятий. Форуму была дана высокая оценка и выражены пожелания вновь принять участие в работе подобной международной дискуссионной площадки, тематика которой была подсказана работами академика РАН В.Н. Анциферова.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-8-13

О некоторых перспективах развития идей академика В.Н. Анциферова в области конструкционных порошковых материалов

© 2019 г. В.Ю. Дорофеев

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

Статья поступила в редакцию 27.09.18 г., подписана в печать 02.10.18 г.

Рассматриваются некоторые разработки акад. В.Н. Анциферова и созданной им научной школы в плане возможности дальнейшего их развития при получении конструкционных порошковых материалов и изделий. Отмечены перспективы работ по получению концентрационно-неоднородных и трип-сталей. Большой потенциал заключается в возможности управления толщиной и объемом зоны деформационного мартенситного превращения, протекающего при разрушении. Целесообразно продолжить работы по созданию фуллерен- и азотсодержащих порошковых композиций, а также по изучению структурной наследственности порошковых сталей. Заслуживает внимания возможность синтеза фуллеренсодержащих фаз при жидкофазном спекании композиций «железо–чугун» и «железо–графит» и последующего их перераспределения в объеме материала в процессе динамического горячего прессования. Метод получения азотсодержащих сталей механоактивацией порошков с последующим спеканием в диссоциированном аммиаке целесообразно использовать не только при создании износ- и коррозионно-стойких, но и жаропрочных материалов. Перспективны работы по изучению распада переохлажденного аустенита в порошковых сталях различных систем легирования, имеющих различную технологическую предысторию (спекенные, горячедеформированные, инфильтрованные и др.). Потенциал развития имеют работы по исследованию горячедеформированных концентрационно-неоднородных материалов, получаемых, в частности, на основе порошков типа Distaloy. Значимыми являются оригинальные методики, разработанные школой акад. В.Н. Анциферова, в частности методика определения коэффициента вариации концентрации, а также магнитометрический комплекс и математическая модель, обеспечивающая возможность прогнозирования распада переохлажденного аустенита. Работы В.Н. Анциферова могут быть востребованы при решении проблемы получения экономно-легированных порошковых сталей со структурой нижнего бейнита, обеспечивающей оптимальное сочетание прочности и вязкости.

Ключевые слова: В.Н. Анциферов, концентрационно-неоднородный материал, конструкционные порошковые стали, карбидостали, трип-стали, бейнит, переохлажденный аустенит, метастабильный аустенит, аддитивное производство, горячее изостатическое прессование, фуллерен, азот, динамическое горячее прессование, чугун, железо, графит, хромистый, марганцовистый.

Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Технология машиностроения», ЮРГПУ (НПИ) (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: dvuu56.56@mail.ru.

Для цитирования: Дорофеев В.Ю. О некоторых перспективах развития идей академика В.Н. Анциферова в области конструкционных порошковых материалов. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 8–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-8-13.

Dorofeyev V.Yu.

On some prospects for further development of Academician V.N. Antsiferov ideas in the field of structural powder materials

The paper discusses the further development of some ideas of V.N. Antsiferov and the scholar school created by him in obtaining structural powder materials and products. The prospects for obtaining concentration-inhomogeneous steels and trip-steels are noted. The great potential lies in the control of the thickness and volume of the zone of deformation martensitic transformation occurring during fracture. It is advisable to continue the preparation of fullerene- and nitrogen-containing powder compositions and to study the structural heredity of powder steels. The possibility of the synthesis of fullerene-containing phases during the liquid-phase sintering of the iron–cast iron and iron–graphite compositions and their subsequent redistribution in the bulk of the material during dynamic hot pressing is worth noticing. Producing nitrogen-containing steels by mechanical activation of powders followed by sintering in dissociated ammonia is advisable to use for obtaining not only wear- and corrosion-resistant materials, but also heat-resistant ones. The studies on the decomposition of supercooled austenite in powder steels of various doping systems with different technological background (sintered, hot-deformed, infiltrated, etc.) are promising. The potential for development is the research of hot-deformed concentration-inhomogeneous materials, obtained, in particular, on the basis of powders of the Distaloy type. The techniques developed by the Antsiferov's school are significant. The most important one is the method for determining the concentration variation coefficient, as well as a magnetometric complex and a mathematical model, which makes it possible to

predict the decomposition of supercooled austenite. Antsiferov's works can be used for obtaining lean powder steels with the lower bainite structure, which provides the optimal combination of strength and toughness.

Keywords: V.N. Antsiferov, concentration-heterogeneous material, structural powder steels, carbide-steels, trip-steels, bainite, overcooled austenite, metastable austenite, additive manufacturing, hot isostatic pressing, fullerene, nitrogen, dynamic hot pressing, cast iron, iron, graphite, chromous, manganic.

Dorofeyev V.Yu. – Dr. Sci. (Tech.), professor of the mechanical engineering Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (346428, Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132). E-mail: dvyu56.56@mail.ru.

Citation: Dorofeyev V.Yu. On some prospects for further development of Academician V.N. Antsiferov ideas in the field of structural powder materials. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 8–13 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-8-13.

В память В.Н. Анциферова
Выдающийся ученый, значительный первооткрыватель структурной порошковой металлургии в области порошковых и композиционных материалов, талантливый педагог – можно долго перечислять.

Ю.Г. Дорофеев
март–апрель 2016 г.

Имя академика В.Н. Анциферова находится в одном ряду с именами ученых XX-го — начала XXI-го столетия, разработавших фундаментальные основы современной порошковой металлургии, положивших начало интенсивному внедрению эффективных технологических процессов получения порошковых и композиционных материалов и изделий различного функционального назначения. К сожалению, многих из этих выдающихся ученых уже нет в живых. Память человека ассоциативна. Вспоминая В.Н. Анциферова, всплывают образы ученых, с которыми автору этих строк приходилось встречаться при различных обстоятельствах: И.М. Федорченко, И.Д. Радомысельский, В.И. Трефилов, В.В. Скороход, В.Я. Шлюко, Д.М. Карпинос, О.В. Роман, Г.М. Жданович, Е.А. Дорошкевич, С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон, Б.С. Митин, Р.А. Андриевский, С.С. Ермаков... Можно было бы продолжить этот список, однако важнее вспомнить другое: это была плеяда ученых, каждый из которых оставил значимое научное наследие. Отличительной чертой того поколения было стремление к сотрудничеству, тесному взаимодействию и поддержке в различных, порой неоднозначных обстоятельствах.

Это можно отнести и к взаимоотношениям Владимира Никитовича Анциферова и моего отца — Юрия Григорьевича Дорофеева. На протяжении многих лет (пожалуй, с конца 1960-х — начала 1970-х годов) их связывали теплые дружеские отношения. В 1970-е — 1980-е годы в Новочеркасске

проходили научно-технические конференции по горячему прессованию в порошковой металлургии. Их постоянным участником был В.Н. Анциферов, входивший в состав оргкомитета (см. фото). На конференциях в Новочеркасске впервые познакомился с Владимиром Никитовичем и автор этих строк. Запомнились беседы с ним и его советы выработать свой стиль при написании научных работ. А в 1990 г. руководимый им Научный центр порошкового материаловедения выступил в качестве ведущей организации при защите моей докторской диссертации.

Високосный 2016 г. оказался очень печальным: от нас ушли В.Н. Анциферов, Г.М. Жданович, Ю.Г. Дорофеев, Р.А. Андриевский. В октябре того же года ушел из жизни Георгий Гдалевич Гнесин, перу которого принадлежит замечательная книга — биографический словарь о выдающихся материалововедах [1]. Полагаю, что перед нынешними материалововедами (и порошковидами) стоит задача анализа и оценки научного наследия наших учителей. Это окажется полезным не только в плане увековечения памяти об этих уважаемых и дорогих нам людях. Для науки важнее другое — выработка стратегии и направлений проведения дальнейших исследований.

Прежде чем перейти к изложению некоторых соображений по теме, вынесенной в заголовок настоящего сообщения, считаю целесообразным сделать еще один небольшой экскурс в наше совсем недавнее прошлое. В марте 2016 г. редакци-



В.Н. Анциферов на конференции в г. Новочеркасске (1970-е гг.)

Слева направо: В.И. Мирошников (докладчик), Д.И. Критин, М.С. Ковальченко (сопредседатель), Ф.А. Иваненко, Ю.Г. Дорофеев (сопредседатель), И.Н. Никитенко, В.Н. Анциферов, И.Д. Радомысльский (разговаривает с В.Н. Анциферовым)

ей журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» было предложено подготовить выпуск (№ 4, 2016), посвященный памяти главного редактора — В.Н. Анциферова. Юрий Григорьевич Дорофеев очень хотел откликнуться на это предложение, но успел написать только три строчки, вынесенные в качестве эпиграфа настоящего сообщения...

Научная деятельность В.Н. Анциферова и созданного им Научного центра порошкового материаловедения носила разносторонний характер [2]. Отличительной чертой ученого была восприимчивость ко всему новому. В последние годы его стало интересовать аддитивное производство (АП), которое в настоящее время принято считать технологией будущего [3]. По некоторым оценкам, к 2020 г. рынок материалов и услуг в области АП достигнет 20 млрд долл. США.

Наряду с сугубо оптимистичными прогнозами перспектив АП появились и более взвешенные оценки возможностей этого прогрессивного метода [4]. Отмечается, в частности, необходимость дальнейшего совершенствования технологии. На сегодняшний день в аддитивных технологиях актуальны две самые важные проблемы: получение теоретической плотности в готовых изделиях и производство порошков сферической формы и заданного химического состава [5, 6]. Горячее изостатическое прессование (ГИП) пористых заготовок, полученных по технологии АП, обеспечивает возможность закрытия остаточных пор, внутрен-

них трещин, уменьшения остаточных напряжений и анизотропии свойств [7]. Однако применение ГИП усложняет технологический процесс, снижая его экономическую эффективность.

В 2017 г. были опубликованы результаты серьезного аналитического исследования, посвященного прогнозу будущего развития АП до 2030 г. и социально-экономическим последствиям, связанным с этим развитием [8]. Один из главных выводов этого исследования заключается в том, что в 2030 г. материалы и детали массового производства будут производиться на глобальном уровне. По аддитивным технологиям будут выпускаться запасные части, а также детали малых и средних серий [3]. Перспективным считается использование АП при получении многокомпонентных материалов и изделий. Детали массового производства и крупных серий будут выпускаться по традиционным технологиям, которые должны быть усовершенствованы. При решении последней задачи представляется целесообразным использовать богатое научное наследие акад. В.Н. Анциферова и его школы.

Автор не претендует на всеобъемлющий характер приводимого ниже анализа. Отмечу лишь некоторые перспективные направления, близкие мне по роду деятельности. Они связаны с производством конструкционных порошковых материалов, изучению которых В.Н. Анциферов посвятил большую часть своих работ.

Одним из таких перспективных направлений является получение концентрационно-неодно-

родных порошковых материалов. Методика определения коэффициента вариации концентрации (КВК), предложенная в работе [9], в дальнейшем широко использовалась в работах не только школы В.Н. Анциферова, но и других исследователей [10, 11]. Методика применима к материалам с различной технологической предысторией: спеченным, горячедеформированным, инфильтрованным и др. Очевидно, что она может быть использована и при решении отмеченной выше задачи получения многокомпонентных материалов и изделий по технологии АП. Далеко не исчерпаны возможности расширения промышленного применения диффузионно-легированных и гибридных порошков [12]. В 2013 г. на Европейском конгрессе по порошковой металлургии престижную награду получил Пьер Линдског, известный специалист в области производства железных порошков, который сделал доклад по истории получения порошков Distaloy [13]. Несмотря на очевидный характер проблем (нынешних и будущих), П. Линдског не видит причин, сдерживающих дальнейший рост объемов производства и применения «нашего Distaloy» (our Distaloy). При этом в качестве одного из главных преимуществ порошковой технологии в целом и диффузионно-легированных порошков в частности отмечается возможность управления распределением фазовых и структурных составляющих в материале. В этом аспекте могут быть востребованы работы В.Н. Анциферова, связанные с расчетом КВК, а также посвященные прогнозированию показателей механических свойств порошковых материалов [14]. Целесообразно продолжить работы по изучению горячедеформированных концентрационно-неоднородных материалов, получаемых, в частности, на основе порошков типа Distaloy [15].

Другое перспективное направление работ связано с получением концентрационно-неоднородных трип-сталей и карбидосталей с метастабильным аустенитом [16]. Большой потенциал заключает в себе возможность управления толщиной и объемом зоны деформационного мартенситного превращения, протекающего при разрушении. Величины сдвига точек мартенситного превращения за счет увеличения значений напряжений могут быть рассчитаны с помощью уравнения Клапейрона—Клаузиуса [17].

Системный подход в решении проблем порошкового материаловедения, характерный для школы В.Н. Анциферова, своим неизбежным следствием явил разработку ряда оригинальных экспе-

риментальных методик. Для построения термодинамических диаграмм распада переохлажденного аустенита порошковых сталей были разработаны магнитометрический комплекс и математическая модель, обеспечивающая возможность прогнозирования распада переохлажденного аустенита в условиях ступенчатой закалки [18]. Комплекс и модель были апробированы на горячештампованной порошковой стали ПК40Н2М. Целесообразно продолжить эти работы на сталях других систем легирования. Изданный в 2001 г. совместно с Ю.Г. Гуревичем и другими соавторами справочник содержит весьма ценную информацию по термодинамическим и изотермическим диаграммам распада аустенита порошковых сталей, однако за прошедшее время было проведено значительное количество работ в этом направлении [19—21]. Необходимо учитывать также большую зависимость характеристик превращения аустенита при охлаждении от технологической предыстории порошковых сталей одного химического состава.

Работы по изучению превращения аустенита при охлаждении находятся в контексте не так давно выдвинутой представителями фирмы «Hoe-ganaes Corporation» (США) в соавторстве с сотрудниками Drexel University (США) концепции создания экономно-легированных порошковых сталей со структурой нижнего бейнита, обеспечивающей оптимальное сочетание прочности и вязкости [22].

Потенциал развития имеют работы по получению фуллерен- и азотсодержащих порошковых композиций, а также по изучению структурной наследственности порошковых сталей [23]. Заслуживает внимания возможность синтеза фуллеренсодержащих фаз при жидкофазном спекании композиций «железо—чугун» и «железо—графит» и последующего их перераспределения в объеме материала в процессе динамического горячего прессования [24]. Метод получения азотсодержащих сталей механоактивацией порошков с последующим спеканием в диссоциированном аммиаке целесообразно использовать при получении не только износ- и коррозионно-стойких, но и жаропрочных материалов [25]. При этом решается проблема отсутствия на рынке азотсодержащих порошков жаропрочных сталей, с которой столкнулся автор при получении седел и выпускных клапанов двигателей внутреннего сгорания [26].

В заключение хотелось бы отметить одну особенность, которую замечаю за собой при выполнении исследований. Начиная работу, связанную, в

частности, с получением легированных порошковых сталей, обязательно читаю монографии В.Н. Анциферова, в которых содержится конкретная и необходимая информация по особенностям легирования, спекания и термической обработки. Эти труды имеют непреходящее значение для нынешнего и будущего поколений порошковиков, так как на повестке дня стоит необходимость замены канцерогенного никеля как легирующего элемента сталей [27, 28]. При этом внимание исследователей вновь привлекают хромистые и марганцовистые стали, которые изучал В.Н. Анциферов [29, 30].

Закончить настоящее сообщение хотелось бы словами В.А. Жуковского, которые, к сожалению, приходится цитировать все чаще:

О милых спутниках, которые наш свет
Своим сопутствием для нас животворили,
Не говори с тоской: их нет,
Но с благодарностью: были.

Заключение

Работы акад. В.Н. Анциферова в области конструкционных порошковых материалов имеют потенциал развития при разработке следующих перспективных направлений исследований:

— получение концентрационно-неоднородных порошковых материалов как по технологиям, являющимся в настоящее время традиционными в порошковой металлургии (прессование-спекание, горячее и теплое прессование, инфильтрация, инжекционное формование и др.), так и по технологиям аддитивного производства;

— получение трип-сталей и карбидосталей с метастабильным аустенитом;

— изучение особенностей распада аустенита порошковых сталей и разработка технологий их термического упрочнения;

— получение износостойких, коррозионно-стойких и жаропрочных материалов, содержащих в своем составе азот, фуллерен, хром, марганец и другие добавки.

Литература/References

1. *Гнесин Г.Г.* Энциклопедический словарь по материаловедению. В 2 т. Т. 2. Библиографический словарь. Под ред. В.В. Скорохода. Киев: Логос, 2012.
Gnesin G.G. Encyclopaedic dictionary on materials science in two volumes. Vol. 2. Bibliographic dictionary. Ed. V.V. Skorokhod. Kiev: Logos, 2012 (In Russ.).
2. *Оглезнева С.А., Ханов А.М.* Школа академика Анциферова. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2016. No. 4. С. 4—10.
Oglezneva S.A., Khanov A.M. School of academician Antsiferov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. P. 4—10 (In Russ.).
3. *Левина Д.А., Чернышев Л.И.* Аддитивное производство — технология будущего. *Порошк. металлургия.* 2016. No. 11—12. С. 145—150.
Levina D.A., Chernyshev L.I. Additive manufacturing — technology of the future. *Poroshkovaya metallurgiya.* 2016. No. 11—12. P. 145—150 (In Russ.).
4. *Nickels L.* AM behind the scenes. *Metal Powder Rep.* 2017. Vol. 72. No. 3. P. 168—171.
5. *Stewart Bland, Nesma T. Aboulkhair.* Reducing porosity in additive manufacturing. *Metal Powder Rep.* 2015. Vol. 70. No. 2. P. 79—81.
6. *Ильющенко А.Ф., Савич В.В.* Тенденции и перспективы развития порошковой металлургии в мире. В сб. *Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени* (НАН Беларуси, ГНПО порошковой металлургии). Под ред. А.Ф. Ильющенко. Минск: Беларуская навука, 2017. С. 491—506.
Ilyushchenko A.F., Savich V.V. Tendencies and prospects for the development of powder metallurgy in the world. In: *Powder metallurgy in Belarus: challenges of time.* Minsk: Belaruskaya navuka, 2017. P. 491—506 (In Russ.).
7. *Iturriza I.* HIP of AM components — some key aspects. In: *SIS Presentations — HIP: Euro PM 2017. Congress & Exhibition* (Milan, Italy, Congress Centre, 1—5 Oct. 2017). Milan: EPMA, 2017. URL: <https://www.europm2017.com/post-event/sis-presentations/sis-presentations-hip/53-hip-of-am-components-some-key-aspects/file> (accessed: 24.09.2018).
8. *Jiang R., Kleer R., Piller F.T.* Predicting the future of additive manufacturing: A Delphi study on economic and societal implications of 3D printing for 2030. *Technol. Forecast. Social Change.* 2017. Vol. 117. P. 84—97.
9. *Анциферов В.Н., Масленников Н.Н., Пещеренко С.Н., Рабинович А.И.* Определение химической неоднородности распределения элементов в порошковых материалах. *Порошк. металлургия.* 1982. No. 2. С. 63—66.
Antsiferov V.N., Maslennikov N.N., Peshcherenko S.N., Rabinovich A.I. Determination of the chemical nonuniformity of distribution of elements in P/M materials. *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1982. Vol. 21. No. 2. P. 133—136.
10. *Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Маркова Л.В.* Порошковые материалы на основе железа. Минск: Тонпик, 2004.
Dyachkova L.N., Kerzhentseva L.F., Markova L.V. Powder materials on iron base. Minsk: Tonpik, 2004 (In Russ.).
11. *Пумпянская Т.А., Крохина Н.В.* Диффузионное взаимодействие в системах Fe—Ni и Fe—NiO. *Порошк. металлургия.* 1989. No. 11. С. 60—63.

- Pumpyanskaya T.A., Krokhina N.V.* Diffusion interaction in the Fe—Ni and Fe—NiO systems. *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1989. Vol. 28. No. 11. P. 881—884.
12. *Shigeru U., Yukiko O.* Molybdenum hybrid-alloyed steel powder for high fatigue strength sintered parts using mesh-belt sintering furnace. *JFE Techn. Rep.* 2011. No. 16. P. 65—70.
 13. *Lindskog P.* The History of Distaloy. In: *Euro PM 2013* — Proc. Intern. Powder Metallurgy Congress and Exhibition (Gothenburg, Sweden, 15—18 Sept. 2013). EPMA, 2013. Vol. 2. P. 231—243.
 14. *Antsiferov V.N., Bulanov V.Ya.* Prediction of ultimate strength of non-uniform by concentration powder materials. *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya.* 2003. No. 9. P. 51—55.
 15. *Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И.* Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986.
Dorofeyev Yu.G., Marinenko L.G., Ustimenko V.I. Structural powder materials and parts. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
 16. *Antsiferov V.N., Latypov M.G., Shatsov A.A.* Ferrotics with metastable austenite structure. *J. Frict. Wear.* 2001. Vol. 22. No. 6. P. 72—77.
 17. *Antsiferov V.N., Latypov M.G., Shatsov A.A.* Heat and thermomechanical treatment of concentration-inhomogeneous trip steels. *Met. Sci. Heat Treat.* 2002. Vol. 44. No. 9—10. P. 381—385. DOI: 10.1023/A:1021999016487.
 18. *Анциферов В.Н., Буланов В.Я., Гуревич Ю.Г., Ивашко А.Г., Цыганова М.С.* Изучение распада переохлажденно-го аустенита порошковых сталей новым цифровым магнитометром. *Металловедение и терм. обраб. металлов.* 2005. No. 4. С. 24—29.
Antsiferov V.N., Bulanov V.Ya., Gurevich Yu.G., Ivashko A.G., Tsyganova M.S. Study of decomposition of supercooled austenite of powder steels with the help of a novel digital magnetometer. *Met. Sci. Heat Treat.* 2005. Vol. 47. No. 3—4. P. 145—150. DOI: 10.1007/s11041-005-0043-1.
 19. *Гуревич Ю.Г., Анциферов В.Н., Буланов В.Я., Ивашко А.Г.* Термокинетические и изотермические диаграммы порошковых сталей: Справочник. Под ред. Ю.Г. Гуревича. Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
Gurevich Yu.G., Antsiferov V.N., Bulanov V.Ya., Ivashko A.G. Thermokinetic and isothermal diagrams of powder steels: Handbook. Ed. Yu.G. Gurevich. Ekaterinburg: UrO RAN, 2001 (In Russ.).
 20. *Dyachkova L.N., Kerzhentseva L.F.* Effect of composition on phase transformations and regimes of thermal treatment of infiltrated materials on the base of powdered steels. In: *Euro PM 2004* — Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition (Vienna, Austria, Austria Centre, 17—21 Oct. 2004). EPMA, 2004. Vol. 2. P. 285—290.
 21. *Maroli B.* Properties and microstructure of PM materials pre-alloyed with nickel, molybdenum and chromium. In: *Euro PM 2001* — Proc. Europ. Congr. and Exhibition on Powder Metallurgy (Nice, France, Acropolis Convention Centre, 22—24 Oct. 2001). EPMA, 2001. Vol. 1. P. 34—39.
 22. *Whittaker D.* POWDERMET2016: Powder producers focus on the development of cost effective lean alloys. *Powder Metall. Rev.* 2016. Vol. 5. No. 3. P. 83—93.
 23. *Анциферов В.Н., Масленников Н.Н., Пещереко С.Н., Боброва С.Н., Тимохова А.П.* Структурная наследственность порошковых сталей. Пермь: РИТЦ ПМ, 1996.
Antsiferov V.N., Maslennikov N.N., Peshcherenko S.N., Bobrova S.N. Structural heredity of powder steels. Perm: RITTs PM, 1996 (In Russ.).
 24. *Анциферов В.Н., Гревнов Л.М., Торсунов М.Ф., Бояришинов В.А.* Структура фуллеренсодержащих деформированных порошковых сталей. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2012. No. 3. С. 7—11.
Antsiferov V.N., Grevnov L.M., Torsunov M.F., Boyarshinov V.A. Structure of fullerene-containing deformed powder steels. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 167—171. DOI: 10.3103/S1067821214020023.
 25. *Анциферов В.Н., Горбачев И.И., Оглезнева С.А., Попов В.В.* Структурно-фазовый состав и свойства механически легированных высокоазотистых порошковых сталей. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2010. No. 4. С. 9—18.
Antsiferov V.N., Gorbachyov I.I., Oglezneva S.A., Popov V.V. Structure-phase composition and properties of mechanically alloyed high-nitrogen powder steels. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. No. 4. P. 321—329.
 26. *Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Кособоков И.А.* Структура и свойства жаропрочных сталей, полученных из порошков после механической активации. *Порошк. металлургия.* 2002. No. 11—12. С. 42—49.
Dorofeev Yu.G., Dorofeev V.Yu., Kosobokov I.A. Structure and properties of heat-resistant steels obtained from powders after mechanical activation. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2002. Vol. 41. No. 11—12. P. 593—598.
 27. *Neumann B., Kotthoff G., Arnhold V.* REACH: Risks, challenges and opportunities for sintered parts manufacturers. URL: <http://www.epma.com/reach-downloads> (accessed: 07.08.2018).
 28. *Sulowski M.* Development of PM manganese steels. In: *Euro PM 2004* — Proc. Powder Metallurgy World Congr. and Exhibition (Vienna, Austria, Austria Centre, 17—21 Oct. 2004). EPMA, 2004. Vol. 2. P. 297—301.
 29. *Анциферов В.Н., Акименко В.Б., Гревнов Л.М.* Порошковые легированные стали. М.: Металлургия, 1991.
Antsiferov V.N., Akimenko V.B., Grevnov L.M. Powder alloy steels. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
 30. *Анциферов В.Н., Черепанова Т.Г.* Структура спеченных сталей. М.: Металлургия, 1981.
Antsiferov V.N., Cherepanova T.G. Structure of sintered steels. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-14-21

Влияние параметров газовой атомизации сплава ХН60М на характеристики порошка для лазерной наплавки

© 2019 г. К.В. Калинин, С.А. Оглезнева, М.С. Нагаев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 22.10.18 г., доработана 29.01.19 г., подписана в печать 31.01.19 г.

Объектом исследования были порошки сплава ХН60М (ЭП367; 06Х15Н60М1). Приведен обзор методов изготовления изделий из жаропрочного сплава ХН60М с анализом их преимуществ и недостатков. Показано, что в сравнении с литейной технологией и горячим прессованием порошков из высоколегированных специальных сталей и сплавов аддитивные технологии позволяют получать изделия сложной формы с высоким уровнем физико-механических свойств и коэффициента использования материала. Невысокие литейные свойства изучаемого сплава обуславливают проведение исследований процесса атомизации для удовлетворения требований к размерам, форме, морфологии и текучести порошков для аддитивных технологий. Цель работы состояла в изучении влияния давления аргона при газовой атомизации на физические, химические, технологические свойства порошков для лазерной наплавки, полученных из сплава ХН60М. Для изготовления металлического порошка марки ХН60М была использована технология газового распыления жидкого расплава аргоном на лабораторном атомизере VIGA 2B при температуре 1560 °С и варьировании давления распыляющего газа в диапазоне 22–25 мбар. Для выбора параметров атомизации с помощью системы компьютерного моделирования литейных процессов «ProCAST» методом конечных элементов вычислены значения вязкости расплава и построена ее температурная зависимость. С помощью электронной и оптической микроскопии, лазерной седиментации исследованы форма и размеры частиц, гранулометрический состав. Данные количественной металлографии обрабатывали с помощью программы «ВидеоТест 4». Измерена текучесть порошков. Установлено, что при увеличении давления распыляющего газа повышалась доля сферических частиц и улучшалась текучесть порошков; значения диаметра Фере, среднего размера частиц и d_{50} изменялись незначительно. Получена экспериментальная зависимость повышения выхода порошка целевой фракции (40–80 мкм) при уменьшении объема подачи распыляющего газа. Установлена обратно пропорциональная зависимость доли сферических частиц от доли целевой фракции. Результаты исследования дают возможность прогнозировать величины выходных параметров порошков при атомизации стали ХН60М. Характеристики порошков фракции –80+40 мкм с коэффициентом формы 0,99 и текучестью 14–15 с позволяют использовать их для изготовления изделий с помощью аддитивных технологий.

Ключевые слова: моделирование, вязкость, технологические свойства, форма частиц, целевая фракция, порошок, давление газа, аддитивные технологии, сталь, газовая атомизация, атомизер VIGA 2B.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» (МТиКМ) ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Нагаев М.С. – аспирант кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: kvint159@yandex.ru.

Калинин К.В. – аспирант кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: kirk199@yandex.ru.

Для цитирования: Калинин К.В., Оглезнева С.А., Нагаев М.С. Влияние параметров газовой атомизации сплава ХН60М на характеристики порошка для лазерной наплавки. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 14–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-14-21.

Kalinin K.V., Oglezneva S.A., Nagaev M.S.

Influence of gas atomization parameters of alloy KhN60M on the characteristics of powder for laser surfacing

The object of the study was alloy powders KhN60M (EP367; 06Kh15N60M1). An overview of methods for manufacturing products from heat-resistant alloy KhN60M with an analysis of their advantages and disadvantages is given. It is shown that in comparison with injection molding and hot pressing of powders from high-alloyed special steels and alloys, additive technologies allow to obtain products of complex shape with a high level of physical and mechanical properties and material utilization. The low casting properties of the alloy under study cause the research of the atomization to meet the requirements for size, shape, morphology and fluidity of powders for additive technologies. The goal of the work was to study the effect of argon pressure during gas atomization on the physical, chemical, technological properties of powders for laser surfacing, obtained from alloy KhN60M. The technology of gas spraying of liquid melt with argon on a VIGA 2B laboratory atomizer at a temperature of 1560 °C and varying the pressure of the spraying gas in the range of 22–25 mbar was used for the manufacture of metal powder KhN60M. To select the atomization parameters, the melt viscosity values were calculated using the finite element method and its temperature dependence was constructed. The calculations were made with the ProCAST computer modeling system for casting processes. The shape and size

of particles, the grain size composition were investigated using laser sedimentation, electron and optical microscopy. Quantitative metallography data were processed using the VideoTest 4 software. Fluidity of powders was measured. It was found that with increasing pressure of the spraying gas, the proportion of spherical particles increased and the fluidity of the powders improved; Feret diameter, average particle size, and d50 values did not change significantly. An experimental dependence of the increase in the yield of the powder of the target fraction (40–80 μm) with a decrease in the volume of the spray gas supply was obtained. An inversely proportional dependence of the fraction of spherical particles on the fraction of the desired cut was established. The results of the study make it possible to predict the values of the output parameters of powders during the atomization of steel KhN60M. Characteristics of powders of the $-80+40 \mu\text{m}$ fraction with a shape factor of 0.99 and a yield point of 14–15 g/s make it possible to use them for the manufacture of products using additive technologies.

Keywords: modeling, viscosity, technological properties, particle shape, desired cut, powder, gas pressure, additive technologies, steel, gas atomization, VIGA 2B atomizer.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of materials, technologies and machine design of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Nagaev M.S. – postgraduate student of the Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: kvint159@yandex.ru.

Kalinin K.V. – postgraduate student of the Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: kirk199@yandex.ru.

Citation: Kalinin K.V., Oglezneva S.A., Nagaev M.S. Influence of gas atomization parameters of alloy KhN60M on the characteristics of powder for laser surfacing. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 14–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-14-21.

Сплав марки ХН60М (ЭП367; 06Х15Н60М1) обладает высокой предельно допустимой рабочей температурой (1200–1250 °С) [1, 2] и достаточным уровнем механических свойств при длительной эксплуатации под воздействием высоких температур и напряжений [3], поэтому изделия из этого сплава используют для производства ответственных деталей, в том числе для изготовления и восстановления деталей сопловых и рабочих лопаток авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), судовых и стационарных газовых турбин установок для перекачки нефти и нефтепродуктов, в нагревателях металлургических печей и многих других устройствах [1].

Химический состав сплава ХН60М, мас. %: Ni — основа; 14,0–16,0 Cr; 14,0–16,0 Mo; $\leq 4,0$ Fe; $\leq 0,08$ C; 1,0–2,0 Mn; $\leq 0,50$ Si; $\leq 0,015$ S; $\leq 0,015$ P [1]. Этот сплав относится к группе нихромов и промышленно выпускается в настоящее время в виде проката и проволоки. Порошок из этого сплава для применения в аддитивных технологиях востребован в машиностроении для получения изделий методами горячего прессования, селективного лазерного спекания и лазерной наплавки, но пока производится только экспериментальными партиями в связи с накоплением опыта его производства.

Невысокие литейные свойства жаропрочных никелевых сплавов [4], а также их склонность к дендритной ликвации [2, 5], образованию при повышенных температурах тугоплавких пленок

оксида никеля, пор, трещин и других дефектов [1, 3] обуславливают трудности при изготовлении из расплавов как отливок, так и порошков. При этом литейные отходы не всегда могут быть подвергнуты переработке [6], что вызывает необходимость повышения экономической эффективности производства совершенствованием методов, например использованием высокоградиентного литья [6–9], а при производстве порошков — оптимизацией параметров атомизации.

К основным преимуществам изготовления изделий из порошков высоколегированных сплавов относятся достижение сложных геометрических форм при высокой точности размеров и чистоте поверхности и отсутствие ликвации в сплаве. Однако сплав ХН60М является высоколегированным никелевым сплавом, в котором образуются интерметаллидные фазы, обладающие при комнатной температуре высокой твердостью и хрупкостью, а следовательно, получение изделий с высокой плотностью обычным холодным прессованием и последующим спеканием практически невозможно. Поэтому для консолидации порошков применяют горячее изостатическое прессование (ГИП) [10, 11] или лазерное спекание.

К порошкам, используемым для лазерной наплавки или селективного лазерного спекания, предъявляется ряд требований (определенный узкий гранулометрический состав, химический состав, сферическая форма частиц порошков), которые играют существенную роль в формировании

структуры и свойств консолидированного сплава [12–19].

В настоящее время в мировой практике лидируют два промышленных вида производств металлических порошков:

— газовое распыление расплава, суть которого заключается в механическом воздействии инертного газа (аргона или азота) повышенного давления на струю жидкого металла;

— центробежное распыление расплава под воздействием плазменной струи.

Большой популярностью пользуются установки газоструйного диспергирования, так как центробежный способ обладает такими недостатками, как неоднородность порошков по химическому составу и большой разброс по размерам частиц (50–600 мкм) с низким выходом годного (5–7 %) по фракции 40–80 мкм [19].

Для изготовления порошков, обладающих необходимыми свойствами для лазерной наплавки с высоким выходом годной фракции, целесообразно использовать метод газового распыления жидкого расплава. Этот метод дает возможность получать порошки различных материалов, имеет высокую производительность, является экономичным, позволяет управлять гранулометрическим составом получаемого материала [19].

На размеры и форму образующихся частиц влияют давление и температура газового потока, диаметр струи, температура, поверхностное натяжение, плотность и вязкость расплава [20–24], конструктивное оформление форсуночного устройства.

Уменьшение вязкости и поверхностного натяжения создает благоприятные условия для дробления жидкости, увеличивает вероятность распада струи на капли.

Проблема получения порошка распылением исследуемого расплава ХН60М (ЭП367; 06Х15Н60М1) заключалась в том, что этот сплав, предположительно, обладает высокими вязкостью и поверхностным натяжением, что может оказать сильное влияние на форму и размеры частиц. Для улучшения литейных свойств расплава повышение температуры атомизации экономически нецелесообразно ввиду возрастания стоимости из-за увеличения расхода электроэнергии и длительности процесса, поэтому при выполнении работы варьировали давление газа.

Цель работы — исследование влияния давления аргона при газовой атомизации на физичес-

кие, химические и технологические свойства порошков для лазерной наплавки, полученных из сплава ХН60М.

Методики эксперимента и исследования

Моделирование вязкости расплава ХН60М осуществляли в профессиональной системе компьютерного моделирования литейных процессов «ProCAST» (Engineering Systems International Group) методом конечных элементов, которая обеспечивала совместное решение температурной, гидродинамической и деформационной задач с учетом литейных характеристик литейных сплавов.

Для моделирования расплавов использовался модуль «CompuTherm Material Thermodynamic Database» (Fe, Ni, Al, Mg, Ti, Cu и др.), содержащий уникальную термодинамическую базу данных, которая позволяет пользователю после ввода химического состава сплава получить температурные зависимости свойств, необходимые для проведения точного расчета литейного процесса. Таким образом были рассчитаны плотность и вязкость расплавов в зависимости от химического состава и температуры.

Диспергирование сплава ХН60М (ЭП367; 06Х15Н60М1) выполняли на лабораторной установке VIGA 2B (ALD, Германия) при температуре 1560 °С, расходе аргона 900±100 м³/ч, диаметре металлопровода (сопла) 5,5 мм. В качестве шихтовых материалов применяли прутки сплава диаметром 20 и 55 мм. Распыляющий газ — аргон с чистотой 99,998 %. В экспериментальных испытаниях для получения порошков сплава на основе никеля ХН60М (ЭП367; 06Х15Н60М1) был использован тип сопла форсунки с параллельными стенками, образующими щель в пределах значений 0,6 и 0,75 мм, давление распыляющего газа составляло 22–25 бар в зависимости от режима атомизации:

№ режима	1	2	3	4
P, бар	25±1	24±1	23±1	22±1

Отбор проб экспериментальных порошков после каждого режима атомизации выполняли согласно ГОСТ 23148-78. Определяли содержание кислорода (по ГОСТ 27417-87) на анализаторе АК-7716 (НПО «Эксан», г. Ижевск); содержание легирующих элементов (ГОСТ 18895-81) — на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре EDX 800HS (Shimadzu, Япония). Морфологию частиц

исследовали (ГОСТ 23402-78) с помощью оптического микроскопа «Axiovert 40 MAT» (Zeiss, Германия). Данные количественной металлографии обрабатывали с помощью программы «ВидеоТест 4». Размер частиц оценивали по диаметру Фере, сферичность частиц — по частным радиусам максимально вписанной и минимально вписанной окружностей. Гранулометрический состав определяли ситовым методом (ГОСТ 18318-94, а также ГОСТ 2266-77) на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 NanoТес» (Fritsch, Германия). Фазовый состав порошков изучали с помощью дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония).

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе «Vega 3 SEM» (Tescan, Чехия). Текучесть порошков определяли по ГОСТ 20899-98.

Результаты и их обсуждение

В программе «ProCAST» была смоделирована вязкость расплава ХН60М при температурах распыления (рис. 1) в сравнении со сплавом на основе железа 12Х18Н10Т, при распылении которого достижение сферической формы частиц не было трудной задачей [25].

Несмотря на то, что вязкость чистого никеля меньше, чем чистого железа, даже при более низкой температуре (табл. 1), а также на то, что у сплавов 12Х18Н10Т и ХН60М примерно равные температуры ликвидуса, наличие в исследуемом сплаве хрома (в больших концентрациях, чем в сплаве 12Х18Н10Т) и молибдена оказало значительное влияние на повышение вязкости сплава ХН60М.

С понижением температуры вязкость расплава ХН60М закономерно возрастает, причем более существенно по сравнению с расплавом 12Х18Н10Т (см. рис. 1).

Температура диспергирования сплава ХН60М была выбрана следующим образом. Известно, что повышение температуры расплава приводит к увеличению доли мелкой фракции. Так, при превышении температуры ликвидуса на 15 % (1600 °С) гранулометрический состав порошка содержит большую часть мелких фракций –63+0 мкм [25], при превышении температуры ликвидуса на 10 % (1540 °С) формируется большее количество крупных фракций. Вязкость расплава Х18Н10Т во втором случае составляет $5,6 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², а для расплава ХН60М это значение вязкости достигается при $t = 1560$ °С.

Таблица 1. Вязкость жидких металлов и сплавов (по данным ProCAST)

Материал	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta \cdot 10^3, \text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$
Железо	1550	7,0
Никель	1450	5,0
ХН60М	1570	5,6
12Х18Н10Т	1570	5,4

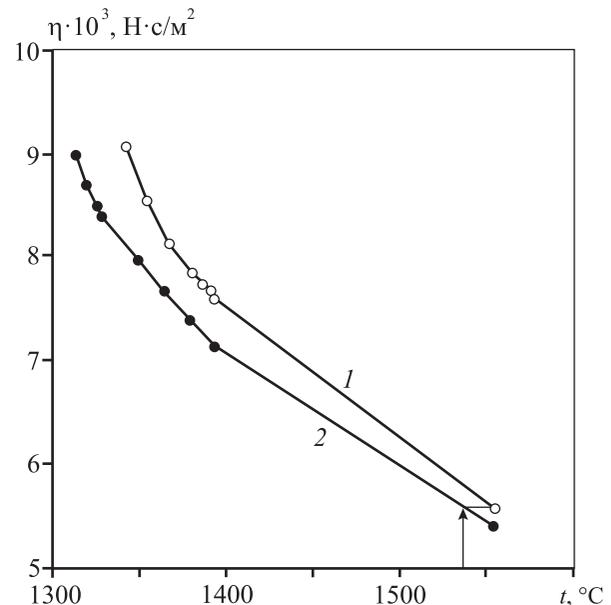


Рис. 1. Зависимость вязкости расплавов ХН60М (1) и 12Х18Н10Т (2) от температуры

Учитывая повышенную вязкость расплава ХН60М, для разрушения струи расплава было выбрано более высокое давление газа, чем для Х18Н10Т.

Анализ химического состава показал, что во всех порошках, полученных по режимам 1–4, содержание кислорода не превышало 0,01 %, а следовательно, во всех случаях на формирование капли и форму частиц оксидные пленки не оказывали влияния, а форму частиц определяли только свойства расплава и условия диспергирования. Содержание легирующих элементов в порошке соответствовало таковому в шихтовом материале с точностью до 0,1 % — во всех партиях порошка. По фазовому составу порошки также не различались — во всех порошках сформировался твердый раствор на основе никеля.

Частицы порошков, полученные при различных давлениях распыления, имеют различную форму (рис. 2).

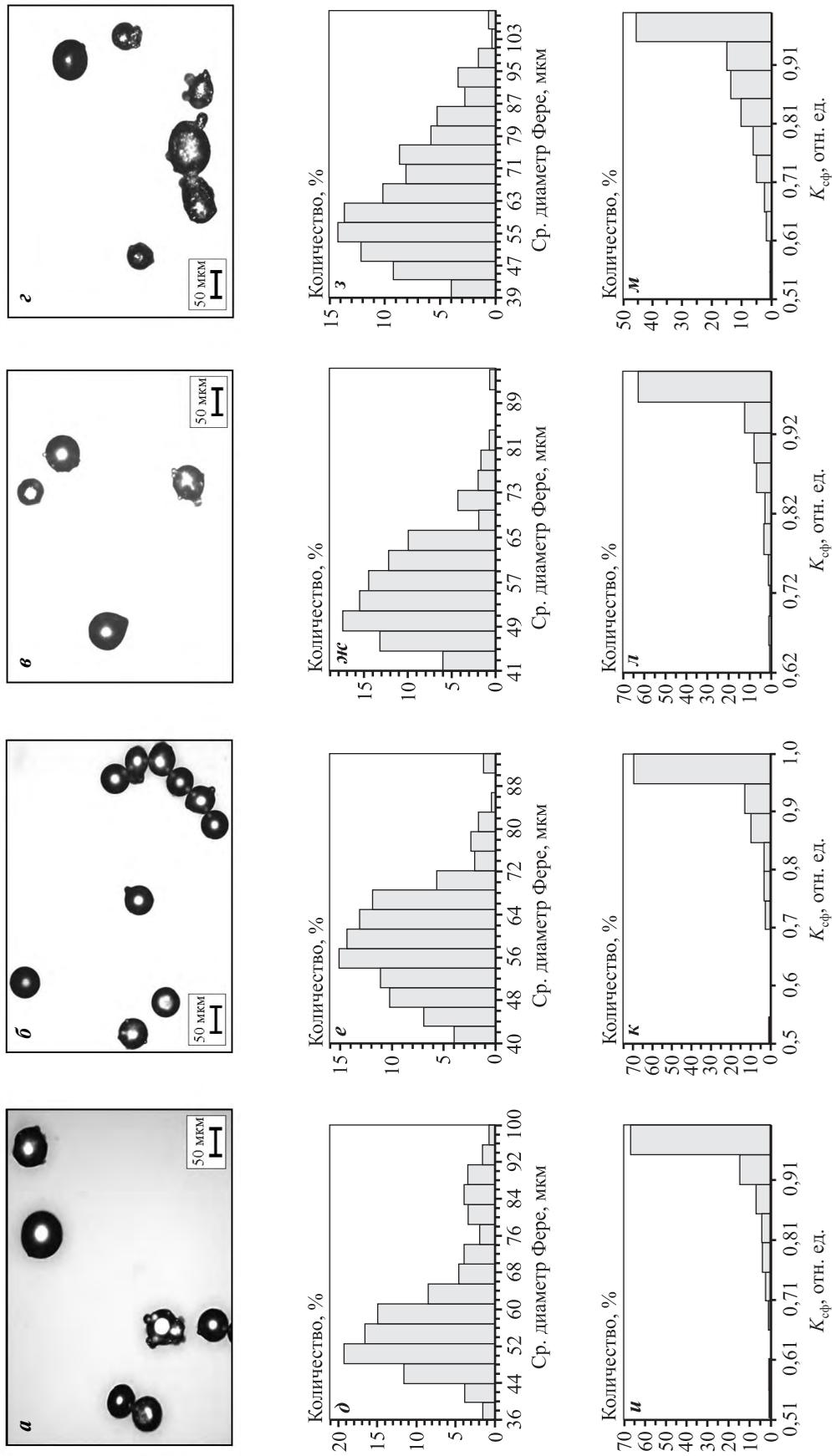


Рис. 2. Фотографии частиц фракции 40–80 мкм, полученных по режимам 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*); гистограммы распределения частиц по размерам (*и–л* для режимов 1–4 соответственно); фактор формы частиц (*и–м* для режимов 1–4)

Таблица 2. Характеристики порошков, полученных по разным режимам

№ режима	Текущность, с	Целевая фракция, %	Коэффициент сферичности	Доля сферических частиц, %	$d_{ср}$, мкм	d_{50} , мкм
1	14,6	22	0,99	82	58	51,3
2	15,2	24	0,99	82	59	50,4
3	14,7	27	0,96	75	57	47,7
4	17,6	30	0,94	60	61,5	52,4

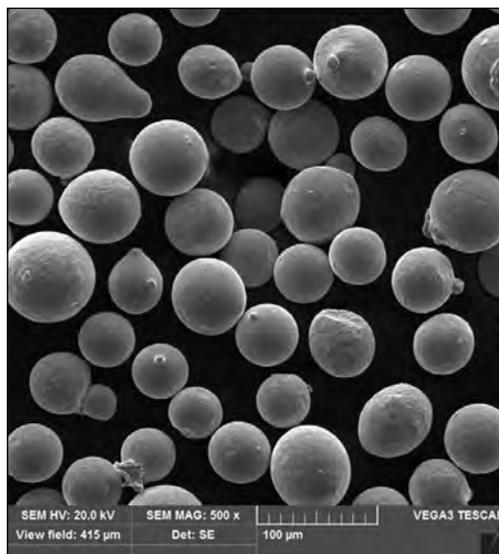


Рис. 3. Изображение со сканирующего микроскопа частиц порошка сплава ХН60М, полученного по режиму 2

Частицы, распыленные при давлении аргона $P = 24 \div 25$ бар (режимы 1, 2), обладают сферической формой — коэффициент сферичности частиц $K_{сф} = 0,99$ (рис. 2, а, б, табл. 2), в составе этих порошков установлена и самая высокая доля сферических частиц (у которых $K_{сф} > 0,9$) — 82 %. На фотографиях доля частиц с сателлитами очень незначительна (рис. 2, а, б, рис. 3).

Анализ изображений частиц, полученных при $P = 22 \div 23$ бар (режимы 3 и 4), показал большое количество частиц несферической формы (рис. 2, в, г), подтвержденное результатами измерений (рис. 2, л, м, табл. 2): коэффициент сферичности равен 0,96 и 0,94, доли сферических частиц — 75 и 60 % соответственно.

Частицы со сферической формой обеспечивают лучшие показатели текущести, чем с неправильной формой, поэтому самый высокий показатель текущести наблюдался у порошка, полученного по режиму 1 (см. табл. 2).

Из результатов измерения текущести порошков

фракции 40—80 мкм, полученных по режимам 1—3 (14,6—15,2 с), следует, что они удовлетворяют требованиям по использованию их в аддитивных технологиях. На характеристику текущести наибольшее влияние оказывают форма и размеры частиц (более крупные и, соответственно, более тяжелые движутся быстрее) [23]. И хотя частицы порошка, полученного по режиму 2, наиболее сферичны, но доля более мелких (более легких) частиц в нем больше (показатель d_{50} немного меньше), чем у порошка, полученного по режиму 1, поэтому время истечения порошка 2 больше. Худшая текущность порошков, полученных по режиму 4, связана с наличием у них большой доли несферических частиц (см. рис. 2, г, табл. 2).

Гранулометрические составы порошков фракции 40—80 мкм, полученных по разным режимам, имеют отличия (рис. 3, д—з), хотя средние размеры их частиц близки. Параметр d_{50} для порошков от всех режимов составляет 47—53 мкм и удовлетворяет требованиям к порошкам для лазерной наплавки.

С гранулометрическим составом связан важный экономический показатель — выход годного по фракции (k). На исследованных режимах выход фракции $-80+40$ мкм составил 22—30 %, причем чем меньше была величина k , тем лучше были форма и текущность порошков (табл. 2). Выход целевой фракции подбирается экспериментально для каждого сплава и оборудования для диспергирования. Анализ полученных результатов выявил монотонно убывающую зависимость целевой фракции и возрастающую зависимость доли сферических частиц при повышении давления распыляющего газа (рис. 4, 5). Также была установлена убывающая зависимость доли сферических частиц от целевой фракции (рис. 6).

Полученные зависимости позволяют оптимизировать параметры атомизации расплава для улучшения технологических характеристик порошков, а также позволяют оценить экономическую эффективность процесса, следующую из со-

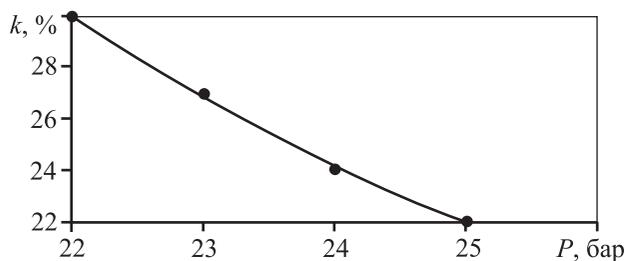


Рис. 4. Зависимость выхода целевой фракции (k) от давления распыляющего газа (P)

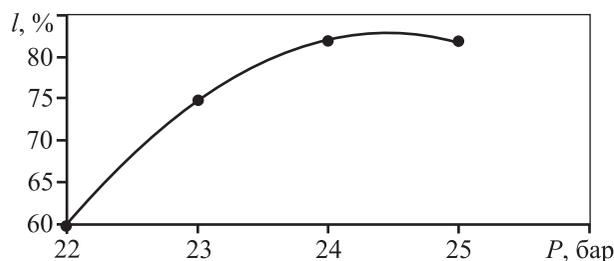


Рис. 5. Зависимость доли сферических частиц (l) от давления распыляющего газа (P)

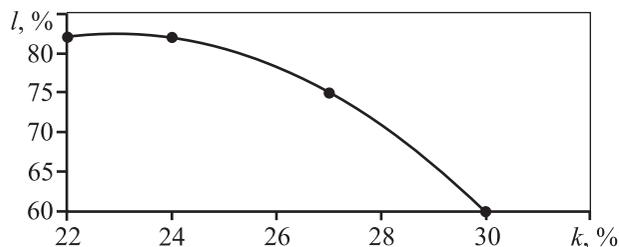


Рис. 6. Зависимость доли сферических частиц (l) от выхода целевой фракции (k)

отношения доли целевой фракции и количества в ней сферических частиц.

Выводы

1. Исследовано влияние давления аргона при газовой атомизации на физические, химические и технологические свойства порошков для лазерной наплавки, полученных при температуре 1560 °С из сплава ХН60М. Установлено, что химический состав фракции $-80+40$ мкм всех порошков не отличается от состава шихтовых материалов. При повышении давления от 22 до 25 бар улучшаются физические и технологические свойства — коэффициент сферичности достигает 0,99, доля сферических частиц возрастает до 82 %, время текучести уменьшается до 14,6 с, однако сокращается выход целевой фракции $-80+40$ мкм с 30 до 22 %.

2. Сравнительный расчет кинематической вязкости расплавов в системе «ProCast» позволяет уточнить температуру распыления экспериментального сплава по известным данным для других сплавов.

Литература/References

1. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А., Гервасьев М.А., Гредитор М.А., Крылова К.М., Кубачек В.В., Мирмельштейн В.А. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 1989.
Sorokin V.G., Volosnikova A.V., Vyatkin S.A., Gervas'ev M.A., Greditor M.A., Krylova K.M., Kubachek V.V., Mirmel'shtein V.A. Marker of steel and alloys. Moscow: Mashinostroenie, 1989 (In Russ.).
2. Братковский Е.В., Заводяный А.В., Шаповалов А.Н., Шевченко Е.А. Специальные стали: Учеб. пос. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2013.
Bratkovskii E.V., Zavodyanyi A.V., Shapovalov A.N., Shevchenko E.A. Special steels. Novotroitsk: NF NITU «MISIS», 2013 (In Russ.).
3. Сорокин И.Л. Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях. *Сварочное производство*. 1997. No. 4. С. 4—11.
Sorokin I.L. Weldability of heat-resistant alloys used in aircraft gas turbine engines. Svarochnoe proizvodstvo. 1997. No. 4. P. 4—11 (In Russ.).
4. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Оспенникова О.Г. Литейные жаропрочные никелевые сплавы. *Все материалы. Энцикл. справочник*. 2012. No. 5. С. 16—21.
Petrushin N.V., Svetlov I.L., Ospennikova O.G. Casting of superalloy nickel alloys. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik. 2012. No. 5. P. 16—21 (In Russ.).
5. Кулешова Е.А., Черкасова Е.Р., Логунов А.В. Дендритная ликвация в никелевых жаропрочных сплавах. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 1981. No. 6. С. 20—23.
Kuleshova E.A., Cherkasova E.R., Logunov A.V. Dendritic segregation in nickel high-temperature alloys. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 1981. No. 6. P. 20—23 (In Russ.).
6. Можарин В.П. Литейное производство. В 2 кн. Кн. 2. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011.
Mozharin V.P. Casting production. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2011 (In Russ.).
7. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Демонис И.М., Орехов Н.Г. Направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов. *Технол. легких сплавов*. 2007. No. 2. С. 60—70.

- Kablov E.N., Toloraiya V.N., Demonis I.M., Orekhov N.G. Directional crystallization of heat-resistant nickel alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2007. No. 2. P. 60–70 (In Russ.).
8. Толорайя В.Н., Демонис И.М., Остроухова Г.А. Формирование монокристаллической структуры литых крупногабаритных турбинных лопаток ГТД и ГТУ на установках высокоградиентной направленной кристаллизации. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2011. No. 1. С. 25–33.
Toloraiya V.N., Demonis I.M., Ostroukhova G.A. Formation of a single-crystal structure of cast large-size turbine blades for gas turbine engines and gas turbines in high-gradient directional crystallization plants. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2011. No. 1. P. 25–33 (In Russ.).
 9. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Раевских А.Н., Тренинков И.А. Высокоградиентная направленная кристаллизация интерметаллидного сплава на основе Ni₃Al системы Ni–Al–Ta, упрочненного фазой TaC. *Тр. ВИАМ*. 2017. No. 3. URL:http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1074.
Petrushin N.V., Eliutin E.S., Raevskikh A.N., Treninkov I.A. High-gradient directional crystallization of the Ni–Al–Ta intermetallic alloy based on the Ni–Al–Ta system refined with the TaC phase. *Trudy VIAM*. 2017. No. 3. URL:http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1074 (In Russ.).
 10. Klocke F. Technological and economical assessment of alternative process chains for blisk manufacturer original research article. *Procedia CIRP*. 2015. Vol. 35. P. 67–72.
 11. Агеев С.В., Гиршов В.Л. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии. *Металлообработка*. 2015. No. 4 (88). С. 56–60.
Ageev S.V., Girshov V.L. Hot isostatic pressing in powder metallurgy. *Metalloobrabotka*. 2015. No. 4 (88). P. 56–60 (In Russ.).
 12. Hur S.M., Choi K.H., Lee S.H., Chang P.K. Determination of fabricating orientation and packing in SLS process. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 112. P. 236–243.
 13. Yasa E., Kruth J. Application of laser re-melting on Selective laser melting parts. Catholic University of Leuven, Dept. of Mech. Eng. Heverlee, Belgium. *Adv. Product. Eng. Manag.* 2011. Vol. 4. P. 259–270. URL: <https://lirias.kuleuven.be> (accessed: 03.09.2018).
 14. Kruth J.-P., Froyen L., Van Vaerenbergh J., Mercelis P., Rombouts M., Lauwers B. Selective laser melting of iron-based powder. *J. Mater. Process. Technol.* 2004. Vol. 149. P. 616–622.
 15. Felgueroso D., Vijande R., Cuetos J.M., Tucho R., Hernandez A. Parallel laser melted tracks: Effects on the wear behavior of plasma-sprayed Ni-based coatings. *Wear*. 2008. Vol. 264. P. 247–263.
 16. Guozhi X., Jingxian Z., Yijun L., Keyu W., Xiangyin M., Pinghua L. Effect of laser remelting on corrosion behavior of plasma-sprayed Ni-coated WC coatings. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 460–461. P. 351–356.
 17. Grabowski A., Formanek B., Sozanska M. Laser remelting of Al–Fe–TiO₃ composite powder incorporated in an aluminum matrix. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 2006. Vol. 18. No. 1–2. P. 95–98.
 18. Rombouts M. Selective Laser Sintering/Melting of iron-based powders: Ph.D. thesis. Belgium: Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
 19. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Добыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении: Пос. для инженеров. М.: НАМИ, 2015.
Zlenko M.A., Nagaitsev M.V., Dovbysh V.M. Additive technologies in mechanical engineering. Moscow: NAMI, 2015 (In Russ.).
 20. Rai G., Lavernia E., Grant N.J. Powder size distribution in ultrasonic gas atomization. *J. Met.* 1985. No. 37 (8). P. 22–29.
 21. Lubanska H. Correlation of spray ring data for gas atomization of liquid metals. *J. Met.* 1970. No. 22 (2). P. 45–49.
 22. Morakotjinda M., Fakpan K., Yotkaew T., Tosangthum N., Krataithong R., Daraphan A., Siriphol P., Wila P., Vattanagul B., Tongsri R. Gas atomization of low melting-point metal powders. *Chiang Mai J. Sci.* 2010. No 37 (1). P. 55–63.
 23. Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии: Курс лекций. Красноярск: ИПК СФУ, 2008. URL: http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_lectures.pdf (дата обращения: 03.09.2018).
Osokin E.N., Artem'eva O.A. Powder metallurgy processes. Krasnoyarsk: IPK SFU, 2008. URL: http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_lectures.pdf (accessed: 03.09.2018) (In Russ.).
 24. Antipas G. Gas atomization of aluminium melts: Comparison of analytical models. *Metals*. 2012. Vol. 2. P. 202–210.
 25. Оглезнева С.А., Сметкин А.А., Митин В.И., Калинин К.В. Влияние параметров атомизации расплава на технологические характеристики порошка марки 12X18H10T. *Вестн. Перм. нац. иссл. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение*. 2017. Т. 20. No. 4. С. 34–48.
Oglezneva S.A., Smetkin A.A., Mitin V.I., Kalinin K.V. Influence of melt atomization parameters on technological characteristics of powder 12X18H10T. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2017. Vol. 20. No. 4. P. 34–48 (In Russ.).

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29

Влияние добавок алюминия на содержание и параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках

© 2019 г. Т.Л. Талако, А.И. Лецко, Ю.А. Реутёнок, А.П. Абрамчук, С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, А.А. Сметкин

Институт порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа, г. Минск

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 04.10.18 г., доработана 17.12.18 г., подписана в печать 20.12.18 г.

Исследована зависимость фазового состава и параметров тонкой структуры карбосилицида титана в порошках, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, от концентрации алюминия в реакционной смеси 5Ti/2SiC/1C. Содержание алюминия варьировали в диапазоне 0,1–0,4 мол. доли при сохранении общего содержания углерода. Установлено, что добавки алюминия не только влияют на выход карбосилицида титана, но и способствуют преимущественному формированию в продуктах синтеза Ti_5Si_3 вместо $TiSi_2$, идентифицируемого в порошках, не содержащих алюминий. Введение небольшого количества алюминия (0,1 мол. доли) приводит к формированию твердого раствора $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ и позволяет снизить содержание примесных фаз в СВС-порошках на 6 %. При более высоком содержании алюминия в реакционной смеси концентрация карбосилицида в СВС-порошках уменьшается, а двойных соединений (TiC , Ti_5Si_3 , $TiAl$) – соответственно растёт. В пределах концентраций 0,1–0,25 мол. доли заметного эффекта от введения алюминия на параметры кристаллической решетки карбосилицида титана в СВС-порошках не обнаружено. Заметный рост параметров a и c $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (от $a = 3,067 \text{ \AA}$, $c = 17,67 \text{ \AA}$ до $a = 3,07 \text{ \AA}$, $c = 17,73 \text{ \AA}$) при сохранении соотношения c/a в пределах известных значений ($c/a = 5,78$) наблюдается лишь при концентрации алюминия 0,4 мол. доли. Размер кристаллитов карбосилицида титана зависит, в первую очередь, от параметров горения. В то же время деформация кристаллической решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ в СВС-порошках монотонно растёт с увеличением содержания алюминия в реакционной смеси в исследованном диапазоне концентраций.

Ключевые слова: карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , порошок, тонкая структура, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), реакционная смесь, алюминий.

Талако Т.Л. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. лаборатории новых материалов и технологий Института порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа (ИПМ) (220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: talako@tut.by.

Лецко А.И. – канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией новых материалов и технологий ИПМ. E-mail: letsko@tut.by.

Реутёнок Ю.А. – мл. науч. сотр. той же лаборатории ИПМ. E-mail: yuriy_reutsionak@mail.ru.

Абрамчук А.П. – мл. науч. сотр. лаборатории металлофизики ИПМ. E-mail: alina_romanovskaya3101@mail.ru.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., науч. рук-ль Научного центра порошкового материаловедения (НЦПМ) Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) (614013, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Каченюк М.Н. – канд. техн. наук, доцент НЦПМ ПНИПУ. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru.

Сметкин А.А. – канд. техн. наук, доцент НЦПМ ПНИПУ. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Для цитирования: Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутёнок Ю.А., Абрамчук А.П., Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Сметкин А.А. Влияние добавок алюминия на содержание и параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 1. С. 22–29.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29.

Talako T.L., Letsko A.I., Reutsionak Yu.A., Abramchuk A.P., Oglezneva S.A., Kachenjuk M.N., Smetkin A.A.
The effect of aluminum additives on the content and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in SHS powders

The dependence of the phase composition and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis on the concentration of aluminum in the 5Ti/2SiC/1C reaction mixture was investigated. The aluminum concentration was varied in the range of 0.1–0.4 mole fraction while maintaining the total carbon content. It has been established that aluminum additives not only affect the yield of titanium carbosilicide, but also contribute to the predominant formation of Ti_5Si_3 instead of $TiSi_2$ in synthesis products, which is identified in non-aluminum powders. The introduction of a small amount of aluminum (0.1 mole fraction) leads to the formation of a solid solution of $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ and reduces the content of

impurity phases in SHS powders by 6 %. With a higher aluminum content in the reaction mixture, the concentration of carbosilicide in SHS powders decreases, and that of binary compounds (TiC, Ti₅Si₃, TiAl) increases accordingly. Within the concentration range of 0.1–0.25 mole fraction, no noticeable effect was observed from the introduction of aluminum on the crystal lattice parameters of titanium carbosilicide in SHS powders. A significant increase in the parameters *a* and *c* of Ti₃Si_{1-x}Al_xC₂ (from *a* = 3.067 Å, *c* = 17.67 Å to *a* = 3.07 Å, *c* = 17.73 Å) while maintaining the ratio with *c/a* within known values (*c/a* = 5.78) is observed only when the aluminum concentration is 0.4 mole fraction. The crystallite size of titanium carbosilicide depends primarily on the burning parameters. At the same time, the deformation of the Ti₃Si_{1-x}Al_xC₂ crystal lattice in SHS powders monotonically grows with increasing aluminum content in the reaction mixture in the investigated concentration range.

Keywords: Ti₃SiC₂ titanium carbosilicide, powder, fine structure, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), reaction mixture, aluminum.

Talako T.L. – Dr. Sci. (Tech.), principal researcher of the laboratory «New materials and technologies», State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute» (220005, Belarus, Minsk, Platonov str., 41). E-mail: talako@tut.by.

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

Reutsionak Yu.A. – research assistant of the laboratory «New materials and technologies», State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute». E-mail: yuriy_reutsionak@mail.ru.

Abramchuk A.P. – engineer of the Laboratory of physics of metals, State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute». E-mail: alina_romanovskaya3101@mail.ru.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., scientific head of the Scientific Centre of powder materials science of Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614013, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Kachenyuk M.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Scientific Centre of powder materials science of PNRPU. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru.

Smetkin A.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Scientific Centre of powder materials science of PNRPU. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Citation: Talako T.L., Letsko A.I., Reutsionak Yu.A., Abramchuk A.P., Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A.

The effect of aluminum additives on the content and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in SHS powders. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 22–29 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29.

Введение

Благодаря уникальному сочетанию свойств карбосилицид титана Ti₃SiC₂ рассматривается в качестве перспективного конструкционного и функционального материала [1–5]. По сравнению с традиционной конструкционной керамикой, изготавливаемой из соответствующих двойных карбидов типа MX, карбосилицид титана является относительно мягким и исключительно стойким к разрушению [3, 4]. Благодаря невысокой плотности, удельный модуль упругости соединения Ti₃SiC₂ сравним с Si₃N₄ и примерно в 3 раза выше, чем у металлического титана, а порог развития усталостной трещины (ΔK_{II}) в Ti₃SiC₂ выше по сравнению с традиционными керамическими материалами и некоторыми металлами [4, 5].

Однако традиционные технологии получения карбосилицида титана методами горячего изостатического прессования или высокотемпературного реакционного спекания без приложения давления чрезвычайно дороги [5, 6], поэтому разработка более дешевых способов получения Ti₃SiC₂, в том числе и в виде порошков, является актуальной

научно-технической задачей. Основная проблема при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) карбосилицида титана состоит в сложности получения однофазного продукта [7–13]. Это связано со схожестью кристаллических структур TiC и Ti₃SiC₂ [14, 15], многостадийностью процессов формирования карбосилицида, протекающих с участием промежуточных фаз [10, 11, 16–19], сравнительно узким диапазоном параметров формирования Ti₃SiC₂, возможностью его разложения при высоких температурах, а также ограниченным временем взаимодействия компонентов в условиях СВС [10, 11, 20, 21].

Известно, что повысить выход Ti₃SiC₂ при СВС удастся с помощью предварительной механической активации реакционных смесей [20]. В ряде работ установлены положительные эффекты увеличения содержания кремния выше стехиометрического, чтобы скомпенсировать его потери в процессе синтеза [21, 22]. Небольшое уменьшение содержания углерода также отмечалось как благоприятный фактор для снижения concentra-

ции побочных продуктов при синтезе Ti_3SiC_2 [22, 23].

Еще одним эффективным подходом к повышению выхода карбосилицида титана в продуктах синтеза является введение в реакционные смеси химических соединений (карбидов титана и кремния, силицидов титана) [18–21, 24–27]. Так, в спрессованных образцах из реакционной смеси $Ti-Si-C$ с соотношением компонентов, соответствующим стехиометрическому составу карбосилицида, даже без оптимизации СВС-процесса образуется около 80 % Ti_3SiC_2 [10, 21].

В работах [28–30] показана возможность устранения примесного карбида титана в образцах Ti_3SiC_2 , полученных реакционным горячим прессованием с участием жидкой фазы смесей элементарных порошков, при добавлении небольшого количества алюминия.

Целью настоящей работы являлось изучение эффектов введения алюминия в реакционные смеси $Ti-Si-C$ для получения СВС-порошков на содержание и параметры тонкой структуры Ti_3SiC_2 .

Исходные материалы и методы исследований

Для приготовления реакционных смесей использовали следующие материалы: порошок титана марки ПТОМ-1 ($\geq 98,9$ %, ≤ 45 мкм); порошок карбида кремния марки 63С F1200 (≥ 96 %, ≤ 5 мкм); углерод технический (сажа) марки ПМ-15ТС (зольность $\leq 0,10$ %, размер частиц $\leq 0,5$ мкм). В качестве базовой была выбрана реакционная смесь с молярным соотношением компонентов $5Ti : 2SiC : 1C$, обеспечивающая формирование ≈ 93 % Ti_3SiC_2 в условиях искрового плазменного спекания [31] (далее обозначаемая как А 0). Алюминий вводили в реакционные смеси таким образом, чтобы он замещал часть атомов кремния в соответствии с формулой $5Ti-(2-x)SiC-xAl-(1+x)C$, где $x = 0,1; 0,15; 0,25$ и $0,4$. В соответствии с содержанием (мол. доли) алюминия реакционным смесям присвоены следующие обозначения:

А 0,1: $5Ti-1,9SiC-0,1Al-1,1C$,

А 0,15: $5Ti-1,85SiC-0,15Al-1,15C$,

А 0,25: $5Ti-1,75SiC-0,25Al-1,25C$,

А 0,4: $5Ti-1,6SiC-0,4Al-1,4C$.

Реакционные смеси перед СВС обрабатывали в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch, Германия) с воздушным охлаждением при часто-

те вращения барабана 250 об/мин и соотношении масс шаров и обрабатываемого материала 10 : 1 в течение 15 мин.

СВС проводили в экспериментальном реакторе в атмосфере аргона с использованием предварительного подогрева реакционной смеси и последующего поджига вольфрамовой спиралью. Навеску порошка массой 100 г засыпали в цилиндрический стальной контейнер диаметром 35 мм и высотой 70 мм. Степень заполнения контейнера составляла 50–55 %. Предварительный подогрев контейнера с порошком до 400 °С осуществляли в трубчатой печи сопротивления, установленной в реакторе. Предварительный подогрев для иницирования СВС в системе $Ti-Si-C$ был необходим, поскольку значительная часть углерода и кремния связаны в соединении SiC , а содержание оставшегося углерода недостаточно для обеспечения самоподдерживающейся экзотермической реакции [20]. Полученный спек размалывали в планетарной мельнице до размера частиц менее 70 мкм.

Фазовый состав и параметры тонкой структуры синтезируемых материалов анализировали на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku, Япония) в монохроматизированном CuK_{α} -излучении ($\lambda = 1,5418$ Å), применяя программный пакет PDXL. Параметры кристаллической решетки уточняли, используя полнопрофильный анализ Ритвельда [32]. Для построения теоретической дифрактограммы на основании заданной модели структуры (параметров решетки, симметрии, координат атомов, тепловых параметров) вычисляются положения дифракционных максимумов $2\theta_j$ и их интенсивности. Затем дифракционные максимумы «размываются» функцией Ω_{ij} , определяющей форму профилей пиков. Параметры, отображающие форму и полуширину функции Ω_{ij} , подбираются эмпирически. Параметры модели (структурные и профильные) уточняются итерационно методом наименьших квадратов. Задача уточнения параметров заключается в поиске минимума функционала, которым является «профильный-взвешенный» фактор R_{wp} (сумма квадратов разностей между экспериментальными данными и рассчитанной моделью в каждой точке рентгенограммы). Для всех исследованных дифрактограмм погрешность определения относительного содержания фаз не превышала 1 %.

Искажения решетки и размер кристаллитов оценивали методом построения Вильямсона–Холла. Содержание алюминия в карбосилициде

титана определяли методом локального микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА) с применением сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 (Tescan, Чехия), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром INCA 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Анализ выполнен при ускоряющем напряжении на микроскопе 20 кВ. Использовали среднее значение из 3–5 измерений.

Результаты и их обсуждение

Процессы, происходящие в процессе предварительной механической обработки реакционных смесей Ti—SiC—C для последующего СВС, подробно рассмотрены в работе [20]. Основной целью этого этапа является создание композиционных частиц агломератного типа с равномерным распределением реагентов без их заметного химического взаимодействия. Обработка в планетарной мельнице позволила снизить температуру иницирования процесса до 400 °С и получить более однородную структуру продукта при высокой воспроизводимости результатов.

На рис. 1, а представлена дифрактограмма порошка, полученного в реакционной смеси А 0. Фа-

зовый состав продукта включает Ti_3SiC_2 (75 %), TiC (10 %) и $TiSi_2$ (15 %) (табл. 1).

Введение в реакционную смесь 0,1 мол. доли алюминия приводит к формированию твердого раствора замещения на основе карбосилицида титана $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (табл. 2), заметному снижению интенсивности основных пиков карбида титана и появлению характерных линий силицида Ti_5Si_3 на дифрактограмме продукта (см. рис. 1, б). Относительное содержание карбосилицида титана в полученных порошках, по данным рентгенофазового анализа, составляет 81 %.

Увеличение содержания алюминия до 0,15 мол. доли (реакционная смесь А 0,15) сопровождается некоторым повышением содержания Ti_5Si_3 и небольшим ростом количества карбида титана (до 15 %) в СВС-порошке (см. рис. 1, в) по сравнению с продуктами, полученными в реакционных смесях А 0 и А 0,1. Кроме того, на дифрактограмме появляются слабые следы интерметаллида $TiAl$.

Небольшое повышение концентраций TiC , Ti_5Si_3 и $TiAl$ сохраняется и при росте содержания Al до 0,25 мол. доли (образец А 0,25) (см. рис. 1, г). Однако при увеличении мол. доли алюминия в реакционной смеси до 0,4 (образец А 0,4) интенсивность пиков карбида титана и интерметаллида

Таблица 1. Фазовый состав СВС-порошков в зависимости от содержания алюминия в реакционной смеси (по данным полнопрофильного рентгенофазового анализа по методу Ритвельда)

Реакционная смесь	Содержание фазы, отн. %				
	$Ti_3SiC_2/Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$	TiC	$TiSi_2$	Ti_5Si_3	TiAl
А 0	75	10	15	—	—
А 0,1	81	9	—	10	—
А 0,15	73	15	—	11	1
А 0,25	67	16	—	13	4
А 0,4	51	20	—	15	14

Таблица 2. Параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках в зависимости от содержания алюминия в реакционной смеси

Реакционная смесь	Параметры кристаллической решетки карбосилицида титана, Å			Содержание Al в карбосилициде титана, мас. %	Размер кристаллитов, Å	Деформация, %
	a	c	c/a			
А 0	3,069	17,67	5,76	—	330	0,108
А 0,1	3,067	17,67	5,76	0,2	370	0,110
А 0,15	3,067	17,67	5,76	0,22	490	0,122
А 0,25	3,068	17,68	5,76	0,50	456	0,134
А 0,4	3,070	17,73	5,78	1,04	437	0,193

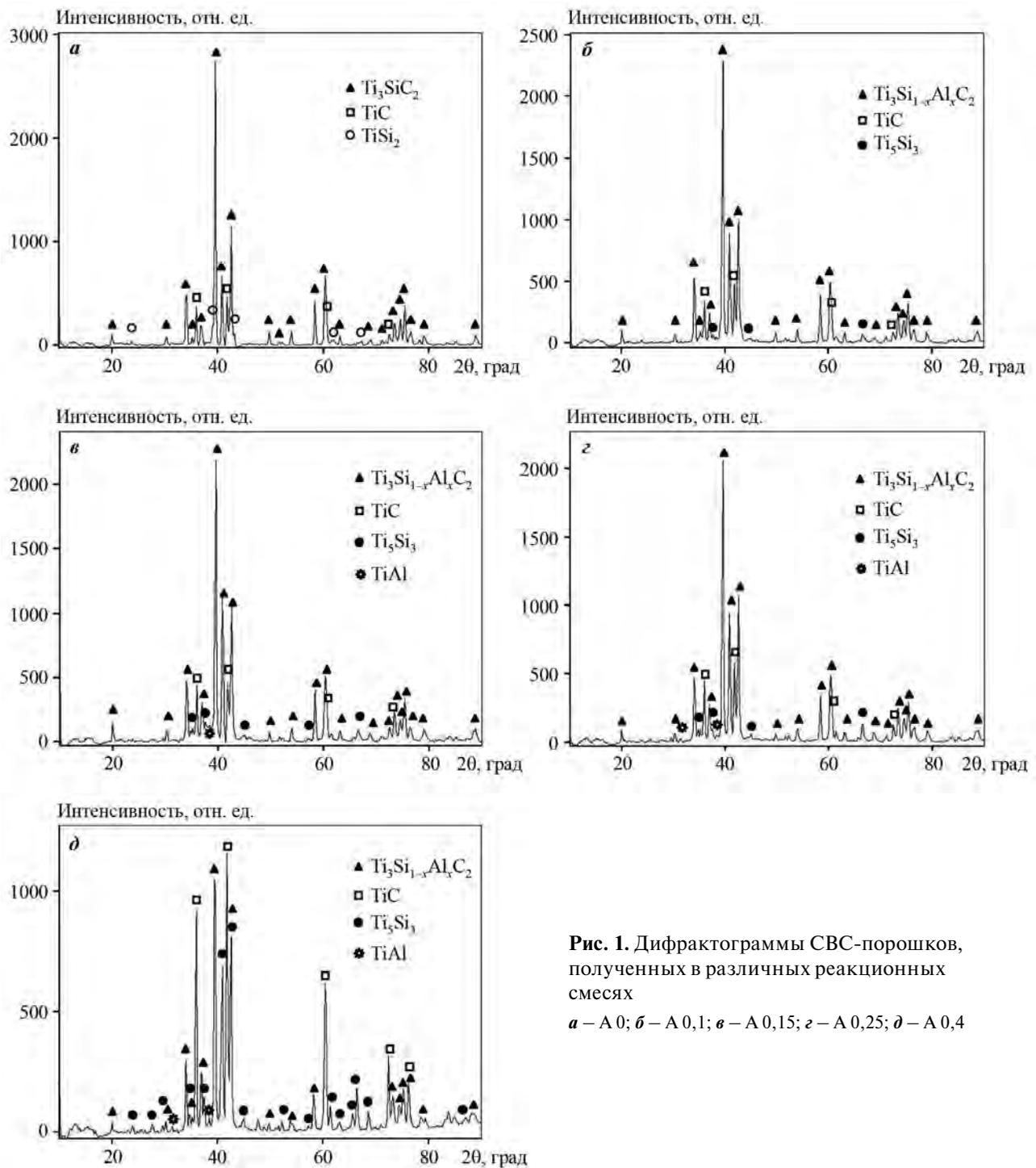


Рис. 1. Дифрактограммы СВС-порошков, полученных в различных реакционных смесях
a – А 0; *б* – А 0,1; *в* – А 0,15; *з* – А 0,25; *д* – А 0,4

TiAl на дифрактограмме СВС-порошка заметно возрастает, а относительное содержание карбосилицида титана снижается до 51 % (см. рис. 1, д и табл. 1).

Таким образом, судя по увеличению относительной интенсивности линий карбосилицида титана при снижении интенсивности линий двойных соединений на соответствующих дифракто-

граммах, введение небольшого количества алюминия (порядка 0,1 мол. доли) в реакционную смесь $5Ti-2SiC-1C$ (с замещением соответствующего содержания кремния при сохранении общей концентрации углерода) приводит к формированию твердого раствора $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ и позволяет уменьшить содержание примесных фаз, формирующихся в условиях СВС. Дальнейшее повышение доли

Al не оказывает положительного эффекта на выход карбосилицида титана в СВС-порошках, и при содержании алюминия 0,4 мол. доли отмечается резкое увеличение концентрации двойных соединений.

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями [28], в которых аналогичный эффект наблюдали в условиях реакционного горячего прессования смесей элементарных порошков. Авторы [29] объясняют положительный эффект от введения алюминия ростом доли так называемого эффективного TiC_x , который участвует в дальнейших реакциях образования карбосилицида титана. Снижение содержания Ti_3SiC_2 при дальнейшем увеличении концентрации алюминия связывают с отклонением соотношений кремния и графита за пределы стехиометрии карбосилицида.

Следует отметить, что в нашем случае замещение кремния алюминием (с учетом использования в качестве кремнийсодержащего компонента SiC) сопровождается повышением содержания в реакционных смесях свободного углерода. Неизбежным следствием этого является рост теплового ресурса системы и, соответственно, увеличение температуры процесса. К сожалению, из-за значительного (примерно двукратного) удлинения образцов в процессе синтеза корректно измерить температуру и скорость горения не удалось. Тем не менее более высокие значения размеров кристаллитов в образцах A 0,15—A 0,4 (см. табл. 2), резкое снижение содержания карбосилицида титана и повышение концентрации двойных соединений в образце A 0,4, а также более мелкий размер кристаллитов в образце A0, полученном при температуре предварительного подогрева 200 °C (305 Å), могут служить косвенным подтверждением роста температуры горения в системах с более высокой долей алюминия (и, соответственно, углерода).

В то же время меньшее значение размера кристаллитов $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ при значительном росте концентраций карбида и силицида титана в СВС-порошке A 0,4, по сравнению с порошками A 0,25 и A 0,15, может быть связано с более высокой скоростью охлаждения образцов с более высоким содержанием Al за счет более быстрого распространения фронта волны горения.

Таким образом, размер кристаллитов карбосилицида титана, вероятно, зависит не столько от количества алюминия в реакционной смеси, сколько от параметров процесса синтеза. В то же время де-

формация решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ монотонно растет с увеличением содержания алюминия в исследованном диапазоне концентраций.

Для образцов A 0—A 0,25 значения параметров решетки лежат в типичном диапазоне расчетных и экспериментальных значений Ti_3SiC_2 [15] при практически постоянном соотношении c/a (см. табл. 2). При содержании алюминия 0,4 мол. доли (образец A 0,4) наблюдается заметное увеличение a и c , хотя соотношение c/a остается в пределах диапазона известных значений [15].

Выводы

1. Исследована зависимость фазового состава и параметров тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках от концентрации алюминия в реакционной смеси $5Ti-2SiC-1C$. Установлено, что замещение кремния алюминием в диапазоне 0,1—0,4 мол. доли при сохранении общего содержания углерода влияет на выход карбосилицида титана и способствует преимущественному формированию в продуктах синтеза силицида Ti_5Si_3 вместо $TiSi_2$, идентифицируемого в порошках, полученных без добавок алюминия.

2. Введение 0,1 мол. доли алюминия приводит к формированию твердого раствора $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ и позволяет снизить содержание примесных фаз в СВС-порошках на 6 % по сравнению с порошком, не содержащим алюминия. Однако при дальнейшем росте концентрации алюминия в реакционной смеси наблюдается обратная зависимость. При 0,4 мол. доли Al количество $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ в СВС-порошках снижается до 51 % при одновременном увеличении доли двойных соединений (TiC , Ti_5Si_3 , $TiAl$).

3. В пределах концентраций 0,1—0,25 мол. доли заметного влияния алюминия на параметры решетки карбосилицида титана в СВС-порошках не обнаружено. Более высокие концентрации Al приводят к росту параметров решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (до $a = 3,07$ Å и $c = 17,73$ Å) при сохранении соотношения c/a в пределах известных значений ($c/a = 5,78$).

4. Размер кристаллитов карбосилицида титана зависит не столько от содержания алюминия, сколько от параметров СВС. В то же время деформация кристаллической решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ в СВС-порошках монотонно растет с увеличением содержания алюминия в реакционной смеси в исследованном диапазоне концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-58-00031 Бел_а и Т18Р-101).

Литература/References

1. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. P. 1953—1956. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
2. Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scripta Mater.* 1997. Vol. 36. P. 535—541.
3. Barsoum M.W., El-Raghy T., Radovic M. Ti_3SiC_2 : A layered machinable ductile carbide. *Interceram.* 2000. Vol. 49. P. 226—233.
4. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25—1300 °C. *J. Mater. Lett.* 2003. No. 57. P. 1295—1299.
5. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *Int. Mater. Rev.* 2011. Vol. 56. P. 143—166. <http://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
6. Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Получение Ti_3SiC_2 . *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. No. 3. С. 292—297.
Istomin P.V., Nadutkin A.V., Ryabkov Yu.I., Goldin B.A. Preparation of Ti_3SiC_2 . *Neorganicheskie materialy.* 2006. Vol. 42. No. 3. P. 292—297 (In Russ.).
7. Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M. Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 5. P. 283—287. [http://doi.org/10.1016/0955-2219\(89\)90022-8](http://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90022-8).
8. Lis J., Miyamoto Y., Pampuch R., Tanihata K. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS Techniques. *Mater. Lett.* 1995. Vol. 22. P. 163—168.
9. Григорян А.Э., Рогачев А.С., Сычев А.Е., Левашов Е.А. СВС и формирование структуры композитных материалов в трехкомпонентных системах Ti—Si—C, Ti—Si—N и Ti—B—N. *Огнеупоры и технич. керамика.* 1999. No. 11. С. 7—11.
Grigoryan A.E., Rogachev A.S., Sychev A.E., Levashov E.A. SHS and the formation of the structure of composite materials in the three-component systems Ti—Si—C, Ti—Si—N, and Ti—B—N. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 1999. No. 11. P. 7—11 (In Russ.).
10. Riley D.P., Kisi E.H., Hansen T.C., Hewat A.W. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 : I. Ultra-high-speed neutron diffraction study of the reaction mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85. P. 2417—2424. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00474.x>.
11. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Konovalikhin S.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti—Si—C system: Features of product patterning. *Nanotechnol. in Russia.* 2015. Vol. 10. No. 1—2. P. 67—74.
12. Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства MAX-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . *Вестн. Томск. гос. ун-та. Химия.* 2015. No. 1. С. 33—38.
Radishevsky V.L., Lepakova O.K., Afanasyev N.I. Synthesis, structure and properties of MAX phases Ti_3SiC_2 and Nb_2AlC . *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya.* 2015. No. 1. P. 33—38 (In Russ.).
13. Tayebifard S.A., Yazdani-Rad R. The effect of Si substitution for SiC on SHS in the Ti—Si—C system. *Int. J. SHS.* 2018. Vol. 27. No. 1. P. 51—54. <http://doi.org/10.3103/S1061386218010107>.
14. Jeitschko W., Novotny H. Die Kristallstruktur Ti_3SiC_2 — Ein Neuer Komplexcarbidge-Typ. *Monatsh. Chem.* 1967. Vol. 98. P. 329—337.
15. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 . *Журн. структур. химии.* 2011. Т. 52. No. 4. С. 806—822.
Medvedeva N.I., Ynyashin A.N., Ivanovskiy A.L. Modeling of electronic structure, chemical bond and properties of ternary silicocarbide Ti_3SiC_2 . *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2011. Vol. 52. No. 4. P. 806—822 (In Russ.).
16. El-Raghy T., Barsoum M.W. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : I. Reaction path and microstructure evolution. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. P. 2849—2854.
17. Wu E., Kisi E.H., Kennedy S.J., Studer A.J. In situ neutron powder diffraction study of Ti_3SiC_2 synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2281—2288. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01003.x>.
18. Wu E., Kisi E.H., Riley D.P., Smith R.I. Intermediate phases in Ti_3SiC_2 synthesis from Ti/SiC/C mixtures studied by time-resolved neutron diffraction. *J. Amer. Cer. Soc.* 2004. Vol. 85. P. 3084—3086. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00584.x>.
19. Wu E., Riley D.P., Kisi E.H., Smith R.I. Reaction kinetics in Ti_3SiC_2 synthesis studied by time-resolved neutron diffraction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. P. 3503—3508. <http://doi.10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.005>.
20. Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D. SHS of Ti_3SiC_2 : ignition temperature depression by mechanical activation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 1051—1058.
21. Kisi E.H., Hansen T.C., Hewat A.W. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from $3Ti + SiC +$

- C reactants. *J. Mater. Sci. Lett.* 2003. Vol. 22. P. 1101—1104.
22. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. P. 2957—2961.
23. Sun Z.M., Yang S., Hashimoto H. Ti_3SiC_2 powder synthesis. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 1873—1877.
24. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 from Ti/ $TiSi_2$ /TiC powder mixtures through pulse discharge sintering (PDS) technique. *Mater. Res. Innovat.* 2002. Vol. 5. P. 185—189.
25. Yang S., Sun Z.M., Hashimoto H. Reaction in Ti_3SiC_2 powder synthesis from a Ti—Si—TiC powder mixture. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 368. P. 312—317.
26. Yeh C.L., Shen Y.G. Effects of TiC addition on formation of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 458. P. 286—291.
27. Yeh C.L., Shen Y.G. Effects of SiC addition on formation of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 461. P. 654—660.
28. Zhou Y.C., Zhang H.B., Liu M.Y., Wang J.Y., Bao Y.W. Preparation of TiC free Ti_3SiC_2 with improved oxidation resistance by substitution of Si with Al. *Mater. Res. Innovat.* 2004. Vol. 8. P. 97—102. <http://doi.org/10.1080/14328917.2004.11784838>.
29. Zhang H.B., Zhou Y.C., Bao Y.W., Li M.S., Wang J.Y. Intermediate phases in synthesis of Ti_3SiC_2 and $Ti_3Si(Al)C_2$ solid solutions from elemental powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 2373—2380.
30. Yang S., Sun Z.M., Yang Q., Hashimoto H. Effect of Al addition on the synthesis of Ti_3SiC_2 bulk material by pulse discharge sintering process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 27. P. 4807—4812. http://doi.org/10.1524/zpch.2005.219.10_2005.1411.
31. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Low temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/SiC/C powders. *Mater. Sci. Technol.* 2004. Vol. 20. P. 1252—1256. <http://doi.org/10.1179/026708304X6103>.
32. Bish D.L., Howard S.A. Quantitative phase analysis using the rietveld method. *J. Appl. Cryst.* 1988. Vol. 21. P. 86—91.

УДК 621.762 + 629.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41

Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr–Si–Mo–B

© 2019 г. **А.Н. Астапов, Ю.С. Погожев, М.В. Лемешева, С.И. Рупасов,
В.И. Вершинников, И.П. Лифанов, Л.Н. Рабинский**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)
Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),
г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 26.07.18 г., подписана в печать 31.07.18 г.

Работа посвящена получению композиционной порошковой керамики на основе ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья, а также ее последующей консолидации методом горячего прессования (ГП). Процесс горения реакционных смесей характеризуется довольно высокими адиабатическими температурами в диапазоне 2060–2120 К и скоростями горения в интервале 8,3–9,4 г/с. Выход целевого продукта при магнийтермическом восстановлении составляет 34–38 %. Полученный порошок содержит в своем составе 13–47 % ZrB_2 , 21–70 % $ZrSi_2$, 2–32 % $ZrSi$ и 10–18 % $MoSi_2$ в зависимости от состава исходной реакционной смеси, характеризуется высокой структурной однородностью и состоит из композиционных частиц полиэдрической формы со средним размером порядка 8 мкм. Структура керамики, консолидированной методом ГП из СВС-порошка, гомогенная и включает игольчатые зерна ZrB_2 , распределенные в матрице из $ZrSi_2$, включения $MoSi_2$ различной морфологии и силиката $ZrSiO_4$, распределенные по границам зерен $ZrSi_2$. Полученные ГП-образцы характеризуются высокой степенью однородности химического состава и остаточной пористостью 2,5–7,4 %.

Ключевые слова: СВС, магнийтермическое восстановление, консолидация, горячее прессование, гетерофазная керамика, ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$.

Астапов А.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения МАИ (125993, г. Москва, Волоколамское ш., 4). E-mail: lexha1985@inbox.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС», ст. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: uspogozhev@mail.ru.

Лемешева М.В. – аспирант, инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Рупасов С.И. – ст. науч. сотр. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru.

Вершинников В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории № 14 самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Лифанов И.П. – аспирант кафедры перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения МАИ. E-mail: leaf.un.off@gmail.com.

Рабинский Л.Н. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения МАИ. E-mail: rabinskiy@mail.ru.

Для цитирования: Астапов А.Н., Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н. Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr–Si–Mo–B. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 1. С. 30–41.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41.

Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N.
**Magniothermal synthesis and consolidation of multicomponent powder ceramics
in the Zr–Si–Mo–B system**

The work aims to obtain composite powder ceramics based on ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) according to the scheme of magnesium thermal reduction from oxide raw materials, as well as its subsequent

consolidation by hot pressing (HP). The combustion of the reaction mixtures is characterized by rather high adiabatic temperatures in the range of 2060 to 2120 K and burning rates in the range of 8,3 to 9,4 g/s. The yield of the end product with magnesiothermal reduction is 34–38 %. The resulting powder contains 13–47 % ZrB₂, 21–70 % ZrSi₂, 2–32 % ZrSi, and 10–18 % MoSi₂ depending on the composition of the initial reaction mixture. It is characterized by high structural homogeneity and consists of composite particles of polyhedral shape with an average about 8 microns in size. The structure of ceramics consolidated by the HP method from SHS powder is homogeneous and includes ZrB₂ needle grains distributed in a ZrSi₂ matrix, MoSi₂ inclusions of various morphology and ZrSiO₄ silicate, distributed along the grain boundaries of ZrSi₂. The samples obtained by HP are characterized by a high degree of homogeneity of the chemical composition and a residual porosity of 2,5–7,4 %.

Keywords: SHS, magnesiothermal reduction, consolidation, hot pressing, heterophase ceramics, ZrB₂–ZrSi₂–MoSi₂.

Astapov A.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of advanced materials and technologies for aerospace application, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: lexxa1985@inbox.ru.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», senior researcher of the Scientific-educational centre of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii prospect, 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Lemesheva M.V. – postgraduate student, engineer of Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Rupasov S.I. – senior research scientist of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS». E-mail: rupasov@isis.ru.

Vershinnikov V.I. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of the Laboratory № 14 of self-propagating high-temperature synthesis, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Lifanov I.P. – postgraduate student of the Department of advanced materials and technologies for aerospace application, MAI. E-mail: leaf.un.off@gmail.com.

Rabinskiy L.N. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of advanced materials and technologies for aerospace application, MAI. E-mail: rabinskiy@mail.ru.

Citation: Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N. Magnesiothermal synthesis and consolidation of multicomponent powder ceramics in the Zr–Si–Mo–B system. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 30–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41.

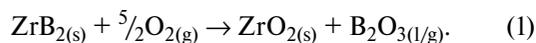
Введение

В настоящее время одной из основных технологических задач современной авиационной и ракетно-космической техники является создание новых конструкционных материалов для изготовления различных теплонагруженных конструкций и элементов высокоскоростных летательных аппаратов. Изделия из таких конструкционных материалов должны сохранять свою геометрическую форму и размеры, обладать стабильными физико-механическими, химическими, эксплуатационными и теплозащитными свойствами в течение всего периода работы [1]. Обеспечение комплекса указанных характеристик позволит повысить коэффициент полезного действия двигательных установок, снизить уровень вредных выбросов в атмосферу за счет увеличения температуры сгорающих газов, повысить надежность и долговечность теплонагруженных конструкций.

Наиболее перспективным материалом в этом случае представляется высокотемпературная ке-

рамика на основе боридов циркония или гафния, обладающая чрезвычайно высокой температурой плавления, превышающей 3000 °С, и повышенной стойкостью к абляции по сравнению с традиционно используемой керамикой на основе SiC [2, 3]. С экономической точки зрения наиболее выгодно применение керамики на основе ZrB₂, себестоимость которой значительно ниже по сравнению с аналогичной на основе HfB₂, обладающей схожими свойствами [4]. Диборид циркония ZrB₂, являясь одним из самых стабильных бинарных боридов, имеет высокие температуру плавления (3245 °С), теплопроводность (57,9 Вт/(м·К)), твердость (22 ГПа), прочность (до 565 МПа) [6], низкий коэффициент теплового расширения (5,9·10⁻⁶ °С⁻¹) [5], невысокую плотность 6,09 г/см³ [7] и хорошую жаростойкость [8]. Однако, несмотря на все преимущества, чистая керамика из ZrB₂ не применяется на практике, так как обладает низкой пластичностью, плохо уплотняется и спе-

кается [9], а ее стойкость к высокотемпературному окислению ограничена температурой 1100 °С [10]. Механизмы окисления ZrB_2 в широком температурном диапазоне подробно изучены в работах [10, 11]. При окислении чистого ZrB_2 по реакции (1) образуются пористые частицы ZrO_2 и стекловидная фаза B_2O_3 с температурой плавления 480 °С:



При температурах свыше 1100 °С оксид бора B_2O_3 переходит в легколетучий субоксид B_2O_2 , который интенсивно испаряется с поверхности частиц ZrO_2 [12, 13]. В результате этого между частицами ZrO_2 образуется пористое пространство, что способствует дальнейшей диффузии кислорода в глубь материала и в конечном итоге приводит к сквозному окислению. Для повышения высокотемпературной стойкости керамики на основе ZrB_2 ее легируют различными силицидами, например $TaSi_2$, $ZrSi_2$ или $MoSi_2$ [14–16], что также обуславливает улучшение ее прочности. Высокотемпературное окисление силицидов сопровождается образованием различных защитных пленок, состоящих из оксидов различного состава. Так, при окислении $MoSi_2$ на поверхности формируется защитный слой SiO_2 [17], который в условиях экстремально высоких температур (свыше 1800 °С) сильно утоняется за счет испарения кремния в виде монооксида SiO , что приводит к увеличению степени его дефектности и снижению эффективности защиты от окисления [18, 19]. Окисление $ZrSi_2$ сопровождается образованием стекловидной фазы $ZrSiO_4/SiO_2$ [20], которая выступает в качестве диффузионного барьера, эффективно препятствуя проникновению кислорода в объем керамики. Присутствие бора в многокомпонентной керамике способствует формированию боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$ [14], эффективно залечивающего трещины и поры, возникающие в защитном слое в процессе окисления [21]. Введение силицидов $MoSi_2$, $ZrSi_2$ повышает не только стойкость керамики к окислению, но и уплотняемость в процессе ее консолидации методами горячего прессования (ГП) или искрового плазменного спекания (ИПС) [22, 23].

Эффективным способом получения керамики на основе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [24–26]. Различные схемы создания подобной порошковой керамики методом СВС описаны в работах [27–31]. Порошковая СВС-технология

магнийтермического восстановления [26] весьма энергоэффективна, так как основана на использовании тепла, выделяющегося при протекании химических реакций между компонентами реакционной смеси, и позволяет получать высокочистые композиционные порошки на основе тугоплавких соединений с применением менее дорогостоящего оксидного сырья. Металлотермические порошки характеризуются высокой дисперсностью и однородностью по гранулометрическому составу. В результате больших скоростей нагрева и охлаждения в СВС-порошке формируется большое количество дефектов, что улучшает их способность к спеканию [31].

Консолидированную боридно-силицидную керамику в основном получают из композиционных порошков или их смесей методами ГП и ИПС [32, 33]. Известны работы по использованию гибридных технологий СВС + ГП (reactive HP) и СВС + ИПС (reactive SPS) [32, 34]. Однако применение гибридных способов сопряжено с рядом проблем. В первую очередь, это значительные различия в температурах плавления исходных компонентов смеси и необходимость использования элементных порошков высокой чистоты. Технология силового СВС-компактирования лишена данных недостатков и позволяет получать подобную керамику с мелкозернистой структурой и остаточной пористостью на уровне 1,5–3,0 % [35]. Однако это не всегда удовлетворяет требованиям к таким материалам. Для получения высокоплотной керамики целесообразно применять комбинированный двухстадийный способ, когда полученный на 1-й стадии гетерофазный СВС-порошок консолидируют с использованием методов ГП или ИПС.

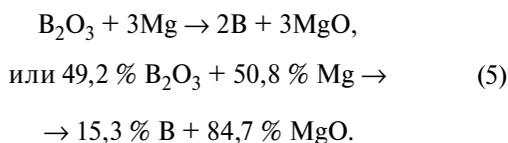
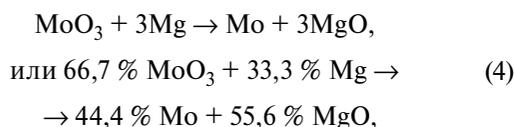
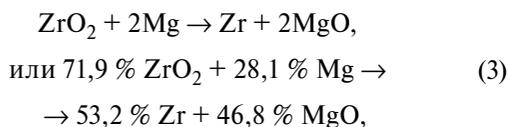
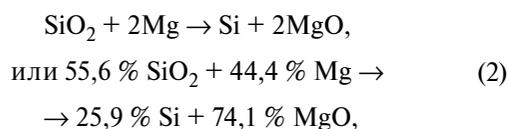
Настоящая работа посвящена исследованию возможности магнийтермического синтеза порошковой керамики на основе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ в режиме горения и ее последующей консолидации методом горячего прессования, а также изучению особенностей фазового состава и структуры.

Материалы и методы исследований

Для получения композиционных керамических порошков на основе бориды и силициды циркония использовали схему магнийтермического синтеза с восстановительной стадией [26]. Исход-

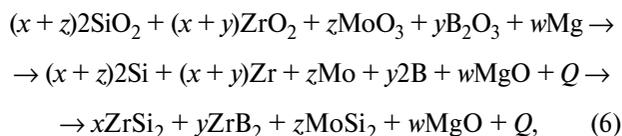
ными компонентами для приготовления реакционных смесей служили порошки оксидов кремния SiO_2 (ЧДА), циркония ZrO_2 (ЧДА) и молибдена MoO_3 (ЧДА) с содержанием основного вещества 98,0—99,5 % в своем составе. В качестве источника бора применяли гранулированный крупнозернистый порошок борного ангидрида B_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99,0 %, который предварительно размалывали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) (ИСМАН, г. Черноголовка) при соотношении масс порошка и размольных тел 1 : 5, а затем просеивали для выделения фракции с размером частиц менее 100 мкм. В качестве восстановителя использовали порошок чистого магния марки МПФ-3 с содержанием активного компонента 98,5—99,5 % и средним размером частиц 100—150 мкм, который вводился в состав реакционных смесей с некоторым избытком, что обеспечивало максимальную степень восстановления оксидных компонентов.

Расчет составов реакционных смесей для синтеза композиционных порошков проводили с учетом первичного взаимодействия между исходными компонентами по реакциям



При этом соотношение между данными реакциями подбиралось таким образом, чтобы обеспечить варьирование концентраций элементов после восстановления в диапазонах, мас. %: 42,3—66,2 Zr, 20,7—40,5 Si, 4,2—14,9 Mo и 2,1—9,2 B. Последующее взаимодействие восстановленных компонентов между собой позволило получить композиционные порошки на основе ZrB_2 , ZrSi_2 и MoSi_2 при

варьировании их концентраций в широком интервале. В общем виде схема магнийтермического синтеза керамических порошков описывается формулой



где x, y, z, w — коэффициенты, зависящие от заданного состава конечного продукта; Q — теплота, выделяющаяся в результате протекания химических реакций, Дж/моль.

Порошки исходных компонентов смешивались в ШВМ в герметичных стальных барабанах с использованием твердосплавных мелющих тел цилиндрической формы при соотношении 1 : 6. Синтез готовых реакционных смесей проводили в универсальной СВС-установке (реакторе) марки СВС-8 (ИСМАН, г. Черноголовка) с объемом реакционной камеры 8 л. Реакционную смесь загружали в графитовый контейнер путем свободной насыпки. Процесс горения инициировали при помощи вольфрамовой спирали, которую размещали таким образом, чтобы она касалась поверхности смеси. Синтез проводили в среде аргона при избыточном давлении 3 МПа. Протекание процесса горения контролировали по манометру, регистрирующему давление внутри реакционной камеры СВС-установки. Массовую скорость горения определяли по формуле

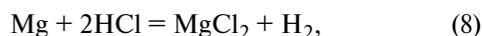
$$U_{\Gamma}^m = G/\tau, \quad (7)$$

где U_{Γ}^m — массовая скорость горения, г/с; G — масса реакционной смеси, загружаемой в графитовый контейнер; τ — время горения, определяемое временным отрезком между началом подъема давления в реакционной камере и началом его падения.

Адиабатическую температуру горения ($T_{\Gamma}^{\text{ад}}$) реакционных смесей оценивали с использованием специализированного программного обеспечения THERMO (ИСМАН, г. Черноголовка).

Полученный спек, представляющий собой полупродукт, состоящий из композиционных частиц, содержащих целевые фазы и оксид магния MgO , дробили в щековой дробилке, а затем измельчали в ШВМ. Для удаления MgO , а также избыточного непрореагировавшего магния и выделения керамических порошков из полупродукта применяли химическое (кислотное) обогащение в

водном растворе соляной кислоты (HCl марки ХЧ) по реакциям



Выход (η) целевого продукта определяли как отношение его массы после кислотного обогащения (m) к массе исходного синтезированного полупродукта (M):

$$\eta = (m/M) \cdot 100 \%. \quad (10)$$

Полученный осадок целевого продукта фильтровали, промывали водой и сушили при температуре 100 °С, а затем размалывали в ШВМ и просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм. Для деагломерации частиц полученного порошка его подвергали размолу в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 (ООО «Техника и технология дезинтеграции», г. Санкт-Петербург).

Полученные композиционные порошки консолидировали методом ГП на установке DSP515 SA (Dr. Fritsch, Германия). Процесс проводили при температуре 1200–1250 °С и давлении прессования 30 МПа в графитовой пресс-форме диаметром 50 мм. Температуру в процессе ГП контролировали пирометром, установленным на внешней стороне матрицы пресс-формы на расстоянии 25 мм от консолидируемого образца.

Исследование гранулометрического состава полученных композиционных порошков осуществляли на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (Dr. Fritsch, Германия).

Фазовый состав изучали методом РФА на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохро-

матического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку проводили пошаговым сканированием в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при времени экспозиции на точку съемки 4 с. Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

Морфологию полученных керамических порошков и микроструктуру консолидированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенном, для определения элементного состава структурных составляющих, рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN System 7» (Thermo Scientific, США). Съемку проводили как во вторичных, так и в отраженных электронах при увеличениях 100–5000 крат.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 выборочно представлены составы реакционных смесей для синтеза композиционных порошков, параметры процесса (адиабатическая температура $T_r^{\text{ад}}$ и массовая скорость горения U_r^m), а также расчетный равновесный состав продуктов синтеза при $T_r^{\text{ад}}$. Здесь же приведен выход целевого продукта η .

Расчетные значения адиабатических температур горения реакционных смесей примерно одинаковы и находятся в диапазоне $T_r^{\text{ад}} = 2060 \div 2120$ К. Наибольшей $T_r^{\text{ад}}$ характеризуется смесь состава 2 с максимальным содержанием оксида бора, который восстанавливается в процессе горения и взаимодействует с расплавом Zr–Si с образованием наибольшего количества диборида ZrB_2 по реакции $\text{Zr} + 2\text{B} = \text{ZrB}_2$ ($\Delta G = -283,3$ кДж/моль

Таблица 1. Расчетные составы реакционных смесей, параметры горения, равновесный состав продуктов синтеза при $T_r^{\text{ад}}$ и выход целевого продукта

№ состава	Содержание исходных компонентов в шихте, мас. %					$T_r^{\text{ад}}$, К	U_r^m , г/с	Равновесный состав продуктов синтеза, мас. %						η , %
	SiO ₂	ZrO ₂	MoO ₃	B ₂ O ₃	Mg			ZrB ₂	MoSi ₂	Zr ₅ Si ₃	ZrSi	Si	MgO	
	1	30,7	23,7	4,0	2,9			38,7	2060	8,3	5	4	16	
2	16,2	29,9	5,5	10,3	38,1	2120	9,4	16	6	23	–	–	55	34
3	21,8	28,7	5,2	6,5	37,8	2070	9,4	11	6	–	23	8	52	37
4	28,7	24,1	6,2	2,7	38,3	2060	9,1	4	7	16	–	9	64	38
5	23,0	30,5	6,4	2,7	37,4	2060	8,3	4	7	–	39	7	43	35

при $T = 2000$ К). Кроме того, в равновесном составе продуктов синтеза данной смеси присутствует максимальное количество силицида Zr_5Si_3 (23 %), реакция образования которого из элементов также является наиболее термодинамически выгодной в двойной системе $Zr-Si$ ($\Delta G = -542,3$ кДж/моль при $T = 2000$ К). Равновесный состав продуктов синтеза включает диборид ZrB_2 , силициды Zr_5Si_3 , $ZrSi$, $MoSi_2$, чистый Si и шлаковую фазу MgO в различном соотношении в зависимости от состава исходной реакционной смеси. Все указанные фазы, за исключением Si , находятся в конденсированном состоянии в данном интервале температур. Однако следует учитывать, что по мере охлаждения продуктов синтеза будет происходить эволюция фазового состава, а следовательно, состав конечных продуктов будет отличаться от приведенного в табл. 1.

Полученные значения массовых скоростей горения также довольно велики и варьируются в интервале $U_r^m = 8,3 \div 9,4$ г/с. Наиболее высокие значения U_r^m установлены для смесей составов 2 и 3, содержащих максимальное количество оксида бора B_2O_3 и минимальное количество оксида кремния SiO_2 .

Значения выхода целевого продукта — композиционного керамического порошка — при магнийтермическом восстановлении практически не зависят от состава смесей и варьируются в интервале $\eta = 34 \div 38$ %.

Фазовый состав синтезированных композиционных порошков после кислотного обогащения (отмытки от шлаковой фазы MgO и непрореагировавшего Mg) представлен в табл. 2.

Качественно фазовый состав синтезированных композиционных СВС-порошков близок к расчетному и включает диборид циркония ZrB_2 и силициды $ZrSi_2$, $ZrSi$, $MoSi_2$, концентрации которых варьируются в широких пределах в зависимости от состава исходной реакционной смеси. Основным и наиболее важным отличием фазового состава полученных порошков от расчетного состава является присутствие высшего силицида $ZrSi_2$, который более легкоплавкий ($t_{пл} = 1620$ °С) по сравнению с Zr_5Si_3 ($t_{пл} = 2180$ °С). Температурная область существования фазы Zr_5Si_3 ограничивается 1745—2180 °С, и ее наличие в продуктах синтеза возможно только в условиях чрезвычайно высоких скоростей охлаждения продуктов СВС-реакций. В порошке состава 1, по результатам РФА, зафиксировано наличие порядка 7 % свободного избыточно-

Таблица 2. Фазовый состав композиционных СВС-порошков после кислотного обогащения

№ состава	Содержание фазы, мас. %					
	ZrB_2 (hP3/4)	$ZrSi_2$ (oC12/1)	$ZrSi$ (oP8/3)	$MoSi_2$ (tI6/2)	Si (cF8/1)	ZrO_2 (cF12/1)
1	13	70	—	10	7	—
2	47	21	12	15	—	5
3	29	43	11	12	—	5
4	12	66	2	18	1	1
5	10	37	32	16	—	5

го Si , а в порошках составов 2, 3 и 5 — порядка 5 % высокотемпературной модификации оксида ZrO_2 с кубической решеткой. Вероятно, это связано с гетерогенностью исходных порошковых смесей и, как следствие, не полным восстановлением оксида ZrO_2 в процессе горения, который при нагреве свыше 1170 °С переходит из моноклинной в тетрагональную модификацию, а при нагреве выше 2000 °С — в кубическую [36]. Известно, что кубическая модификация ZrO_2 является нестабильной [37], но данное структурное состояние может быть стабилизировано в присутствии MgO [38], который образует с ZrO_2 твердый раствор замещения с кубической решеткой, стабильный при всех температурах.

На рис. 1 представлены интегральные и дифференциальные кривые гранулометрического состава для синтезированного керамического порошка состава 2. Для остальных полученных СВС-порошков данные кривые носят аналогичный характер. Здесь же приведены фотографии микроструктуры, позволяющие оценить морфологию и размер частиц.

Видно (см. рис. 1, б), что микроструктура синтезированного порошка, полученная методом магнийтермического восстановления, неоднородна и состоит как из микронных частиц, так и агломератов размером до 35 мкм. Высокоэнергетическая обработка полученного СВС-порошка в ПЦМ не только позволила снизить количество агломерированных частиц и их средний размер до 5—7 мкм, но и повысить гомогенность (рис. 1, в). Частицы полученного композиционного СВС-порошка после деагломерации (размола) имеют полиэдрическую форму, близкую к округлой. Дифференциальные кривые гранулометрического состава полученных порошков демонстрируют нормальное распреде-

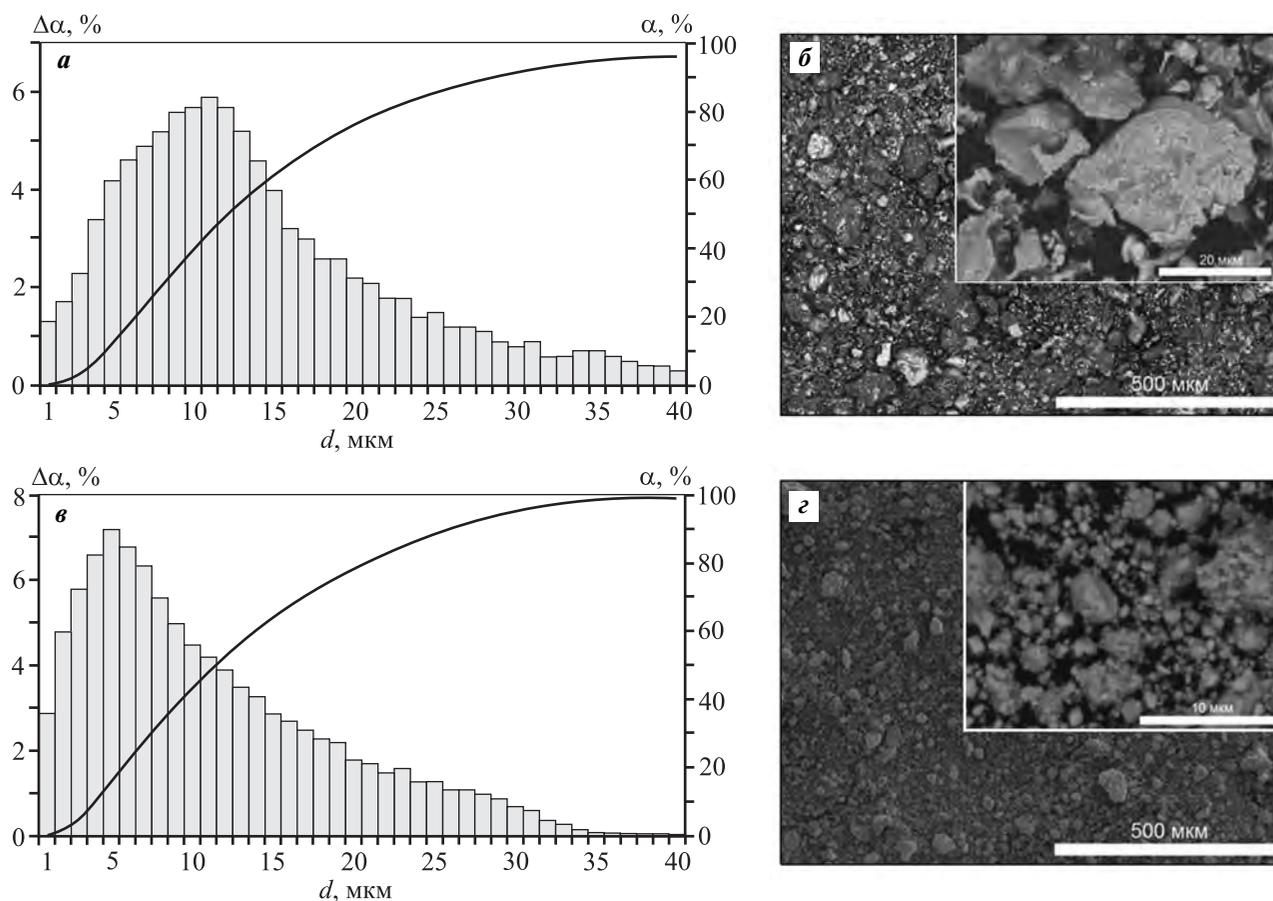


Рис. 1. Гранулометрический состав и микроструктура полученного СВС-порошка состава 2 до (а, б) и после (в, г) размола в ПЦМ

Таблица 3. Интегральный гранулометрический состав СВС-порошков

№ состава	Размер частиц, мкм							
	до измельчения				после измельчения в ПЦМ			
	D_{10}	D_{50}	D_{99}	$D_{ср}$	D_{10}	D_{50}	D_{99}	$D_{ср}$
1	3,6	11,2	48,4	13,9	1,0	5,6	34,5	8,2
2	3,0	11,3	58,3	14,7	0,9	5,6	34,1	8,0
3	2,8	10,4	49,5	13,3	0,8	5,3	33,5	7,9
4	3,1	10,3	46,7	12,9	0,9	5,6	33,9	7,9
5	3,0	10,6	78,2	15,0	0,9	5,8	34,3	8,1

ление частиц по размерам с одним максимумом на кривой (рис. 1, а, в), который смещается в область меньших размеров частиц после размола в ПЦМ (рис. 1, в). В табл. 3 представлены результаты анализа интегрального гранулометрического состава полученных порошков в виде численных значений максимального размера частиц, объемная доля которых составляет 10 % (D_{10}), 50 % (D_{50}) и 99 % (D_{99}).

Здесь же представлены значения среднего размера частиц ($D_{ср}$) до и после измельчения в ПЦМ.

Максимальный размер частиц синтезированных порошков до измельчения варьируется в диапазоне 46,7–78,2 мкм. При этом значения среднего размера составляют 12,9–15,0 мкм. Измельчение порошка в ПЦМ в течение 2 мин приводит к снижению максимального размера частиц до

Таблица 4. Фазовый состав консолидированных ГП-образцов композиционной керамики

№ состава	Фазовый состав, мас. %				
	ZrB ₂ (hP3/4)	ZrSi ₂ (oC12/1)	MoSi ₂ (tI6/2)	ZrO ₂ (mP12/3)	ZrSiO ₄ (tI24/3)
1	14	62	12	—	12
2	47	23	13	8	9
3	28	42	13	—	17
4	13	54	16	—	17
5	18	61	16	5	—

33,5—34,5 мкм, а среднего размера — до 7,9—8,2 мкм. Сопоставление между собой значений D_{10} и D_{50} до и после размола позволяет сделать вывод о существенном увеличении объемной доли мелкой фракции после обработки в ПЦМ.

В табл. 4 приведены результаты исследований фазового состава консолидированных образцов композиционной керамики, полученных методом горячего прессования из синтезированных СВС-порошков.

Фазовые составы консолидированных образцов композиционной керамики (см. табл. 4) и исходных СВС-порошков (см. табл. 2) очень близки. Основными составляющими в компактных ГП-образцах являются ZrB₂, ZrSi₂ и MoSi₂, соотношение концентраций которых варьируется в зависимости от состава. В то же время имеются некоторые различия. Так, в составе ГП-образцов отсутствуют фазы моносилцида ZrSi и чистого кремния Si, зафиксированные в синтезированных СВС-порошках. По всей видимости, в процессе ГП при длительной изотермической выдержке в интервале температур 1200—1250 °С моносилцид ZrSi насыщается кремнием с образованием ZrSi₂. Также в процессе изотермической выдержки при ГП с последующим более медленным охлаждением, по сравнению с процессом СВС, ZrO₂ переходит из высокотемпературной нестабильной кубической модификации в стабильную моноклинную модификацию. Наряду с указанными фазами в составе ГП-образцов обнаружен силикат циркония ZrSiO₄. Данное тройное соединение образуется в результате химического взаимодействия оксидов циркония и кремния [39] по реакции



Оксид кремния может находиться в составе синтезированных композиционных СВС-порошков в

виде высокодисперсных включений в аморфном состоянии, что не позволяет зафиксировать его наличие методом РФА и делает его практически неразличимым на фотографиях структуры. Кроме того, нельзя исключать наличие аморфного оксида кремния в СВС-порошках вследствие неполного восстановления реакционной смеси в процессе магнийтермического синтеза.

На рис. 2 представлены микроstructures керамических образцов, полученных методом ГП из синтезированных СВС-порошков.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) хорошо коррелируют с данными РФА. Основными структурными составляющими, вне зависимости от состава, являются зерна ZrB₂, распределенные в матрице из дисилицида ZrSi₂, а также включения дисилицида молибдена MoSi₂ и сложного оксида ZrSiO₄. Самостоятельные зерна оксида циркония ZrO₂ в структуре образцов не различимы. По-видимому, они находятся в областях, соответствующих силикату ZrSiO₄, который располагается по границам фазы ZrSi₂. Несмотря на то, что во всех образцах структурные составляющие одинаковы, их дисперсность и морфология различны. Во всех без исключения образцах зерна ZrB₂ имеют прямоугольную вытянутую форму, а их размер в продольном направлении меняется от 2—3 до 7—10 мкм. Наиболее сильно отличаются морфология и дисперсность включений дисилицида молибдена MoSi₂. Так, например, в образцах составов 1 и 5 включения MoSi₂ представляют собой довольно крупные зерна неправильной формы, а в образце 2 они более дисперсные. В образцах составов 3 и 4 выделения фазы MoSi₂ представляют собой прослойки внутри матрицы ZrSi₂ и очень напоминают собой структуру эвтектического типа. При этом в образце 4 помимо прослоек присутствуют высокодисперсные выделения фазы MoSi₂ субмикронного размера.

На рис. 3 приведены карты распределения основных элементов (Zr, Mo и Si) на примере ГП-образца состава 5, снятые методом ЭДС с поверхности поперечного шлифа площадью 300×200 мкм. Представленные карты демонстрируют довольно высокую однородность распределения основных элементов по объему ГП-образца.

В табл. 5 представлены результаты измерения гидростатической и истинной плотностей, а также остаточной пористости консолидированных ГП-образцов исследуемой керамики. Видно, что полученные ГП-образцы характеризуются оста-

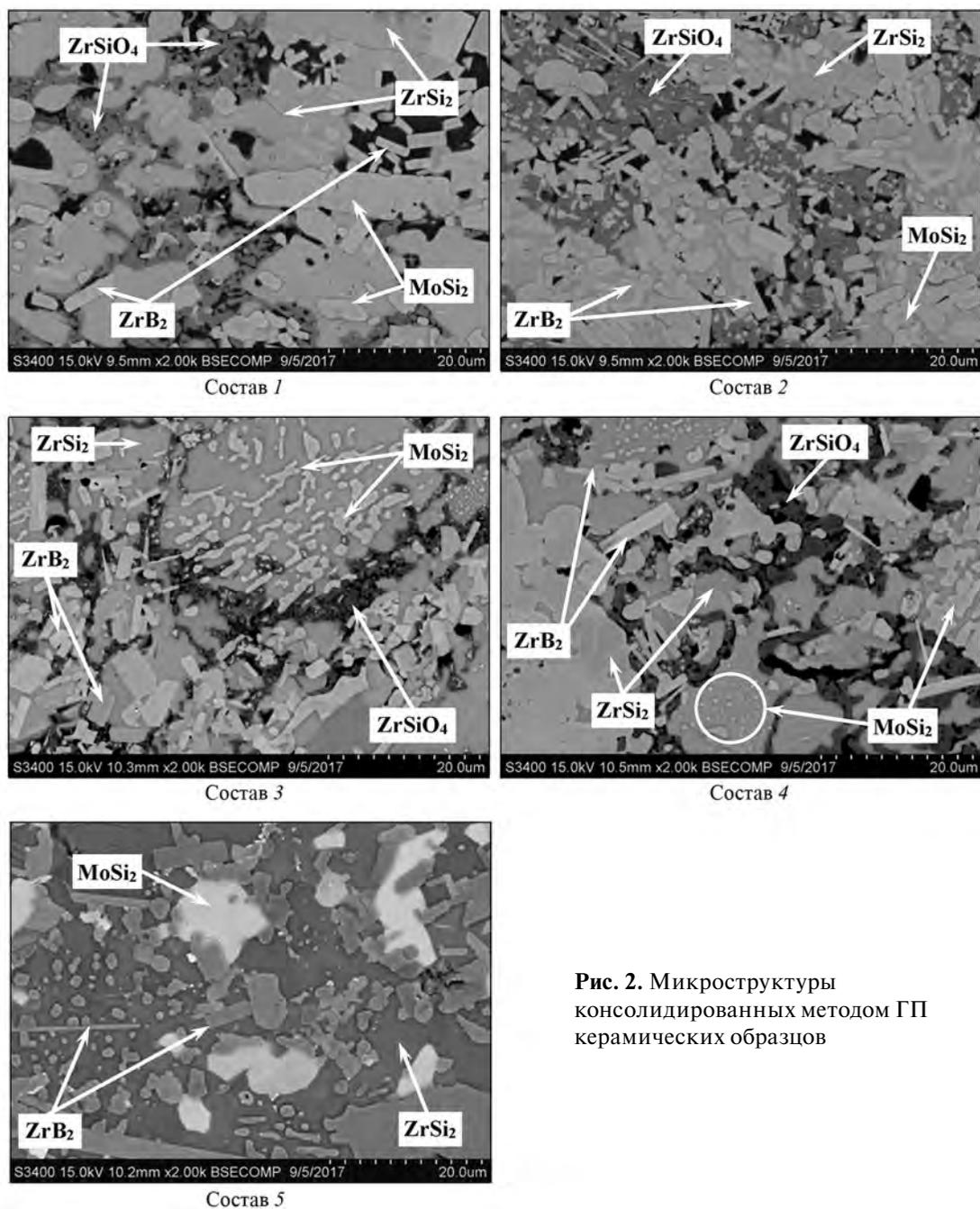


Рис. 2. Микроструктуры консолидированных методом ГП керамических образцов

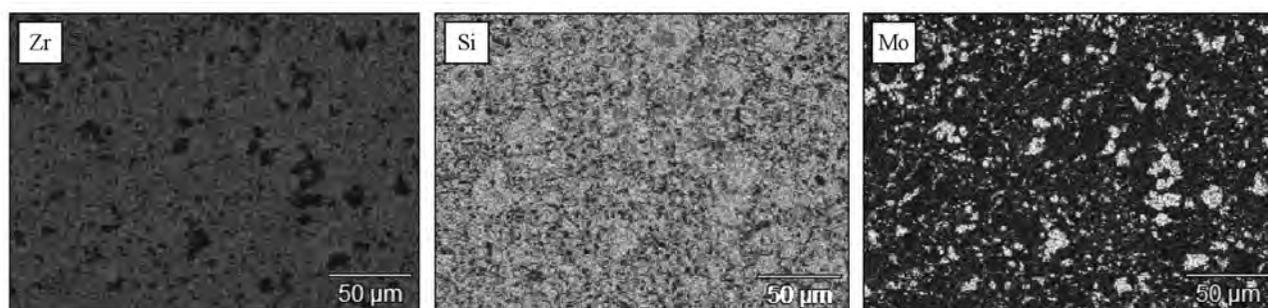


Рис. 3. Распределение элементов в ГП-образце состава 5

Таблица 5. Плотность и остаточная пористость ГП-образцов

№ состава	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %
1	4,2	4,6	7,4
2	5,3	5,5	3,5
3	4,6	4,8	2,5
4	4,8	5,0	5,2
5	5,0	5,4	5,9

точной пористостью в интервале 2,5–7,4 %. Интересно отметить, что минимальной остаточной пористостью обладают образцы, в фазовом составе которых присутствует наибольшее количество ZrB_2 . Известно, что введение в состав боридной керамики силицидов $MoSi_2$ и $ZrSi_2$ способствует лучшему уплотнению в процессе ГП за счет облегчения зернограничного скольжения [22, 23].

Полученная по технологии магнийтермического восстановления порошковая керамика на основе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ перспективна для изготовления методом ГП различных теплонагруженных узлов и элементов конструкций.

Выводы

1. Полученная методом СВС по схеме магнийтермического восстановления с последующей обработкой в ПЦМ порошковая керамика на основе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ характеризуется высокой структурной однородностью и состоит из частиц полиэдрической формы со средним размером 7,9–8,2 мкм. Фазовый состав порошковой СВС-керамики включает, %: 13–47 ZrB_2 , 21–70 $ZrSi_2$, 2–32 $ZrSi$ и 10–18 $MoSi_2$ в зависимости от состава исходной реакционной смеси.

2. Из синтезированного композиционного СВС-порошка методом ГП изготовлены компактные керамические образцы, основными структурными составляющими которых являются зерна ZrB_2 игольчатой формы, распределенные в матрице из $ZrSi_2$, а также включения $MoSi_2$, имеющие различную морфологию, и включения сложного оксида $ZrSiO_4$, распределенные по границам зерен $ZrSi_2$. В фазовом составе ГП-образцов не обнаружено моносилицида $ZrSi$, что, вероятно, связано с его насыщением кремнием в процессе ГП при длительной изотермической выдержке в интервале температур 1200–1250 °С. Образование силиката

циркония $ZrSiO_4$ возможно в результате химического взаимодействия между ZrO_2 и аморфным SiO_2 .

3. Полученные ГП-образцы высокотемпературной керамики обладают высокой степенью однородности химического состава, основные элементы (Zr, Mo и Si) распределены гомогенно по объему материала. ГП-образцы характеризуются остаточной пористостью 2,5–7,4 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 9.1077.2017/ПЧ.

Литература/References

1. *Silvestroni L., Failla S., Neshpor I., Grigoriev O.* Method to improve the oxidation resistance of ZrB_2 -based ceramics for reusable space systems. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 6. P. 2467–2476. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2018.01.025.
2. *Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A.* Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aero-propulsion use. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. Iss. 14–15. P. 2757–2767. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00140-1.
3. *Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y.* Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. Hoboken, New Jersey: Wiley & Sons Inc, 2014.
4. *Balak Z., Zakeri M., Rahimpur M.R., Salahi E., Nasiri H.* Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB_2 -based composites. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 7. P. 8312–8319. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.143.
5. *Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K.* Investigations on synthesis of ZrB_2 and development of new composites with HfB_2 and $TiSi_2$. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. Iss. 1. P. 21–30. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.007.
6. *Neuman E.W., Hilmis G.E., Fahrenholtz W.G.* Processing, microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-boron carbide ceramics. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 9. P. 6942–6948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.117.
7. *Nasseri M.M.* Comparison of HfB_2 and ZrB_2 behaviors for using in nuclear industry. *Ann. Nucl. Energy.* 2018. Vol. 114. P. 603–606. DOI: 10.1016/j.anucene.2017.12.060.
8. *Saunders T., Grasso S., Reece M.J.* Limiting oxidation of ZrB_2 by application of an electric field across its oxide scale. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 653. P. 629–635. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.112.

9. Pastor H. Metallic borides: preparation of solid bodies — sintering methods and properties of solid bodies. In: *Boron and refractory borides*. Ed. V.I. Matkovich. N.Y.: Springer-Verlag, 1977. P. 457—493.
10. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J. A model for transitions in oxidation regimes of ZrB₂. *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 595—598. P. 823—832. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.823.
11. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Mater*. 2007. Vol. 55. Iss. 17. P. 5999—6010. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.027.
12. Wang Z., Niu Y., Hu C., Li H., Zeng Y., Zheng X., Ren M., Sun J. High temperature oxidation resistance of metal silicide in incorporated ZrB₂ composite coatings prepared by vacuum plasma spray. *Ceram. Int*. 2015. Vol. 41. Iss. 10. Pt. B. P. 14868—14875. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.015.
13. Zhang W.-Z., Zeng Y., Gbologh L., Xiong X., Huang B. Preparation and oxidation property of ZrB₂—MoSi₂/SiC coating on carbon/carbon composites. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2011. Vol. 21. Iss. 7. P. 1538—1544. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60893-5.
14. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A., Pezzotti G. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂—MoSi₂ ceramic composite. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89. Iss. 7. P. 2320—2322. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.00999.x.
15. Guo S.-Q., Kagawa Y., Nishimura T., Tanaka H. Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive. *Scr. Mater*. 2008. Vol. 58. Iss. 7. P. 579—582. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.11.019.
16. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 83. P. 281—291. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.026.
17. Knittel S., Mathieu S., Vilasi M. The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. Iss. 8. P. 1207—1215. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.03.029.
18. Fei X., Niu Y., Ji H., Huang L., Zheng X. Oxidation behavior of ZrO₂ reinforced MoSi₂ composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying technology. *J. Therm. Spray Technol.* 2010. Vol. 19. Iss. 5. P. 1074—1080. DOI: 10.1007/s11666-010-9505-0.
19. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂—MoB ceramics in the 600—1200 °C temperature range. *Ceram.Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 13. P. 10478—10486. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.093.
20. Wei W.-C.J., Tsung-Ming W. Oxidation of carbon/carbon composite coated with SiC—(Si/ZrSi₂)—ZrSi₂. *Carbon*. 1994. Vol. 32. Iss. 4. P. 605—613. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90079-5.
21. Feng T., Li H.-J., Shi X.-H., Yang X., Li Y.-X., Yao X.-Y. Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂—CrSi₂—Si/B-modified coating for C/C composites. *Corr. Sci.* 2012. Vol. 60. P. 4—9. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.018.
22. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Elleryby D.E. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. Iss. 6. P. 1170—1172. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x.
23. Monteverde F. The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures. *Corros. Sci.* 2005. Vol. 47. Iss. 8. P. 2020—2033. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.09.019.
24. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. N.Y.: Taylor and Francis, 2015.
25. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. М.: Изд. дом МИСиС, 2011. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Promissory materials and processes of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
26. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Elsevier, 2017.
27. Wu W.-W., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L. Combustion synthesis of ZrB₂—SiC composite powders ignited in air. *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. Iss. 16. P. 1422—1424. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.03.038.
28. Khanra A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 202. Iss. 1-3. P. 386—390. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007.
29. Camurlu H.E., Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. Iss. 8. P. 1501—1506. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.006.
30. Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature ZrB₂-SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 7. P. 2792—2801. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.016.
31. Mishra S.K., Das S., Ramchandrarao P. Microstructure evolution during sintering of self-propagating high-temperature synthesis produced ZrB₂ powder. *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17. Iss. 11. P. 2809—2814. DOI: 10.1557/JMR.2002.0408.

32. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB₂—ZrC—SiC composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. Iss. 3. P. 432—435. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.05.066.
33. Hu P., Gui K., Hong W., Zhang X. Preparation of ZrB₂—SiC ceramics by single-step and optimized two-step hot pressing using nanosized ZrB₂ powders. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 200. P. 14—17. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.04.089.
34. Wu W.-W., Zhang G.-J., Kann Y.-M., Wang P.-L., Vanmeensel K., Vleugels J., O. Van der Biest. Synthesis and microstructural features of ZrB₂—SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. Iss. 4. P. 317—320. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.04.025.
35. Pogozhev Yu.S., Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. The kinetics and mechanism of combusted Zr—B—Si mixtures and the structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 15. P. 16758—16765. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.157.
36. Stevens R. Zirconia and zirconia ceramics. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.
37. Mihai L.L., Parlatescu I., Gheorghe C., Andreescu C., Bechir A., Pacurar M., Cumpata C.N. In vitro study of the effectiveness to fractures of the aesthetic fixed restorations achieved from zirconium and alumina. *Rev. Chim.* 2014. Vol. 65. No. 6. P. 725—729.
38. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. *Acta Metall.* 1986. Vol. 34. Iss. 5. P. 761—800. DOI: 10.1016/0001-6160(86)90052-0.
39. Yadav A.K., Ponnilavan V., Kannan S. Crystallization of ZrSiO₄ from a SiO₂—ZrO₂ binary system: The concomitant effects of heat treatment temperature and TiO₂ additions. *Crystal Growth Design.* 2016. Vol. 16. Iss. 9. P. 5493—5500. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00959.

УДК 546.834-31'65

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-42-51

Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$

© 2019 г. В.Б. Кульметьева, Д.С. Вохмянин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 04.10.18 г., доработана 02.11.18 г., подписана в печать 07.11.18 г.

Методом химического соосаждения из неорганических прекурсоров получены порошки на основе $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$, в которые вводили оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) – La, Nd, Pr – в виде концентрата в количестве от 5 до 15 мас.%. С помощью дифференциально-термического анализа установлено, что увеличение содержания концентрата приводит к смещению температурных максимумов тепловых эффектов в область высоких температур с 450 до 505 °С. С использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света проведены исследования влияния температуры отжига в интервале 600–1200 °С на фазовые превращения синтезированных порошков системы $ZrO_2-7\%Y_2O_3-РЗЭ$, которые показали, что их фазовый состав, вне зависимости от содержания концентрата, состоит из тетрагонального диоксида циркония ZrO_2 . Изучено влияние температуры спекания на процессы уплотнения синтезированных порошков, фазовый состав и микроструктуру керамики. Выявлено, что наибольшей скоростью уплотнения при спекании обладает керамика с 10 % концентрата РЗЭ, а повышение содержания концентрата до 15 % приводит к торможению процессов уплотнения при спекании. Наибольшие значения открытой пористости при всех температурах спекания имела керамика с 15 % РЗЭ. Отмечено, что для образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ с ростом температуры спекания наблюдаются снижение интенсивности пиков КР-спектров и их уширение, что связано с формированием тетрагональной модификации другого типа. Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что после спекания при температуре 1350 °С в структуре керамики, содержащей 15 % концентрата РЗЭ, в отличие от других составов, обнаружено выделение новой фазы, имеющей огранку и слоистое строение.

Ключевые слова: диоксид циркония, стабилизация, концентрат РЗЭ, оксид иттрия, фазовые превращения, синтез, спекание, микроструктура.

Кульметьева В.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Вохмянин Д.С. – науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Для цитирования: Кульметьева В.Б., Вохмянин Д.С. Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-42-51.

Kulmetyeva V.B., Vokhmyanin D.S.

Influence of the concentrate of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on $ZrO_2-7Y_2O_3$

Using chemical co-precipitation from inorganic precursors, powders based on $ZrO_2-7\text{wt.}\%Y_2O_3$ were obtained. Oxides of rare-earth elements (REE) – La, Nd, Pr – were introduced into them in concentrated form from 5 to 15 wt.%. Using differential thermal analysis, it was found that an increase in the proportion of concentrate leads to a shift of the temperature maxima of thermal effects to high temperatures from 450 to 505 °C. The influence of the annealing temperature in the range of 600–1200 °C on the phase transformations of the synthesized powders of the $ZrO_2-7\%Y_2O_3-REE$ system was studied through Raman spectroscopy. The results showed that their phase composition consists of tetragonal zirconium dioxide ZrO_2 regardless of the concentrate content. The effect of sintering temperature on compaction of synthesized powders, phase composition and microstructure of ceramics was examined. It was found that ceramics with 10 % REE concentrate has the highest compaction speed during sintering, and an increase in the concentrate content to 15 % leads to inhibition of compaction during sintering. Ceramics with 15 % REE had the highest open porosity at all sintering temperatures. It was noted that for samples with 10 and 15 % REE concentrate, with increasing sintering temperature, a decrease in the intensity of the Raman spectra peaks and their broadening is observed. It is associated with the formation of a different type of tetragonal modification. The results of atomic force microscopy showed that after sintering

at a temperature of 1350 °C in the structure of ceramics containing 15 % REE concentrate, in contrast to other compositions, a new phase with a faceting and a layered structure was detected.

Keywords: zirconium dioxide, stabilization, REE concentrate, yttrium oxide, phase transformations, synthesis, sintering, microstructure.

Kulmetyeva V.B. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of materials, technologies and machine design of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Vokhmyanin D.S. – research scientist of the Scientific Centre of powder materials science of the PNRPU (614013, Russia, Perm, Professor Pozdeev str., 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Citation: Kulmetyeva V.B., Vokhmyanin D.S. Influence of the concentrate of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on $ZrO_2-7Y_2O_3$. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 42–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-42-51.

Введение

Одним из методов тепловой защиты металла лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и других деталей горячего тракта от воздействия высоких температур, эрозионного износа и коррозии является применение многослойных теплозащитных покрытий (ТЗП) с верхним керамическим слоем. Такое покрытие толщиной ~150 мкм позволяет снизить температуру на теле лопатки на 100 °C. К теплозащитным покрытиям предъявляются такие требования, как низкая теплопроводность, стабильность при высоких температурах, высокая долговечность, сопротивление эрозии, невосприимчивость к внешним повреждениям, сопротивление химическому взаимодействию с частицами, присутствующими в газе. В настоящее время в качестве ТЗП наиболее широко используются материалы на основе ZrO_2 , стабилизированного 6–8 мас.% Y_2O_3 . Диоксид циркония имеет минимальную теплопроводность (~1,0÷1,8 Вт/(м·К)) и относительно высокий, близкий к никелевым сплавам, температурный коэффициент линейного расширения. Однако его применение ограничено рабочей температурой не более 1200 °C, что связано с изменением фазового состава, высокой скоростью спекания, низкой стойкостью к коррозии и небольшим сопротивлением диффузии кислорода [1–4].

Поэтому во всем мире осуществляется поиск материалов с превосходными высокотемпературными свойствами, которые могут заменить ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Большая часть этих исследований направлена на выявление оксидных систем с более низкой теплопроводностью [5]. Снижение теплопроводности даст возможность увеличить срок службы ТЗП за счет уменьшения температуры основного металла и замедления термических процессов, ответственных за разру-

шение покрытия, позволяя ему функционировать при более высоких температурах.

Для применения при рабочих температурах выше 1300 °C очень привлекательными свойствами (сопоставимыми со свойствами ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3) обладают соединения $A_2B_2O_7$ со структурой пироклора. Они являются перспективными материалами в связи с их высокой температурой плавления, низкой теплопроводностью, высокой фазовой стабильностью и хорошим сопротивлением спеканию. Высокая термическая стабильность данных соединений обусловлена фиксированной позицией катионов в кристалле. Среди исследованных пироклоров следует отметить редкоземельные цирконаты ($Ln_2Zr_2O_7$), где Ln — любой или комбинация La, Gd, Sm, Nd, Eu и Yb. Материалы на основе гафния ($La_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$) и церия ($La_2Ce_2O_7$ и $La_2(Zr_{0,7}Ce_{0,3})_2O_7$) также являются интересными материалами для ТЗП. Некоторые пироклорные соединения имеют повышенную стойкость к воздействию стеклообразного расплава, содержащего различные количества оксидов кальция, алюминия, магния и диоксида кремния (CMAS) [6–10].

Среди соединений со структурой пироклора одним из самых перспективных для ТЗП считают $La_2Zr_2O_7$ из-за его высокой термоустойчивости до 2000 °C, низкой удельной теплопроводности 1,56 Вт/(м·К) и высокой температуры спекания. Однако по сравнению со стандартным $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ ($(10\pm 11)\cdot 10^{-6} K^{-1}$) он имеет относительно низкий коэффициент теплового расширения ($\sim 9\cdot 10^{-6} K^{-1}$), который приводит к более высоким тепловым напряжениям [11, 12]. Данную проблему решают применением градиентного покрытия, состоящего из слоев $La_2Zr_2O_7$ и $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ [13].

Частичной заменой катиона La^{3+} на катионы Dy и Nd, катионов Zr^{4+} на Ce также удалось добиться снижения теплопроводности [14].

Во многих исследованиях предлагается проводить частичную замену оксида иттрия другими оксидами. В качестве модификатора используют оксиды Ce (например, покрытие, содержащее ZrO_2 —25мас.% CeO_2 —2,5мас.% Y_2O_3), NiO, Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , а также тройные и четверные системы. Добавление оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) — La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 и Sc_2O_3 — приводит к снижению теплопроводности и улучшению фазовой стабильности при температурах более 1200 °С. Введение этих добавок в ZrO_2 —8% Y_2O_3 приводит к уменьшению прозрачности керамического слоя и появлению точечных дефектов в кристаллической решетке ZrO_2 . Эффективность понижения теплопроводности за счет этих добавок может достигать до 52 % [6, 15—18]. Теплопроводность керамических слоев толщиной 250 мкм с добавками 4 мол.% оксидов неодима и иттербия составляет при комнатной температуре соответственно 0,86 и 0,89 Вт/(м·К) [19].

В ВИАМ (г. Москва) разработано теплозащитное покрытие для охлаждаемых рабочих и сопловых лопаток турбины высокого давления (ТВД) с керамическим слоем системы (Zr—7,75Gd—7,75Y)O толщиной 60—70 мкм, коэффициент теплопроводности которого в диапазоне температур от 20 до 1250 °С составляет 1,1 Вт/(м·К) [20, 21].

Авторами [22] показано, что легирование ZrO_2 —7% Y_2O_3 смесью оксидов неодима и самария в количестве 5 мас.% приводит к снижению теплопроводности покрытия на 15—30 % из-за замещения атомов иттрия на большие по массе и размеру атомы неодима и самария.

Представляют интерес покрытия на основе ZrO_2 , легированного различными катионами РЗЭ. Данные добавки приводят к формированию так называемых кластеров типа ZrO_2 — Y_2O_3 — Nd_2O_3 (Gd_2O_3 , Sm_2O_3)— Yb_2O_3 (Sc_2O_3) размером 5—100 нм, снижающих теплопроводность на 20—40 %. Для ZrO_2 , стабилизированного 5,5мол.% Y_2O_3 —2,25мол.% Gd_2O_3 —2,25мол.% Yb_2O_3 , теплопроводность составляет до 1,6—1,9 Вт/(м·К), что ниже ее значений для ZrO_2 —4,5мол.% Y_2O_3 , равных 2,3—2,6 Вт/(м·К). Также повышаются термическая стабильность и сопротивление спеканию покрытия при высоких температурах [6].

В качестве керамических слоев ТЗП рассматриваются также такие соединения, как гексаалюми-

наты лантана со структурой магнетоплюмбита, обладающие хорошим сопротивлением спеканию и стабильностью структуры до температур 1800 °С; перовскиты — класс соединений с ABO_3 -кристаллической структурой, большинство которых стабильно при высоких температурах, и др. [2, 3, 7, 9, 10].

Таким образом, наиболее эффективным способом снижения коэффициента теплопроводности и повышения рабочей температуры более 1200 °С, а соответственно, увеличения продолжительности работы лопаток турбин ГТД и температуры рабочего газа на входе является совершенствование композиционного состава керамического слоя ТЗП на основе ZrO_2 — Y_2O_3 за счет введения одного и более РЗЭ в состав материала покрытия.

Цель представленной работы — исследование влияния на свойства порошка на основе ZrO_2 —7мас.% Y_2O_3 оксидов La и Nd, вводимых в виде концентрата карбонатов РЗЭ, содержание которого варьировали от 5 до 15 мас.%.

Методики экспериментов

Порошок стабилизированного диоксида циркония синтезировали методом обратного осаждения из свежеприготовленного 0,5 М водного раствора соли $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ квалификации Ч. Стабилизирующие добавки вводили в виде 0,5 М водного раствора нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и концентрата карбонатов РЗЭ производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (Пермский край). Содержание оксидов в концентрате составляло (мас.%): La_2O_3 — 53,8; Nd_2O_3 — 26,2; Pr_6O_{11} — 9,8; CeO_2 — 4,1; Sm_2O_3 — 1,6; CaO — 0,19; SrO — 0,05; Fe_2O_3 — 0,029; SiO_2 — 0,03. Суммарное количество РЗЭ — 33,0 %.

Концентрат РЗЭ растворяли в концентрированной азотной кислоте HNO_3 при нагреве. Соосаждение проводили при поддержании у реакционной среды pH = 9. В качестве осадителя применяли 25 %-ный водный раствор аммиака. Полученный гелеобразный осадок отмывали от ионов Cl^- и NH_4^+ дистиллированной водой, используя вакуумную фильтрацию. Высушенный на воздухе при $t = 50$ °С осадок растирали и термически обрабатывали в интервале $t = 600$ –1200 °С в муфельной печи с изотермической выдержкой в течение 60 мин в атмосфере воздуха.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) для исследования термических процессов, проте-

кающих в соосаженных порошках при нагревании, проводили на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия) системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 1000 °С со скоростью нагревания 5 °С/мин. Фазовый состав образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света — КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония) с использованием Rh-излучения.

Формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе методом холодного одноосного прессования при удельном давлении прессования 150 и 200 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта марки ПВС 7/2 ГОСТ 10779-69 в количестве 10 % от массы порошка. Спекание образцов проводили в интервале температур 1350—1500 °С с изотермической выдержкой в течение 2 ч на воздухе. Перед прессованием порошки

после сушки и отжига подвергали измельчению в мельнице планетарного типа «Санд» (СССР) в течение 1 ч при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Соотношение масс порошка, мелющих тел и этилового спирта составляло 1 : 2 : 1. Кажущуюся плотность спеченных образцов определяли по ГОСТ 473.4-81. Микроструктурный анализ проводили методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на микроскопе «Solver Next» (NT-MDT, г. Зеленоград) на шлифах после высокотемпературного травления при температуре на 100—150 °С ниже температуры спекания в атмосфере воздуха.

Результаты и их обсуждение

Методом дифференциального термического анализа проведено изучение поведения синтезированных порошков при нагреве (рис. 1). Для всех порошков, независимо от содержания концентрата РЗЭ, на кривой ДТА в низкотемпературной области присутствует один эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной и струк-

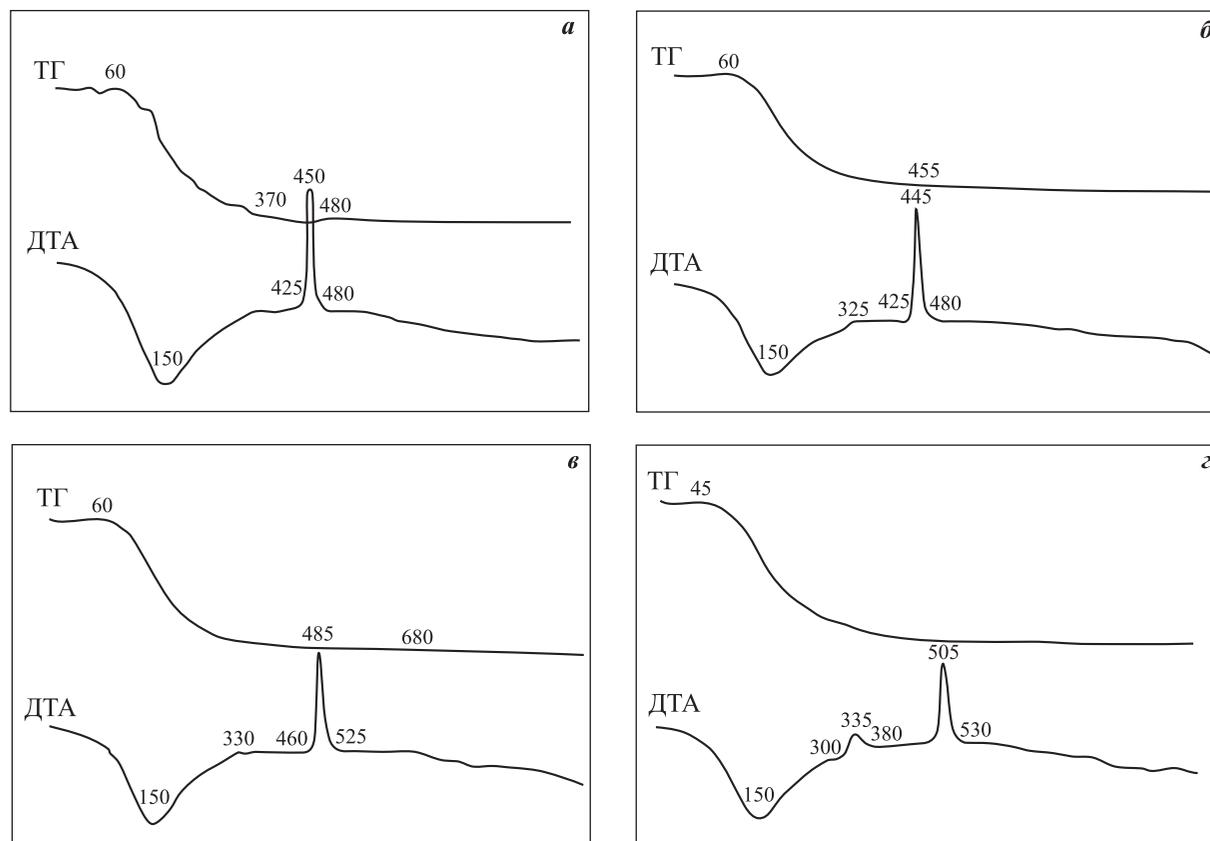


Рис. 1. Дериватограммы порошка $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ с различным содержанием концентрата РЗЭ РЗЭ, мас. %: а — 0; б — 5; в — 10; г — 15

турно-связанной воды, температура максимума которого составляет 150 °С — при этом происходит значительное сокращение массы.

При дальнейшем нагреве наблюдаются два экзотермических эффекта. Первый — небольшой интенсивности, происходящий в температурном интервале 325—335 °С, без введения концентрата очень слабо выражен. Увеличение содержания концентрата РЗЭ приводит к тому, что он фиксируется более отчетливо. Второй экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$, носит «взрывной» характер и протекает в узком температурном интервале. Температура максимума второго экзотермического эффекта с увеличением содержания концентрата РЗЭ смещается в область высоких температур с 450 до 505 °С. Общие потери массы составляют в среднем 23—26 %.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучено влияние температуры отжига от 600 до 1200 °С на фазовые превращения порошка ZrO_2 —7мас.% Y_2O_3 в зависимости от содержания концентрата РЗЭ. Спектры комбинационного рассеяния полиморфных модификаций ZrO_2 имеют определенный набор линий. Так, для тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , характерно наличие шести линий: 149 cm^{-1} (E_g), 269 cm^{-1} (E_g), 319 cm^{-1} (B_{1g}), 461 cm^{-1} (E_g), 602 cm^{-1} (A_{1g}), 648 cm^{-1} (B_{1g}). Моноклинной фазе соответствуют пики: 179 cm^{-1} (A_g), 190 cm^{-1} (A_g), 222 cm^{-1} (B_g), 305 cm^{-1} (A_g), 334 cm^{-1} (B_g), 348 cm^{-1} (A_g), 381 cm^{-1} (B_g), 476 cm^{-1} (A_g), 500 cm^{-1} (B_g), 534 cm^{-1} (B_g), 556 cm^{-1} (A_g), 615 cm^{-1} (B_g), 637 cm^{-1} (A_g) [23, 24].

После отжига при $t = 600$ °С набор спектров соответствует тетрагональному ZrO_2 (рис. 2, а). Однако линия на 605 cm^{-1} выражена нечетко и

прибором не учитывалась, а положение линии на 642 cm^{-1} смещено ближе к положению линии кубического ZrO_2 на 625 cm^{-1} , особенно у образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ. Также у этих образцов вид спектра наиболее близок к спектру кубического ZrO_2 , для которого характерно наличие аморфноподобного спектра комбинационного рассеяния с одной широкой полосой при 530—670 cm^{-1} [25]. Согласно работе [26], пик на 460—470 cm^{-1} характерен для тетрагональной фазы и при переходе в кубическую фазу с увеличением стабилизирующей добавки постепенно исчезает из КР-спектра.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 1200 °С не приводит к существенному изменению характера спектров вне зависимости от содержания концентрата РЗЭ (рис. 2, б). Отмечено только, что пики становятся более узкими, на правом плече пика с максимумом на ~638 cm^{-1} можно отчетливо видеть пик на 605 cm^{-1} . Также наблюдается смещение остальных пиков в положение, соответствующее хорошо окристаллизованному тетрагональному ZrO_2 , хотя положение пика на 642 cm^{-1} остается несколько смещенным.

Изучено влияние температуры спекания на уплотнение керамики на основе синтезированных порошков и фазовый состав. Для образцов керамики без концентрата и с содержанием 5 и 10 % концентрата РЗЭ с увеличением температуры спекания плотность образцов растет, достигая максимума при $t = 1450$ °С, но дальнейшее повышение температуры спекания до 1500 °С приводит к снижению кажущейся плотности. Для образцов с 15 % концентрата РЗЭ характерно равномерное увеличение плотности во всем интервале спекания (рис. 3, а). При этом открытая пористость с ростом

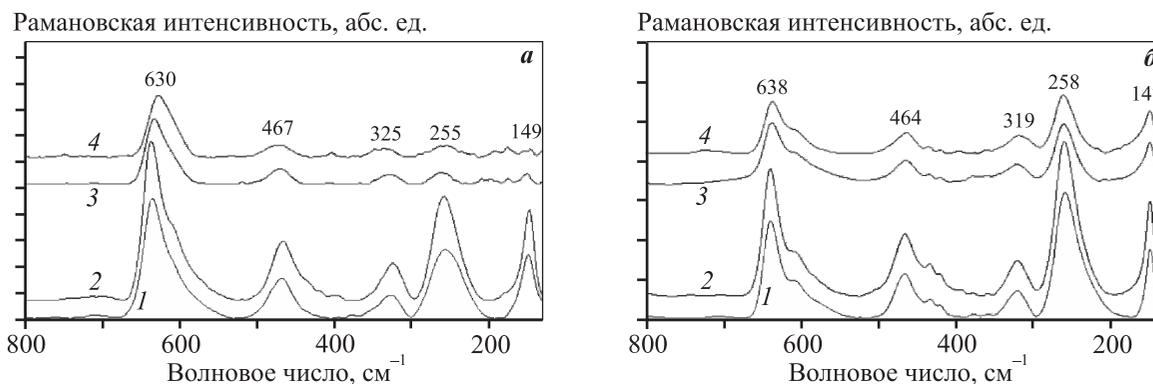


Рис. 2. КР-спектры порошка ZrO_2 —7мас.% Y_2O_3 после отжига при $t = 600$ °С (а) и 1200 °С (б) с различным содержанием концентрата РЗЭ
РЗЭ, мас.%: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15

температуры спекания уменьшается у всех образцов вне зависимости от содержания концентрата. Наибольшие значения открытой пористости при всех температурах спекания имела керамика с 15 % РЗЭ. Для остальных составов характерно значительное сокращение пористости почти в 2 раза в интервале спекания 1350–1400 °С, затем следует снижение темпов ее уменьшения, и к $t = 1500$ °С она достигает менее 3 % (рис. 3, б).

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, на всех спектрах отмечено наличие шести пиков, положение которых характерно для тетрагонального диоксида циркония (рис. 4).

Для образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ с увеличением температуры спекания наблюдаются снижение интенсивности пиков и их уширение. Для керамики состава $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ характерно образование тетрагональной модификации типа t' , которую называют «непревращаемой», в отличие от t -фазы, формируемой при меньшем содержании стабилизирующей добавки. Аналогичное изменение КР-спектра наблюдали в [27] при повышении содержания оксида иттрия, что, по мнению авторов, связано с формированием тетрагональной фазы типа t'' , которая по своим параметрам практически не отличается от кубической, так как

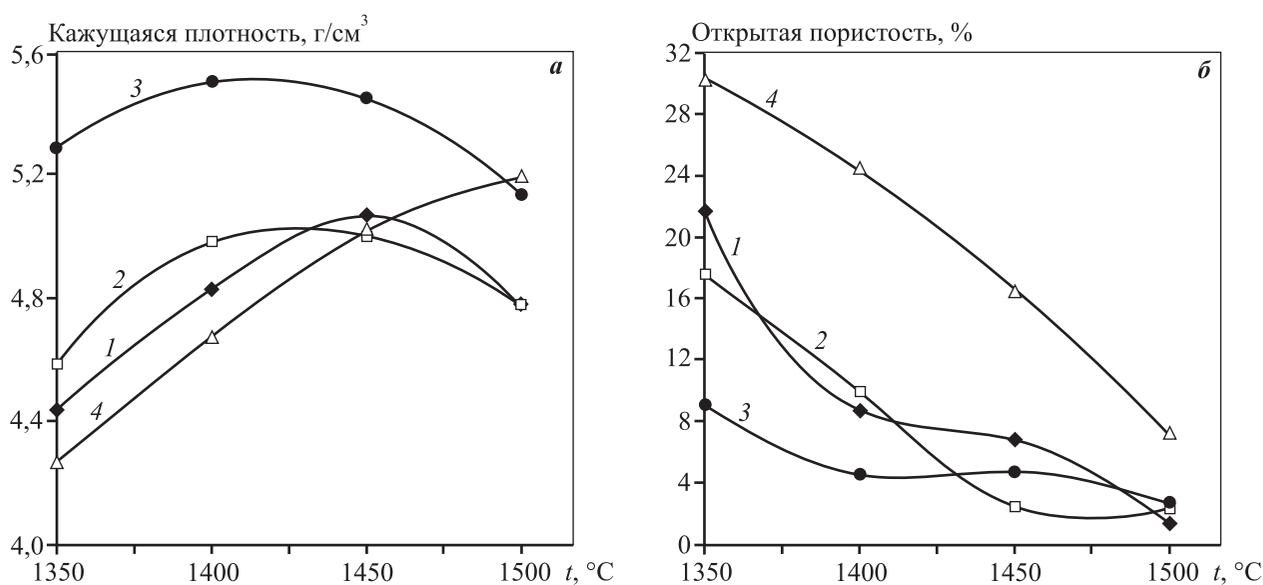


Рис. 3. Зависимость открытой пористости образцов $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ от температуры спекания с различным содержанием концентрата РЗЭ
РЗЭ, мас. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15

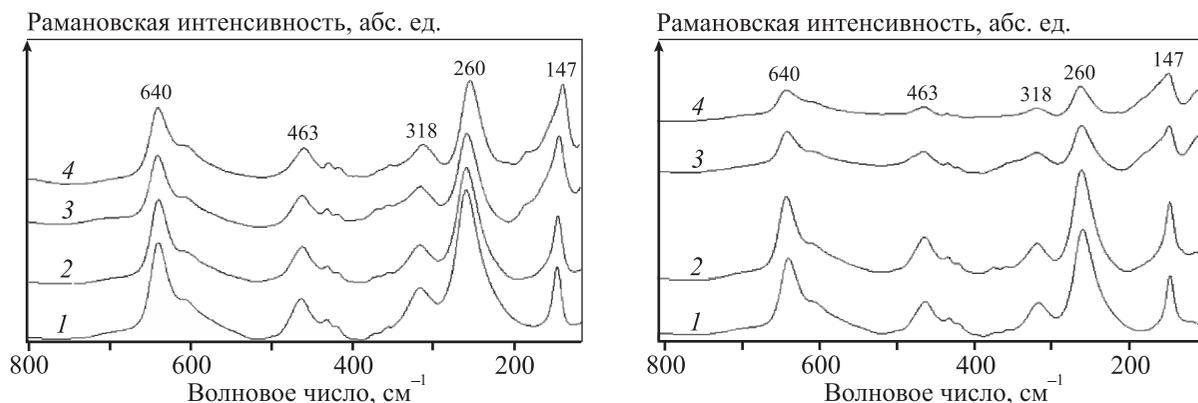


Рис. 4. КР-спектры образцов $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после спекания при $t = 1350$ °С (а) и 1500 °С (б) с различным содержанием концентрата РЗЭ
РЗЭ, мас. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15

степень тетрагональности t'' -фазы равна 1, но из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке данная фаза рассматривается как тетрагональная.

В таблице приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов керамики после спекания. Небольшие потери оксида иттрия в образце

без концентрата объясняются тем, что при синтезе порошка происходит его вымывание.

Методом атомно-силовой микроскопии проведено исследование влияния температуры спекания на микроструктуру керамики на основе $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ с различным содержанием концентрата РЗЭ (рис. 5).

Оксидный состав керамики на основе $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после спекания при $t = 1400\text{ }^\circ\text{C}$

Содержание концентрата РЗЭ, мас.%	Содержание оксидов, мас.%			
	$ZrO_2 + HfO_2$	Y_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3, Pr
0	93,10	6,90	—	—
5	91,84	6,72	0,96	0,48
10	90,37	6,60	1,36	1,67
15	88,78	6,29	2,56	2,37

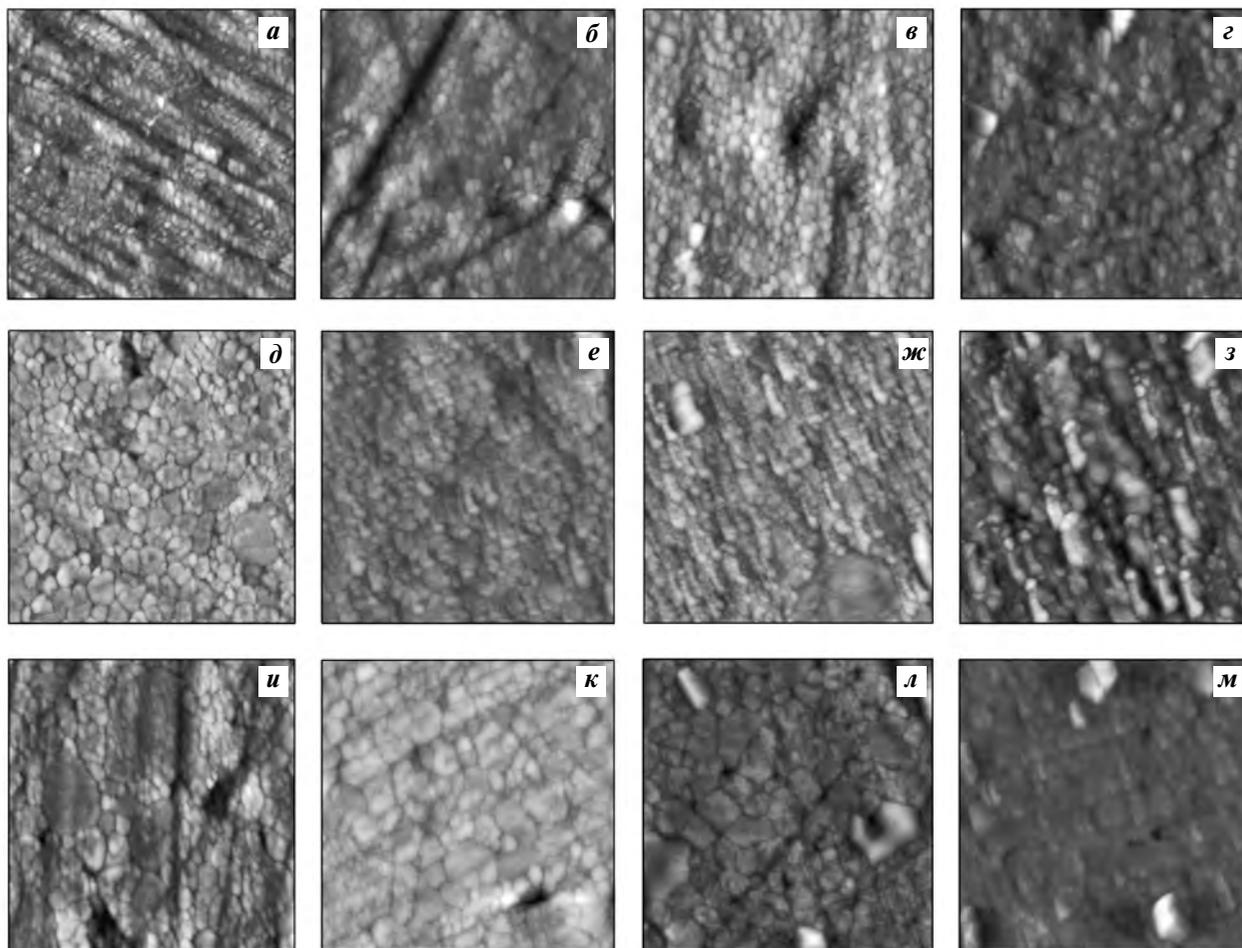


Рис. 5. АСМ-изображение микроструктуры керамики $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после спекания с различным содержанием концентрата РЗЭ

РЗЭ, мас. %: *а, д, и* – 0; *б, е, к* – 5; *в, ж, л* – 10; *з, з, м* – 15
 Температура спекания, $^\circ\text{C}$: *а–г* – 1350; *д–з* – 1450; *и–м* – 1500
 Поле сканирования 5x5 мкм

После спекания при $t = 1350$ °С структура керамики без концентрата и с содержанием концентрата 5 и 10 % состоит из округлых зерен, средний размер которых составляет 128–137 нм (рис. 5, а–в). В структуре керамики, содержащей 15 % концентрата РЗЭ, среди основной массы округлых зерен отмечено выделение новой фазы, которая имеет слоистое строение и ограниченную форму (рис. 5, г). По-видимому, избыток оксидов РЗЭ приводит к образованию соединений в виде цирконатов лантана и неодима. Однако в КР-спектре образца данного состава линий, соответствующих соединениям типа $A_2B_2O_7$ со структурой пироклора, для которых характерно наличие основных линий 300 см^{-1} (E_g), 395 см^{-1} (F_{2g}), 492 см^{-1} (A_{1g}), 516 см^{-1} (F_{2g}) [28, 29], не обнаружено.

Дальнейшее повышение температуры спекания до 1400 °С приводит к незначительному росту зерен, более четко становятся видны границы, формирующиеся между небольшими зернами агломератами. После спекания при $t = 1450$ °С в керамике формируется структура, состоящая из агломератов разного размера, а в образцах с 10 % концентрата отмечено появление аналогичных ограниченных выделений (рис. 5, д–з). Средний размер зерна керамики всех составов после спекания при $t = 1500$ °С составляет около 150 нм.

Заключение

Путем химического соосаждения из неорганических прекурсоров получены порошки на основе диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия и концентратом редкоземельных элементов. Установлено, что повышение содержания концентрата обуславливает смещение температурных максимумов тепловых эффектов в область высоких температур. После отжига в интервале $t = 600\text{--}1200$ °С фазовый состав порошков системы $ZrO_2\text{--}7\%Y_2O_3\text{--}РЗЭ$, вне зависимости от содержания концентрата, состоит из тетрагонального ZrO_2 .

Проведенные исследования влияния температуры спекания на процессы уплотнения синтезированных порошков, фазовый состав и микроструктуру показали, что наибольшую скорость уплотнения при спекании имеет керамика с 10 % концентрата РЗЭ, а увеличение содержания концентрата до 15 % приводит к торможению процессов уплотнения при спекании. Отмечено, что с ростом температуры спекания у

образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ происходит снижение интенсивности пиков КР-спектров и их уширение, что связано с формированием тетрагональной модификации другого типа. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что после спекания при $t = 1350$ °С в структуре керамики, содержащей 15 % концентрата РЗЭ, в отличие от других составов, наблюдается выделение новой фазы, имеющей огранку и слоистое строение.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках реализации базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.

Литература/References

1. David R. Clarke, Matthias Oechsner, Nitin P. Padture. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bull.* 2012. Vol. 37. No. 10. P. 891–898. DOI: 10.1557/mrs.2012.232.
2. Moskal G. Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond. *J. Ach. Mater. Manuf. Eng.* 2009. Vol. 37. No. 2. P. 323–331.
3. Kumar V., Kandasubramanian B. Processing and design methodologies for advanced and novel thermalbarrier coatings for engineering applications. *Particuology.* 2016. Vol. 27. P. 1–28. DOI: 10.1016/j.partic.2016.01.007.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД. *Металлы.* 2012. No. 1. С. 5–13. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-resistant coatings for the high-pressure turbine blades of promising GTES. *Russ. Metall. (Metally).* 2012. Vol. 2012. No. 1. P. 1–7. DOI: 10.1134/S0036029512010089.
5. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400 °С. *Тр. ВИАМ.* 2015. No. 4. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/802.pdf> (дата обращения: 28.01.2018). Chubarov D.A., Budinovskii S.A. Selection of ceramic material for heat-shielding coatings of aircraft turbine blades for operating temperatures up to 1400 °С. *Trudy VIAM.* 2015. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/802.pdf> (accessed: 28.01.2018) (In Russ.).
6. Pan We., Phillpot Simon R., Wan Chunle, Chernatynskiy A., Qu Zhixue. Low thermal conductivity oxides. *MRS*

- Bull.* 2012. Vol. 37. No. 10. P. 917–922. DOI: 10.1557/mrs.2012.234.
7. Clarke David R., Phillpot Simon R. Thermal barrier coating materials. *Mater. Today*. 2005. Vol. 8. No. 6. P. 22–29.
 8. Cao X. Application of rare earths in thermal barrier coating materials. *J. Mater. Sci. Technol.* 2007. Vol. 23. No. 1. P. 15–35.
 9. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. Iss. 4. P. 938–942. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
 10. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 1–10. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
 11. Jing Zhang, Xingye Guo, Yeon-Gil Jung, Li Li, James Knapp. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 323. P. 18–29. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.019.
 12. Yang Wang, Rishi Kumar, Justin Rollerand, Radenka Maric. Synthesis and characterization of nano-crystalline $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film by reactive spray deposition technology for application in thermal barrier coatings. *MRS Adv.* 2017. Vol. 2. Iss. 28. P. 1519–1525. DOI: 10.1557/adv.2017.154.
 13. Dowon Song, Ungyu Paik, Xingye Guo, Jing Zhang, Ta-KwanWoo, Zhe Lu, Sung-Hoon Jung, Je-Hyun Lee, Yeon-Gil Jung. Microstructure design for blended feedstock and its thermal durability in lanthanum zirconate based thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 308. P. 40–49. DOI: org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.112.
 14. Zhou Hongming, Yi Danqing. Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings. *J. Rare Earths*. 2008. Vol. 26. Iss. 6. P. 770–774. DOI: org/10.1016/S1002-0721(09)60002-8.
 15. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД. *Авиац. материалы и технологии*. 2013. No. 4 (29). С. 43–46.
Chubarov D.A., Matveev P.V. New ceramic materials for heat-shielding coatings of GTE blades. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2013. No. 4 (29). P. 43–46 (In Russ.).
 16. Tsipas S.A. Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 61–72. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.008.
 17. Byung-Koog Jang, Seongwon Kim, Yoon-Suk Oh, Hyung-Tae Kim, Yoshio Sakka, Hideyuki Murakami. Effect of Gd_2O_3 on the thermal conductivity of ZrO_2 –4mol.% Y_2O_3 ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Scr. Mater.* 2013. Vol. 69(2). P. 165–170. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.01.037.
 18. Jamali H., Loghman-Estarki M.R., Shoja Razavi R., Mozafarinia R., Edris H., Bakhshi S.R. Comparison of thermal shock behavior of nano-7YSZ, 15YSZ and 5.5SYSZ thermal barrier coatings produced by APS method. *Ceram.-Silik.* 2016. Vol. 60 (3). P. 210–219. DOI: 10.13168/cs.2016.0032.
 19. Daniel Soares de Almeida, Carlos Alberto Alves Cairo, Cosme Roberto M. Silva, Maria do Carmo A. Nono. Thermal barrier coating by electron beam-physical vapor deposition of zirconia co-doped with yttria and niobia. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 2010. Vol. 2. No. 2. P. 195–202. DOI: 10.5028/jatm.2010.02026910.
 20. Смирнов А.А., Будиновский С.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для лопаток ТВД из никелевых монокристаллических сплавов ВЖМ4, ВЖМ5У. *Тр. ВИАМ*. 2016. No. 1. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/907.pdf> (дата обращения: 28.01.2018).
Smirnov A.A., Budinovskii S.A., Matveev P.V., Chubarov D.A. Development of heat-shielding coatings for TVD blades from nickel single-crystal alloys VZhM4, VZhM5U. *Trudy VIAM*. 2016. No. 1. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/907.pdf> (accessed: 28.01.2018) (In Russ.).
 21. Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для рабочих и сопловых лопаток турбины из жаропрочных и интерметаллидных сплавов. *Тр. ВИАМ*. 2015. No. 4. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/800.pdf> (дата обращения: 28.01.2018).
Budinovskii S.A., Smirnov A.A., Matveev P.V., Chubarov D.A. Development of heat-shielding coatings for working and nozzle blades of the turbine from heat-resistant and intermetallic alloys. *Trudy VIAM*. 2015. No. 4. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/800.pdf> (accessed: 28.01.2018) (In Russ.).
 22. Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В., Марчуков Е.Ю., Зайцев Н.Г. Фазовый состав и теплопроводность теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония. *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. No. 8. С. 865–873. DOI: 10.7868/S0002337X16080121.
Mazilin I.V., Baldaev L.Kh., Zaitsev N.G., Drobot D.V., Marchukov E.Yu. Phase composition and thermal conductivity of zirconia-based thermal barrier coating. *Inorg.*

- Mater.* 2016. Vol. 52. No. 8. P. 802–810. DOI: 10.1134/S0020168516080124.
23. Tang X., Zheng X. Raman scattering and t-phase lattice vibration of 3 % (mole fraction) $Y_2O_3-ZrO_2$. *J. Mater. Sci. Technol.* 2004. Vol. 20. No. 5. P. 485–489.
24. Torres D.I., Llopis J. Infrared photoluminescence and Raman spectra in the $Y_2O_3-ZrO_2$ system. *Superlatt. Microstruct.* 2009. Vol. 45. P. 482–488. DOI: 10.1016/j.spmi.2008.11.020.
25. Basahel S.N., Ali T.T., Mokhtar M., Narasimharao K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Res. Lett.* 2015. Vol. 10. P. 73. DOI: 10.1186/s11671-015-0780-z.
26. Yashima M., Ohtake K., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M. Determination of cubic-tetragonal phase boundary in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ solid solutions by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 74. Iss. 12. P. 7603–7605. DOI: 10.1063/1.354989.
27. Céline Viazzi, Jean-Pierre Bonino, Florence Ansart, Antoine Barnabé. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 452. No. 2. P. 377–383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.10.155.
28. Guo L., Zhang Y., Ye F. Phase structure evolution and thermo-physical properties of nonstoichiometry $Nd_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2}$ pyrochlore ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98 [3]. P. 1013–1018. DOI: 10.1111/jace.13374.
29. Xu Z., He L., Zhong X., Zhang J., Chen X., Ma H., Cao X. Effects of Y_2O_3 addition on the phase evolution and thermophysical properties of lanthanum zirconate. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. No. 2. P. 220–224. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.048.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-52-60

Исследование влияния дисперсности и гомогенности структуры на свойства порошковых метастабильных аустенитных карбидосталей и алмазного инструмента

© 2019 г. С.А. Оглезнева, К.Л. Саенков, А.А. Князев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 09.10.18 г., доработана 17.12.18 г., подписана в печать 21.12.18 г.

Исследованы процессы диффузии и гомогенизации в порошковых системах различной степени дисперсности «железо (5 мкм) – никель (5 мкм или 50 нм)» при спекании (900 и 1000 °С), а также искровом плазменном спекании с использованием метода Матано–Больцмана. Вычисленные коэффициенты диффузии в парах из микронных порошков, спеченных без приложения давления (900 °С, 6 ч) и искровым плазменным методом (900 °С, 5 мин), в этих системах были равны $7 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Показано, что в диффузионных парах на основе микродисперсного порошка железа использование нанодисперсного порошка никеля способствует повышению коэффициента диффузии при температуре 900 °С в 2 раза, в отличие от пары с микродисперсным порошком никеля. Рассчитаны константы в уравнении кинетики спекания В.А. Ивенса для порошковых систем «железо–никель», по которым установлены факторы, активирующие спекание данных систем. Определены зависимости структурно-фазового состава и физико-механических свойств карбидосталей системы Fe(осн.)–14мас.%Ni–8мас.%TiC от температуры спекания в интервале $t = 900 \div 1200$ °С, дисперсности и гомогенности структуры. Показаны зависимости размера зерна, пористости, твердости, микротвердости, ударной вязкости, предела прочности на изгиб от температуры спекания. Установленные зависимости триботехнических свойств от степени гомогенности твердого раствора и объема фазового превращения метастабильного аустенита в мартенсит деформации при трении по абразиву оказались аналогичны для карбидосталей и алмазного инструмента на основе карбидостали. Оптимальные значения коэффициента вариации концентрации никеля в аустените в карбидосталях одинакового химического состава, но различной степени дисперсности, обеспечивающие максимальный объем распада аустенита и высокие значения коэффициента шлифования алмазного инструмента, оказались равными 5 в обеих системах, но параметры спекания различались. Показано, что физико-механические свойства исследованных систем зависят от пористости и дисперсности структуры, а триботехнические – от гомогенности структуры сталей.

Ключевые слова: порошковые карбидостали, алмазный инструмент, микро- и нанодисперсные порошки, никель, карбид титана, коэффициент диффузии, энергия активации, концентрационная неоднородность, метастабильный аустенит, мартенсит деформации, структура, свойства, коэффициент шлифования.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» (МТиКМ), ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Саенков К.Л. – аспирант кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: severski@mail.ru.

Князев А.А. – аспирант кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: andrey_knyazev_95@mail.ru.

Для цитирования: Оглезнева С.А., Саенков К.Л., Князев А.А. Исследование влияния дисперсности и гомогенности структуры на свойства порошковых метастабильных аустенитных карбидосталей и алмазного инструмента.

Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 1. С. 52–60.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-52-60.

Oglezneva S.A., Saenkov K.L., Knyazev A.A.

Study of the effect of dispersion and homogeneity of the structure on the properties of powder metastable austenitic carbide steels and diamond tools

Diffusion and homogenization in powder systems of varying degrees of dispersion «iron (5 μm) – nickel (5 μm or 50 nm)» during sintering (900 and 1000 °C), as well as spark plasma sintering using the Matano-Boltzmann method were studied. In these systems, the calculated diffusion coefficients in pairs of micron powders, sintered without application of pressure (900 °C, 6 h) and the spark plasma method (900 °C, 5 min), were equal to $7 \cdot 10^{-10}$ cm²/s. It is shown that in diffusion pairs based on microdispersed iron powder, the use of nanodispersed nickel powder instead of microdispersed one contributes to an increase in the diffusion coefficient at a temperature of 900 °C by a factor of 2. The constants in the sintering kinetics equation of V.A. Ivensen are calculated for iron–nickel powder systems. Through them the factors activating the sintering of these systems were established. The dependences of the structure-phase composition and physicommechanical properties of carbides of the Fe (base) system — 14 wt.% Ni – 8 wt.% TiC system on the sintering temperature in the interval $t = 900 \div 1200$ °C, dispersion and homogeneity of the structure were determined. The dependences of grain size, porosity, hardness, microhardness, toughness, bending strength on sintering temperature are shown. The established dependences of the tribotechnical properties on the degree of homogeneity of the solid solution and the

volume of the phase transformation of the metastable austenite to deformation martensite during friction on the abrasive were similar for carbide steels and diamond tools based on carbide steels. The optimal values of the coefficient of variation of nickel concentration in austenite in carbidostils of the same chemical composition, but different dispersion, providing the maximum amount of austenite decomposition and high values of the diamond tool grinding coefficient were 5 in both systems, but the sintering parameters differed. It is shown that the physicomaterial properties of the studied systems depend on the porosity and dispersion of the structure, and the tribotechnical properties are subjected to the homogeneity of the structure of the steel.

Keywords: powdered carbide steels, diamond tools, micro- and nano-dispersed powders, nickel, titanium carbide, diffusion coefficient, activation energy, concentration inhomogeneity, metastable austenite, deformation martensite, structure, properties, grinding ratio.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci (Tech.), prof. of the Department of materials, technologies and machine design, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: osa@pm.pstu.ac.ru.

Saenkov K.L. – postgraduate student of the Department of materials, technologies and machine design, PNRPU. E-mail: severski@mail.ru.

Knyazev A.A. – postgraduate student of the Department of materials, technologies and machine design, PNRPU. E-mail: andrey_knyazev_95@mail.ru.

Citation: Oglezneva S.A., Saenkov K.L., Knyazev A.A. Study of the effect of dispersion and homogeneity of the structure on the properties of powder metastable austenitic carbide steels and diamond tools. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 52–60 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-52-60.

Введение

Одно из наиболее перспективных направлений современного материаловедения — создание интеллектуальных материалов, обладающих способностями распознавать воздействие, оценивать его, принимать решение и возбуждать ответную реакцию [1]. Дизайн лучших современных износостойких и инструментальных материалов развивается в направлении использования состояния, далекого от термодинамического равновесия, например формирования мелкого зерна или термодинамически неустойчивых в условиях эксплуатации фаз. Так, высокая износостойкость стали Гатфильда обеспечивается, в том числе, фазовыми превращениями при трении [2, 3], а существенный вклад в улучшение режущих свойств твердых сплавов системы WC—Co вносит аллотропное превращение метастабильного кобальта при трении [4, 5].

При изучении механизма абразивного изнашивания твердосплавного инструмента при обработке горных пород установлено, что на его разрушение влияют главным образом усталостные нагрузки, поэтому работы над улучшением свойств инструмента в последнее время ведутся именно в направлении повышения прочности и вязкости связки твердых частиц [6, 7].

Повышенными значениями прочностных характеристик, износостойкости, а также способностью к самозалечиванию микротрещин и самоупрочнению при нагружении обладают метастабильные аустенитные стали (МАС) за счет энергетических

затрат на фазовое превращение, а не на образование поверхностей разрушения [8–10].

В отличие от литых сталей, при разработке порошковых МАС термодинамически неравновесное состояние чаще всего реализуют за счет некоторой концентрационной неоднородности распределения легирующих компонентов. Обычно наилучшему сочетанию механических и триботехнических свойств концентрационно-неоднородных порошковых сталей соответствует оптимальное значение концентрационной неоднородности распределения легирующих добавок [10]. Необходимо учитывать, что на термодинамическое состояние сплава оказывают влияние не только концентрационная неоднородность, но и дисперсность порошков, наличие примесей, температура и атмосфера спекания и др.

Необходимыми легирующими элементами для создания порошковых МАС являются никель и углерод, однако ввиду низкого коэффициента диффузии никеля в железе при температуре выше 900 °С [11], а также особенностей диффузии его атомов преимущественно по поверхности железных частиц [10], гомогенизация никелевых сталей затруднена и требует повышенных температур спекания и длительных изотермических выдержек [10]. Поэтому исследование равномерности распределения легирующего элемента никеля в порошковых системах, отличающихся степенью дисперсности и величиной поверхности раздела фаз, является актуальной проблемой.

Изучение износа матриц алмазно-абразивного инструмента показало, что наиболее износостойкими являются сплавы, содержащие в своем составе твердые фазы, равномерно распределенные в более вязкой и мягкой фазе [12, 13]. МАС могут быть успешно использованы для создания матриц алмазного инструмента, так как их твердость, ударная вязкость, износостойкость, коэффициент линейного термического расширения и теплопроводность обеспечивают необходимый комплекс свойств [10, 14, 15]. Для улучшения свойств инструментов применяются также добавки нанодисперсных порошков к микродисперсным для активации спекания [16] или реализации возможности одновременного увеличения как твердости, так и вязкости разрушения наноструктурированных матриц [17, 18].

Цель работы — исследование влияния дисперсности порошков на фазовые превращения, физико-механические и триботехнические свойства порошковых карбидосталей системы Fe—Ni—TiC и алмазного инструмента на этой основе.

Методика исследований

Для изготовления экспериментальных образцов в качестве основы использовали порошок железа марки ВМС (ГОСТ 9849-86, средний размер частиц $d = 5$ мкм); порошки никеля карбонильного — микродисперсный ПНК-УТЗ (ГОСТ 9722-97, $d = 3\div 5$ мкм) и нанодисперсный ($d = 50\div 80$ нм), восстановленный из соли [19]; порошки карбида титана — полученный углетермическим методом (ТУ 6-09-492-75, $d = 5$ мкм) и нанодисперсный ($d < 100$ нм), изготовленный методом взрывного механохимического синтеза в планетарной мельнице из титана и графита [20]; порошок синтетических алмазов АС 32 400/315 (ГОСТ 9206-80).

Диффузионные пары «железо—никель» прессовали при давлении $P = 600$ МПа. Спекание проводили при температурах $t = 900$ и 1100 °С с использованием термомеханического анализатора «Setaram» (Франция) в атмосфере аргона под нагрузкой 0,07 МПа и установки искрового плазменного спекания «Dr. Synter SPS-1050b» (Япония) в атмосфере аргона с изотермической выдержкой 5 мин при $t = 900$ °С и $P = 30$ МПа. Коэффициенты диффузии вычисляли по методу Матано—Болцмана.

Концентрацию элементов определяли на аналитическом автоэмиссионном растровом элект-

ронном микроскопе ULTRA 55/60 (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным анализатором. Коэффициент вариации концентрации никеля рассчитывали как отношение дисперсии концентрации к ее (концентрации) среднему значению. Кинетику спекания описывали по эмпирическому уравнению В.А. Ивенсена по методике [21]:

$$V = V_H(qm\tau + 1)^{-1/m}, \quad (1)$$

где V, V_H — объемы пор в текущий момент времени спекания и в начале изотермической выдержки; $q = \text{const}$, физический смысл которой — скорость относительного сокращения объема пор в момент начала изотермического спекания, ч^{-1} ; $m = \text{const}$ (безразмерная) — характеризует интенсивность снижения скорости сокращения объема пор со временем спекания; τ — время изотермической выдержки при спекании, ч.

Для получения образцов карбидосталей применяли смеси порошков на основе микродисперсного железа. Составы содержали 14 мас.% Ni и 8 мас.% TiC. В первую шихту добавляли микродисперсные порошки никеля и карбида титана, во вторую — нанодисперсные, с предварительным диспергированием в ультразвуковой ванне в среде этилового спирта. Порошки смешивали и гранулировали с использованием 4 %-ного водного раствора поливинилового спирта. Шихты прессовали под давлением 450 МПа, отжигали для снятия внутренних напряжений в вакуумной электропечи ($t = 550$ °С, $\tau = 1$ ч) и доуплотняли при $P = 600$ МПа, а затем спекали при $t = 900$ °С в вакууме в течение 5 ч. Далее, для варьирования степени гомогенности распределения никеля, образцы спекали при $t = 1000, 1100$ и 1200 °С. Смеси из микродисперсных порошков консолидировали также и другим способом — искровым плазменным спеканием (ИПС) на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (Япония) в атмосфере аргона при $t = 900$ °С и $P = 30$ МПа с изотермической выдержкой 5 мин. Для изготовления алмазного инструмента к шихтам карбидосталей добавляли 7,5 мас.% порошка синтетических алмазов, прессовали и спекали так же, как карбидостали.

Микроструктуру исследовали на шлифах на оптическом микроскопе «Axiovert 40 MAT» (Carl Zeiss, Германия) и аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе ULTRA 55/60 (Carl Zeiss, Германия). Микротвердость аустенитной и мартенситной фаз измеряли на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при на-

грузке 0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76, погрешность измерений составила 10 %. Для выявления зеренной структуры применяли тепловое травление шлифов в вакууме при $t = 900$ °С в течение 30 мин. Размер зерна определяли методом измерения длин хорд (ГОСТ 5639-82) на фотографиях шлифа при увеличении 200 крат с использованием специализированного программного обеспечения «Gwydion SoftWare» (Чехия). Мерой концентрационной неоднородности никеля в образцах служил коэффициент вариации концентрации (КВК), равный отношению корня квадратного из дисперсии концентрации к среднему значению концентрации. Содержание никеля определяли на электронном сканирующем микроскопе «Vega 3 SEM» (Tescan, Чехия), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром «X-Max 50» (Oxford Instruments, Великобритания). Твердость образцов измеряли по методу Бринелля (ГОСТ 9013-59). Испытания на трехточечный изгиб (ГОСТ 14019080) проводили на установке «Heckert FP 100/1» (Германия), ударную вязкость оценивали с помощью маятникового копра МК-4 (ООО «Импульс», г. Иваново) (ГОСТ 9454-78). Карбидостали и алмазный инструмент испытывали на абразивный износ при трении по контртелу из корунда на машине трения СМЦ-2 (ООО «Точприбор», г. Иваново) при частоте 300 об/мин по методике [22], коэффициент шлифования вычисляли как отношение потерь масс контртела и образца.

Результаты экспериментов

Коэффициенты диффузии (D) в обеих парах, состоящих из микродисперсного порошка железа

и порошка никеля — микродисперсного или нанодисперсного, в α -области при температуре спекания 900 °С были выше, чем в γ -области при $t = 1100$ °С (см. таблицу), что не противоречит значениям [11].

В системах с нанодисперсным порошком никеля коэффициент D при $t = 900$ и 1100 °С был в 1,5–2,0 раза выше, чем в случае использования микродисперсного порошка Ni, так как более высокая удельная поверхность nano-Ni обеспечивает увеличение площади межфазных границ и путей для диффузионного потока.

Микротвердость в центре диффузионных зон достигала 2000 МПа вследствие образования упорядоченной структуры никелида $FeNi_3$ [23], которая отличается большими прочностью и твердостью, чем у его компонентов. Отмечено, что ширина диффузионной зоны, определенной по микротвердости, больше, чем оцениваемой по концентрации никеля, — это может быть обусловлено повышенной концентрацией дислокаций в диффузионной зоне.

ИПС обеспечивает при выдержке 5 мин для микродисперсных порошков такое же значение D , как при свободном спекании в течение 6 ч (см. таблицу), а для системы микро—нано-порошков — в 2 раза меньшее значение.

Энергия активации спекания смеси микродисперсных порошков Fe—Ni составляла 45 кДж/моль. При добавлении к микронному порошку железа нанодисперсного порошка никеля ее уровень снижался в несколько раз — до 7 кДж/моль (см. таблицу).

Вычисленные значения энергии активации спекания по порядку величины совпадают с ре-

Показатели активности спекания в системах порошков «железо—никель»

Системы	Показатели активности спекания	Fe (5 мкм) – Ni (5 мкм)		Fe (5 мкм) – Ni (50 нм)	
		Спекание (5 ч)	ИПС (5 мин)	Спекание (5 ч)	ИПС (5 мин)
Диффузионные пары Fe—Ni	$D \cdot 10^{-10}$, см ² /с (900 °С)	7,0	6,8	14,3	7,9
	$D \cdot 10^{-10}$, см ² /с (1100 °С)	3,2	—	4,5	—
	HV , МПа	1000	1080	1200	2000
	Ширина диффузионной зоны, мкм, определенной по HV /концентрации Ni	240/120	180/60	200/110	150/35
Сплавы Fe + 14 мас.%Ni (900 °С)	q , ч ⁻¹	0,17	0,05	1,98	0,02
	m	8,1	36,2	10,5	28,9
	E_a , кДж/моль	45,0	5,2	7,2	3,6
	αN_H , ч ⁻¹	1,38	320	208	390

зультатами исследований систем на основе дисперсных порошков железа в других работах. Так, для порошка железа с $d = 140$ нм величина $E_a = 29 \pm 31$ кДж/моль [24], с $d = 5 \pm 10$ мкм — 196 кДж/моль [25], смеси микродисперсного порошка железа и 14 % нанодисперсного порошка никеля — 64 кДж/моль, а наноразмерных порошков того же состава — 34 кДж/моль [19, 21].

Высокая скорость нагрева и приложение давления в процессе ИПС обеспечивают сохранение высокой концентрации дефектов к началу изотермической выдержки (αN_n), которые и являются активаторами спекания, поэтому в системе порошков Fe—Ni энергия активации спекания существенно понижена (5,2 кДж/моль для системы с микропорошком никеля и 3,6 кДж/моль — с нанопорошком Ni, см. таблицу). Коэффициенты m и q уравнения Ивенсена практически не изменяются при замене микродисперсного порошка никеля на нанодисперсный в исследованных системах как при обычном спекании, так и при плазменно-искровом.

Значения коэффициентов q уравнения кинетики при ИПС подтверждают, что интенсивная усадка происходит уже во время нагрева, а спекание под давлением во время изотермической выдержки протекает не так активно (уровень m высокий). Значения m существенно выше при ИПС, чем при обычном спекании, что может свидетельствовать о затруднении уплотнения в процессе изотермической выдержки, связанном с уже достигнутой высокой плотностью в процессе нагрева. Более высокие значения q и низкие значения m при обычном спекании, по сравнению с ИПС, подтверждают продолжение процесса усадки и при изотермической выдержке.

При добавлении микропорошка карбида титана в микродисперсную порошковую смесь Fe—Ni энергия активации спекания возрастает почти в 2 раза при свободном спекании ввиду сокращения площади металлического контакта и достигает 85 кДж/моль; для системы нанопорошков величина E_a увеличивается в 1,5 раза (до 11 кДж/моль).

Рентгенофазовым анализом установлено, что после спекания карбидосталей Fe—Ni—TiC во всех случаях сформировалась аустенитно-мартенситная структура с содержанием аустенита 80—90 об.%, на фотографиях микроструктур (рис. 1) видны аустенитные «двойники». Повышение температуры спекания от 900 до 1200 °C приводит к снижению пористости и росту размера зерна (рис. 1, 2).

Физико-механические свойства карбидосталей в большей степени зависели от пористости (рис. 3) — с повышением температуры спекания и уменьшением пористости увеличивались значения микротвердости, ударной вязкости, ввиду формирования твердых растворов и интерметаллидных фаз, а также твердости и предела прочности на изгиб (рис. 4).

Размеры зерен в интервале температур спекания 900—1200 °C в сталях из микронных порошков росли от 45 до 70 мкм, при добавлении нанодисперсных порошков — от 30 до 44 мкм, — во втором случае нанодисперсный порошок карбида титана существенно тормозил рост зерен. Уровень физико-механических свойств сталей с использованием нанопорошков был примерно на 20 % выше вследствие меньшего размера зерен. Размеры зерен карбидосталей из микродисперсных порошков после ИПС (при $t = 900$ °C) были существенно меньше — порядка 10 ± 5 мкм, пористость составляла 10 %, что и обусловило более высокие значения твер-

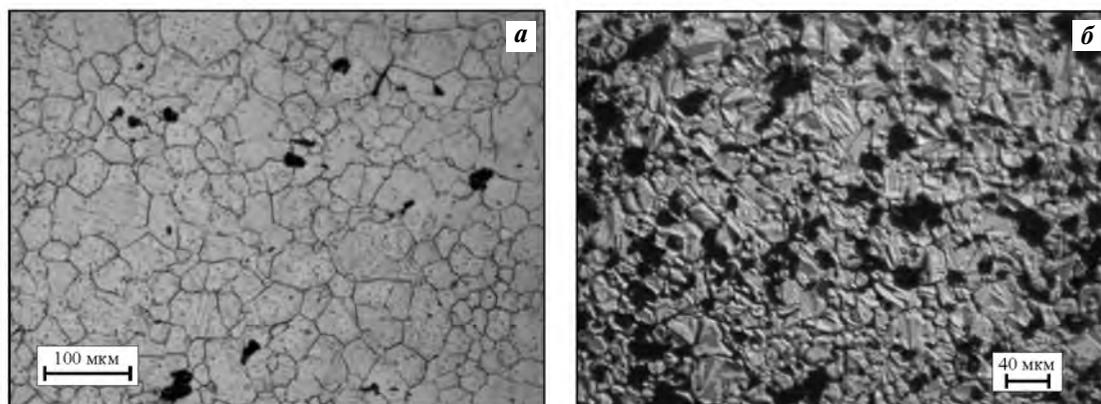


Рис. 1. Микроструктура спеченных ($t = 1200$ °C) карбидосталей (вакуумное травление) **а** — исходные порошки микродисперсные; **б** — микро-нанодисперсные

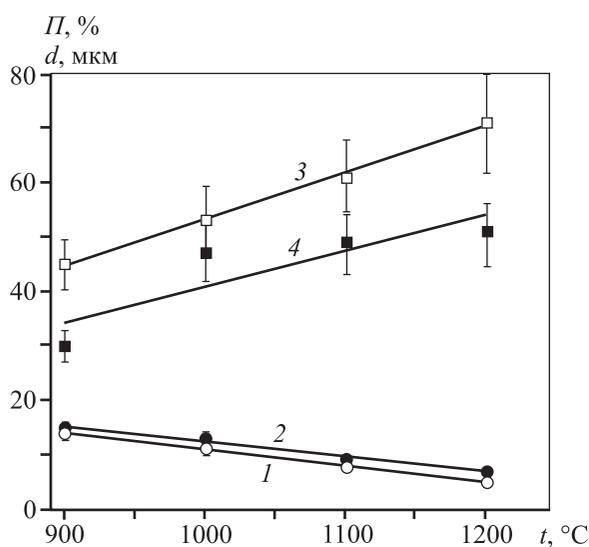


Рис. 2. Зависимости остаточной пористости (1, 2) и среднего размера зерна (3, 4) карбидосталей от температуры их спекания

1, 3 – исходные порошки микродисперсные
2, 4 – микро-нанодисперсные

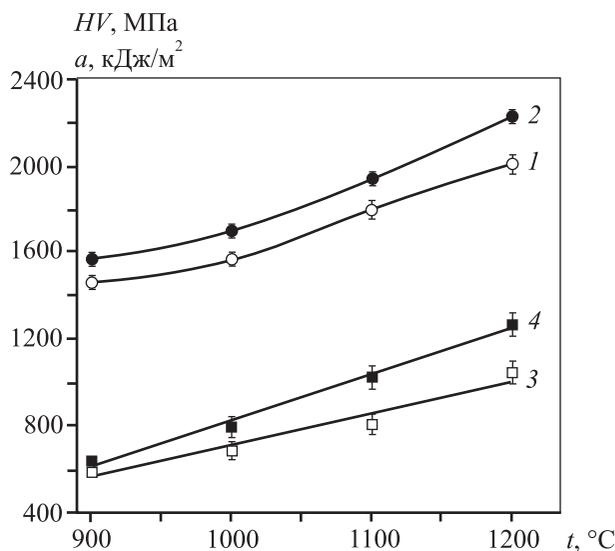


Рис. 3. Зависимости микротвердости (1, 2) и ударной вязкости (3, 4) карбидосталей от температуры их спекания

1, 3 – исходные порошки микродисперсные
2, 4 – микро-нанодисперсные

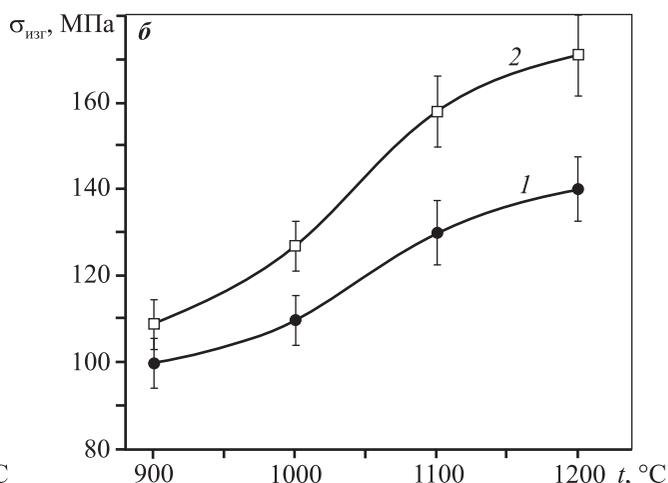
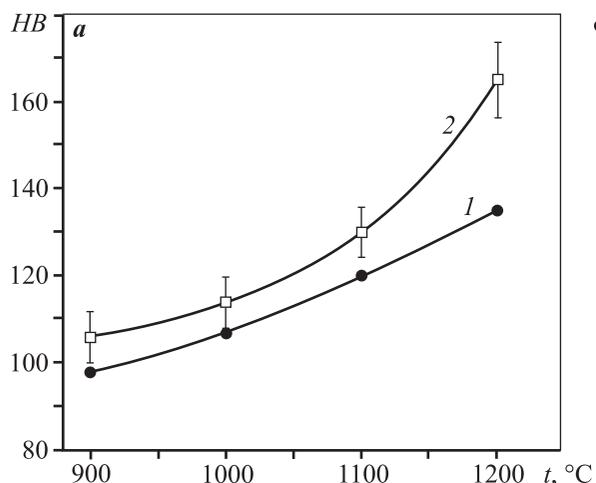


Рис. 4. Зависимости твердости (а) и прочности на изгиб (б) карбидосталей от температуры их спекания

1 – исходные порошки микродисперсные; 2 – микро-нанодисперсные

дости и прочности — 120 и 140 МПа соответственно, по сравнению с обычным спеканием.

Степень гомогенности структуры спеченных сталей, определенная по коэффициенту вариации концентрации (КВК), варьировалась от 1 до 14, однако зависимость КВК от температуры была немонотонной: наибольшим значением КВК (4,9) обладали образцы из микродисперсных порошков, спеченные при $t = 900$ °С. Причиной негомогенности твердого раствора является существование при этой температуре γ - и α -фаз, которые отли-

чаются коэффициентами диффузии и пределами растворимости. В сталях из смеси микро- и нанопорошков максимальное значение КВК, равное 4,8 (рис. 5), соответствовало температуре спекания 1100 °С и было связано, очевидно, с более низким коэффициентом диффузии никеля при этой температуре, а также наличием нанодисперсных частиц карбида титана, сокращающих площадь металлического контакта и препятствующих диффузионному потоку.

По результатам определения коэффициента

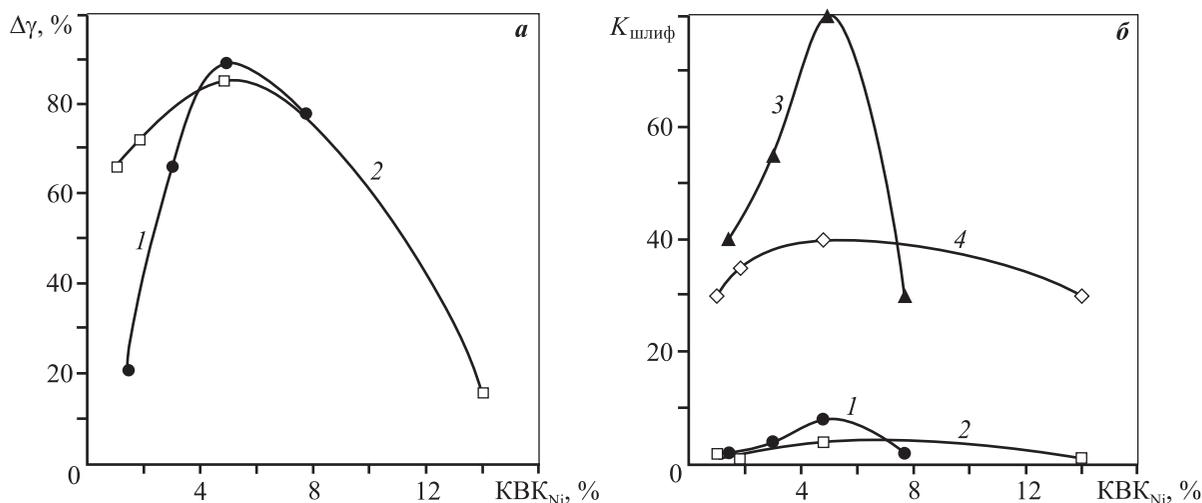


Рис. 5. Зависимости объемов аустенитно-мартенситного превращения при трении (а) и коэффициента шлифования по корунду (б) карбидосталей (1, 2) и алмазного инструмента (3, 4) от коэффициента вариации концентрации никеля в карбидостаях

1, 3 – исходные порошки микродисперсные, 2, 4 – микро-нано дисперсные

шлифования ($K_{\text{шлиф}}$) по корунду установлено, что наиболее высокие его значения (самый малый износ) имели образцы карбидосталей, обладающие наибольшими значениями KBK, как на основе микродисперсных порошков, так и с добавлением нанодисперсных порошков. Наблюдали корреляцию между KBK никеля и коэффициентом шлифования (рис. 5, б).

При спекании сплавов при высоких температурах (1200 °С) и длительных выдержках в большом количестве формируется стабильный аустенит, не способный к деформационному превращению в мартенсит, — износостойкость такой структуры невысока. Стали, спеченные при относительно невысоких температурах, обладают более высокой пористостью и менее гомогенной структурой, что способствует образованию метастабильного аустенита [10].

В процессе ИПС, как и при свободном спекании, в карбидостаях системы Fe—Ni—TiC формируется ферритно-аустенитная структура. Короткая продолжительность изотермической выдержки при 900 °С при ИПС и такой же, как при обычном спекании, коэффициент диффузии, а также низкая пористость обеспечивают образование аустенита в количестве 80 % со слишком высоким KBK (порядка 12). Объем распада аустенита после трения образца по абразиву составил 45 %, $K_{\text{шлиф}} \sim 30$, что значительно ниже, чем в стали после обычного спекания продолжительностью 5 ч.

Негомогенность структуры обеспечивала неус-

тойчивость аустенита и его фазовое превращение в мартенсит деформации при трении. Закономерность оказалась справедлива для систем порошков различной степени дисперсности: чем больше был объем распада аустенита, тем выше был коэффициент шлифования.

По описанной выше методике на основе карбидосталей были изготовлены образцы алмазного инструмента с добавлением к каждому составу 7,5 мас.% (12,5 об.%) синтетических алмазов (зернистость 315/250). Аналогично карбидостаям, в алмазном инструменте отмечено уменьшение пористости с ростом температуры и продолжительности спекания — по абсолютным значениям пористость инструмента была примерно на 5 % выше, чем в карбидостаях того же состава.

Триботехнические испытания инструмента показали аналогичные карбидостаям зависимости $K_{\text{шлиф}}$ от KBK: максимальные значения $K_{\text{шлиф}}$ имели образцы алмазного инструмента с KBK = 4,8÷4,9 для карбидосталей обоих видов дисперсности, спеченных при $t = 900$ и 1100 °С.

После ИПС коэффициент $K_{\text{шлиф}}$ у алмазного инструмента был порядка 63, что ниже, чем после обычного спекания, ввиду высокого значения KBK.

Таким образом, физико-механические характеристики исследованных композиционных материалов оказались более всего зависимыми от пористости, а триботехнические — от объема фазового превращения, определяемого, в свою очередь, ко-

эффицентом вариации концентрации легирующих.

Заключение

При уменьшении размера частиц никеля с 5 мкм до 50 нм коэффициент диффузии никеля в сталях на основе порошка железа ($d = 5$ мкм) вырос в 2 раза после спекания без давления при $t = 900$ °С, $\tau = 6$ ч, и на 15 % — после ИПС при $t = 900$ °С, $\tau = 5$ мин. При этом размер зерна уменьшился в 1,5 раза, а физико-механические свойства повысились на 20 %.

Экспериментально установлена корреляционная зависимость между гомогенностью распределения никеля в композиционных материалах, объемом фазового превращения метастабильного аустенита в мартенсит деформации при трении и коэффициентом шлифования по корунду. Максимальное значение коэффициента шлифования карбидосталей и алмазного инструмента не зависело от дисперсности систем и соответствовало КВК никеля, равному 4,8—4,9.

Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-48-590224.

Литература/References

1. *Schwartz M.* Encyclopedia of smart materials. N.Y.: Wiley, 2002.
2. *Ponge D., MiÚán J., Raabe D.* Design of lean maraging TRIP steels. In: *Advanced Steels*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. P. 199—208. https://doi.org/10.1007/978-3-642-17665-4_21.
3. *Raabe D., Ponge D., Dmitrieva O., Sander B.* Nanoprecipitate-hardened 1.5 GPa steels with unexpected high ductility. *Scr. Mater.* 2009. Vol. 60. Iss. 12. P. 1141—1144. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.062>.
4. *Roebuck B., Almond E.A., Cottenden A.M.* The influence of composition, phase transformation and varying the relative FCC and HCP phase contents on the properties of dilute Co—W—C alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1984. Vol. 66. Iss. 2. P. 179—194.
5. *Konyashin I., Lachmann F., Ries B., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kübel Chr., Llanes L., Baretzky B.* Strengthening zones in the Co matrix of WC—Co cemented carbides. *Scr. Mater.* 2014. Vol. 83. P. 17—20.
6. *Konyashin I., Ries B.* Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I. ASTM wear tests. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 46. P. 12—19.
7. *Konyashin I., Ries B.* Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part II. Laboratory performance tests on rock cutting and drilling. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. P. 230—237.
8. *Raabe D., Ponge D., Dmitrieva O., Sander B.* Designing ultrahigh strength steels with good ductility by combining transformation induced plasticity and martensite aging. *Adv. Eng. Mater.* 2009. Vol. 11. No. 7. P. 547—555. DOI: 10.1002/adem.200900061.
9. *Nambu S., Michiuchi M., Ishimoto Y., Asakura K., Inoue J., Koseki T.* Transition in deformation behavior of martensitic steel during large deformation under uniaxial tensile loading. *Scr. Mater.* 2009. Vol. 4. No. 60. P. 221—224.
10. *Анциферов В.Н., Боброва С.Н., Оглезнева С.А., Пещеренко С.Н., Тимохова А.П., Шацов А.А.* Проблемы порошкового материаловедения. Ч. 1. Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
Antsiferov V.N., Bobrova S.N., Oglezneva S.A., Peshcherenko S.N., Timokhova A.P., Shatsov A.A. Problems of powder materials science. Pt. 1. Ekaterinburg: UrO RAN, 2000 (In Russ.).
11. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976.
Kikoin I.K. Tables of physical quantities. Moscow: Atomizdat, 1976 (In Russ.).
12. *Tunshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J.* Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications. *Diamond Relat. Mater.* 2002. Vol. 11. No. 3—6. P. 736—741.
13. *Konstanty J., Duk Yong Yoon, Suk-Joong L. Kang, Kwang Yong Eun, Yong-Seog Kim.* Powder metallurgy diamond tools — A review of manufacturing routes. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 534—536. P. 1121—1124. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.1121>.
14. *Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф.* Материаловедение. М.: Машиностроение, 1986.
Arzamasov B.N., Sidorin I.I., Kosolapov G.F. Materials science. Moscow: Mashinostroenie, 1986 (In Russ.).
15. *Spriano S., Chen Q., Settineri L., Bugliosi S.* Low content and free cobalt matrixes for diamond tools. *Wear.* 2005. Vol. 259. No. 7—12. P. 1190—1196.
16. *Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А.* Особенности влияния нанодисперсных добавок на процесс спекания и свойства порошковых кобальтовых сплавов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2008. No. 2. С. 57—59.
Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering progress and properties of powdered cobalt alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 2. P. 120—125.

17. Konyashin I., Ries B., Hlawatschek D., Zhuk Y., Mazilkin A., Straumal B., Dorn F., Park D. Wear-resistance and hardness: are they directly related for nanostructured hard materials. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 203—211.
18. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B., Aretz A., Babaev V. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: binder fine structure and hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 583—588.
19. Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Концевой Ю.В., Игнатъев И.Э. Исследование процесса получения наноразмерных порошков никеля и железа методом восстановления водородом из солей. *Металлы.* 2012. No. 4. С. 115—120.
Oglezneva S.A., Bulanov V.Ya., Kontsevoi Yu.V., Ignat'ev I.E. Production of nickel and iron nanopowders by hydrogen reduction from salts. *Russ. Metall. (Metally).* 2012. No. 7. P. 654—658.
20. Анциферов В.Н., Мазеин С.А. Исследование влияния механохимической активации в системе титан—углерод. *Физика и химия обраб. материалов.* 1994. No. 4—5. С. 195—199.
Antsiferov V.N., Mazein S.A. Study of the influence of mechanochemical activation in the titanium-carbon system. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 1994. No. 4—5. P. 195—199 (In Russ.).
21. Оглезнева С.А., Порталов М.Н. Исследование кинетики изотермического спекания измельченных и механически легированных порошков железа. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 1. С. 9—16.
Oglezneva S.A., Portalov M.N. Investigation into the kinetics of isothermal sintering of milled and mechanically alloyed iron powders. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 300—306. DOI: 10.3103/S1067821215030153.
22. Оглезнева С.А. Экспресс-метод определения удельного расхода алмазов в лабораторных условиях. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2000. No. 5. С. 65—67.
Oglezneva S.A. Rapid method for the determination of the diamond specific consumption under laboratory conditions. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2000. No. 5. P. 65—67 (In Russ.).
23. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
Khansen M., Anderko K. Double alloy structures. Moscow: Metallurgizdat, 1962 (In Russ.).
24. Матренин С.В., Ильин А.П., Слосман А.И., Толобанова Л.О. Спекание нанодисперсного порошка железа. *Перспект. материалы.* 2008. No. 4. С. 81—87.
Matrenin S.V., Il'in A.P., Slosman A.I., Tolobanova L.O. Sintering of nano-dispersed iron powder. *Perspektivnye materialy.* 2008. No. 4. P. 81—87 (In Russ.).
25. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985.
Ivensen V.A. Phenomenology of sintering and some theory questions. Moscow: Metallurgiya, 1985 (In Russ.).

УДК 544.778.4-022.532 : 666.3.017

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-61-71

Физико-химические процессы получения керамических материалов на основе нанопорошков оксидов циркония, иттрия, церия и алюминия

© 2019 г. **Е.Н. Макарова, И.В. Анциферова**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 08.11.18 г., доработана 16.01.19 г., подписана в печать 21.01.19 г.

При исследовании нанокерамики необходимо постоянно иметь в виду теснейшую взаимосвязь способа ее получения, структуры и свойств. Нанокерамические материалы находят применение в различных областях техники в качестве конструктивных и функциональных материалов. Также нанокерамика широко используется в медицине. Она безвредна, стабильна и имеет большое сродство с живыми организмами. Нанокерамика на основе ZrO_2 имеет меньший модуль упругости, чем прочие оксидные материалы. Специфика ее применения заключается в высоком сопротивлении разрыву и тепловому удару, в химической стабильности при высоких температурах. Однако необходимо решить проблему увеличения вязкости разрушения керамических материалов на основе ZrO_2 . Комплексное легирование ZrO_2 оксидами иттрия и церия и использование добавки Al_2O_3 приводит к повышению вязкости разрушения и снижению негативного воздействия материалов в биологической среде. В настоящей работе на основе научных данных и экспериментальных исследований рассматриваются основные физико-химические свойства керамических порошков и материалов системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$, синтезированных методом химического осаждения неорганических прекурсоров с применением золь-гель-технологии. Легирование чистого оксида циркония стабилизирующими оксидами Y_2O_3 , CeO_2 и термическое упрочнение Al_2O_3 обеспечивают сохранение тетрагональной структуры при комнатной температуре, что позволяет замедлить и контролировать трещиностойкость материала под нагрузкой. Проведены исследования влияния температуры спекания и содержания оксида алюминия на микроструктуру и размер зерна, физико-механические свойства получаемого керамического материала составов $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+1\text{мас.}\%Al_2O_3$ и $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+3\text{мас.}\%Al_2O_3$.

Ключевые слова: биоимпланты, система $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$, синтезированные порошки, агломерация, золь-гель-технологии, нанокристаллические порошковые, материалы гранулометрический состав, плотность, пористость, спекание, старение, химическая стойкость, механические характеристики.

Макарова Е.Н. – канд. техн. наук, ассистент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: katimak59@gmail.com.

Анциферова И.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

Для цитирования: Макарова Е.Н., Анциферова И.В. Физико-химические процессы получения керамических материалов на основе нанопорошков оксидов циркония, иттрия, церия и алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 61–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-61-71.

Makarova E.N., Antsiferova I.V.

Physical-chemical processes of obtaining ceramic materials based on nanopowders of oxides of zirconium, yttrium, cerium and aluminum

In the study of nanoceramics, it is necessary to constantly keep in mind the closest interrelation of the production method with its structure and properties. Nanoceramic materials are used in various technical fields as structural and functional materials. It is also widely used in medicine. Nanoceramics is harmless, stable and has a great affinity with living organisms. ZrO_2 -based nanoceramics have a lower elastic modulus than other oxide materials. The specificity of its application lies in high resistance to rupture and thermal shock, in chemical stability at high temperatures. However, it is necessary to solve the problem of increasing the fracture toughness of ZrO_2 -based ceramic materials. The complex doping of ZrO_2 with yttrium and cerium oxides and the use of an Al_2O_3 additive increase the fracture toughness and decrease the negative effect of materials in a biological environment. In this paper, the main physicochemical properties of ceramic powders and materials of the $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ system, synthesized by chemical deposition of inorganic precursors using the sol-gel technology, are considered on the basis of scientific data and experimental studies. The doping of pure zirconium oxide with stabilizing oxides Y_2O_3 , CeO_2 , and thermal hardening of Al_2O_3 ensures that the tetragonal structure is maintained at room temperature, which makes it possible to slow down and control the crack resistance of the material under load. The effects of sintering temperature and aluminum oxide content on the microstructure and

grain size, as well as the physicomechanical properties of the resulting ceramic material of $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+1 \text{ wt.}\% Al_2O_3$ and $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+3 \text{ wt.}\% Al_2O_3$ were studied.

Keywords: bioimplants, $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ system, synthesized powders, agglomeration, sol-gel technologies, nanocrystalline powder, materials, particle size distribution, density, porosity, sintering, aging, chemical resistance, mechanical characteristics.

Makarova E.N. – Cand. Sci. (Tech.), assistant of the Department of materials, technologies and machine design of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: katimak59@gmail.com.

Antsiferova I.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

Citation: Makarova E.N., Antsiferova I.V. Physical-chemical processes of obtaining ceramic materials based on nanopowders of oxides of zirconium, yttrium, cerium and aluminum. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 61–71 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-61-71.

Введение

Нанотехническая керамика занимает особое место среди керамических материалов. Наиболее важными в практическом отношении для производства материалов являются оксиды алюминия, циркония, двойные соединения и твердые растворы комбинации оксидов. Структура и свойства конечного продукта зависят от химического и фазового составов, в том числе контролируемых, дисперсности, морфологии и распределения частиц по размерам, а также активности при спекании исходных компонентов. Необходимо установить, какие свойства при производстве следует получить, какими структурами они будут обеспечиваться и какие способы возможны для создания этих структур. На рис. 1 показана взаимосвязь способа производства, структуры и свойств.

Интерес к материалам на основе ZrO_2 определяется уникальным сочетанием их высокой прочности и вязкости разрушения, стойкости к воздействию агрессивных химических сред, низкой теплопроводности, огнеупорности, ионной проводимости, биоинертности. Помимо применения в технических областях, керамика также используется в медицине для реконструкции и замещения костной ткани, поскольку по типу химической связи она близка к неорганическому матриксу кости, не оказывает токсического влияния на ор-

ганизм, способна длительное время сохранять механические характеристики в биологически активной среде.

На основе ZrO_2 были разработаны различные классы материалов в бинарных и третичных системах [1–6]. Диоксид циркония — тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью — проходит три кристаллические модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую. В результате превращения в интервале между точками модифицированного превращения керамика деформируется из-за большого изменения в объемах. Такое циклическое изменение приводит к разрушению керамики. Для его предотвращения необходима стабильная модификация высокотемпературного типа. Для этих целей используют, например, Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO . Увеличить вязкость разрушения керамических материалов на основе ZrO_2 можно путем изменения напряженного состояния матрицы при введении частиц $\alpha-Al_2O_3$. Кроме того, добавка Al_2O_3 тормозит низкотемпературную деградацию материала состава $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Поэтому изучение оптимальной структуры и комплекса характеристик наноматериалов на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ является актуальной задачей [1–4, 7, 8].



Рис. 1. Зависимость между синтезом, структурой и физическими свойствами керамики

Цель данной работы — исследование влияния нанокристаллического состояния исходных порошков на фазовый состав, тонкую кристаллическую структуру получаемых материалов, а также изучение влияния режимов спекания на фазовый состав, размер зерна и микроструктуру керамики на основе синтезированных наноразмерных порошков диоксида циркония, стабилизированного порошками 2 мол.% Y_2O_3 , 4 мол.% CeO_2 и 1 и 3 мас.% Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования

Синтез порошков проводили методом обратного химического осаждения с применением золь-гель-технологии: свежеприготовленные водные 0,5 М растворы солей были гомогенизированы при помощи магнитного перемешивающего устройства при комнатной температуре, а затем профильтрованы (рис. 2). Синтез осуществляли добавлением по каплям соляных растворов в раствор водного оксида аммиака при быстром перемешивании. Приготовленные гель-фазы промывали

в дистиллированной воде для удаления маточного раствора. Для отделения выпавшей фазы использовали вакуумную фильтрацию. После каждого цикла промывания порошок подвергали обработке ультразвуком для разрушения цепочек порошковых агломератов в суспензии. Затем хорошо промытый порошок обрабатывали этиловым спиртом и сушили теплым потоком воздуха. После сушки и отжига порошки измельчали в течение 1 ч в планетарной мельнице при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Высушенный порошок обжигали на воздухе при температурах 500 и 800 °С (изотермическое воздействие в течение 2 ч). Содержание оксида алюминия в шихте варьировалось от 0 до 3 мас.% [9].

Исследование синтезированных порошков проводили с помощью дифференциально-термического анализа. Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектры) на многофункциональном спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия). Распределение по размерам и степень агломерации порошков определяли методом лазерной диф-

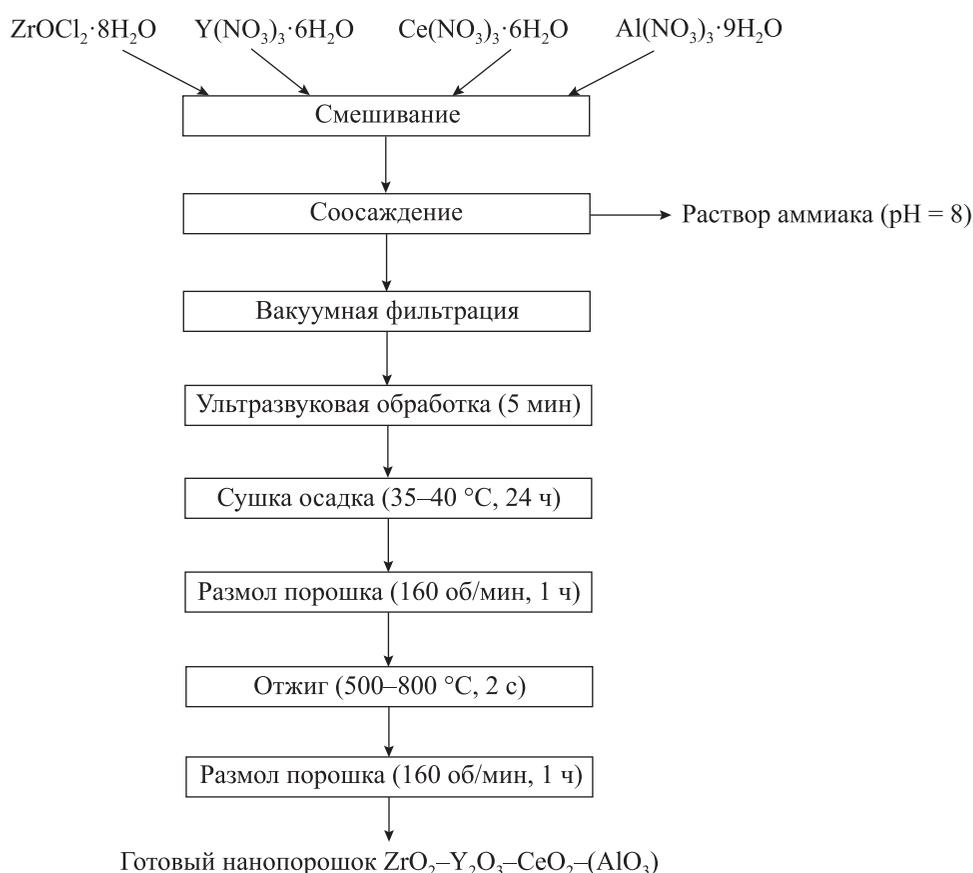


Рис. 2. Схема изготовления порошков $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$

рации на лазерном анализаторе «Analysette 22 NanoТес» (Fritsch, Германия) по ГОСТ 8.777-2011. Размер частиц измеряли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа «Ultra 55+» (Carl Zeiss, Германия) по ГОСТ 23402-78 (погрешность метода не превышает 2 %). Морфологию частиц и микроструктуру образцов после спекания на предварительно протравленных шлифах изучали на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе «Ultra 55» (Carl Zeiss, Германия) с применением энергодисперсионного спектрометра «Inca Energy 450+» (Oxford Instruments Co., Великобритания) и многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «ФемтоСкан» (ООО «Центр перспективных технологий», г. Москва). Испытания на твердость (*HV*) и трещиностойкость (*KIC*) проводили методом индентирования полированной поверхности пирамидой Виккерса на твердомере ТП-7Р-1 при нагрузке 98,1–196,1 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Результаты и их обсуждение

Дифференциально-термический анализ

На дериватограмме порошка системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ (рис. 3, *a*) показано наличие широкого эндотермического эффекта с максимумом при температуре 130 °С, связанного с удалением адсорбированной (в виде молекул H_2O) и структурно-связанной (в виде OH^-) воды, при этом происходит резкое сокращение массы. При дальнейшем нагревании в интервале $t = 425-480$ °С наблюдается экзотермический эффект с максимумом при $t = 440$ °С, что обусловлено кристаллизацией диоксида циркония ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$. Общие потери в массе образца $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ составили 30,1 %. Потеря массы начинается при $t = 50$ °С и прекращается, когда заканчивается эндотермический эффект при $t = 255$ °С.

При введении 3 мас.% Al_2O_3 в порошок системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ (рис. 3, *b*) максимум эндотермического эффекта отмечен при $t = 150$ °С, что также связано с удалением адсорбированной (в виде молекул H_2O) и структурно-связанной (в виде OH^-) воды. В интервале температур 530–570 °С наблюдается экзотермический эффект с максимумом при $t = 550$ °С, что сопровождается образованием диоксида циркония ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$. Общие потери в массе образца ZrO_2-

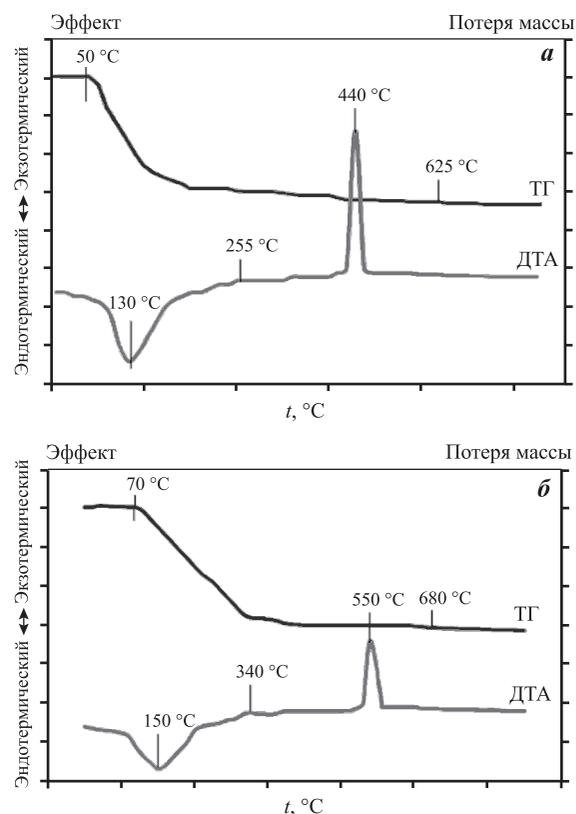


Рис. 3. Термограммы нанокристаллических порошковых систем

a – $ZrO_2-Y_2O_3-4CeO_2$ без Al_2O_3

b – $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3$ мас.% Al_2O_3

$2Y_2O_3-4CeO_2+3$ мас.% Al_2O_3 составили 22,8 %. Потеря массы заканчивается с окончанием эндотермического эффекта при $t = 340$ °С.

Было установлено, что при введении оксида алюминия происходит смещение максимума эндотермического эффекта на 20 °С, а максимумы экзотермического эффекта сдвигаются в область высоких температур на 35 °С при введении 1 мас.% Al_2O_3 и на 110 °С при добавке 3 мас.% Al_2O_3 в сравнении с порошком без Al_2O_3 .

Анализ синтезированных порошков с использованием Раман-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии

На рис. 4 приведены КР-спектры порошков, прокаленных при температурах 500 и 800 °С. Исходя из полученных данных можно отметить, что после отжига при $t = 500$ °С максимумы рамановских спектров менее выражены, чем после отжига при $t = 800$ °С, что, по-видимому, связано с несовершенством кристаллической структуры порошков. Из представленных КР-спектров следует, что все

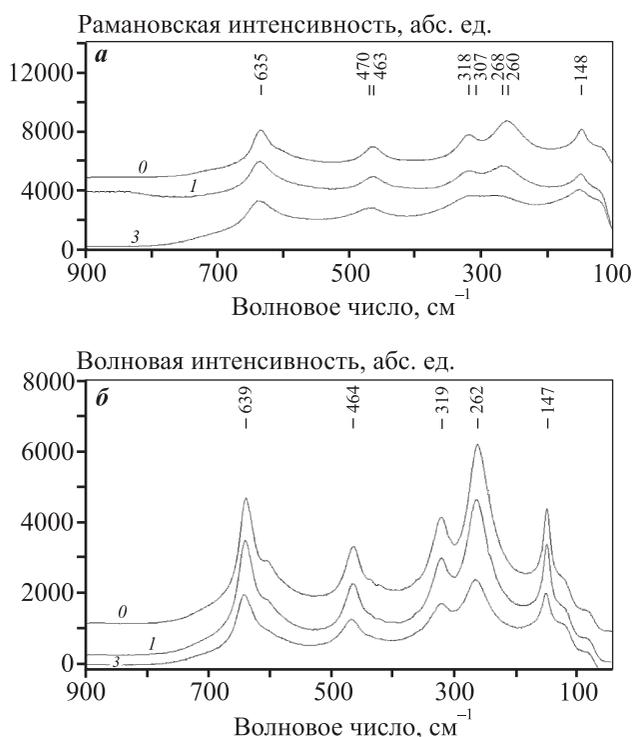


Рис. 4. Рамановские спектры порошков после отжига при температурах 500 °С (а) и 800 °С (б) Al_2O_3 , мас. %: 0 – 0; 1 – 1; 3 – 3

пики соответствуют тетрагональной модификации оксида циркония [9]. Введение добавки оксида алюминия не изменяет набор пиков. Дальнейшее повышение температуры отжига вызывает увеличение соотношения интенсивностей пиков I_2/I_3 для всех порошков. С ростом содержания добавки Al_2O_3 происходит снижение соотношения интенсивностей пиков.

На рис. 5 представлены результаты рентгенофазного анализа (РФА) синтезированных порошков системы $\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{CeO}_2$ без Al_2O_3 и с добавкой 3 мас. % Al_2O_3 после отжига при $t = 500$ °С. Для образца синтезированного порошка с добавкой 1 % Al_2O_3 РФА не проводился, так как дифрактометр способен уловить минимальную концентрацию элемента в растворе диоксида циркония, составляющую 3 мас. %.

Анализируя дифрактограммы, приведенные на рис. 5, можно заметить, что их различия минимальны. В обоих случаях основная фаза — это тетрагональная модификация диоксида циркония. На дифрактограмме порошка без Al_2O_3 (1 на рис. 5) имеются трудноразличимые сдвиги пиков при $2\theta = 60, 63, 81, 84$ град и присутствуют слабые намечающиеся пики при $2\theta = 43, 59, 73, 83$ град,

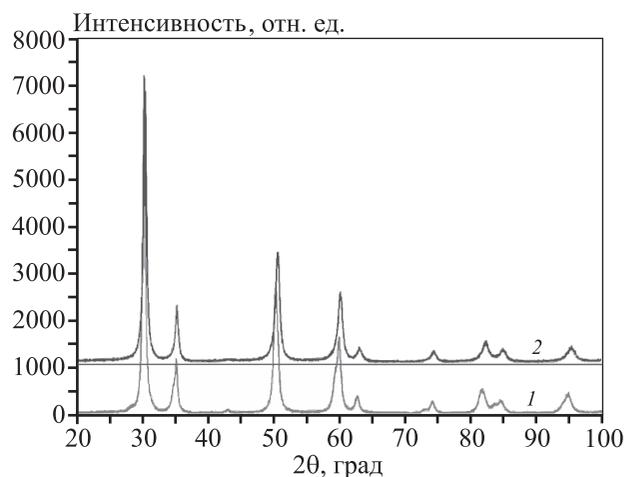


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм синтезированных порошков системы $\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{CeO}_2$ без Al_2O_3 (1) и с добавкой 3 мас. % Al_2O_3 (2) после отжига при температуре $t = 500$ °С

отсутствующие в образце с добавкой 3 мас. % Al_2O_3 (2 на рис. 5). Существующие различия можно объяснить тем, что два порошка были приготовлены в разное время и технологический процесс включал в себя множество операций, т.е. в данном конкретном случае существование таких минимальных различий допустимо. Можно заключить, что порошок представляет собой гомогенный твердый раствор с тетрагональным диоксидом циркония в качестве основной фазы. При добавке 3 % Al_2O_3 значительных различий в результатах РФА замечено не было. Справедлив вывод о равномерности растворения всех элементов в твердом растворе.

Анализ гранулометрического состава

Результаты высокоскоростного седиментационного анализа показали, что введение оксида алюминия приводит к уменьшению среднего размера частиц с 95 до 34 нм (рис. 6). При добавлении Al_2O_3 размер фракции наночастиц повышается с 36 до 77 %. Также было обнаружено, что частицы синтезированного порошка находились в агломерированном состоянии, а средний размер частиц агломератов составлял $\sim 3,5$ мкм. Установлено, что предварительное смачивание образцов порошка в этиловом спирте в течение 24 ч и последующая обработка ультразвуком значительно снижают средний размер частиц до нанометрического диапазона [10–12].

Изучение свойств наночастиц (стабильность, размер, агломерация) в различных растворах может вывести на новый уровень исследования по-

ведения материалов в различных биологических средах. Уровень pH оказывает решающее влияние на агломерацию частиц путем воздействия на поверхностный заряд частиц, несущих переменные заряды на поверхности.

При контакте осадка с окружающей средой происходят его старение и объединение частиц осадка в агрегаты. Особенно интенсивно процесс старения протекает в водных растворах. Было изучено влияние pH на растворение частиц состава $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ и обнаружено, что дисперсии обладают повышенной стойкостью к укрупнению в диапазоне шкалы pH с 6 до 7. Установлено, что состав на основе ZrO_2 , содержащий оксид иттрия, реагирует с водой до образования твердых растворов. Тем не менее в кислотной среде ($pH < 6$) взаимодействие с водой приводит к «вы-

мыванию» ионов иттрия, более точно — к растворению выпавшей фазы оксигидроксида иттрия и переходу ионов Y^{3+} в осадочную жидкость [11]. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процесса шликерного формования, применяемого для получения керамических изделий сложной формы, а также для создания единой методики изучения производимых нанопорошков в целях повышения безопасности их использования.

После синтеза и исследования необходимых свойств исходных порошков образцы подвергали формованию путем одноосной холодной штамповки в стальной мульде при сжимающем давлении 200 МПа на ручном гидравлическом прессе «Jena» (Karl Zeiss, Германия). Процесс сжатия был улучшен добавлением (в качестве временного вя-

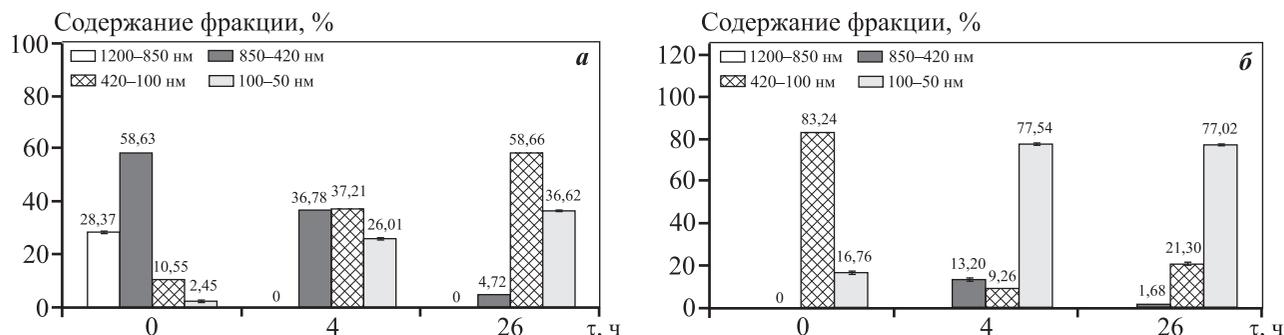


Рис. 6. Влияние продолжительности выдержки на гранулометрический состав порошков $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ (а) и $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3 \text{ мас.}\% Al_2O_3$ (б)



Рис. 7. Схема технологического цикла изготовления керамики

жущего материала) 4 %-ного водного раствора поливинилового спирта (ПВС) в количестве 10 % от массы образца порошка. Спекание проводили в электрической печи в диапазоне температур 1350—1500 °С в течение 3 ч на воздухе (рис. 7) [9].

Материалы с максимальной плотностью были получены после спекания при $t = 1400$ °С независимо от содержания оксида алюминия (рис. 8).

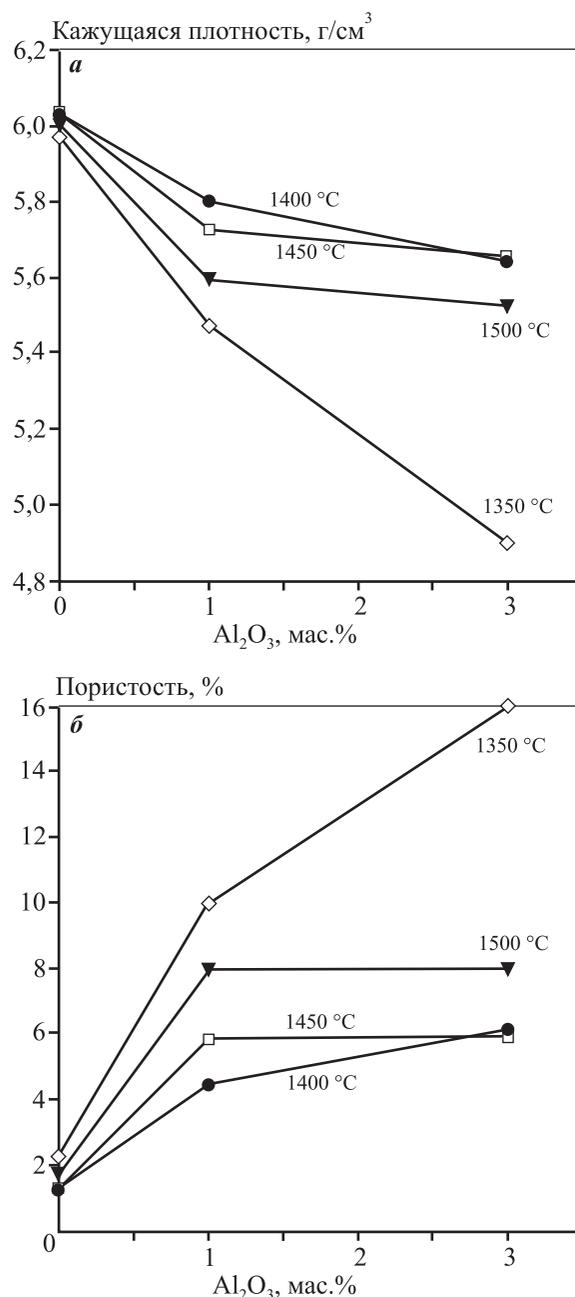


Рис. 8. Влияние температуры тепловой обработки на объемную плотность (а) и пористость (б) образцов керамики $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ с различным содержанием Al_2O_3 (изотермическое воздействие — 3 ч)

Дальнейшее увеличение температуры спекания до 1500 °С приводит к повышению пористости керамики. Результаты экспериментов показали, что минимальный средний размер зерна достигался при спекании при $t = 1400$ °С. Введение Al_2O_3 снижает средний размер зерна независимо от температуры спекания [9] — до 90 нм при добавке 1 мас.% Al_2O_3 и до 83 нм — в случае 3 мас.% Al_2O_3 . Также в микроструктуре керамики с введением оксида алюминия отмечено появление новой фазы различной формы, выделения которой возвышаются над поверхностью и располагаются по краям агломератов из зерен.

Полученные результаты открывают лучшие возможности для более точного выбора начальных нанокристаллических порошков с целью получения мелкозернистой керамики высокого качества.

Химическая стойкость образцов

Для оценки химической стойкости полученного керамического материала [9, 13—18] образцы помещали в 4 %-ную уксусную кислоту при температуре 80 °С на 16 ч. В результате все материалы оказались химически стойкими, поскольку снижение массы было меньше $100 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$. По-

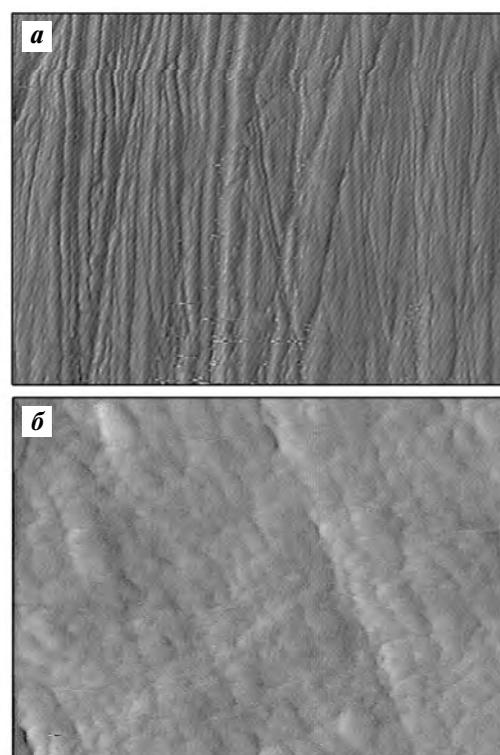


Рис. 9. СЗМ-снимки керамических образцов $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3 \text{ мас.}\% Al_2O_3$ до (а) и после (б) испытания

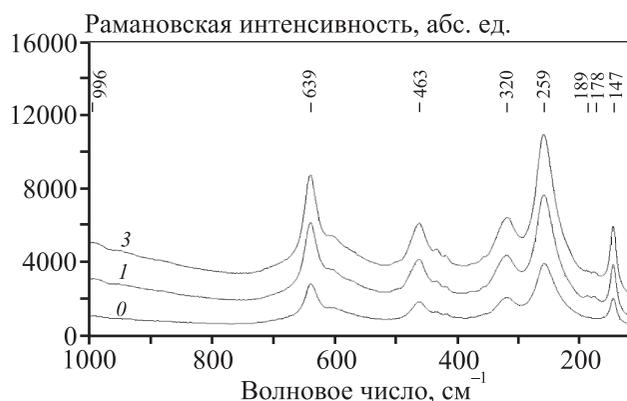


Рис. 10. КР-спектры образцов $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ с различным содержанием Al_2O_3 после обработки в растворе уксусной кислоты Al_2O_3 , мас. %: 0 – 0, 1 – 1, 3 – 3

сле введения добавки Al_2O_3 химическая стойкость снижается вдвое. Микроструктурный анализ показал, что выдержка в течение 16 ч в растворе уксусной кислоты не привела к значительной коррозии поверхности, существенным ее нарушениям и дефектам (см. рис. 9).

Раман-спектроскопию проводили для более полного изучения влияния Al_2O_3 на химическую стойкость материалов [16]. На рис. 10 представлены КР-спектры образцов после испытания на химическую стойкость. В керамике с добавкой 1 % Al_2O_3 обнаружено появление следов диоксида циркония моноклинной модификации. В образце без оксида алюминия выявлено незначительное увеличение соотношения интенсивностей пиков I_2/I_3 . При введении 1 мас. % Al_2O_3 произошло снижение соотношения интенсивностей пиков после обработки керамики в растворе уксусной кислоты. При добавке 3 мас. % Al_2O_3 в керамику уменьшение соотношения интенсивностей пиков после испытания незначительно, т.е. химическая стойкость образцов не снижается.

Исследование керамики на устойчивость к «старению» в водной среде

Низкотемпературное разложение является одним из основных недостатков материалов на основе ZrO_2 , стабилизированных иттрием. На рис. 11 показана схема процесса старения в поперечном сечении с трансформацией «от соседа к соседу» [7]. Это происходит из-за фазового перехода с тетрагонального к моноклинческому ZrO_2 как результат

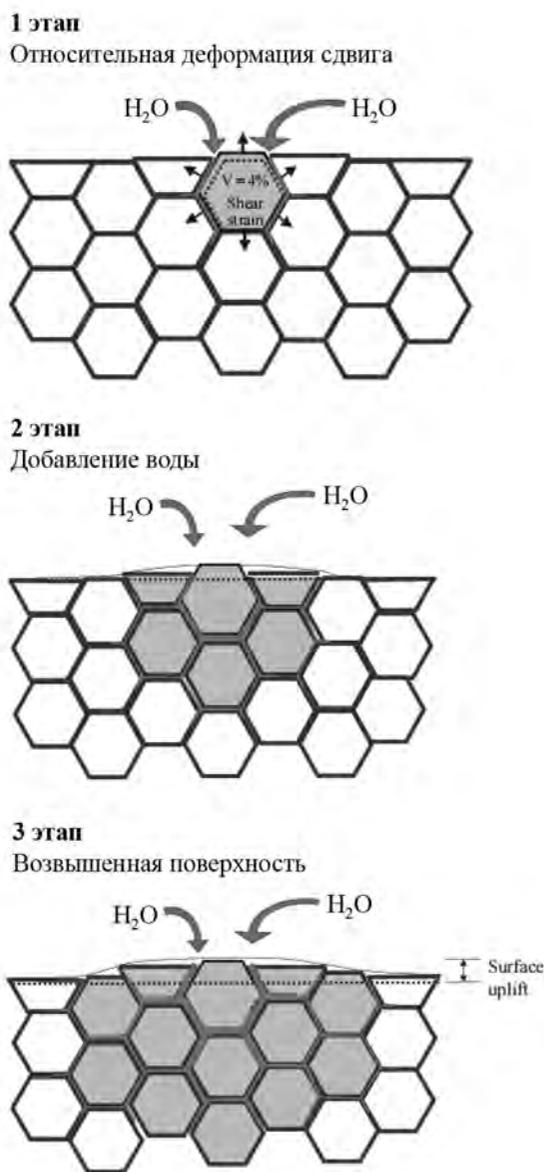


Рис. 11. Схема процесса старения в поперечном сечении с трансформацией «от соседа к соседу» [7]

повышения объема материала и появления микротрещин на его поверхности. Данные процессы приводят к механическому разрушению биоимплантов [1, 7, 8, 12, 16].

При помощи Раман-спектроскопии образцы перед началом эксперимента были проверены на присутствие моноклинической фазы [11, 18]. Затем они были искусственно разрушены в автоклаве в течение 5 ч. После эксперимента моноклинической фазы обнаружено не было (рис. 12). Результаты испытаний показали, что материалы обладали стойкостью к низкотемпературному разложению.

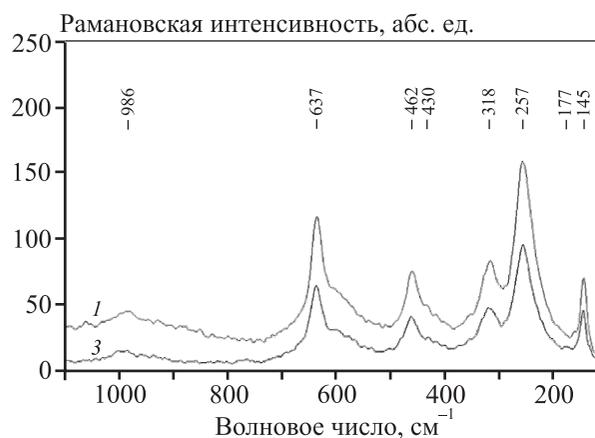


Рис. 12. Рамановские спектры образцов после искусственного старения в автоклаве
1 – 1 % Al_2O_3 , 3 – 3 % Al_2O_3

Механические характеристики

Для спеченных образцов $\text{ZrO}_2\text{--}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}4\text{CeO}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 (0, 1 и 3 %) были проведены физико-механические и лабораторные испытания на твердость и вязкость разрушения (см. таблицу). Установлено, что образцы без добавок Al_2O_3 обладают несколько более высокой твердостью ($11,3 \pm 0,2$ ГПа), чем с Al_2O_3 ($9,7 \pm 0,1$ ГПа) [9, 19].

Эти прочностные показатели связаны с фазовым составом, содержанием стабилизатора, однородностью межкристаллитных границ.

По данным работы [20] известно, что введение Al_2O_3 приводит к повышению пористости керамики. Тем не менее образцы с добавкой Al_2O_3 не имели трещин на поверхности после испытания на вязкость разрушения. Зерна оксида алюминия препятствуют нуклеации моноклинической фазы оксида циркония и предотвращают распространение трансформации на соседние зерна вследствие несоответствия модулей упругости оксидов алюминия и циркония. То есть трансформация зерен серьезно ограничивается. Согласно работам [2, 8, 9, 20–23] эти исследования помогут контролировать

Твердость и вязкость разрушения спеченных образцов

Содержание в образцах $\text{ZrO}_2\text{--}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}4\text{CeO}_2$ добавки Al_2O_3 , мас. %	Твердость по Викерсу, ГПа	Трещиностойкость (K_{IC}), $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
0	$11,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,1$
1	$9,7 \pm 0,1$	Трещины отсутствуют
3	$9,5 \pm 0,2$	Трещины отсутствуют

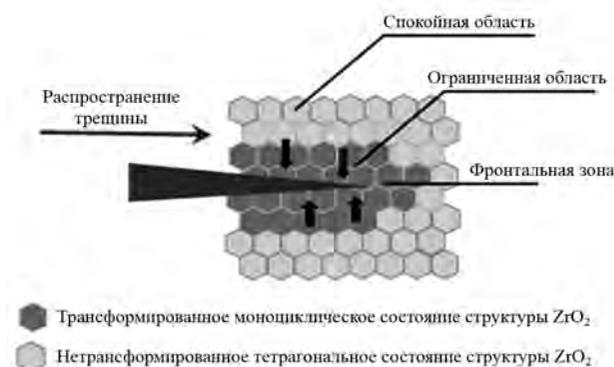


Рис. 13. Схематическое представление трансформации из тетрагонального состояния в моноклиническое, вызванной напряжением [8]

вать трансформацию из тетрагонального состояния в моноклиническое, вызванную напряжением (рис. 13).

Выводы

1. Исследовано влияние нанокристаллического состояния исходных порошков на фазовый состав, тонкую кристаллическую структуру и макроструктуру получаемых материалов.

2. Изучено влияние температуры спекания и содержания оксида алюминия на микроструктуру и средний размер зерен керамики. Микроструктурный анализ показал, что введение Al_2O_3 приводит к образованию новой фазы различной формы, выделения которой возвышаются над поверхностью и располагаются по краям агломератов из зерен. Минимальный средний размер зерна имеет керамика после спекания при температуре 1400°C . Установлено, что введение Al_2O_3 обуславливает уменьшение среднего размера зерен от 112 ± 12 до 90 ± 8 нм (1 мас. % Al_2O_3) и до 83 ± 8 нм (3 мас. % Al_2O_3).

3. Показано, что комплексное легирование ZrO_2 оксидами иттрия и церия и использование добавки Al_2O_3 в качестве упрочняющей фазы при

водят к повышению вязкости разрушения материала и одновременному снижению отрицательного воздействия влажной среды на прочностные характеристики.

4. Установлено, что выбранный химический состав и разработанная технология изготовления (включая все операции — от синтеза исходного нанокристаллического порошка до его прессования и спекания) позволили получить керамический материал, имеющий высокие физико-механические характеристики и стабильное состояние в биологически агрессивных средах.

Литература/References

1. *Chevalier J., Gremillard L.* Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. P. 1245—1255.
2. *Шевченко А.В., Дудник Е.В., Цукренко В.В., Рубан А.К.* Микроструктурное проектирование материалов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$. *Порошк. металлургия*. 2010. No. 9/10. С. 43—51.
Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Ruban A.K. Microstructure design of materials in $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2010. No. 9/10. P. 43—51 (In Russ.).
3. *Шевченко А.В.* Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. *Порошк. металлургия*. 2007. No. 1/2. С. 23—30.
Shevchenko A.V. Hydrothermal synthesis of nanocrystal powders in the sistem $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2007. No. 1/2. P. 23—30 (In Russ.).
4. *Цукренко В.В., Дудник Е.В., Шевченко А.В., Лопато Л.М.* Синтез и свойства порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. В сб. науч. тр.: *Современные проблемы физического материаловедения*. Киев: ИПМ НАН Украины, 2008. Вып. 17. С. 46—51.
Tsukrenko V.V., Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Lopato L.M. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline powders in $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ system. In: *Moder problems of physical materiology*. Kiev: IPM NAN Ukraine, 2008. Iss. 17. P. 46—51 (In Russ.).
5. *Шевченко А.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М.* Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90 % $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ и 10 % Al_2O_3 . *Неорган. наноматериалы*. 2008. Т. 44. No 4. С. 477—481.
Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Synthesis and properties of nanocrystalline powder composition 90 % $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ and 10 % Al_2O_3 . *Neorganicheskie nanomaterialy*. 2008. Т. 44. No. 4. P. 477—481 (In Russ.).
6. *Лашнева В.В., Шевченко А.В., Дудник Е.В.* Биокерамика на основе ZrO_2 . *Стекло и керамика*. 2009. No. 4. С. 25—28.
Lashneva V.V., Shevchenko A.V., Dudnik E.V. Bioceramics based on ZrO_2 . *Steklo i keramika*. 2009. No. 4. P. 25—28 (In Russ.).
7. *Chevalier J.* What future for zirconia as a biomaterial. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27(4). P. 535—543.
8. *Palmero P.* Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. No. 5. P. 656—696.
9. *Порозова С.Е., Макарова Е.Н., Кульметьева В.Б.* Влияние малых добавок Al_2O_3 на свойства керамики системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$. *Изв. Самар. науч. центра РАН*. 2015. Т. 17. No. 2 (4). С. 874—880.
Porozova S.E., Makarova E.N., Kul'met'eva V.B. Effect of small additives of Al_2O_3 on the properties of ceramics of $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ system. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2015. Vol. 17. No. 2 (4). P. 874—880 (In Russ.).
10. *Анциферова И.В., Макарова Е.Н.* Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$. *Перспект. материалы*. 2015. No. 1. С. 41—48.
Antsiferova I.V., Makarova E.N. Effect of ultrasonic treatment and ageing in ethanol medium on grain size distribution and agglomeration level of nanopowders of $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ system. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 1. P. 41—48 (In Russ.).
11. *Макарова Е.Н., Анциферова И.В.* Investigation into the solubility of nanopowders of the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ system in the aqueous medium at various pH. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 5. P. 525—529.
12. *Кульметьева В.Б., Порозова С.Е.* Керамические материалы: получение, свойства, применение. Пермь: Изд-во ПГТУ, 2009. С. 50—54.
Kul'met'eva V.B., Porozova S.E. Ceramics materials: manufacturing, properties, application. Perm': Izd-vo PG TU, 2009. P. 50—54 (In Russ.).
13. *Матренин С.В.* Исследование свойств оксидной керамики на основе ZrO_2 и Al_2O_3 : Метод. указ. по выполнению лабор. работ. Томск: Изд-во ТПУ, 2009.
Matrenin S.V. Investigation into the properties of oxide ceramics based on ZrO_2 and Al_2O_3 . Tomsk: Izd-vo TPU, 2009 (In Russ.).
14. *Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В.* Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2000. No. 9. С. 2—8.

- Shevchenko A.V., Ruban A.K., Dudnik E.V. High-performance ceramics based on zirconia dioxide. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2000. No. 9. P. 2–8 (In Russ.).
15. Bastide B., Bastid P., Canale P., Odie P. Characterization of a new ternary Ce-tetragonal zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 5. P. 289–293.
 16. Zhang L., Zheng Y., Guo J., Wu D., Gong M. Structure evolution process of $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ prepared by oxidation-coprecipitation method. *Acta Phys.-Chim. Sinica*. 2008. Vol. 24 (8). P. 1342–1346. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00538-4.
 17. Volpato C.A., Garbelotto L.G. D., Fredel M.C., Bondioli F. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations, advances in ceramics. In: *Electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*. 2011. P. 397–420.
 18. Lin J.-D., Duh J.-G. Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic system. *Mater. Chem. Phys.* 2002. Vol. 78. P. 246–252.
 19. Шевченко А.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол.% Y_2O_3 . *Неорган. наноматериалы*. 2010. Т. 46. No. 2. С. 212–216.
 20. Шевченко А.В., Лашнева В.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Подзорова Л.И. Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2011. Т. 9. No. 4. С. 881–893.
 21. Шевченко А.В., Лашнева В.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Подзорова Л.И. Synthesis and physico-chemical properties of ceramics based on nanocrystalline powder of zirconia dioxide. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii*. 2011. Vol. 9. No. 4. P. 881–893 (In Russ.).
 22. Lange F.F. Transformation toughening. Pt. 4. Fabrication, fracture toughness and strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites. *J. Mater. Sci.* 1982. Vol. 17. P. 247–254.
 23. Tsubakino H., Nozato R., Hamamoto M. Effect of alumina addition on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia — 3 mol. % yttria. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74 (2). P. 440–443.
 24. Li J., Watanabe R. Fracture toughness of Al_2O_3 -particle-dispersed Y_2O_3 partially stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78 (4). P. 1079–1082.

УДК 537.534.2 : 679.826

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-72-81

Особенности роста алмазных пленок на поверхности карбида вольфрама в присутствии медного подслоя

© 2019 г. **Д.С. Вохмянин, С.А. Оглезнева**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 03.10.18 г., доработана 22.01.19 г., подписана в печать 04.02.19 г.

Необходимым условием для обеспечения требуемых свойств алмазной пленки, полученной газовой фазой осаждением, является подготовка поверхности. В работе рассмотрено влияние температуры и концентрации травителя CuSO_4 на структурный и фазовый составы поверхности твердосплавных материалов, а также изучены структурный и фазовый составы сплошной поликристаллической алмазной пленки на стадиях ее роста. Качественно определена адгезия полученных алмазных пленок к поверхности твердосплавных материалов. Установлено, что обработка поверхности твердого сплава в растворе CuSO_4 при температуре $t = 23^\circ\text{C}$ приводит к неравномерному удалению кобальтовой связи с выкрашиванием зерен WC и образованием пористой структуры в поверхностном слое сплава WC–6%Co. Обработка травителем CuSO_4 при $t = -2^\circ\text{C}$ обеспечивает равномерное вытравливание Co-связки по границам зерен WC и формирование химически однородной поверхности. Ориентационный рост и адгезия алмазной пленки зависят от элементного состава поверхности сплава WC–Co после обработки в растворе CuSO_4 . Если обработка осуществлялась при $t_{\text{р-ра}} = 23^\circ\text{C}$, то в процессе синтеза алмазной пленки затруднено удаление меди из дефектного поверхностного слоя WC – это обуславливает разнонаправленный рост алмазных кристаллов в пленке по двум направлениям: $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, что вызывает критические биаксиальные напряжения сжатия (2,5 ГПа) и приводит к низкой адгезии пленки к поверхности твердого сплава. Если обработку проводили при $t_{\text{р-ра}} = -2^\circ\text{C}$, то ориентационный рост алмазных кристаллов в пленке происходит в одном преимущественном кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, что снижает биаксиальные напряжения сжатия (1,7 ГПа) и увеличивает адгезионное сцепление пленки к поверхности твердого сплава. Дефектность структуры, рассчитанная по соотношению линий интегральных интенсивностей I_{1333}/I_{1580} с использованием метода Раман-спектроскопии, уменьшается с повышением концентрации для отрицательных температур и возрастает для положительных температур раствора CuSO_4 при подготовке поверхности.

Ключевые слова: твердый сплав, алмазные пленки, медный подслоя, химическое осаждение, кристалличность, адгезия.

Вохмянин Д.С. – науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Для цитирования: Вохмянин Д.С., Оглезнева С.А. Особенности роста алмазных пленок на поверхности карбида вольфрама в присутствии медного подслоя. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 72–81. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-72-81.

Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A.

Features of the diamond films growth on the tungsten carbide surface by a copper underlayer

Surface preparation is a prerequisite for ensuring the required properties of a diamond film obtained by gas-phase deposition. The paper considers the effect of temperature and concentration of the etchant CuSO_4 on the structural and phase composition of the surface of hard-alloy materials. The structural and phase composition of a continuous polycrystalline diamond film at its growth stages was also studied. Adhesion of the obtained diamond films to the surface of carbide materials was qualitatively determined. It has been established that surface treatment of a hard alloy in a CuSO_4 solution at a temperature $t = 23^\circ\text{C}$ leads to unequal removal of the cobalt bond with chipping of WC grains and the formation of a porous structure in the surface layer of the WC–6%Co alloy. The treatment with an etchant CuSO_4 at $t = -2^\circ\text{C}$ ensures uniform etching of the Co-bond along the WC grain boundaries and the formation of a chemically uniform surface. The orientational growth and adhesion of the diamond film depend on the elemental composition of the surface of the WC–Co alloy after treatment with a CuSO_4 solution. If the treatment was carried out at a $t_{\text{solution}} = 23^\circ\text{C}$, then during the synthesis of the diamond film, the removal of copper from the defective surface layer of WC is difficult. This provides the multidirectional growth of diamond crystals in the film in two directions: $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, which causes critical biaxial compressive stresses (2,5 GPa) and leads to low adhesion of the film to the surface of the hard alloy. If the treatment was carried out at $t_{\text{solution}} = -2^\circ\text{C}$, then the orientational growth of diamond crystals in the film occurs in one preferential crystallographic direction $\langle 111 \rangle$. It reduces the biaxial compressive stresses (1,7 GPa) and increases the adhesive adhesion of the film to the surface of the hard alloy. The structure defect, calculated from the ratio of the lines of integrated intensities I_{1333}/I_{1580} using

the Raman spectroscopy, decreases with concentration growth for negative temperatures and increases for positive ones of CuSO_4 solution during surface preparation.

Keywords: hard alloy, diamond films, copper sublayer, chemical precipitation, crystallinity, adhesion.

Vokhmyanin D.S. – researcher of the Centre of powder material science of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614013, Russia, Perm, Professor Pozdeev str., 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of materials, technology and machine design of the PNRPU (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Citation: Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A. Features of the diamond films growth on the tungsten carbide surface by a copper underlayer. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 72–81 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-72-81.

Введение

Алмазные пленки нашли применение во многих отраслях промышленности — от биосенсоров [1] и мембран [2, 3] до теплоотводов [4] и оптических линз [5, 6]. Благодаря низкому коэффициенту трения [7], высокой механической прочности [8], твердости [9], химической инертности [10] алмазные пленки по-прежнему, несмотря на развитие совершенно новых областей их использования, широко применяются в качестве упрочняющего материала для режущего инструмента, изготовленного на основе системы WC—Co. Инструменты с алмазной пленкой хорошо зарекомендовали себя при работе в экстремальных условиях: высокоскоростной резке, обработке металломатричных и силицированных углерод-углеродных композитов [11–13]. Развитие технологии химического осаждения из газовой фазы (CVD) позволило синтезировать алмазные поликристаллические пленки при метастабильных условиях (низких давлениях и температурах) [14]. Однако первые исследования процесса осаждения алмазной пленки на твердосплавные материалы показали, что металлический кобальт, являющийся связкой зерен карбида вольфрама, выступает катализатором образования графитовых соединений при синтезе алмаза [15, 16], что оказывает отрицательное влияние на адгезионные характеристики. Для подавления взаимодействия между углеродсодержащими радикалами и кобальтовой связкой в процессе CVD-синтеза алмаза, проводят предварительную подготовку поверхности. Химические методы [17–19] базируются на избирательном травлении кобальта в различных окислительно-восстановительных средах, однако они не обеспечивают подавление диффузии кобальта из объема материала на поверхность при нагреве сплава в процессе осаждения алмазной пленки. Перспективным приемом, не требующим сложного технологического обо-

рования, является применение промежуточных подслоев, полученных химическим осаждением, способных связывать кобальт в стабильные соединения, не подавляющие нуклеацию алмазов. В качестве материала подслоя можно использовать медь, которая образует интерметаллидное соединение с кобальтом и, как алмаз, имеет кубическую решетку с минимальным ($0,041 \text{ \AA}$) отклонением параметра ($3,567 \text{ \AA}$ для алмаза и $3,608 \text{ \AA}$ для Cu), а кроме того, практически не растворяет в себе углерод [20]. Чтобы нивелировать разницу температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) между алмазной пленкой и медным подслоем, можно использовать малую толщину медного слоя [21], при которой возникающие напряжения будут минимальны.

В работе [22] показаны вариант осаждения подслоя и одновременное удаление кобальтовой связки реакцией химического обмена из водных растворов солей, однако авторам не удалось достигнуть равномерности подслоя. Применение отрицательных температур раствора CuSO_4 в процессе осаждения позволяет сформировать более однородный медный подслоя на поверхности WC—Co-пластины [23]. В ранее полученных результатах [23] установлено, что алмазные кристаллиты зарождаются преимущественно на поверхности зерен WC. Однако если подслоя меди неравномерный, то их зарождение может происходить и на медном подслое, и в его порах (на поверхности зерен WC). Эти факторы влияют на кристаллографическую ориентацию граней растущих алмазов, которая определяет величину внутренних напряжений в пленке [24–26] и ее адгезию к подложке. Поэтому необходимо исследовать состояние поверхности твердосплавного материала перед нанесением алмазной пленки.

Цель настоящей работы — исследование вли-

яния температуры и концентрации травителя CuSO_4 на структурно-фазовый состав твердого сплава WC—6%Co и алмазной пленки.

Методики исследований

Для нанесения алмазной пленки использовали твердосплавные образцы «Extramet EMT 100» состава, %: WC — 93, Co — 6, другие карбиды — 1. Одновременное травление поверхности твердого сплава и нанесение медного подслоя осуществлялись посредством реакций химического обмена в 1, 2 и 3 %-ных водных растворах CuSO_4 при температурах 23 °С и –2 °С. Для изучения поверхности твердого сплава после осаждения меди применялось послойное химическое снятие медного слоя в разбавленной азотной кислоте, имитирующее состояние поверхности при нагреве в вакуумной камере перед нанесением алмазной пленки.

Осаждение алмазной пленки проводили в MW CVD реакторе AX5200S-ECR (Seki Technotron, Япония). Процесс осаждения осуществляли при следующих технологических параметрах: давление газовой смеси водород—метан ($\text{H}_2 : \text{CH}_4$) в камере реактора — 25 Тор ($3,3 \cdot 10^4$ Па), концентрация метана в общем объеме газовой смеси — 1 %, температура нагрева пластин в процессе осаждения — 800 °С, СВЧ-мощность — 550 Вт, продолжительность процесса осаждения — 30 мин и 4 ч.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрографе EDX-800HS (Shimadzu, Япония) с целью определения химического состава поверхности твердосплавных образцов после операции осаждения медного подслоя. Фазовый состав образцов исследовали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на многофункциональном спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм и интенсивности излучения 10 мВ, а также рентгеноструктурным анализом на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data, США).

Микроструктуру материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе «Mira 3» (Tescan, Чехия)

с возможностью энергодисперсионного анализа и методом атомно-силовой микроскопии — микроскоп «Solver Next» (NT-MDT, г. Зеленоград) с обработкой полученных данных по программе «Gwyddion».

Адгезию алмазных покрытий к поверхности твердого сплава оценивали методом Роквелла на твердомере ТК-2 (компания «Точприбор», г. Иваново) при нагрузке на алмазный конус 1471 Н (шкала С) по методике [27].

Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ-изображений (рис. 1) показывает различия в структуре поверхности WC при использовании отрицательных и положительных температур раствора CuSO_4 с одинаковой концентрацией. Если обработка осуществлялась при $t = 23$ °С, то в поверхностном слое происходило частичное разрушение зерен карбида с образованием очаговых пор (рис. 1, а). При отрицательных температурах раствора CuSO_4 структура поверхности твердого сплава не имела выраженной дефектности. Из данных энергодисперсионного анализа поверхности WC—Co (табл. 1) и изображений СЭМ (рис. 1) следует, что кобальтовая связка при использовании раствора CuSO_4 с отрицательной температурой остается только по границам зерен WC в виде редких дисперсных включений и удаляется более интенсивно с увеличением концентрации раствора. При положительной температуре обработки кобальт остается в большом количестве на поверхности в виде крупных сферических частиц размером 1–2 мкм, что свидетельствует о его вторичном переосаждении из раствора на поверхность. Данное различие можно объяснить характером лимитирующего процесса в реакции химического обмена между водным раствором и поверхностью системы WC—Co, который определяется температурой среды. При $t = 23$ °С химическая реакция протекает в кинетической области, а при $t = -2$ °С — в диффузионной области [28]. Таким образом, пористая структура твердого сплава формируется вследствие высоких скоростей диффузии ионов меди вблизи поверхностного слоя карбида вольфрама в местах наличия кобальта, что приводит к высоким скоростям обмена между ионами меди и кобальта. С понижением температуры раствора происходит торможение обменных процессов, что обуславливает равномерное воздействие реактивов на поверхность.

Таблица 1. Элементный анализ поверхности WC–Co после обработки раствором травителя CuSO₄

Вариант	$t_{\text{р-ра}}, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора CuSO ₄ , %	Содержание Co-связки на поверхности после удаления Cu-подслоя, %
1	–2	1	2,3
		2	0,5
		3	0,4
2	23	1	1,3
		2	0,4
		3	0,4

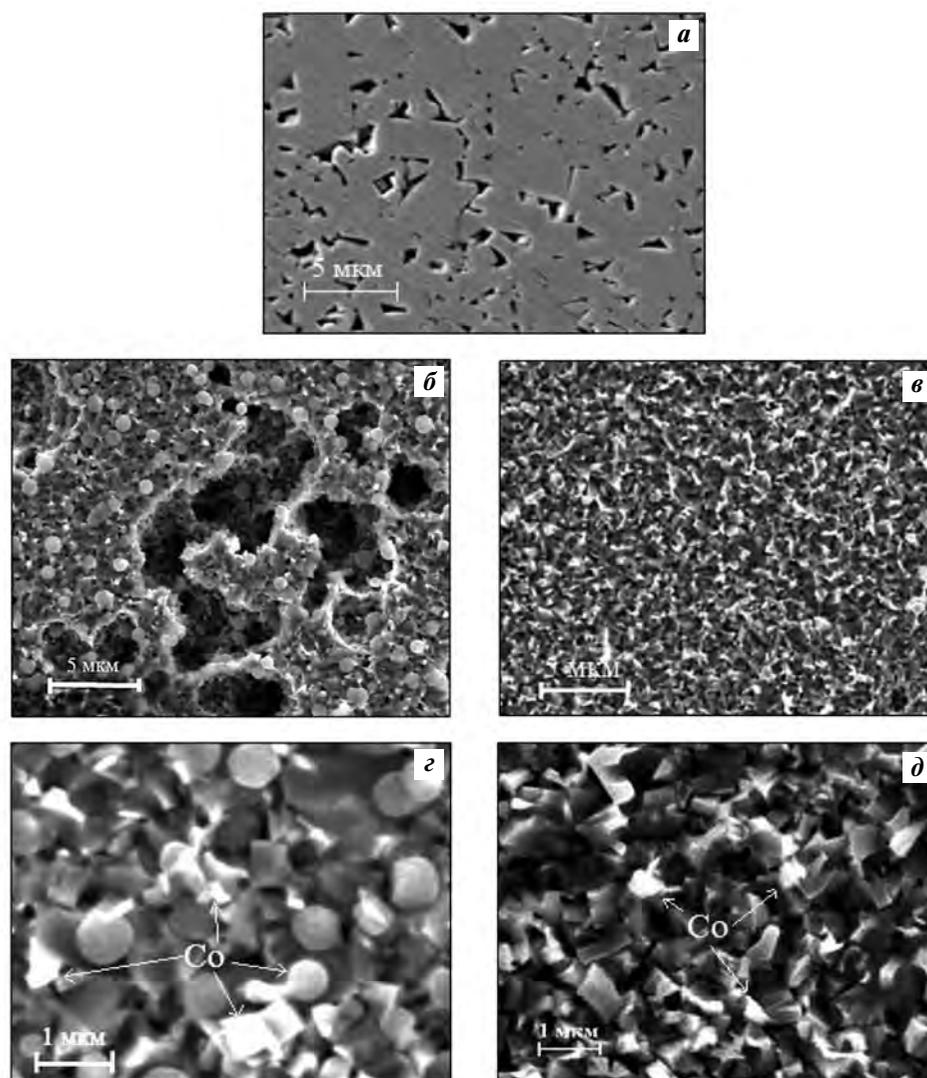


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности сплава системы WC–Co

a – не травлено; *б, в* – после обработки в 1 %-ном растворе CuSO₄ при $t = 23\text{ }^\circ\text{C}$; *г, д* – при $t = -2\text{ }^\circ\text{C}$

После обработки раствором CuSO₄ с 1 %-ной концентрацией на поверхности сплава WC–Co регистрируется высокое содержание кобальтовой связки вне зависимости от температуры (см. табл. 1).

Повышение концентрации раствора CuSO₄ более 1 % приводит к резкому снижению содержания кобальта на поверхности как при отрицательных, так и при положительных температурах. С помо-

щью статистической обработки кривых профиля поверхности, полученных по результатам атомно-силовой микроскопии, рассчитана глубина протравливания кобальтовой связки в поверхностном слое сплава WC—Co.

При использовании 1 %-ной концентрации раствора с $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ глубина протравленной зоны в 1,6 раза больше, чем при температуре раствора $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, и составляет 240 нм. С ростом концентрации соли CuSO_4 от 1 до 3 % происходит монотонный рост глубины травления до значений 290 и 310 нм. При 1 %-ной концентрации раствора и температуре $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается незначительная глубина протравливания 150 нм. Повышение концентрации раствора с 1 до 2 % способствует резкому увеличению глубины травления до 250 нм, которая при 3 %-ной концентрации монотонно увеличивается до 260 нм. Разница в глубине протравливания поверхностного слоя при 1 %-ной концентрации для указанных температур подтверждает предположение о протекании реакции обмена по кинетическому и диффузионному механизмам.

В работе [23] было изучено влияние температуры и концентрации раствора CuSO_4 на зарождение алмазных кристаллитов на поверхности сплава системы WC—Co. Установлено, что зарождение алмазных кристаллитов происходит непосредственно на поверхности карбида, если подслоем наносился при отрицательных температурах раствора. После обработки раствором CuSO_4 при положительных температурах алмазные кристаллиты зарождаются на поверхности WC и в местах присутствия меди. В настоящей работе продолжено исследование по установлению особенностей роста алмазной пленки после этапа зарождения кристаллов.

На дифрактограмме поликристаллической алмазной пленки после 4 ч синтеза (рис. 2) имеется линия кристаллического алмаза при $2\theta = 43,99^{\circ}$ ($d = 2,0563\text{ \AA}$), отвечающая направлению (111); графита не обнаружено. Медный подслоя на поверхности карбида для варианта 2 сохранился (рефлексы при углах $2\theta = 43,35^{\circ}, 50,50^{\circ}, 74,17^{\circ}$, интенсивность которых возрастает с повышением концентрации раствора CuSO_4). Наличие медного подслоя приводит к ослаблению интенсивности (111), и к проявлению слабо выраженного алмазного пика (220), что связано с разупорядочением тетраэдрических связей в решетке алмаза.

Сужение дифракционных пиков в пленке, полученной по варианту 2, указывает на увеличение размеров кристаллов. Размеры микрокристаллов

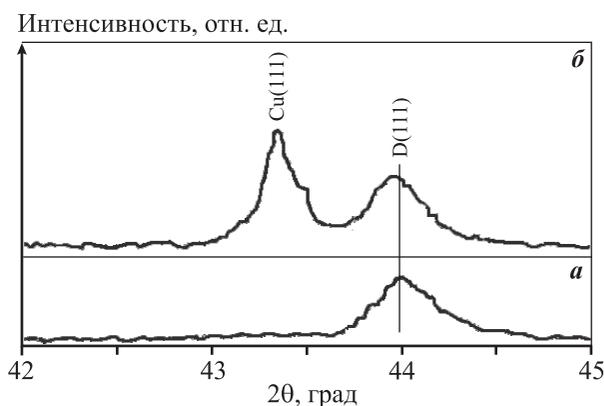


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы при $2\theta = 42\div 45$ град полученных пленок для варианта 1 (а) и 2 (б)

рассчитывали по формуле Шеррера [29] с использованием наиболее интенсивного пика, отвечающего направлению (111). Размер ОКР равен 40 и 60 нм для пленок, полученных по вариантам 1 и 2 соответственно. Таким образом, микронные зерна алмаза в пленках имели блочную структуру [30], размер которой зависел от наличия медного подслоя.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поликристаллической алмазной пленки по истечении 4 ч синтеза на поверхности карбида. После обработки пластин WC—Co 1 %-ным раствором CuSO_4 при $t = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в алмазной пленке произошло образование глобулярной структуры без формирования граней. После обработки раствором CuSO_4 с повышенной температурой при той же его концентрации на поверхности формируется структура пленки в виде глобул, имеющая первичные грани кубооктаэдра. Появление граней (100) является следствием кристаллизации алмазных слоев с энергетически выгодной упаковкой.

После обработки поверхности твердого сплава раствором CuSO_4 с 2 и 3 %-ными концентрациями глобулярная структура пленки не идентифицируется. Изменяется форма кристаллов в пленке. Если обработка осуществлялась по варианту 2, то алмазный кристалл имеет кубооктаэдрическую форму с преобладающим направлением роста по граням $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, а если использовался вариант 1, то алмазный кристалл преимущественно растет в направлении $\langle 111 \rangle$ и имеет форму октаэдра.

Кристаллографическую ориентацию алмазных граней в поликристаллической пленке можно определить не только с помощью рентгеноструктурного анализа, но и визуально по обработке

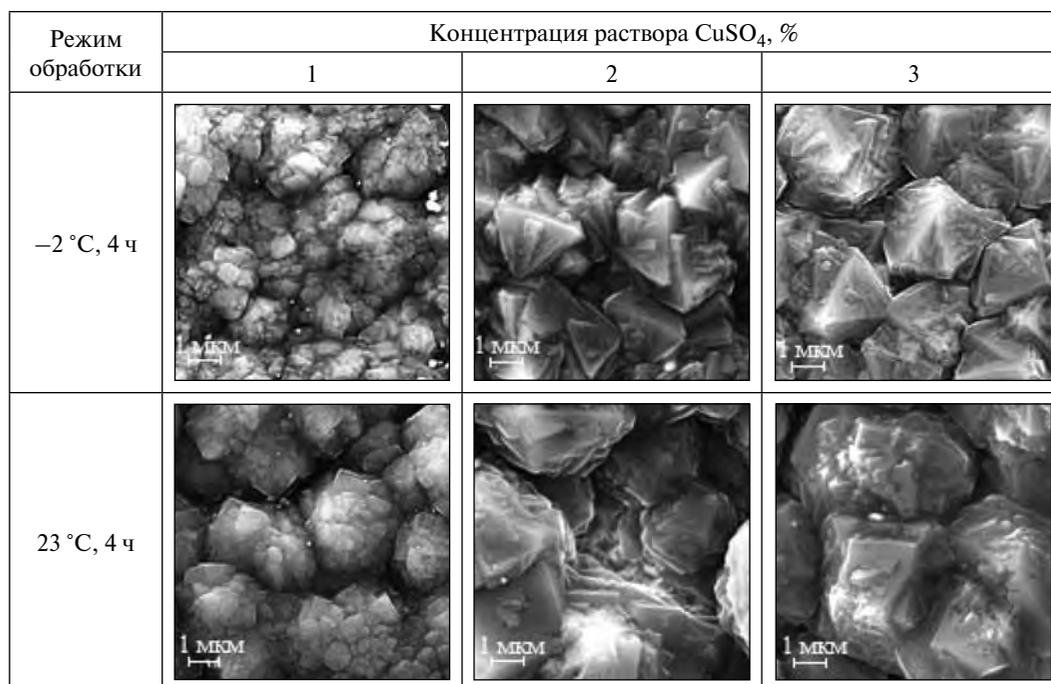


Рис. 3. Структура поликристаллической алмазной пленки в зависимости от варианта исходной обработки поверхности WC–Co

СЭМ- и АСМ-изображений с помощью закона Ван-дер-Дрифа [20, 31] — она напрямую зависит от параметра α ($\alpha = \sqrt{3R} = \sqrt{3V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle}}$) на этапе зарождения кристалла. Ранее на этапе зарождения алмазных кристаллитов находили значения параметра α [23], определяющего форму зародышей в условиях естественного отбора кристаллических граней, подчиняющегося принципу Гросса—Меллера [32], согласно которому имеет место укрепление кристаллитов с гранями, параллельными поверхности подложки. Согласно анализу СЭМ- и АСМ-изображений, наблюдается характер наследования роста первичных признаков структуры, выявленных на алмазных зародышах.

На рис. 4 представлены спектры комбинационного рассеяния света в алмазных пленках, характеризующие в них химические связи. При длине волны лазера 532 нм возможно изучение неалмазных фаз, расположенных по межзеренным границам, которые имеют большую плотность в пленках и вносят вклад в люминесценцию спектра. Использование алгоритма Левенберга—Марквардта для аппроксимации лоренцевых кривых позволяет определить частоты колебаний в рамановских спектрах.

По истечении 4 ч синтеза Раман-спектры алмазной пленки представляют собой сочетание

пиков алмазной фазы (рефлекс в районе 1332 см^{-1} [33]) с неалмазными включениями (пики при 1133 [33–35], 1191 [34] и 1480 [35, 36] см^{-1} соответствуют фрагментам транс-полиацетилена в наноалмазных пленках; при 1360 и 1580 см^{-1} — sp^2 -графитовым связям на границах зерен алмазных пленок [33]; $\nu = 1220 \text{ см}^{-1}$ связана с уширенной плотностью фононных состояний (VDOS) в алмазных нанокристаллитах [33, 34]). Алмазная линия в обеих сериях сдвигается в сторону больших углов, что свидетельствует о наличии остаточных сжимающих напряжений (табл. 2) в сплошной пленке, величина которых зависит от кристаллографической ориентации алмазных зерен и может быть вычислена по формуле [24–26]

$$\sigma_x = -0,567(\omega_m - \omega_0) \text{ [ГПа]}.$$

Присутствие кобальтовой связки в поверхностном слое оказывает влияние не только на процесс зарождения, как было указано ранее [23], но и на структуру и фазовый состав сплошной пленки (табл. 2), вызывая в ней избыточные деформации. При варианте 1 ($t_{\text{p-па}} = -2 \text{ °C}$) доля межзеренной неалмазной фазы стремится к нулю, а увеличение ширины пика характеризует начало процесса вторичной нуклеации на алмазных гранях. Для варианта 2 ($t_{\text{p-па}} = 23 \text{ °C}$) отношение I_{1333} / I_{1580} воз-

Таблица 2. Характеристика алмазной линии в Раман-спектрах

Параметры обработки		Синтез 30 мин [23]			Синтез 4 ч			
$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора $\text{CuSO}_4, \%$	Алмазная линия, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	I_{1333}/I_{1580}	Алмазная линия, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	I_{1333}/I_{1580}	$\sigma, \text{ГПа}$
-2	1		11	0,29	1337	16	0,16	-2,6
	2	1333	8	0,13	1335	12	0,12	-1,7
	3		6	0,10	1335	14	0,05	-1,7
23	1		14	0,25		10	0,11	
	2	1335	11	0,17	1336	10	0,17	-2,5
	3		10	0,12		12	0,21	

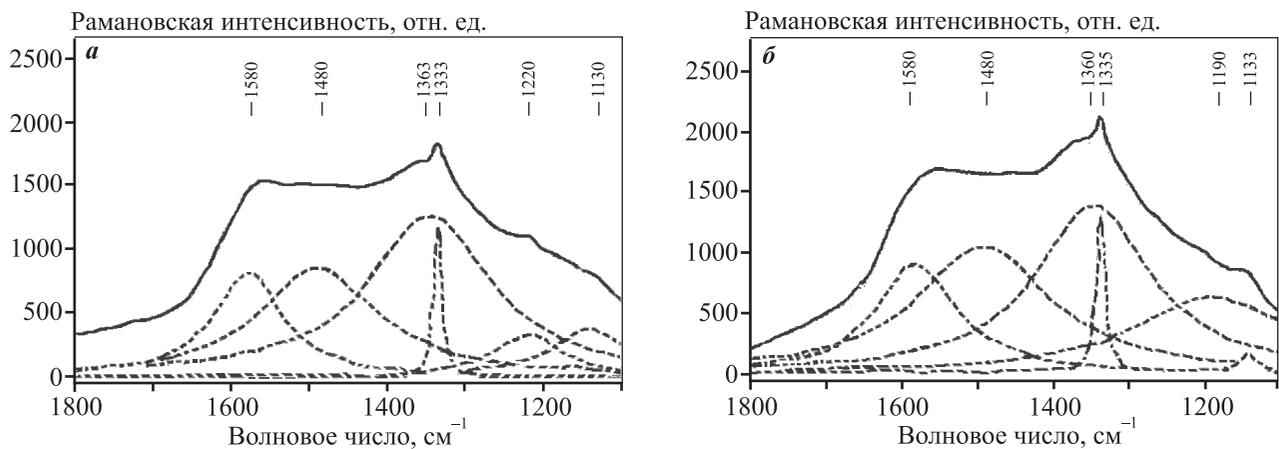


Рис. 4. Раман-спектроскопия алмазной пленки после 4 ч осаждения при подготовке WC–Co-пластин в 2 %-ном растворе CuSO_4 при $t = -2 ^\circ\text{C}$ (а) и $23 ^\circ\text{C}$ (б)

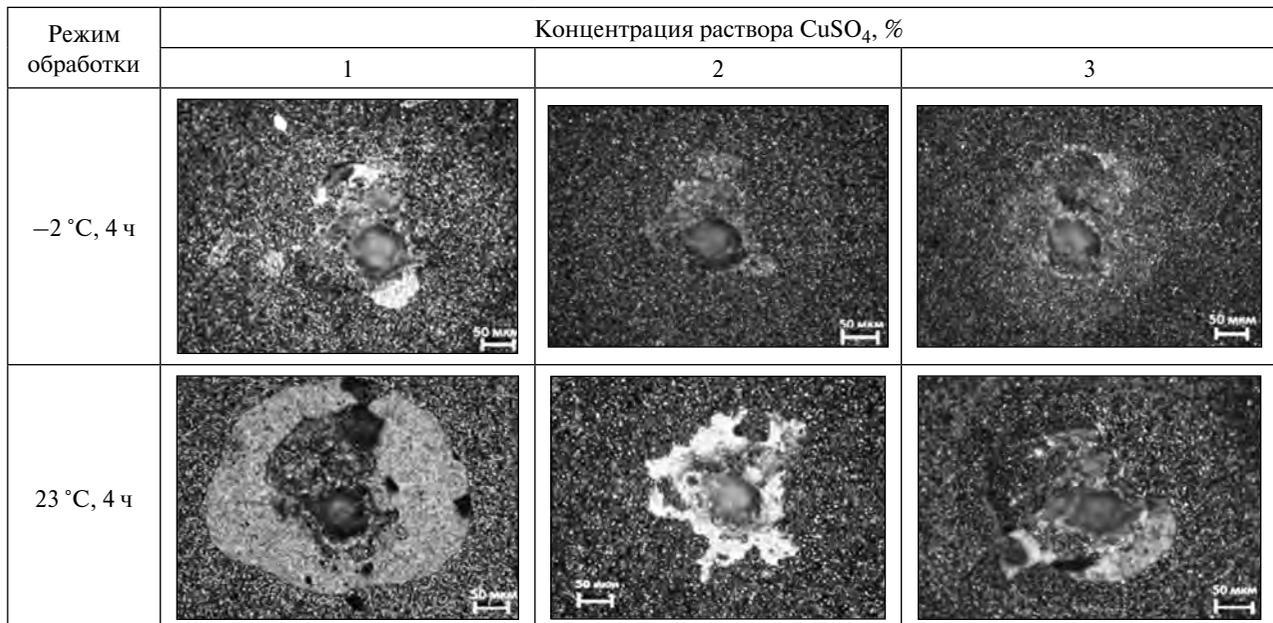


Рис. 5. Адгезионные испытания алмазных пленок

растает, что характеризует изменения в алмазной решетке, связанные с появлением граней (111) и (110) [37]. Начало процесса вторичной нуклеации на алмазных гранях и проявление граней (111) и (110) подтверждаются визуально на СЭМ-изображениях поверхности алмазной пленки, а также рентгеноструктурным анализом.

Существенное влияние на адгезию алмазных пленок оказывают предварительная подготовка поверхности и различного рода напряжения в граничной области. Отслоение алмазной пленки от твердосплавной подложки наблюдали на всех образцах, подготовка которых осуществлялась в растворе CuSO_4 при $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5), что связано с высоким внутренним напряжением из-за неравномерного зарождения алмазных кристаллитов (на пористой структуре твердого сплава и в местах присутствия медного подслоя на поверхности) и различной их кристаллографической ориентации. Отслоения алмазной пленки после адгезионных испытаний не происходило после обработки твердосплавных пластин в 2 и 3 %-ных растворах CuSO_4 при отрицательной температуре $-2 \text{ }^\circ\text{C}$, так как зарождение и рост алмазной пленки осуществляются только на поверхности зерен WC и в одном кристаллографическом направлении.

Заключение

Установлено, что параметры обработки поверхности твердого сплава (температура и концентрация раствора травителя CuSO_4) влияют на механизмы зарождения и роста алмазной пленки, а также на ее адгезионную прочность.

Обработка поверхности твердого сплава в растворе CuSO_4 при температуре $23 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к неравномерному удалению кобальтовой связки с выкрашиванием зерен WC в поверхностном слое сплава WC-6%Co. В процессе синтеза алмазной пленки затруднено удаление меди из дефектного поверхностного слоя, что обуславливает разнонаправленный рост алмазных кристаллов в пленке по двум направлениям: $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, вызывает критические биаксиальные напряжения сжатия и приводит к низкой адгезии пленки к поверхности твердого сплава.

После обработки травителем с температурой $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ характер протекания реакции обмена изменяется на диффузионный, что обеспечивает равномерное вытравливание Co-связки по границам

зерен WC и формирование химически однородной поверхности. Ориентационный рост алмазных кристаллов в пленке осуществляется в одном преимущественном кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, что снижает биаксиальные напряжения сжатия и увеличивает адгезионное сцепление пленки к поверхности твердого сплава.

Литература/References

1. Rifai A., Pirogova E., Fox K. Diamond, carbon nanotubes and graphene for biomedical applications. *Encyclop. Biomed. Eng.* 2019. P. 97–107. DOI: 10.1016/B978-0-12-801238-3.99874-X.
2. Ruffinatto S., Girard H.A., Becher F., Arnault J.-C., Tromson D., Bergonzo P. Diamond porous membranes: A material toward analytical chemistry. *Diamond Relat. Mater.* 2015. Vol. 55. P. 123–130. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.03.008.
3. Lee J.C., Magyar A.P., Bracher D.O., Aharonovich I., Hua E.L. Fabrication of thin diamond membranes for photonic applications. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 33. P. 45–48. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.12.008.
4. Gray K.J. Effective thermal conductivity of a diamond coated heat spreader. *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. Iss. 2. P. 201–204. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00230-2.
5. Polikarpov M., Polikarpov V., Snigireva I., Snigirev A. Diamond X-ray refractive lenses with high acceptance. *Phys. Procedia.* 2016. Vol. 84. P. 213–220. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.11.037.
6. Liu H., Reilly S., Herrnsdorf J., Xie E., Savitski V.G., Kemp A.J., Gu E., Dawson M.D. Large radius of curvature micro-lenses on single crystal diamond for application in monolithic diamond Raman lasers. *Diamond Relat. Mater.* 2016. Vol. 65. P. 37–41. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.01.016.
7. Zehnder T., Patscheider J. Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 133–134. P. 138–144. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00888-4.
8. Hollman P., Alahelisten A., Olsson M., Hogmark S. Residual stress, young's modulus and fracture stress of hot flame deposited diamond. *Thin Solid Films.* 1995. Vol. 270. Iss. 1–2. P. 137–142. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06910-0.
9. Kohzaki M., Higuchi K., Noda S. Frictional properties of chemical vapor deposited diamond thin films. *Mater. Lett.* 1990. Vol. 9. Iss. 2–3. P. 80–82. DOI: 10.1016/0167-577X(90)90156-G.
10. Richard L.C., Miyoshi Kazuhisa, Vuppuladhadiam Rama, Howard E. Jackson. Physical and tribological properties

- of rapid thermal annealed diamond-like carbon films. *Surf. Coat. Technol.* 1992. Vol. 54—55. Iss. 2. P. 576—580. DOI: 10.1016/S0257-8972(07)80085-5.
11. Xing Youqiang, Deng Jianxin, Zhang Guodong, Wu Ze, Wu Fengfang. Assessment in drilling of C/C—SiC composites using brazed diamond drills. *J. Manuf. Processes.* 2017. Vol. 26. P. 31—43. DOI: 10.1016/j.jmapro.2017.01.006.
 12. Layendecker T., Lemmer O., Jurgens A., Esser S., Ebberink J. Industrial application of crystalline diamond-coated tools. *Surf. Coat. Technol.* 1991. Vol. 48. Iss. 3. P. 253—260. DOI: .1016/0257-8972(91)90013-M.
 13. Bull S.J., Matthews A. Diamond for wear and corrosion applications. *Diamond Relat. Mater.* 1992. Vol. 1. Iss. 10—11. P. 1049—1064. DOI: 10.1016/0925-9635(92)90075-Y.
 14. Сергейчев К.Ф., Душик В.В., Иванов В.А., Лаптева В.Г., Лахотин Ю.В., Лукина Н.А., Борисенко М.А., Поддубная Л.Ю. Газофазный плазмохимический синтез поликристаллического алмазного покрытия рабочей поверхности твердосплавных режущих инструментов в плазме факельного СВЧ-разряда. *Успехи прикл. физики.* 2014. No. 5. С. 453—475.
Sergeichev K.F., Dushik V.V., Ivanov V.A., Lapteva V.G., Lakhotin Yu.V., Lukina N.A., Borisenko M.A., Poddubnaya L.Yu. Gas-cycle plasma-chemical synthesis of polycrystalline diamond coating of working face of hardmetal cutting instruments in plasma of torch microwave discharge. *Uspekhi prikladnoi fiziki.* 2014. Vol. 5. P. 453—475 (In Russ.).
 15. Haubner R., Lindbauer A., Lux B. Diamond deposition on chromium, cobalt and nickel substrates by microwave plasma chemical vapour deposition. *Diamond Relat. Mater.* 1993. Vol. 2. Iss. 12. P. 1505—1515. DOI: 10.1016/0925-9635(93)90021-S.
 16. Matsubara H., Kihara J. Diamond deposition by means of tantalum filament on WC—Co alloy and other hard materials. In: *Science, technology of new diamond.* Eds. S. Saito, O. Fukunaga, M. Yoshikawa. 1990. P. 89—93.
 17. Mehlmann A.K., Dirnfeld S.F., Avigal Y. Investigation of low-pressure diamond deposition on cemented carbides. *Diamond Relat. Mater.* 1992. Vol. 1. Iss. 5—6. P. 600—604. DOI: 10.1016/0925-9635(92)90174-M.
 18. Haubner R., Kubelka S., Lux B., Griesser M., Grasserbauer M. Murakami and H₂SO₄/H₂O₂ pretreatment of WC—Co hard metal substrates to increase the adhesion of CVD diamond coatings. *J. Phys. IV Colloque (France).* 1995. Vol. 5. P. 753—760. DOI: 10.1051/jphyscol:1995589.
 19. Haubner R., Kalss W. Diamond deposition on hardmetal substrates — Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. Iss. 4. P. 475—483. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
 20. Kobashi Koji. Diamond films. Chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth. 1-st ed. Elsevier Science, 2005.
 21. Fan Q.H., Pereira E., Grácio J. Diamond deposition on copper: studies on nucleation, growth, and adhesion behaviours. *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. Iss. 6. P. 1353—1365. DOI: 10.1023/A:1004566502572.
 22. Sommer M., Haubner R., Lux B. Diamond deposition on copper treated hardmetal substrates. *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. Iss. 3—6. P. 351—357. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00250-2.
 23. Вохмянин Д.С. Влияние медного подслоя на зарождение алмазных кристаллов на поверхности карбида вольфрама. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2016. Т. 59. No. 8. С. 85—89.
Vokhmyanin D.S. Influence of the copper sublayer on the nucleation of diamond crystal on the surface of tungsten carbide. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2016. Vol. 59. No. 8. P. 85—89 (In Russ.).
 24. Kim J.G., Jin Yu. Measurement of residual stress in diamond films obtained using chemical vapor deposition. *Jap. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37. P. 890—893. DOI: 10.1143/JJAP.37.L890.
 25. Qi Hua Fan, Gracio J., Pereira E. Residual stresses in chemical vapour deposited diamond films. *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. Iss. 9—10. P. 1739—1743. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00284-3.
 26. Rats D., Bimbault L., Badawi K.F. Crystalline quality and residual stresses in diamond layers by Raman and X-ray diffraction analyses. *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. Iss. 8. P. 4994—5001. DOI: 10.1063/1.359725.
 27. Wang Xin-chang, Wang Cheng-chuan, He Wei-kai, Sun Fang-hong. Co evolutions for WC—Co with different Co contents during pretreatment and HFCVD diamond film growth processes. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2018. Vol. 28. Iss. 3. P. 469—486. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64680-1.
 28. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. Курс физической химии. Т. II. М.: Химия, 1973.
Gerasimov Ya.I., Dreving V.P., Eremin E.N., Kiselev A.V., Lebedev V.P., Panchenkov G.M., Shlygin A.I. The rate of physical chemistry. Vol. II. Moscow: Khimiya, 1973 (In Russ.).
 29. Лузанов В.А., Веденев А.С. Алмазоподобные углеродные пленки, полученные методом высокочастотного диодного распыления. *Радиотехника и электро-*

- ника. 2018. Т. 63. No. 9. С. 1007—1008. DOI: 10.1134/S0033849418090139.
- Luzanov V.A., Vedeneev A.S. Diamond-like carbon films obtained by the method of high-frequency diode sputtering. *J. Commun. Technol. Electron.* 2018. Vol. 63. Iss. 9. P. 1068—1069. DOI: 10.1134/S0033849418090139.
30. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Рентгенографическое исследование структуры и напряженного состояния алмазных покрытий, полученных в тлеющем разряде. *Вопр. атом. науки и техники.* 2008. No. 1. С. 142—146.
- Vyrovets I.I., Gritsyna V.I., Dudnik S.F., Opalev O.A., Reshetnyak E.N., Strel'nitskii V.E. X-ray analysis of structure and stress state in diamond coating deposited in glow discharge. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki.* 2008. No. 1. P. 142—146 (In Russ.).
31. Shenderova O.A., Gruen D.M. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. William Andrew, 2012. DOI: 10.1007/1-4020-3322-2.
32. Шубников А.В. Как растут кристаллы. М.; Л.: АН СССР, 1935.
- Shubnikov A.V. As crystals grow. Moscow, Leningrad: AN SSSR, 1935 (In Russ.).
33. Praver S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 2004. Vol. 362. P. 2537—2565. DOI: 10.1098/rsta.2004.1451.
34. Ferrari A.C., Robertson J. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 121405-1—121405-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.121405.
35. Pfeiffer R., Kuzmany H., Salk N., Günther B. Evidence for trans-polyacetylene in nanocrystalline diamond films from H—D isotropic substitution experiments. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. Iss. 23. P. 4149—4150. DOI: 10.1063/1.1582352.
36. Pfeiffer R., Kuzmany H., Knoll P., Bokova S., Salk N., Günther B. Evidence for trans-polyacetylene in nanocrystalline diamond films. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. Iss. 3—7. P. 268—271. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00336-9.
37. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 155306-1—155306-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.

УДК 621.318.122 : 548.526 : 537.624.3
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-82-90

Фазовые превращения и свойства концентрационно-неоднородных магнитных материалов на основе системы Fe–30%Cr–27%Co

© 2019 г. В.А. Козвонин, А.А. Шацов, И.В. Ряпосов, К.Н. Генералова, Л.В. Спивак

Пермская научно-производственная приборостроительная компания

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 08.01.19 г., доработана 30.01.19 г., подписана в печать 06.02.19 г.

Исследованы фазовые и структурные превращения порошкового магнитотвердого сплава системы Fe–30%Cr–27%Co–1%Si–0,07%B с метастабильным $\alpha_1+\alpha_2$ -фазовым составом, повышенным содержанием кобальта и высоким уровнем магнитных свойств. Плотность и коэффициент вариации концентрации основных элементов спеченных заготовок на уровне деформируемых аналогов достигнуты спеканием в α -фазе с контактным плавлением в присутствии «исчезающей» жидкой фазы, образующейся за счет добавок ферросплавов кремния и бора. Предложен кинетический подход к созданию конкурентоспособного магнитотвердого сплава с высокой долей сильномагнитной фазы. Установлено влияние добавок бора на инкубационный период образования нежелательной σ -фазы и температурный интервал концентрационного расслоения α -твердого раствора на сильномагнитную α_1 -фазу и слабомагнитную α_2 -фазу. Методами оптической микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурно-временные параметры термической обработки сплава, включающей закалку, термомагнитную обработку (ТМО) и окончательное старение, обеспечивающие требуемое сочетание H_c и B_r за счет повышения устойчивости метастабильной α -фазы до 20 мин в интервале температур спинодального распада $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$. Наибольшее повышение магнитных свойств после ТМО, наблюдаемое на 1-й и 2-й ступенях окончательного старения, связано с дораспадом α -твердого раствора и формированием субзеренных границ. Элементы полученной структуры характеризуются субмикронными и нанометрическими размерами, коррелирующими с результатами исследований деформируемых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co. Анизотропное $\alpha_1+\alpha_2$ -структурное состояние, достигнутое термомагнитной обработкой, обеспечивало повышение характеристик магнитных свойств исследованного порошкового сплава 30X27КСРА до 30 % и коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса 0,82.

Ключевые слова: порошковые магниты, жидкофазное спекание, Fe–Cr–Co, спинодальный распад, метастабильная фаза, σ -фаза, бориды, анизотропная структура, термомагнитная обработка.

Козвонин В.А. – канд. техн. наук, инженер-технолог завода прецизионной механики ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106). E-mail: kozzzvonin@gmail.com.

Шацов А.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» (МТО) Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: shatsov@pstu.ru.

Ряпосов И.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры МТО, ПНИПУ. E-mail: riv@mail.ru.

Генералова К.Н. – аспирант МТО, ПНИПУ. E-mail: generalovakn_21_1992@mail.ru.

Спивак Л.В. – докт. физ.-мат. наук, проф. кафедры МТО, ПНИПУ. E-mail: lspivak@psu.ru.

Для цитирования: Козвонин В.А., Шацов А.А., Ряпосов И.В., Генералова К.Н., Спивак Л.В. Фазовые превращения и свойства концентрационно-неоднородных магнитных материалов на основе системы Fe–30%Cr–27%Co.

Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 1. С. 82–90.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-82-90.

Kozvonin V.A., Shatsov A.A., Ryaposov I.V., Generalova K.N., Spivak L.V.

Phase transformations and properties of concentration-inhomogeneous magnetic materials based on the Fe–30%Cr–27%Co system

The phase and structural transformations of a powder magnetically hard alloy of the system Fe–30%Cr–27%Co–1%Si–0,07%B with a metastable $\alpha_1+\alpha_2$ phase composition, a high content of cobalt, and a high level of magnetic properties were studied. The density and coefficient of variation of the concentration of the main elements of the sintered blanks at the level of deformable analogs are achieved by sintering in the α -phase with contact melting in the presence of a «vanishing» liquid phase formed due to the addition of silicon and boron ferroalloys. A kinetic approach to the development of a competitive hard magnetic alloy with a high proportion of

the strongly magnetic phase is proposed. The effect of boron additions on the incubation period of the formation of an undesirable σ -phase and the temperature range of the concentration stratification of the α -solid solution on the strongly magnetic α_1 -phase and the weakly magnetic α_2 -phase were established. Optical microscopy, X-ray phase analysis and differential scanning calorimetry were used to determine temperature and time parameters of heat treatment of the alloy, including hardening, thermomagnetic treatment (TMT) and final aging, providing the required combination of H_c and B_r by increasing the stability of the metastable α -phase up to 20 minutes in the interval temperatures of spinodal decomposition $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$. The greatest increase in magnetic properties after TMT, observed at the 1st and 2nd steps of final aging, is related to the decomposition of the α -solid solution and the formation of subgrain boundaries. Elements of the obtained structure are characterized by submicron and nanometric sizes, which correlate with the research results on deformable alloys based on the Fe – Cr – Co system. The anisotropic $\alpha_1 + \alpha_2$ -structural state achieved by thermomagnetic treatment provided an increase in the magnetic properties of the studied 30H27KSR powder alloy to 30 % and the squareness coefficient of the magnetic hysteresis loop equal to 0,82 .

Keywords: powder magnets, liquid phase sintering, Fe – Cr – Co, spinodal decomposition, metastable phase, σ -phase, borides, anisotropic structure, thermomagnetic treatment.

Kozvonin V.A. – Cand. Sci. (Tech.), engineer-technologist of Precision mechanics plant, PJSC «Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company» (614990, Russia, Perm, October 25th str., 106). E-mail: kozzvonin@gmail.com.

Shatsov A.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Metal science, heat and laser treatment of metals» of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: shatsov@pstu.ru.

Ryaposov I.V. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department «Metal science, heat and laser treatment of metals» of the PNRPU. E-mail: riv@mail.ru.

Generalova K.N. – postgraduate student of the Department «Metal science, heat and laser treatment of metals» of the PNRPU. E-mail: generalovakn_21_1992@mail.ru.

Spival L.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof. of the Department «Metal science, heat and laser treatment of metals» of the PNRPU. E-mail: lspivak@psu.ru.

Citation: Kozvonin V.A., Shatsov A.A., Ryaposov I.V., Generalova K.N., Spival L.V. Phase transformations and properties of concentration-inhomogeneous magnetic materials based on the Fe–30%Cr–27% Co system. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 82–90 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-82-90.

Введение

Одной из приоритетных материаловедческих задач является создание прецизионных магнитных сплавов для приборостроения. Большинство магнитов, в том числе из сплавов с редкоземельными элементами, имея высокий уровень магнитных свойств, склонны к хрупкому разрушению при обработке давлением и резанием, что затрудняет получение изделий с точными размерами. Сплавы на основе системы Fe–Cr–Co (ХК) обладают магнитными свойствами на уровне сплавов систем Fe–Ni–Co и Fe–Al–Ni–Co, но превосходят их по технологичности [1–3], так как на этапе формирования однородного α -твердого раствора отличаются высокой надежностью и подвергаются механической обработке без существенного ущерба характеристикам магнитного гистерезиса и риска образования трещин. Равновесная структура сплавов ХК состоит, главным образом, из смеси частиц α -феррита и σ -фазы и не удовлетворяет требованиям к магнитным сплавам. Повышение магнитных свойств сплавов ХК достигается формированием концентрационно-неоднородной метастабильной структуры, полученной в результате спиноподобного распада пересыщенного твердого раствора на сильномагнитную α_1 -фазу субми-

кронного размера и слабомагнитную α_2 -матрицу [4, 5]. Ключевым фактором повышения магнитных свойств сплавов ХК являются количество и морфология упорядоченной α_1 -фазы. Создание анизотропной структуры с преимущественной ориентацией элементов при термомагнитной обработке (ТМО) оказывает положительное влияние на уровень основных характеристик магнитного гистерезиса [6].

Практический интерес для точного машиностроения представляет возможность получения из ХК-сплавов изделий широкого спектра форм и размеров спеканием порошковых заготовок из поликомпонентной шихты. Для порошковых материалов характерны невысокие магнитные свойства и неоднородность по плотности и распределению компонентов [7]. На практике концентрационная неоднородность компонентов порошкового сплава существенно затрудняет достижение уровня магнитных свойств, сопоставимого с деформированными и направленно кристаллизованными аналогами [8].

Решение задачи улучшения магнитных свойств порошковых сплавов ХК возможно за счет добавок кремния, способствующего при содержании 1,04 %

повышению показателей H_c и B_r [9], и увеличения доли кобальта, позволяющего получить при закалке пересыщенный твердый раствор и содержащегося после спиноподального распада преимущественно в сильномагнитной α_1 -фазе [10]. Однако кобальт является активным σ -образующим элементом, и повышение его содержания в системе Fe—Cr—Co приводит к снижению устойчивости α -твердого раствора в интервале $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ -превращения и расширению области существования σ -фазы [11, 12].

Область превращения $\alpha \rightarrow \sigma$ в сплавах ХК с различным содержанием кобальта имеет С-образную форму с наименьшим инкубационным периодом при температуре 750 °С. Известно, что межзеренные границы являются центрами преимущественного зарождения частиц σ -фазы [13], а рост этой фазы возможен по сдвиговому механизму, следовательно, соотношение элементов в σ -фазе может не отличаться от металлической матрицы (α -фазы) [14]. Модифицирование сплавов на основе системы Fe—Cr—Co горюфильными элементами направлено на компенсацию влияния кобальта на склонность к образованию σ -фазы в области межзеренных границ.

Пористость и концентрационная неоднородность порошковых заготовок могут быть минимизированы спеканием в α -фазе с реализацией контактного плавления в присутствии «исчезающей» жидкой фазы. Жидкофазное спекание осуществляют при добавлении ферросплавов (феррокремний, ферротитан, ферробор и др.) [15, 16]. Требования к добавкам, позволяющим добиться данного эффекта, сводятся к отсутствию негативного влияния на кинетическую устойчивость α -фазы в интервале температур спиноподального распада и слабого влияния на магнитные свойства образующихся твердых растворов. Указанным требованиям удовлетворяют ферросплавы кремния и бора, имеющие температуры плавления несколько ниже температуры спекания [17].

Материалы и методики

Исследовали концентрационно-неоднородный сплав, обозначенный 30Х27КСР (Fe + 30 % Cr + 27 % Co + 1 % Si + 0,07 % В). Содержание бора, вводимого для жидкофазного спекания и смещения конкурирующих $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ - и $\alpha \rightarrow \sigma$ -превращений в сторону спиноподального распада, было ограничено 0,07 % в соответствии с результатами

известных работ [16, 18]. Магнитные свойства образцов 30Х27КСР сопоставляли с аналогичными характеристиками деформируемого сплава 30Х23К (ГОСТ 24897-81). Изучали образцы с изотропной (без ТМО) и анизотропной (с ТМО) структурами.

В качестве исходных компонентов шихты использовали следующие порошки: железа ОСЧ 6-2 (ТУ 6-09-05808008-262-92), хрома ПХ-1С (ТУ 14-5-298-99), кобальта ПК-1 (ГОСТ 9721-79), феррокремния ФС25 (ГОСТ 1415-93) и ферробора ФБ6 (ГОСТ 14848-69). Порошковую смесь получали в смесителе со смещенной осью вращения в течение 12 ч усреднением порошков, просеянных вибрационно через сито с размером ячейки 63 мкм (ГОСТ Р 51568-99). Навески прессовали при комнатной температуре в закрытых пресс-формах при давлении 600 МПа. Прессовки спекали в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} Па при $t = 1350$ °С, $\tau = 2$ ч. Для получения однородного α -твердого раствора спеченные заготовки нагревали в интервале $\tau = 1300 \div 1400$ °С и закаливали в 15 %-ном водном растворе хлорида натрия с воздушным барботажем. Температуру распада закаленной α -фазы определяли после первого этапа старения без воздействия внешнего магнитного поля при $t = 600 \div 680$ °С в течение 20 и 40 мин. Анизотропную $\alpha_1 + \alpha_2$ -структуру формировали термомагнитной обработкой при $t = 670$ °С, $\tau = 20$ мин. Второй этап старения с целью дораспада α -фазы проводили ступенчато при $t = 600$ °С ($\tau = 1,5$ ч), 580 °С (2 ч), 560 °С (3 ч), 540 °С (3 ч), 520 °С (2 ч) без магнитного поля. После каждой ступени образцы охлаждали на воздухе до температуры окружающей среды.

Плотность образцов после прессования и спекания определяли гидростатическим взвешиванием (ГОСТ 25281-82).

Для оценки концентрационной неоднородности распределения основных элементов использовали статистический микроанализ рентгеновского спектра [7].

Коэффициент вариации концентрации рассчитывали с учетом результатов измерения в 250—300 точках на шлифованной поверхности образцов по формуле $V = \sqrt{D}/C$, где D — дисперсия концентрации элемента, C — средняя концентрация.

Металлографический анализ проводили методом световой микроскопии при увеличениях $\times 100$, 500 и 1000 на микроскопе GX-51 (Olympus Corp., Япония). Структуру высокого разрешения исследовали при увеличениях до $\times 50\,000$ на электронном микроскопе «Mira 3 LM» (Tescan, Чехия).

Фазовый состав сплава 30X27КСП определяли в диапазоне изменения углов съемки 2θ , характерных для локальных максимумов интенсивности отражения α -, σ -, γ -фаз, боридов FeB и Fe₂B, на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в кобальтовом и медном K_{α} -излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и силе тока 5 мА. Наличие и долю σ -фазы оценивали сопоставлением дифрактограмм [19] и сравнением с изображениями микроструктуры образцов с различным соотношением σ - и α -фаз.

Фазовые переходы изучали при непрерывном нагреве и охлаждении на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «STA 449 C Jupiter» (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Исследования проводили на навесках до 3 г в среде аргона. Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 °С/мин.

Коэрцитивную силу (H_c), остаточную магнитную индукцию (B_r) и максимальное магнитное произведение ($(BH)_{max}$) определяли согласно ГОСТ 24897-81. Построение петли магнитного гистерезиса проводили на гистерезисграфе «Magnet-

Physik Permagraph L» (Magnet-Physik Dr. Steingrover GmbH, Германия) по методике ГОСТ 8.268-77 на тороидных образцах.

Результаты исследований

Плотность заготовок, полученных холодным прессованием, составляла 6,8 г/см³. Спекание в α -области в присутствии «исчезающей» жидкой фазы способствовало повышению плотности заготовок сплава 30X27КСП до 7,9 г/см³, что соответствовало компактному состоянию стандартного деформируемого сплава 30X23К. Плотность спеченных образцов из порошкового сплава 30X23К при прочих равных условиях была на уровне $7,7 \pm 0,1$ г/см³. Пористость, определенная по результатам анализа микроструктуры, не превышала 1–2 % (рис. 1, б). Большую часть ямок травления составляли области вокруг боридов (рис. 1, в). Средний диаметр зерна составил $0,3 \pm 0,1$ мкм.

Коэффициенты вариации концентрации V_{Cr} и V_{Co} в сплаве 30X27КСП, определенные по 300 точкам (рис. 2), были на уровне $V = 0,08 \pm 0,09$,

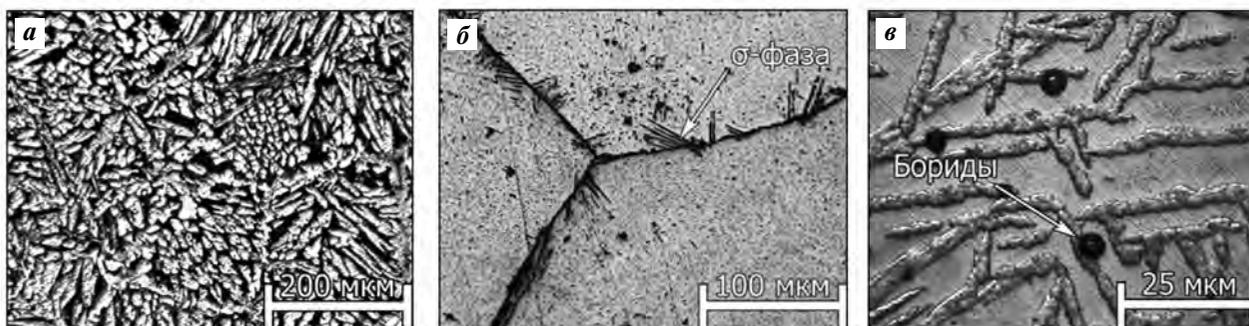


Рис. 1. Микроструктура сплава 30X27КСП после спекания (а) и закалки от 1350 °С (б, в)

Увеличение – 100 \times (а), 200 \times (б) и 1000 \times (в)

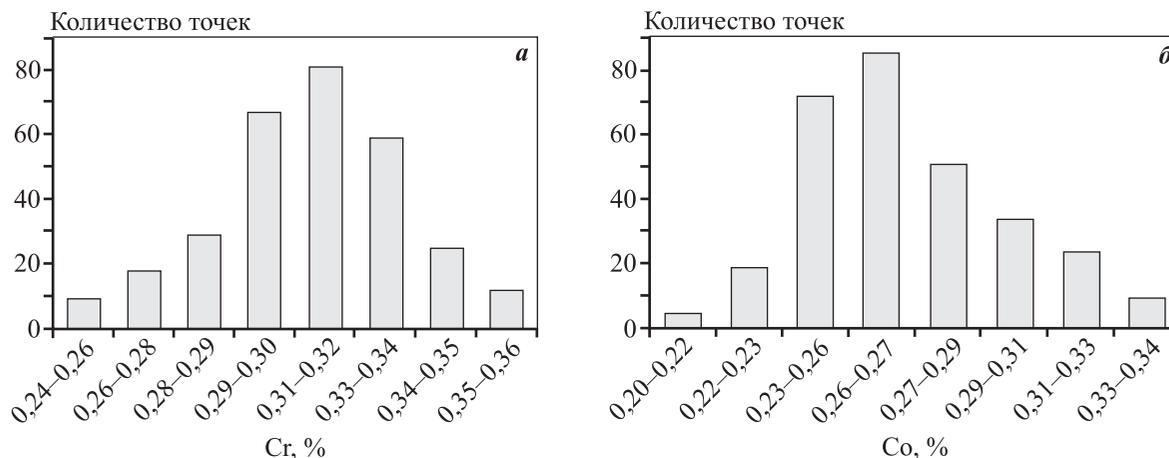


Рис. 2. Распределение концентраций хрома (а) и кобальта (б) в сплаве 30X27КСП

что в несколько раз меньше, чем неоднородность распределения компонентов в легированных порошковых сталях ($V = 0,5 \div 0,6$) [8, 20], полученных по аналогичным режимам, и сопоставимо с деформируемым сплавом 30X23К (ГОСТ 24897-81), в котором допустимо отклонение от среднего содержания хрома и кобальта на уровне 10 %.

Охлаждение заготовок после спекания со средней скоростью 400 °С/ч способствовало получению их структурного состояния, близкого к равновесному: основу составляли пластинчатые частицы σ -фазы (~85 об.%) с прослойками из α -фазы (см. рис. 1, а). Наибольшее содержание σ -фазы обнаружено у межзеренных границ, что согласуется с литературными данными [20].

Влияние температуры нагрева под закалку на фазовый состав сплава 30X27КСП исследовали в интервале $t = 1300 \div 1400$ °С. Повышение температуры нагрева выше 1360 °С приводило к появлению γ' -фазы с последующим мартенситным превращением, на которое указывали участки с модулированной структурой, интенсивно вытравливаемые после старения (рис. 3).

Закалка спеченных заготовок от 1350 °С способствовала повышению доли метастабильного α -твердого раствора ($2\theta = 57^\circ 2'$, плоскость [110]), составлявшего основу зеренной структуры (темные области на рис. 1, б), до 97–99 %. Выделения σ -фазы ($2\theta = 59^\circ 58'$, плоскость [220]) наблюдали преимущественно в области межзеренных границ (светлые области на рис. 1, б). Локальные пики интенсивности на рентгенограммах (рис. 4) в интервале $2\theta = 40 \div 45^\circ$ соответствовали отражениям боридов железа: FeB ($2\theta = 40^\circ 23'$, плоскость [020]) и Fe₂B ($2\theta = 44^\circ 50'$, плоскость [200]) [19]. Бориды имели эллиптическую форму и располагались преимущественно в области выделения σ -фазы вдоль межзеренных границ (см. рис. 1, в). Сплав 30X27КСП после закалки имел высокую пластичность и хорошую обрабатываемость резанием. Твердость находилась в интервале от 18 до 24 HRC.

Температуры 1-го и 2-го этапов старения, определенные методом ДСК, составляют соответственно 670 и 620 °С (рис. 5). Температурный интервал 490–510 °С, соответствующий наибольшей

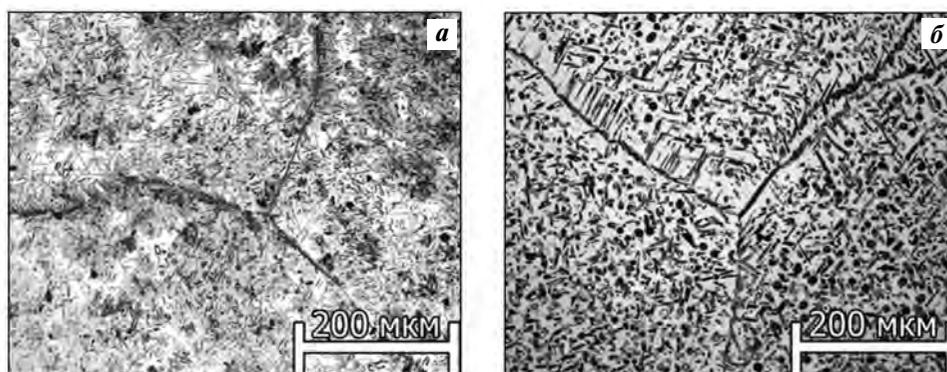


Рис. 3. Структура сплава 30X27КСП ($\times 100$) после закалки от 1380 °С (а) и последующего старения при $t = 670$ °С (б)

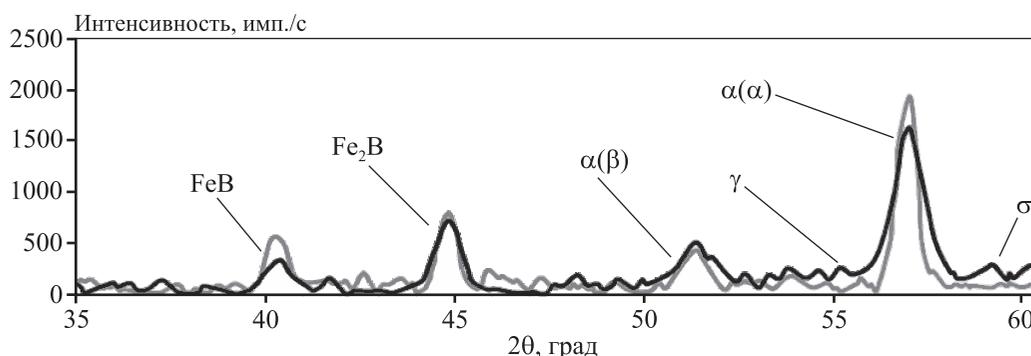


Рис. 4. Рентгенофазовый состав порошкового сплава 30X27КСП после закалки от 1350 °С (серая кривая) и последующего старения при $t = 670$ °С (черная кривая)

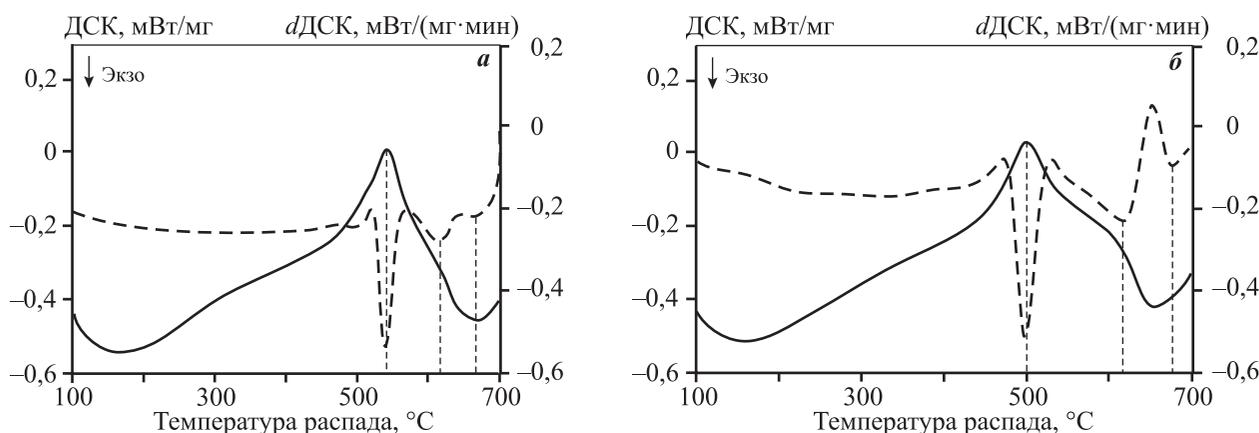


Рис. 5. Кривые ДСК (сплошные кривые) и dДСК (штриховые) распада твердого раствора сплавов 30X27K (а) и 30X27KCP (б)

интенсивности процессов упорядочения структуры, в среднем на 20–22 °С ниже по сравнению с аналогичным сплавом 30X27KC, не содержащим бор, что указывает на положительное влияние бора в расширении интервала температур дораспада и упорядочения α -фазы, реализуемого на 2-м этапе старения.

Зависимость коэрцитивной силы (H_c) и магнитной индукции (B_r) от температуры после 1-го этапа старения сплава 30X27KCP определяли в интервале $t = 600\div 680$ °С без магнитного поля (табл. 1). Наибольшие значения B_r , связанные с реализацией превращения $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$, получили после старения при $t = 620$ и 670 °С, что согласуется с результатами ДСК. Интервал $t = 640\div$

$\div 650$ °С характеризуется минимальной скоростью спинодального распада. Экстремальное повышение коэрцитивной силы связано с доминированием превращения $\alpha \rightarrow \sigma$.

Расслоение α -фазы на смесь фаз $\alpha_1 + \alpha_2$ при $t = 670$ °С сопровождается уширением соответствующих дифракционных пиков по сравнению с состоянием закалки (см. рис. 4). Время выдержки на 1-м этапе старения составляло 20 мин, так как увеличение продолжительности приводило к повышению содержания σ -фазы до 25–30 % (рис. 6, а).

Структура концентрационно-неоднородного сплава 30X27KCP после 1-го этапа старения представляла собой модулированную смесь α_1 - и α_2 -фаз с размером 30–40 нм (рис. 6, б). Прямое сравнение с результатами других авторов указывает на более высокое содержание α_1 -фазы с размером частиц, сопоставимым с деформируемыми аналогами [21, 22]. Количество и расположение частиц σ -фазы и боридов существенно не изменились после 2-го этапа старения, однако при $t = 520$ °С наблюдалось формирование зеренной структуры 2-го порядка. Новые структурные области имели размеры 50–150 мкм (рис. 6, в) и были разделены на субзерна от 2 до 4 мкм (рис. 6, г), образование которых подтверждается результатами ДСК (см. рис. 5).

На 2-м этапе старения происходил интенсивный рост показателей H_c и B_r на ступенях 1 и 2 (600 и 580 °С соответственно). Наибольшие измеренные свойства получены после 5 ступеней старения (рис. 7). Дополнительный прирост H_c и B_r , по мнению авторов, связан с дораспадом α -твердого раствора и формированием субзеренной структуры.

Таблица 1. Коэрцитивная сила (H_c) и магнитная индукция (B_r) сплава 30X27KCP после 1-го этапа старения в интервале $t = 600\div 680$ °С без магнитного поля

Температура старения, °С	H_c , кА/м	B_r , Тл
600	41	0,07
610	45	0,20
620	51	0,37
630	54	0,23
640	69	0,07
650	75	0,03
660	45	0,37
670	49	0,44
680	49	0,44

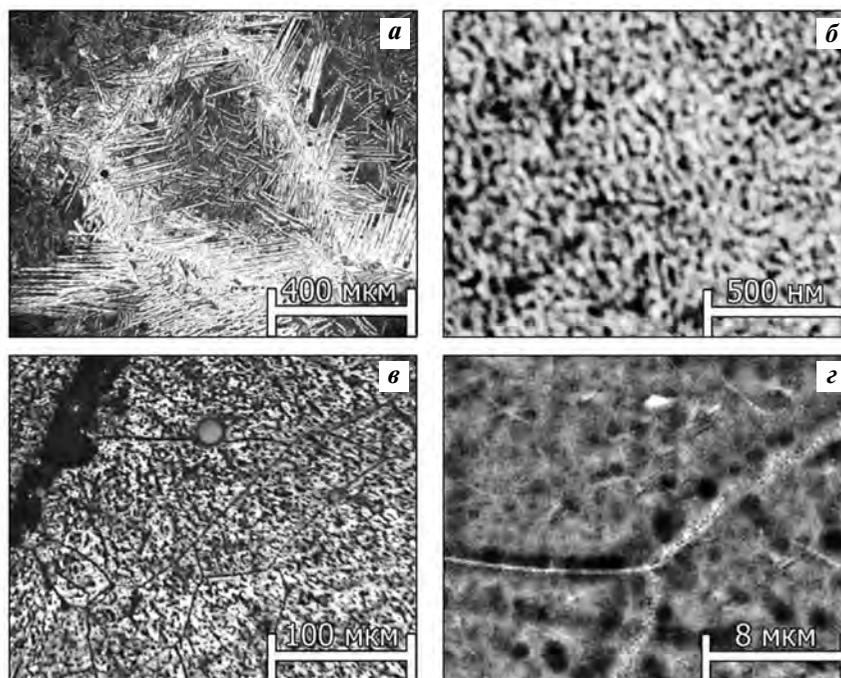


Рис. 6. Структура сплава 30X27КСП после старения (1-й + 2-й этапы)

На 1-м этапе старения $t = 670\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 40$ мин (а) и 20 мин (б–з)
Увеличение – $50\times$ (а), $50\,000\times$ (б), $200\times$ (в), $5000\times$ (з)

Таблица 2. Магнитные свойства сплавов на основе систем Fe–Cr–Co и Fe–Al–Ni–Co с анизотропной структурой

Сплав	Способ получения сплава	H_c , кА/м	B_r , Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
30X27КСРА	Порошковый	63	1,1	38,6
30X23КА	Деформируемый	55	1,0	30
ЮНДК	Литой	40–52	1,11–1,25	36–44

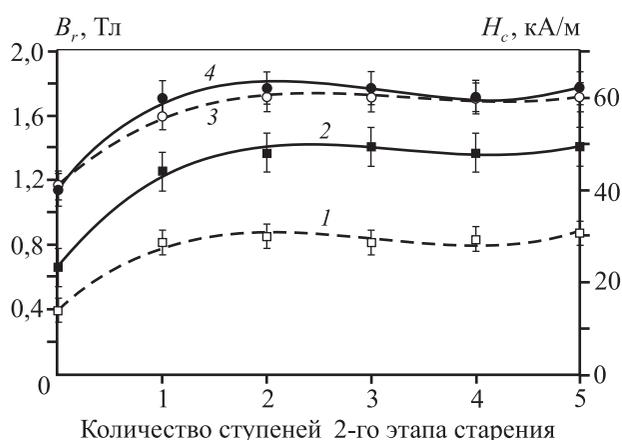


Рис. 7. Зависимость магнитной индукции (1, 2) и коэрцитивной силы (3, 4) сплава 30X27КСП от количества ступеней 2-го этапа старения после старения без магнитного поля (1, 3) и термомагнитной обработки (2, 4)

Полученные зависимости магнитных свойств от количества ступеней старения имеют схожую форму для изотропного и анизотропного структурных состояний.

Сравнение магнитных свойств порошкового сплава 30X27КСП с анизотропной структурой после ТМО и 2-го этапа старения со стандартными аналогами показало у него более высокие значения H_c , B_r и $(BH)_{\max}$, чем у деформируемого сплава 30X23КА (ГОСТ 24897-81), и сопоставимые свойства с литым сплавом ЮНДК (ГОСТ 17809-72) (табл. 2).

Полученные характеристики магнитных свойств (табл. 2) сплава 30X27КСП с анизотропной структурой согласуются с параметрами петли магнитного гистерезиса (рис. 8). Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, определенный из выражения $K_{\text{пг}} = B_r/B_{\max}$ (при $H = 5H_c$), составил 0,82, что в совокупности с достигнутыми

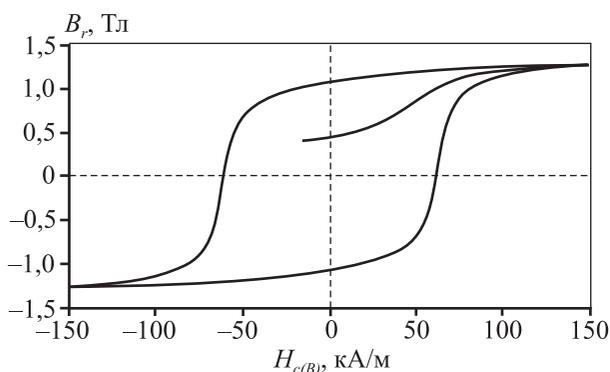


Рис. 8. Магнитный гистерезис сплава 30X27КСРА
 $H_{c(B)}$ – коэрцитивная сила по индукции

значениями H_c , B_r и $(BH)_{\max}$ является основанием для использования сплава 30X27КСРА в приборостроении.

Выводы

1. Спекание концентрационно-неоднородных сплавов системы Fe—Cr—Co—Si—В в α -области с образованием «исчезающей» жидкой фазы обеспечило однородное распределение основных компонентов и плотность на уровне деформируемых аналогов.

2. Модифицирование сплава на основе системы Fe—Cr—Co добавкой 0,07 мас.% бора позволило увеличить инкубационный период образования σ -фазы, расширить температурный интервал 2-го этапа старения, повысить содержание кобальта и, соответственно, долю сильномагнитной α_1 -фазы при сохранении устойчивости пересыщенного твердого раствора в течение 20 мин при температуре 670 °С.

3. Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показана возможность реализации в порошковом сплаве на основе системы Fe—Cr—Co с повышенным содержанием кобальта спиновального распада метастабильного α -твердого раствора и получения анизотропной нанометрической структуры $\alpha_1 + \alpha_2$ с высоким содержанием сильномагнитной α_1 -фазы.

4. Разработанные материалы и технологии обеспечили высокий уровень магнитных и технологических свойств на уровне современных деформируемых сплавов на основе системы Fe—Cr—Co.

Авторы выражают благодарность проф. А.С. Иванову за помощь в проведении РФА.

Литература/References

1. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe—Cr—Co system. *AIP Conf. Proc. «Magnetism and Magnetic Materials»*. 1971. No. 5. P. 1088—1092. <http://doi.org/10.1063/1.2953814>.
2. Homma M., Okada M., Minowa T., Horikoshi E. Fe—Cr—Co permanent magnet alloys heat-treated in Ridge region of the miscibility Gap. *IEEE Trans. Magn.* Vol. Mag.-17. No. 6. 1981. P. 3473—3478. <http://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061702>.
3. Жукова Э.Х., Малинина Р.И., Жуков Д.Г., Шубаков В.С., Менушенков В.П. Термическая обработка и магнитные свойства холоднодеформированного сплава 30X15K2MT. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2014. No. 2. С. 15—19.
 Zhukova E.Kh., Malinina R.I., Zhukov D.G., Shubakov V.S., Menushenkov V.P. Heat treatment and magnetic properties of cold-deformed alloy 30KH15K2MT. *Met. Sci. Heat Treat.* 2014. Vol. 56. No. 1—2. P. 74—77. <http://doi.org/10.1007/s11041-014-9706-0>.
4. Okada M., Thomas G., Homma M. Microstructure and magnetic properties of Fe—Cr—Co alloys. *IEEE Trans. Magn.* 1978. Vol. Mag.-14. No. 4. P. 245—252. <http://doi.org/10.1109/TMAG.1978.1059752>.
5. Miller M.K., Camus P.P., Hetherington M.G. Atomic level characterization of the morphology of phases in chromin-dur magnetic alloys. In: *Magnetic materials: microstructure and properties: Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1991. Vol. 232. P. 59—64. <http://doi.org/10.1557/PROC-232-59>.
6. Zhen Liang, Sun Xue yin, Xu Cheng yan, Gao Run sheng, Xu Ren gen, Qin Lu chang. Magnetic anisotropy in Fe—25Cr—12Co—1Si alloy induced by external magnetic field. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China (Engl. ed.)*. 2007. Vol. 17. No. 2. P. 346—350. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60096-X](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60096-X).
7. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Шацов А.А. Диффузионная гомогенизация порошковых материалов системы Fe—Ni—Cr—М. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1987. No. 9. С. 65—68.
 Antsiferov V.N., Peshcherenko S.N., Shatsov A.A. Diffusion homogenization of powder materials of the system Fe—Ni—Cr—M. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1987. No. 9. P. 65—68 (In Russ.).
8. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысльский И.Д. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. Киев: Наук. думка, 1985.
 Fedorchenko I.M., Frantsevich I.N., Radomyse'skii I.D. Powder metallurgy. Materials, technology, properties, applications. Kiev: Nauk. dumka, 1985 (In Russ.).

9. *Szymura S., Sojka L.* The effect of silicon on the structure and properties of Fe—Cr—Co permanent magnet alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 1986. No. 53. P. 379—389. [http://doi.org/10.1016/0304-8853\(86\)90184-8](http://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90184-8).
10. *Сидорова Г.В., Корнеев В.П., Миляев И.М., Коваленко Л.В., Ефименко С.П.* Исследование структурных изменений в сплаве Fe—Cr—Co на начальной стадии процесса формирования высококоэрцитивного состояния. *Металлы.* 1997. No. 6. С. 90—92. *Sidorova G.V., Korneev V.P., Milyaev I.M., Kovalenko L.V., Efimenko S.P.* Investigation of structural changes in the Fe—Cr—Co alloy at the initial stage of the formation of a highly coercive state. *Metally.* 1997. No. 6. P. 90—92 (In Russ.).
11. *Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г.* Специальные стали. М.: МИСИС, 1999. *Gol'dshtein M.I., Grachev S.V., Veksler Yu.G.* Special steel. Moscow: MISIS, 1999 (In Russ.).
12. *Миляев И.М., Пруцков М.Е., Лайшева Н.В., Миляев А.И., Юсупов В.С.* О кинетике образования сигма-фазы в магнитотвердых сплавах системы Fe—Cr—Co. *Металлы.* 2010. No. 6. С. 73—76. *Milyaev I.M., Prutskov M.E., Laisheva N.V., Milyaev A.I., Yusupov V.S.* Kinetics of the σ -phase formation in Fe—Cr—Co hard magnetic alloys. *Metally.* 2010. No. 11. P. 1053—1055. <http://doi.org/10.1134/S0036029510110108>.
13. *Баннских О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П.* Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. *Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P.* State diagrams of binary and multicomponent iron-based systems. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
14. *Кутын А.Б., Забильский В.В.* Структура, свойства и разрушение конструкционных сталей. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. *Kut'in A.B., Zabil'skii V.V.* Structure, properties and destruction of structural steels. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006 (In Russ.).
15. *Савицкий А.П.* Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1991. *Savitskii A.P.* Liquid phase sintering systems with interacting components. Novosibirsk: Nauka, 1991 (In Russ.).
16. *Боброва С.Н., Вакутин А.П., Тимохова А.П., Шацов А.А.* Спеченные магнитомягкие стали системы железо—кремний—бор. *Порошк. металлургия.* 1998. No. 9. С. 35—43. *Bobrova S.N., Vakutin A.P., Timokhova A.P., Shatsov A.A.* Sintering of iron—silicon—boron magnetically soft steels. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1998. No. 37. P. 487—494. <http://doi.org/10.1007/BF02675809>.
17. *Кубашевски О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. *Kubaschewski O.* Iron-binary phase diagrams. Berlin: Springer, 1982. <http://doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5>.
18. *Альтман А.Б., Гладышев П.А., Ростанаев И.Д.* Технические магнитные свойства магнитомягких металлокерамических сплавов. В сб.: *Электротехнические металлокерамические изделия.* М.: Информэлектро, 1965. С. 22—31. *Al'tman A.B., Gladyshev P.A., Rostanaev I.D.* Technical magnetic properties of soft metal-ceramic alloys. In: *Elektrotekhnicheskie metallokeramicheskie izdeliya.* Moscow: Informelektro, 1965. P. 22—31 (In Russ.).
19. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. *Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N.* X-ray and electron-optical analysis. Moscow: MISIS, 1994 (In Russ.).
20. *Шацов А.А.* Порошковые материалы системы железо—хром—кобальт. *Металловедение и терм. обраб. металлов.* 2004. No. 4. С. 17—20. *Shatsov A.A.* Powder materials of the Fe—Cr—Co system. *Met. Sci. Heat Treat.* 2004. No. 46. P. 152—155. <http://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000036668.48856.02>.
21. *Ushakova O.A., Dinislamova E.H., Gorshenkov M.V., Zhukov D.G.* Structure and magnetic properties of Fe—Cr—Co nanocrystalline alloys for permanent magnets. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. 291—293. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.076>.
22. *Sun X.Y., Xu C.Y., Zhen L., Lu L.X., Qin L.-C.* Spinodal decomposition in Fe—25Cr—12Co—1Si alloy under a 100 kOe magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. No. 306. P. 69—72. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.02.107>.

УДК 621.762.55

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-91-97

Структура и свойства коррозионно-стойкой стали, полученной селективным лазерным плавлением

© 2019 г. А.А. Сметкин, С.А. Оглезнева, К.В. Калинин, Э.Ф. Ханипов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 03.10.18 г., доработана 22.01.19 г., подписана в печать 25.01.19 г.

Объектами исследования являлись порошок нержавеющей стали 12X18H10T фракции 20–63 мкм и полученные на его основе методом селективного лазерного плавления (СЛП) экспериментальные образцы. Порошок получали распылением аргоном при температуре 1640 °С и давлении 27 бар. Структура частиц – дендритно-ячеистая, при этом с уменьшением их размера (<35 мкм) преобладает ячеистая структура, а дендритная практически исчезает. Характерный размер частиц – $d_{50} = 37$ мкм, $d_{100} = 67$ мкм. Дифференциальная кривая распределения близка к гауссову виду, а несимметричность связана с сателлитностью и присутствием в небольшом количестве частиц размером менее 20 мкм. Текучесть порошка составляла 3,27 г/с, а насыпная плотность – 4,41 г/см³. Плотность выращенных на установке «Concept Laser M2» при мощности лазера 180 Вт и скорости 700 мм/с образцов стали 12X18H10T в среднем соответствовала 7,89 г/см³. Поскольку плотность компактной стали равна 7,95 г/см³, то полученный материал был достаточно высокоплотным. Микроструктура образца 12X18H10T характеризовалась сплошностью, отсутствием пор и трещин и представляла собой твердый раствор аустенита. Средний размер областей когерентного рассеяния в объеме зерна составлял 19 нм. Наблюдаемые дугообразные границы раздела параллельных полукруглых треков обусловлены отводом тепла при кристаллизации в процессе СЛП. При этом удлиненные кристаллиты в треках ориентированы вовнутрь от дугообразной границы. Микротвердость образцов в поперечной плоскости шлифа выше микротвердости планарной плоскости. При этом микротвердость образцов, полученных из порошка методом СЛП, выше, чем у сплава стандартного компактного. Предел прочности и относительное удлинение составляют 651 МПа и 47 % соответственно. Повышение прочности обусловлено, вероятно, измельчением при СЛП структурных параметров. Поверхность изломов образцов характеризуется ярко выраженным вязким типом.

Ключевые слова: распыленные порошки, селективное лазерное плавление, аустенитная сталь, структура, механические свойства.

Сметкин А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» (МТиКМ) ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Калинин К.В. – аспирант кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru.

Ханипов Э.Ф. – аспирант кафедры МТиКМ, ПНИПУ. E-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru.

Для цитирования: Сметкин А.А., Оглезнева С.А., Калинин К.В., Ханипов Э.Ф. Структура и свойства коррозионно-стойкой стали, полученной селективным лазерным плавлением. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 1. С. 91–97. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-91-97.

Smetkin A.A., Oglezneva S.A., Kalinin K.V., Khanipov E.F.

Structure and properties of corrosion-resistant steel obtained by selective laser melting

The objects of study were stainless steel powder 12Kh18N10T of the 20–63 μm fraction and experimental samples obtained on the basis of it by selective laser melting (SLM). The powder was obtained by spraying with argon at a temperature of 1640 °C and a pressure of 27 bar. The particles have the dendritic-cellular structure, with a decrease in their size (<35 μm), the cellular structure prevails, and the dendritic one almost disappears. The distinctive particle size is $d_{50} = 37$ μm, $d_{100} = 67$ μm. The differential distribution curve is close to the Gaussian form, and asymmetry is associated with satellite and the presence of a small number of particles less than 20 microns in size. The fluidity of the powder was 3,27 g/s, and the bulk density was 4,41 g/cm³. The density of the 12Kh18N10T steel samples grown at the Concept Laser M2 facility with a laser power of 180 W and a speed of 700 mm/s averaged 7,89 g/cm³. Since the density of compact steel is 7,95 g/cm³, the obtained material has enough high density. The microstructure of the 12Kh18N10T sample was described by continuity, the absence of pores and cracks. It was a solid solution of austenite. The average size of coherent scattering regions in the grain volume was 19 nm. The observed arcuate boundaries of parallel semicircular tracks are due to heat removal during crystallization through SLM. The elongated crystallites in the tracks are oriented inward from this boundary. The microhardness of the samples in the transverse plane of the thin section is higher than the microhardness of the planar plane. But the microhardness of the samples obtained from the powder by the SLM is higher than that of the standard compact alloy. Tensile strength and elongation are 651 MPa and 47 %, respectively.

The increase in strength is probably due to the grinding of structural parameters in SLM. The fracture surface of the samples is characterized by a pronounced viscous type.

Keywords: atomized powders, selective laser melting, austenitic steel, structure, mechanical properties.

Smetkin A.A. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of materials, technologies and machine design of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci (Tech.), professor of the Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Kalinin K.V. – postgraduate student of the Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru.

Khanipov E.F. – postgraduate student of the Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru.

Citation: Smetkin A.A., Oglezneva S.A., Kalinin K.V., Khanipov E.F. Structure and properties of corrosion-resistant steel obtained by selective laser melting. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 91–97 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-91-97.

Введение

Селективное лазерное плавление (СЛП) распыленных порошков является одним из известных способов аддитивного производства деталей сложной формы для создания функциональных прототипов и мелких партий готовых изделий [1–6]. Технология основана на последовательном плавлении слоев порошкового материала с помощью лазеров высокой мощности и позволяет производить изделия из металлов с высокими плотностью, прочностью и вязкостью [7–11]. Одним из основных требований к исходным материалам в СЛП является качество порошка. Следует строго соблюдать такие параметры, как сферичность частиц (фактор формы), средний размер, элементный состав. В зарубежной и отечественной практике оптимальным диапазоном размера частиц в СЛП принято считать 20–60 мкм. Несмотря на остаточную пористость, изделия, полученные СЛП-технологией, в ряде случаев прочнее литых на 3–10 %. Это обусловлено влиянием лазерного нагрева на формируемую структуру конечного продукта.

Цель работы заключалась в анализе качества распыленных порошков стали 12X18H10T, оценке структуры и свойств экспериментальных образцов, полученных селективным лазерным плавлением.

Методика эксперимента и исследований

В качестве исходного материала для СЛП использовали порошки, полученные распылением аргоном расплава аустенитной стали 12X18H10T

на установке VIGA-2B (ALD, ФРГ) при следующих параметрах: $t = 1640$ °С, давление газа на распыление — 27 бар. Для СЛП требуются порошки со средним размером 30–60 мкм, поэтому для эксперимента из распыленных порошков ситовым методом выделили фракцию 20–63 мкм.

Технологические характеристики порошков определяли согласно стандартам для насыпной плотности (ГОСТ 19440–94) и текучести (ГОСТ 20899–98).

Размер частиц анализировали с помощью лазерного дифрактометра «Analissette-22 NanoTech» (Fritsch, ФРГ). Качественно-количественный элементный анализ порошков и экспериментальных образцов выполнен методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-800HS (Shimadzu, Япония). Морфологию частиц и структуру консолидированных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа «Axiovert 40MAT» (Carl Zeiss, ФРГ) и сканирующего электронного микроскопа «Vega 3» (Tescan, Чехия). Рентгеноструктурный анализ материалов осуществляли методом Ритвельда на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием λ -Cu-излучения.

Экспериментальные образцы стали 12X18H10T были выращены на установке «Concept Laser M2» (Concept Laser GmbH, Германия) при мощности лазера 180 Вт и скорости 700 мм/с. Термомеханическая обработка выращенных образцов не проводилась.

Микротвердость образцов определяли на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 50 г путем вдавливания правильной

четырёхгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° . Механические свойства оценивали согласно ГОСТ 1497-84 при испытаниях на растяжение на испытательной машине «Instron 5885» (Instron, США).

Результаты и их обсуждение

В процессе получения порошков методом распыления скорость кристаллизации обуславливает морфологию и строение частиц — крупных и мелких.

Анализ порошков стали с помощью СЭМ показал, что распыленные частицы имеют форму, близкую к сферической, с наличием в некоторых случаях сателлитов (рис. 1). Согласно [12], при содержании углерода в стали ниже 0,5 мас. % расплав охлаждается немного ниже температуры ликвидуса, кристаллизуется и растёт δ -фаза, а затем при перитектической температуре начинает формироваться твёрдая γ -фаза по периферии дендритов δ -фазы. На поверхности крупных частиц (рис. 1, б) отчетливо видны закристаллизовавшиеся дендриты, что обусловлено меньшей степенью переохлаждения крупных капель. Здесь же наблюдается центр кристаллизации с расходящимися ветвями кристаллитов. В общем случае поверхность крупных частиц (>35 мкм) представлена дендритно-ячеистой структурой. С уменьшением размера ча-

стиц (<35 мкм) дендритная структура практически исчезает, преобладает ячеистая. Это обусловлено уменьшением пространства между осями 2-го порядка в дендритах или может быть результатом объёмной кристаллизации, когда капли жидкости испытывают наибольшую степень переохлаждения [13, 14]. Поэтому мелкие частицы имеют более гладкую поверхность.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, порошок состоит из аустенита и 4,1 % феррита. Характерный размер частиц — $d_{50} = 37$ мкм, $d_{100} = 67$ мкм. Гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рис. 2. Дифференциальная кривая распределения близка к гауссову виду, а несимметричность связана с сателлитностью и присутствием в небольшом количестве частиц менее 20 мкм. Текучесть порошка 12X18H10T составляет 16 г/с, насыпная плотность — 4,41 г/см³.

Плотность выращенных образцов стали 12X18H10T в среднем соответствовала 7,89 г/см³, относительная пористость — 1,8 %. Удалось получить достаточно плотный материал, учитывая, что плотность компактной стали равна 7,95 г/см³.

Микротвёрдость образца в поперечной плоскости выше, чем в планарной: 322 ± 8 HV_{0,05} и 273 ± 15 HV_{0,05} соответственно. Испытания на растяжение показали, что экспериментальные образцы обладают большими механическими свойствами, чем литая сталь. В табл. 1 представлены

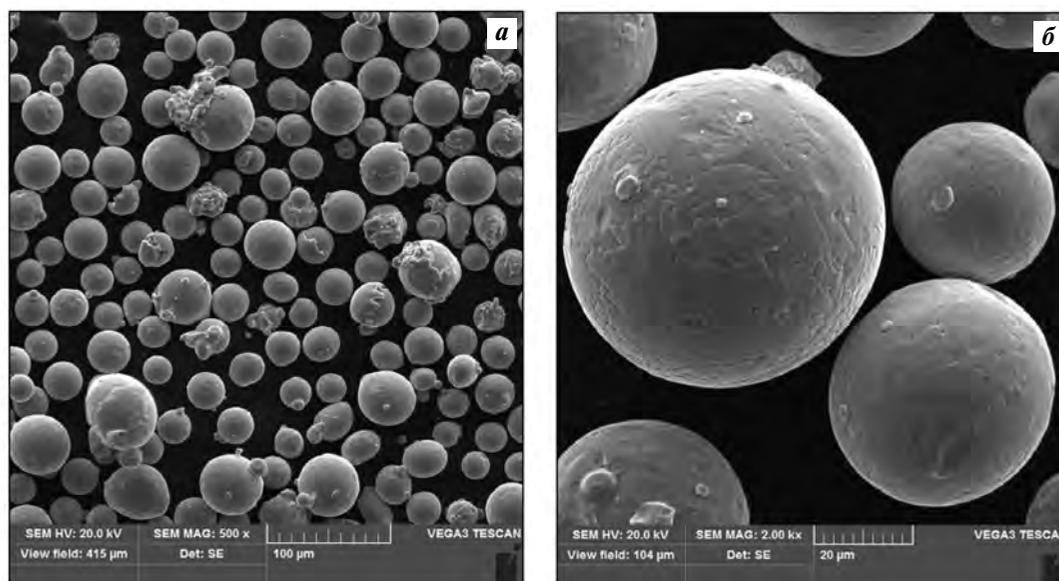


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков стали 12X18H10T, полученных распылением аргоном в установке VIGA-2B

Увеличение: а — 500 \times , б — 2000 \times

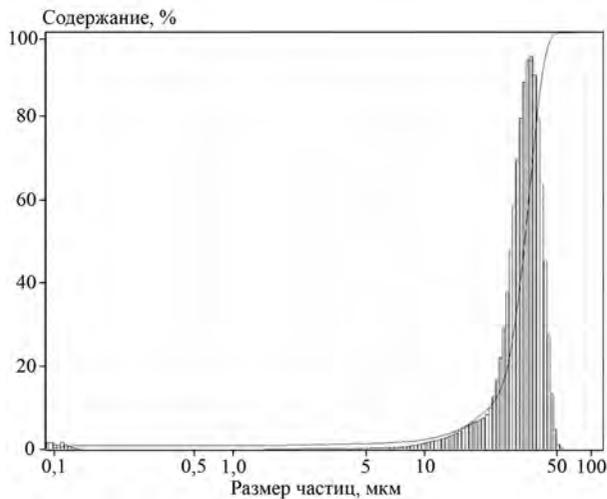


Рис. 2. Распределение частиц по размерам порошка 12X18H10T, полученного распылением в аргоне

Таблица 1. Механические свойства СЛП-образцов 12X18H10T в сравнении с образцами 316L

Материал	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
12X18H10T	651 ± 10	481 ± 18	47 ± 3	55 ± 4
316L [21]	684	555	51	70

механические свойства СЛП-образцов, близких по характеристикам к нержавеющей сталям. Образцы выращены в одинаковых условиях. Повышение прочности, как указано в [15–19], связано с измельчением при СЛП структурных параметров. Полученные результаты демонстрируют конкурентоспособность селективного лазерного плавления с другими способами металлургического производства [20].

Исследования микроструктуры образцов 12X18H10T (рис. 3), выполненные с помощью оптического микроскопа «Axiovert 40MAT» после травления их раствором «царской водки», показали четкие границы треков наплавленного порошка со средним размером слоя 200 мкм. Микроструктура характеризуется отличной сплошностью, отсутствием пор и трещин, представляет собой твердый раствор аустенита. Наблюдаемые дугообразные границы раздела параллельных полукруглых треков обусловлены отводом тепла при кристаллизации в процессе СЛП. При этом удлиненные кристаллиты в треках ориентированы вовнутрь от дугообразной границы. Полученные результаты хорошо согласуются с работами [22, 23]. При больших увеличениях установлено, что при СЛП сфор-

мировалась мелкокристаллическая структура со средним размером кристаллитов порядка 2,0–3,5 мкм. Очевидно, что этот размер кристаллитов соответствует высоким скоростям охлаждения 10^3 – 10^5 град/с [24, 25].

Полнопрофильный анализ рентгеновских дифрактограмм исходных порошков и выращенных образцов показал, что в процессе лазерного плавления происходят увеличение микроискажений кристаллической решетки аустенита с 0,024 до 0,26 % и измельчение областей когерентного рассеяния (D) с 74 до 19 нм (табл. 2). Доля вторичной фазы феррита уменьшается с 4,1 до 1,4 %.

Электронно-микроскопический анализ излома образца показал, что поверхность характеризуется ярко выраженным вязким типом (рис. 4). На поверхности излома отсутствуют какие-либо частицы примесей или нерасплавленные частицы порошка и отчетливо видны границы трека при СЛП.

С помощью энергодисперсионного спектрального анализа получены карты распределения основных элементов 12X18H10T (рис. 5).

Результаты качественного и количественного анализа в планарной плоскости при 100-кратном увеличении свидетельствуют о равномерном рас-



Рис. 3. Оптическое изображение микроструктуры образца 12X18H10T, полученного СЛС ($\times 200$)

Таблица 2. Структурные параметры порошка и выращенных образцов стали 12X18H10T

Материал	Доля ОЦК, %	ГЦК		
		a , нм	D , нм	$\Delta a/a$, %
Порошок	4,1	3,5895	74	0,024
СЛП-образец	1,4	3,5896	19	0,26

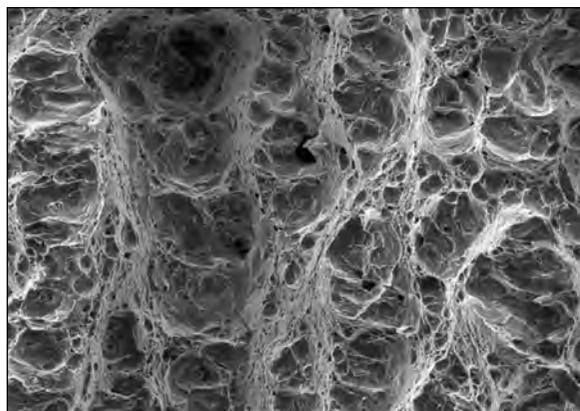


Рис. 4. СЭМ-изображение ($\times 500$) излома образца 12X18H10T

пределении элементов по поверхности плавленого слоя. Элементный состав, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, соответствует марке 12X18H10T (табл. 3).

Сопоставляя результаты анализа элементного состава распыленного порошка и консолидированного методом селективного лазерного плавления экспериментального материала, можно заключить, что состав остается практически неизменным и соответствует марке 12X18H10T. Селективное лазерное плавление не приводит к изменению химического состава.

Заключение

Порошки, полученные методом распыления стали 12X18H10T, обладают формой, близкой к сферической. Структура частиц — дендритно-ячеистая, при этом с уменьшением размера частиц (< 35 мкм) дендритная структура практически исчезает и преобладает ячеистая. Характерный размер частиц — $d_{50} = 37$ мкм, $d_{100} = 67$ мкм.

Методом СЛП получены экспериментальные

Таблица 3. Химический состав (мас.%) исходного порошка и выращенных образцов стали 12X18H10T

Материал	Fe	Cr	Ni	Ti	Mo	Si
Порошок	Основа	18,30	9,62	0,49	0,30	0,71
СЛП-образец	Основа	17,78	9,35	0,40	0,17	0,62

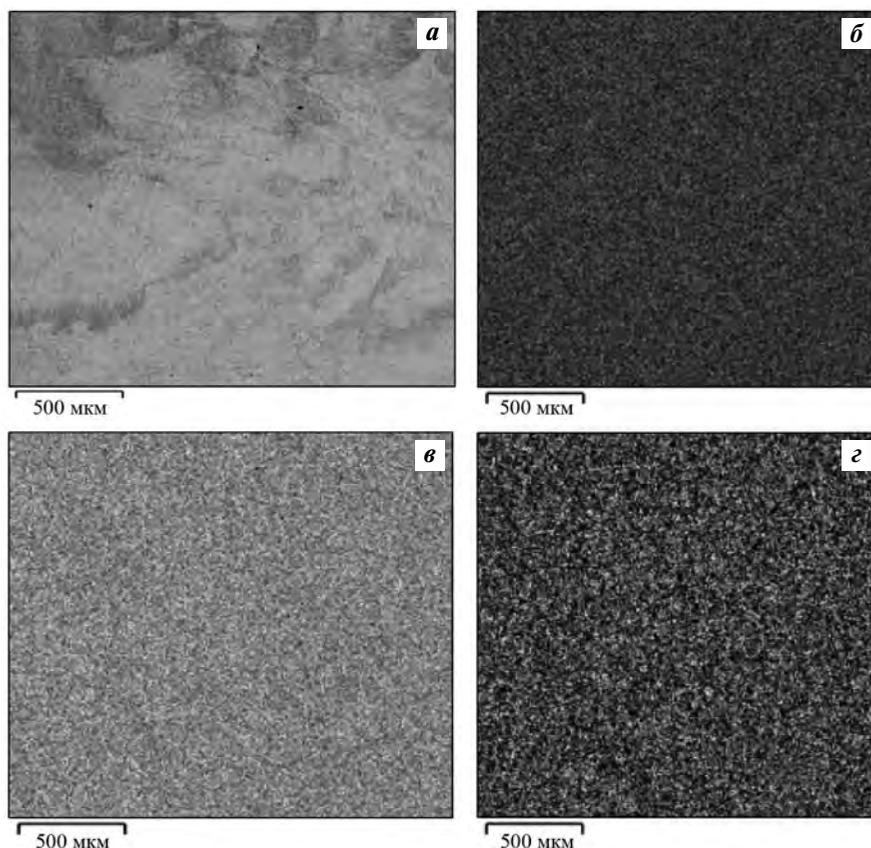


Рис. 5. СЭМ-изображение (а) и карты распределения хрома (б), железа (в) и никеля (г) на микрошлифе 12X18H10T в планарной плоскости ($\times 100$)

образцы стали 12X18H10T плотностью 7,89 г/см³. Микроструктура материала представлена твердым раствором аустенита с отсутствием пор и трещин. Средний размер кристаллитов составляет 2,0—3,5 мкм. Энергодисперсионная спектроскопия шлифов 12X18H10T показала однородное распределение элементов в плоскости шлифа.

Микротвердость образцов в поперечной плоскости шлифа выше, чем в планарной плоскости. При этом у образцов, полученных из порошка методом СЛП, микротвердость выше, чем у стандартного компактного сплава. Предел прочности и относительное удлинение составляют 651 МПа и 47 % соответственно. Повышение прочности обусловлено, вероятно, формированием при СЛП упрочняющих фаз и мелкозернистой структурой. Поверхность изломов образцов представлена ярко выраженным вязким типом.

Литература/References

1. *Brandt M.* The role of lasers in additive manufacturing. In: *Laser additive manufacturing*. Woodhead Publ., 2017. P. 1—18.
2. *Губсон Я., Розен Д., Стакер Б.* Технология аддитивного производства. М.: Техносфера, 2016. *Gibson YA., Rozen D., Staker B.* Additive manufacturing technology. Moscow: Tekhnosfera, 2016 (In Russ.).
3. *Frazier W.E.* Metal additive manufacturing: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. No. 23. P. 1917—1928. DOI: 10.1007/s11665-014-0958-z.
4. *Zhang B., Dembinski L., Coddet C.* The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 584. P. 21—31. DOI: 10.1016/j.msea.2013.06.055.
5. *Yap C.Y., Chua C.K., Dong Z.L., Liu Z.H., Zhang D.Q., Loh L.E., Sin S.L.* Review of selective laser melting: Materials and applications. *Appl. Phys. Rev.* 2015. Vol. 2. P. 041101. DOI: 10.1063/1.4935926.
6. *Emmelmann C., Kranz J., Herzog D., Wycisk E.* Laser additive manufacturing of metals. In: *Laser technology in biomimetics*. Eds. V. Schmidt, M.R. Belegre. Heidelberg: Springer, 2013. P. 143—161.
7. *Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R.* Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *Int. Mater. Rev.* 2012. No. 57 (3). P. 133—164.
8. *Kruth J.P., Froyen L., Van Vaerenbergh J., Mercelis P., Rombouts M., Lauwers B.* Selective laser melting of iron-based powder. *J. Mater. Process. Technol.* 2004. Vol. 149. P. 616—622. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051.
9. *Zhongji Sun, Xipeng Tan, Shu Beng Tor, Wai Yee Yeong.* Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates. *Mater. Design.* 2016. Vol. 104. P. 197—204.
10. *Chunlei Qiu, Mohammed Al Kindi, Aiman Salim Aladawi, Issa Al Hatmi.* A comprehensive study on microstructure and tensile behaviour of a selectively laser melted stainless steel. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. Article 7785. DOI: 10.1038/s41598-018-26136-7.
11. *Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C.* Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 2016. Vol. 117. P. 371—392.
12. *Won Y.-M., Thomas B.G.* Simple model of microsegregation during solidification of steels. *Metall. Mater. Trans. A.* 2001. Vol. 32. No. 7. P. 1755—1768.
13. *Bracconi P., Gasc G.* Surface characterization and reactivity of a nitrogen atomized 304L stainless steel powder. *Metall. Mater. Trans. A.* 1994. Vol. 25. No. 3. P. 509—520.
14. *Kelly T.F., Cohen M., Vander Sande J.B.* Rapid solidification of a droplet-processed stainless steel. *Metall. Trans. A.* 1984. Vol. 15. No. 5. P. 819—833.
15. *Баракhtин Б.К., Жуков А.С., Деев А.А.* Влияние химического состава порошкового сырья на прочность материала после селективного лазерного плавления. *Металловедение и терм. обраб. металлов.* 2018. No. 6. С. 48—52. *Barakhtin B.K., Zhukov A.S., Deev A.A.* Effect of the chemical composition of powder stock on the strength of material after selective laser fusion. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2018. No. 6. P. 48—52 (In Russ.).
16. *Баракhtин Б.К., Жуков А.С., Бобырь В.В., Шакиров И.В., Кузнецов П.А.* Факторы повышения прочности металлов, полученных селективным лазерным плавлением порошков. *Вопр. материаловедения.* 2018. No. 3 (95). С. 68—75. *Barakhtin B.K., Zhukov A.S., Bobyr' V.V., Shakirov I.V., Kuznetsov P.A.* Factors of strength increasing of metals produced by selective laser melting of powders. *Voprosy materialovedeniya.* 2018. No. 3 (95). P. 68—75 (In Russ.).
17. *Zhong Y., Liu L., Wikman S., Cui D., Shen Z.* Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting. *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 470. P. 170—178.
18. *Zietala M., Durejko T., Polanski M., Kunce I., Plocinski T., Zielenski W., Lazinska M., Stepniowski W., Czujko T., Kurzydowski K.J.* The microstructure, mechanical prop-

- perties and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 677. P. 1—10.
19. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. Эффект мезоструктурного упрочнения стали 316L при послонном лазерном сплавлении. *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского*. 2012. No. 5 (1). С. 43—50.
Gryaznov M.Yu., Shotin S.V., Chuvildeev V.N. Effect of mesostructural strengthening of 316L steel in the selective laser melting process. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. 2012. No. 5(1). P. 43—50 (In Russ.).
 20. Гончаров И.С., Васильева О.В., Кузнецов П.А., Бобырь В.В., Петров С.Н. Структура и свойства коррозионно-стойких сталей различных классов марок 316L, 410L и 17-4Ph, изготовленных селективным лазерным сплавлением порошков. *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2015. No. 5. С. 26—32.
Goncharov I.S., Vasil'eva O.V., Kuznetsov P.A., Bobyr' V.V., Petrov S.N. Structure and properties of corrosion-resistant steels of different grades 316L, 410L and 17-4Ph manufactured by selective laser melting of powders. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*. 2015. No. 5. P. 26—32 (In Russ.).
 21. Chunlei Qiu, Mohammed Al Kindi, Aiman Salim Aladawi, Issa Al Hatmi. A comprehensive study on microstructure and tensile behaviour of a selectively laser melted stainless steel. *Sci. Rep.* 2018. No. 8. Article 7785.
 22. Суфияров В.Ш., Борисов Е.В., Полозов И.А., Масайло Д.В. Управление структурообразованием при селективном лазерном плавлении. *Цвет. металлы*. 2018. No. 7. С. 68—74.
Sufiyarov V.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A., Masailo D.V. Control of structure formation in selective laser melting. *Tsvetnye metally*. 2018. No. 7. P. 68—74 (In Russ.).
 23. Ma M., Wang Z., Zeng X. A comparison on metallurgical behaviors of 316L stainless steel by selective laser melting and laser cladding deposition. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 685. P. 265—273.
 24. Gray III G.T., Livescu V., Rigg P.A., Trujillo C.P., Cady C.M., Chen S.R., Carpenter J.S., Lienert T.J., Fensin S.J. Structure/property (constitutive and spallation response) of additively manufactured 316L stainless steel. *Acta Mater.* 2017. Vol. 138. P. 140—149. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.07.045.
 25. Brytan Z. Comparison of vacuum sintered and selective laser melted steel AISI 316L. *Arch. Metall. Mater.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 2125—2131. DOI: 10.1515/amm-2017-0314.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-98-106

Порошковая металлургия в Беларуси и мировые тенденции развития

© 2019 г. П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, В.В. Савич

Президиум НАН Беларуси, г. Минск

Институт порошковой металлургии им. академика О.В. Романа, г. Минск, Респ. Беларусь

Статья поступила в редакцию 07.10.18 г., подписана в печать 24.10.18 г.

Проведен анализ тенденций и перспектив развития отрасли по материалам европейских и всемирных конгрессов порошковой металлургии, публикациям в ведущих специализированных зарубежных изданиях. Отмечены тенденции устойчивого роста в развитых странах мира производства порошковых конструктивных деталей для автомобилестроения, в том числе с использованием технологии сборки при совместном спекании. Непрерывно растет производство изделий методами МИМ, причем в отдельную подотрасль выделилась технология микро МИМ, позволяющая производить изделия массой от 0,1 г и менее. Второе дыхание получили методы HIP: ими стало возможным получать крупногабаритные заготовки из титановых и жаропрочных сплавов, коррозионно-стойких сталей массой до 1000 кг; применение технологии post HIPing все шире используется для повышения качества изделий, полученных аддитивными технологиями, и ответственных отливок. С помощью аддитивных технологий уже изготавливают изделия массой до 100 кг. Авторами также сформулировано и собственное субъективное мнение по поводу перспектив развития порошковой металлургии в Европе и в мире, определены направления развития отрасли в Беларуси, ее влияние на развитие мировой порошковой металлургии. В частности, разрабатываются новые марки экономно-легированных порошковых сталей, позволяющих снизить себестоимость массовых конструктивных деталей без ущерба их техническим характеристикам. С этой же целью оптимизируются процессы совмещенного с закалкой спекания, причем в отличие от зарубежных аналогов для охлаждения используется эндогаз, а не азот.

Ключевые слова: порошковая металлургия, спекание-закалка, спекание-пайка, аддитивные технологии, порошки, горячее изостатическое прессование.

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

Ильющенко А.Ф. – чл.-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф., ген. директор ГНПО ПМ, директор Института порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа (220005, Респ. Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: alexil@mail.belpak.by.

Савич В.В. – канд. техн. наук, доцент, 1-й зам. директора (по науке) Института порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа. E-mail: savich@pminstitute.by.

Для цитирования: Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Савич В.В. Порошковая металлургия в Беларуси и мировые тенденции развития. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 98–106. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-98-106.

Vityaz P.A., Ilyuschenko A.F., Savich V.V.

Powder metallurgy in Belarus and global development trends

The analysis of trends and prospects for the development of the industry on the materials of European and world congresses of powder metallurgy, publications in leading specialized foreign publications was carried out. The steady growth of the production of powder construction parts for the automotive industry, including using assembly technology during joint sintering, are noted in the developed countries. The production using MIM methods is constantly growing; micro MIM technology has emerged as a separate sub-industry, which allows manufacturing products with a mass of 0,1 g or less. HIP methods found its second wind: with them it became possible to obtain large-sized blanks from corrosion-resistant steels weighing up to 1000 kg, titanium and high-temperature alloys; the post HIPing technology is widely used to improve the quality of products obtained by additive technologies and important castings. With additive technologies, products weighing up to 100 kg are already being manufactured. The authors also formulated their own opinion about the prospects for the development of powder metallurgy in Europe and in the world, determined the development directions of the industry in Belarus and its influence on the development of world powder metallurgy. In particular, new grades of economically alloyed powder steels are developed. They make it possible to reduce the cost of mass structural parts without prejudice to their technical characteristics. For the same

purpose, processes combined with hardening of sintering are optimized, and, in contrast to foreign analogues, endogas is used for cooling instead of nitrogen.

Keywords: powder metallurgy, sintering-hardening, sintering-soldering, additive technologies, powders, hot isostatic pressing.

Vityaz P.A. – academician of the National Academy of Sciences (NAS) of Belarus, Dr. Sci. (Tech.), prof., chief of staff of the Presidium of the NAS of Belarus (220072, Republic of Belarus, Minsk, Nezavisimosti pr., 66). E-mail: vityaz@presidium.bas-net.by.

Ilyuschenko A.F. – corresponding member of the NAS of Belarus, Dr. Sci. (Tech.), prof., general director of the State Research and Production Association, director of the Institute of Powder Metallurgy n.a. acad. O.V. Roman (220005, Republic of Belarus, Minsk, Platonov str., 41). E-mail: alexil@mail.belpak.by.

Savich V.V. – Cand. Sci (Tech.), associate prof., first deputy director (for science) of the Institute of Powder Metallurgy n.a. acad. O.V. Roman. E-mail: savich@pminstitute.by.

Citation: Vityaz P.A., Ilyuschenko A.F., Savich V.V. Powder metallurgy in Belarus and global development trends. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 98–106 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-98-106.

Введение

Порошковая металлургия в Беларуси постоянно модернизируется, осваивает передовые зарубежные материалы (порошковые смеси), технологии и оборудование, в то же время не остается в стороне и от проведения оригинальных поисковых и прикладных научно-исследовательских и опытно-технологических работ (НИОТР), конечной целью которых является повышение эксплуатационных характеристик изделий, получаемых методами порошковой металлургии, снижение издержек производства.

Цель данной работы — оценка состояния производства мировой порошковой металлургии в традиционных направлениях и выявление новых перспективных направлений НИОТР, которые имеют потенциал освоения в производстве в обозримом будущем в мире и в Беларуси, а также оценка влияния порошковой металлургии Беларуси на развитие отрасли в мировом масштабе.

Порошковая металлургия в Европе, Азии и Америке

Порошковая металлургия в Западной Европе, Азии и Северной Америке ориентирована, в первую очередь, на производство деталей и заготовок для автомобилестроения, поэтому заметный рост производства автомобилей в последние 3 года неминуемо ведет к повышению спроса на продукцию порошковой металлургии в этих регионах — до 26 % в 2016 г. от мирового объема выпуска в натуральном выражении [1–4]. Вторым значимым потребителем порошковых изделий стала авиационная промышленность — на ее долю пришлось в том

же году 12 %. Следует при этом отметить, что именно авиационная промышленность стала пионером и первопроходцем в применении аддитивных металлургических технологий для производства широкой гаммы изделий из порошков суперсплавов, титановых сплавов, уже используемых в различных агрегатах и узлах современных гражданских и военных самолетов. Военная промышленность также стала заметным потребителем порошковых изделий — 5 % в 2016 г. от мирового объема выпуска. Практически такой же объем продукции порошковой металлургии (4–6 %) потребляют: производство изделий медицинской техники (в первую очередь — имплантатов и инструментов); электроника (ферриты, системы охлаждения, детали разъемов, кронштейны); энергетика (корпуса задвижек, вкладыши и опоры генераторов и турбин, коллекторы, сильноточные контакты); химическая промышленность (носители катализаторов, коррозионно-стойкие элементы, фильтры); инструментальное производство (быстрорежущие и карбидостали, твердые сплавы).

На рис. 1 [5] представлены области эффективного использования различных технологий порошковой металлургии в зависимости от программы выпуска, габаритов и массы деталей.

Как видно из рис. 1, горячее изостатическое прессование (Hot Isostatic Pressing — HIP) и аддитивные металлургические технологии пока не выходят на массовое или даже крупносерийное производство, но зато позволяют получать детали массой до 100 кг (аддитивные технологии) и даже свыше 1 т (HIP). В то же время технология МИМ (микроМИМ) — подача пластифицированного

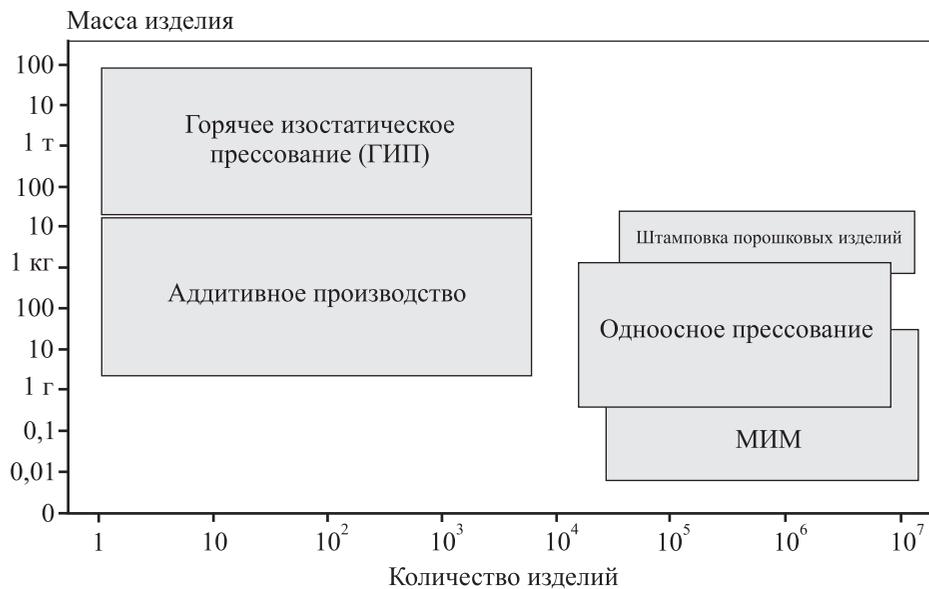


Рис. 1. Место различных технологий порошковой металлургии в зависимости от массы, размера и количества деталей [5]

порошка металла в форму под давлением методом впрыска (Metal Injection Molding — МИМ) — позволяет изготавливать в массовом производстве точные и сложные детали массой от 0,01 г.

В работе [5] проведен анализ технологий получения заготовок из шихты на основе порошка железа и показано, что наивысшая прочность порошковых изделий достигается при комнатных температурах прессования и высокоэнергетических методах уплотнения шихты: динамическом прессовании, импульсном взрывном прессовании, прессовании при сверхвысоких давлениях. Чуть ниже прочность изделий, получаемых при горячей экструзии и горячей штамповке порошковых заготовок, еще ниже — после горячего статического и изостатического прессований, искрового импульсного спекания, а затем — спекания под давлением. Твердофазное диффузионное спекание прессовок, полученных традиционным одноосным прессованием, и заготовок, сформованных методом МИМ или аддитивными технологиями, дает относительно низкую прочность, которую можно повысить объемной калибровкой (доуплотнением) и повторным спеканием либо дополнительной обработкой методом HIP. Есть и другой путь повышения механических характеристик порошковых изделий — их легирование. В этом направлении успешно развиваются компании «GKN Sinter Metal», «Hoeganaes», QMP [6–12]. Работы по экономному легированию порошковых смесей успешно ведутся и в Беларуси [13].

Новым важным моментом впервые в истории мировой порошковой металлургии стало увеличение доли Европы в мировом рынке в 2016 г. — до 38 %, что выше, чем в любом другом регионе — Северной Америке, Японии, Китае, Азиатско-Тихоокеанском регионе, и превращает Европу в наиболее значимый и весомый сектор отрасли в мировом масштабе. Неуклонно растет производство и продажа изделий, полученных методами МИМ: за 2016–2020 гг. ожидается прирост в 11 %. При этом с 2012 г. в Европе падает производство твердых сплавов и изделий из них, не в последнюю очередь из-за конкуренции и поставки аналогичной продукции из Китая и Израиля.

Увеличение продаж оборудования для аддитивных технологий с использованием металлических порошков неминуемо ведет и к росту производства изделий из них данными технологиями — это связано и с тем, что Европа является безусловным лидером в этих технологиях, в первую очередь в аэрокосмической промышленности [14, 15]. Любопытен прогноз изменения за 10 лет (2015–2025 гг.) доли различных материалов в аддитивных технологиях, согласно которому потребление металлических порошков вырастет в 2 раза, а полимерных материалов разных типов — снизится. Согласно анализу Европейской ассоциации порошковой металлургии, производство продукции, полученной аддитивными технологиями из порошков металлов, за два года удвоилось: с ~500 т в 2015 г. до свыше 1000 т в 2017 г. При этом аэрокосмическая

промышленность остается первым и главным потребителем такой продукции. Растет производство этими методами и изделий медицинской техники (имплантатов и инструментов в первую очередь). Находят применение аддитивные технологии уже и в традиционной для порошковой металлургии отрасли — автомобилестроении, в первую очередь — в премиальном секторе [16]. Не последнюю роль в распространении аддитивных технологий играет внедрение новых методов — таких, как, например, Selective Laser Melting (SLM) и Electron Beam Melting (EBM), позволяющих сразу по завершении процесса формирования изделия и проведения релаксационного отжига иметь уровень свойств, достаточный для функционирования. Дополнительно повысить механическую прочность изделий, полученных не только методами SLM и EBM, но и Selective Laser Sintering (SLS), можно дополнительной обработкой методом HIP [17, 18], который все больше применяется и для обработки ответственных отливок. Следует отметить, что приоритет в дополнительной обработке методом HIP заготовок, полученных аддитивными технологиями, также принадлежит специалистам Беларуси [15]. Любопытна новая область применения HIP — получение биметаллических композиционных деталей, когда порошковый слой из коррозионно- или износостойкого порошка наносится этим методом на подложку из компактного металла. Такой технологией получают широкую гамму готовых биметаллических изделий и заготовок: крупногабаритные червячные зуборезные фрезы, шнеки экструдеров диаметром до 500 мм для полимерного производства, корпуса смесителей и реакторов химических производств, сопла инжекторов судовых дизелей.

Порошковая металлургия Беларуси

За почти 60-летнюю историю порошковой металлургии Беларуси были освоены практически все известные технологии, связанные с переработкой дисперсного металлического, керамического или композиционного исходного сырья, разработаны и оригинальные, среди которых — гидродинамическое прессование порошков, прямое импульсное прессование порошков в капсулах, пластическая деформация спеченных пористых заготовок выдавливанием, технологии получения капиллярно-пористых порошковых материалов и тепловых труб с порошковыми капиллярными

структурами на их основе, получение спеченных фрикционных композиционных материалов методом свободной насыпки и напекания шихты с последующим уплотнением спеченного фрикционного слоя и выдавливанием маслоотводящих канавок, инфильтрация пористого железного каркаса с добавками твердых смазок расплавами медных сплавов и получение этим методом антифрикционных спеченных композиционных материалов для работы в условиях высоких скоростей скольжения и нагрузок и др. [19—21], а также разработан комплекс методов неразрушающего контроля спеченных порошковых материалов [22].

Исследования и разработки в области порошковой металлургии в 21-м веке ведутся в ГНПО и Институте порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа (г. Минск), а также в ряде научных учреждений НАНБ и вузов; продукция, изготовленная методами порошковой металлургии, производится 11 предприятиями.

Основная номенклатура изделий порошковой металлургии, востребованных предприятиями Беларуси, включает:

- фрикционные изделия (диски и накладки муфт сцепления и тормозных механизмов авто-тракторной, дорожно-строительной и другой техники);
- антифрикционные детали (подшипники скольжения, втулки и вкладыши);
- конструкционные детали на основе железа (крышки, шестерни, героторные пары, корпуса, сложнопрофильные кольца и т.п.);
- электротехнические детали на основе меди (электроконтакты, заготовки коллекторов электрических машин постоянного тока, детали электроразъемов и т.п.);
- постоянные магниты на основе ферритов стронция и бария;
- магнитомягкие ферриты (сердечники РЭА);
- пористые порошковые материалы и изделия на их основе (фильтры для тонкой очистки и стерилизации жидкостей и газов, влагомаслоотделители, глушители шума выхлопа пневмопривода, огнепреградители газовых систем, диспергаторы газа в жидкости и т.п.);
- порошки для газотермического напыления, полученные методами СВС, используемые для нанесения термо-, коррозионно- и абразивостойких покрытий;
- изделия из технической керамики (высоко-

вольтные изоляторы, сопла горелок, устройств для струйно-абразивной обработки, тигли и т.п.).

В Институте порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа создан кластер — Международный научный центр порошковых материалов и технологий, целью которого является обеспечение предприятий машиностроения и ГВПК конструктивными изделиями на основе карбидокремниевой керамики, тяжелых композиционных сплавов, других материалов; фрикционными дисками; сэндвич-панелями из ВПЯМ; теплоотводами на основе тепловых труб новых типов с порошковыми капиллярными структурами и др. Работы будут осуществляться в рамках реализации проектов ГПНИ, ГНТП, и хозяйственных договоров.

Основные направления научных исследований данного Центра следующие:

1. Порошковые материалы: композиционные специального назначения; модификаторы литейных сплавов; СВС-порошки для износостойких, коррозионно-стойких, теплозащитных покрытий и СВС пористые элементы; порошковые материалы, полученные распылением в вакууме инертным газом для аддитивных технологий; углерод-углеродные композиционные материалы; карбидокремниевые керамические композиционные материалы; тяжелые сплавы с высокой плотностью на основе системы вольфрам—никель—железо.

2. Аддитивные металлургические технологии производства изделий.

3. Антифрикционные материалы и изделия — полученные инфильтрацией, микролегированием.

4. Фрикционные материалы и изделия: новые материалы с функциональными компонентами (минеральными, отходами металлообработки); совершенствование конструкции фрикционных изделий для спецназначения.

5. Пористые материалы и изделия: высокопористые ячеистые материалы; пеноалюминий; пористые капиллярные структуры тепловых труб; пористые материалы для аэраторов, фильтров, сепараторов, имплантатов.

В Беларуси проводятся исследования и разработка методов активации диффузионных процессов в порошковых металлических материалах путем введения активных добавок различной природы для обеспечения энергосберегающих режимов их спекания. Полученные результаты позволят сократить расход электроэнергии на наиболее энергоемкой операции получения порошковых изделий — спекании.

Ведутся исследования по получению порошковых материалов с повышенной теплостойкостью и коррозионной стойкостью за счет воздействия на микро- и субструктуру материала введением нано- и ультрадисперсных добавок, когерентно связанных и не связанных с основой. Полученные результаты позволят расширить объем информации по материаловедению порошковых материалов как на металлической, так и керамической основе, создать принципы конструирования порошковых материалов с высоким комплексом механических свойств, разработать режимы получения изделий теплотехнического назначения.

Традиционно важное направление — это развитие научных и практических основ получения высокоплотных и высокопрочных порошковых конструкционных изделий из легированных сталей с использованием традиционных методов порошковой металлургии: прессование (в том числе теплое) металлических порошков и высокотемпературное активированное спекание прессовок, включающее упрочнение (закалку) изделий в процессе термической обработки. Необходимо исследование различных вариантов применения основных операций с целью повышения физико-механических и эксплуатационных свойств. Продолжится разработка опытных и промышленных технологий получения порошковых изделий для общего машиностроения, автотракторной и сельхозтехники. Запланировано проведение комплексных исследований, нацеленных на изучение влияния термовременных параметров и легирующих элементов на микроструктуру и физико-механические и эксплуатационные свойства стальных порошковых конструкционных сталей, а также на разработку технологических процессов изготовления высокоточных и высокопрочных порошковых деталей с заданными свойствами.

В развитии многочисленных способов повышения сопротивления росту усталостных трещин в порошковых сталях значительный интерес в настоящее время проявляется к стальным материалам с двухфазной ферритно-мартенситной структурой. Заготовки с подобной структурой сочетают повышенную прочность с высокой технологической пластичностью. Процентное соотношение фаз, а также морфология структурных составляющих порошковых низколегированных сталей с двухфазной ферритно-мартенситной структурой обуславливаются их назначением. Прочностные характеристики сталей определяются в основном

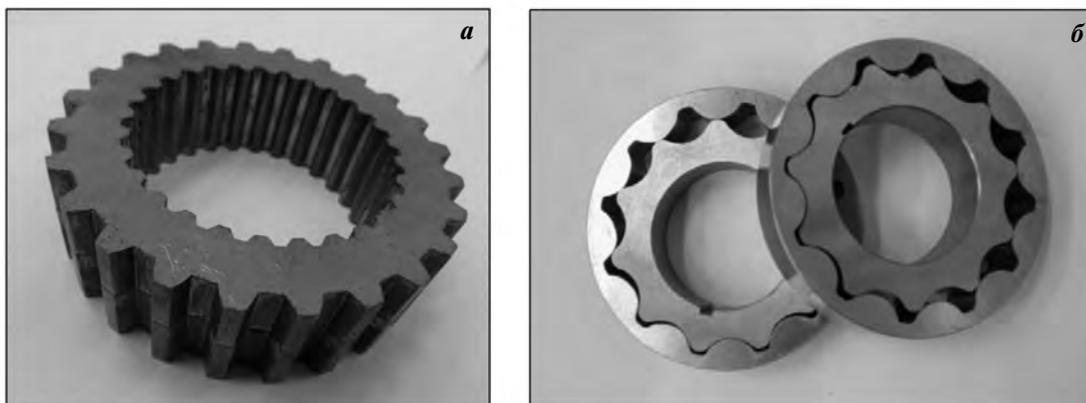


Рис. 2. Высокопрочные порошковые изделия сложной формы машиностроительного назначения
а – шлицевая втулка с переменной толщиной зуба; **б** – героторные пары

мартенситной фазой, а технологическая пластичность — ферритной.

Спекание с термообработкой порошковой среднеуглеродистой Cu—Ni—Mo-стали дает возможность получать мелкодисперсные смешанные ферритно-мартенситные структуры, обеспечивающие одновременное повышение не только прочности, но и пластичности, вязкости, а также сопротивления хрупкому и вязкому разрушению. Высокая технологическая пластичность порошковой низколегированной стали с двухфазной ферритно-мартенситной структурой дает возможность деформировать заготовки с большими степенями и позволяет изготавливать холодной объемной штамповкой высокоточные (6—7 степеней точности) детали сложной формы с повышенными значениями прочности и твердости при плотности 7,4—7,5 г/см.

По результатам проведенных исследований получены образцы материалов и отработана технология изготовления высокопрочных конструкционных порошковых деталей, в том числе экспериментальных образцов зубчатых колес 6—7 квалитета точности и твердостью 30—35 HRC из порошковых низколегированных Ni—Cu—Mo-сталей с двухфазной ферритно-мартенситной структурой с повышенными значениями прочности и твердости при плотности 7,4—7,5 г/см. Примером таких изделий являются, в частности, героторные пары (рис. 2, б).

В рамках договоров, выполняемых с Минским тракторным заводом и Бобруйским заводом тракторных деталей и агрегатов, осуществлено освоение производства всего ряда изделий из нового фрикционного материала ФМ-12 (рис. 3). Восста-

новлена и отработана технология по изготовлению фрикционных дисков для спецтехники ОАО «Мытищинский машиностроительный завод», с 2016 г. начата их серийная поставка на сборочный конвейер. Параллельно аналогичная продукция проходит испытания на Минском предприятии ГВПК РБ.

В рамках работ с ОАО «БелАЗ» (г. Жодино) планируется разработать спеченный фрикционный материал для узлов сухого трения с коэффициентом трения не менее 0,4 и организовать производство фрикционных тормозных колодок для большегрузных карьерных самосвалов БелАЗ.

Планируется разработать технологические процессы и организовать промышленное производство фрикционных дисков для эксплуатации



Рис. 3. Фрикционные диски, применяемые в тормозных узлах тракторов «Беларус»

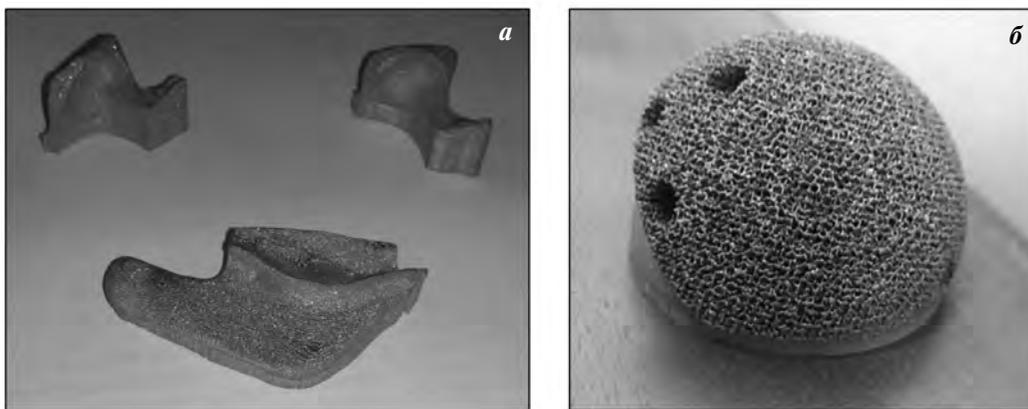


Рис. 4. Заготовки эндопротеза височно-нижнечелюстного сустава (*а*) и заготовки чашек эндопротезов тазобедренного сустава (*б*), полученные методом SLS из порошка марки Ti6Al4V в ГНПО ПМ

в условиях масляной среды для гидромеханических передач, тормозных механизмов и узлов сцепления современных карьерных машин и авто-тракторной техники с ресурсом работы до 16000 моточасов (БелАЗ, Минский тракторный завод, ОАО «Амкор» (г. Минск), Минский завод колесных тягачей).

В области металлургических аддитивных технологий перед учеными и специалистами Беларуси стоят следующие задачи:

1. Разработка технологий изготовления композиционных порошков заданных химического и гранулометрического составов различными методами (распыление в вакууме, СВС, механическое легирование), технологий размола и классификации.

2. Изучение режимов спекания (припекания) порошковых материалов, управления конечными свойствами и геометрией изделия с учетом размерных изменений, происходящих на всех этапах технологии консолидации.

3. Исследование процессов последующих термической, термомеханической и термохимической обработок порошковых заготовок с целью придания им требуемых эксплуатационных характеристик.

На рис. 4 представлены образцы первых реальных изделий медицинской техники — имплантатов челюсти и чашки эндопротеза тазобедренного сустава, полученных методами SLS в ГНПО ПМ.

В ГНПО ПМ проводятся разработки новых перспективных порошковых материалов, соответствующие тенденциям общемирового материаловедения и обеспечивающие в обозримом будущем конкурентоспособность продукции отечествен-

ного машиностроительного комплекса. Ряд исследований направлены не только на обеспечение высоких эксплуатационных и иных характеристик создаваемых материалов, но и на экономное использование сырья, рециклинг, вовлечение в оборот отечественных сырьевых источников, в том числе отходов производства.

Технический уровень разрабатываемых материалов в основном соответствует аналогам стран СНГ, а по отдельным позициям — превосходит их, инициирует новые НИР и в странах Европы.

Заключение

В развитых странах мира наблюдается устойчивый рост производства порошковых конструктивных деталей для автомобилестроения, в том числе с использованием технологии сборки при совместном спекании. Растет непрерывно производство изделий методами ММ, причем в отдельную подотрасль выделилась технология micro ММ, позволяющая производить изделия массой от 0,1 г и менее. Продолжают развиваться методы НИР: с их помощью стало возможным получать крупногабаритные заготовки из титановых и жаропрочных сплавов, коррозионно-стойких сталей массой до 1000 кг; применение технологии post HIPing все шире используется для повышения качества изделий, полученных аддитивными технологиями, и ответственных отливок. Аддитивными технологиями уже получают изделия массой до 100 кг.

В мире и в Беларуси разрабатываются новые марки экономно-легированных порошковых сталей, позволяющих снизить себестоимость массо-

вых конструкционных деталей без ущерба для их технических характеристик. С этой же целью оптимизируются процессы совмещенного с закалкой спекания, причем в отличие от зарубежных аналогов используется для охлаждения эндогаз, а не азот. В Беларуси уже получены методами SLS первые образцы индивидуальных имплантатов для челюстно-лицевой хирургии и ортопедической стоматологии из порошков титановых сплавов, успешно использованные для лечения пациентов.

Литература/References

1. Euro PM 2017: Congress & Exhibition (1—5 Oct. 2017). Milan, Italy: ©EPMA, 2017.
2. *Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Савич В.В.* Порошковая металлургия и металлургические аддитивные технологии: По материалам европейского конгресса порошковой металлургии Euro PM 2017. *Порошк. металлургия*. 2017. No. 40. С. 5—14.
Vityaz P.A., Ilyuschenko A.F., Savich V.V. Powder metallurgy and metallurgical additive technologies: According to the materials of the Eur. Congr. of powder metallurgy Euro PM 2017. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2017. No. 40. P. 5—14 (In Russ.).
3. World PM 2016: Current status and future outlook for the global PM industry reviewed in Hamburg. *Powder Metall. Rev.* 2016. Vol. 5. No. 4. P. 47—51.
4. *Whittaker David*. World PM 2016: Trends in automotive powertrains and their impact on the future of PM applications. *Powder Metall. Rev.* 2016. Vol. 5. No. 4. P. 35—45.
5. ASM Handbook. Vol. 7. Powder metallurgy. ASM International, 2015.
6. *Marucci M., Fillari G., King P., Narasimhan K.* A review of current sinter-hardening technology. In: *PM World Congress*. Vienna, Austria, 2004. P. 36—41.
7. *Sokolowski P., Lindsley B., Hanejko F.* Lean can mean sinter-hard and cost-effective. *Met. Powder Rep.* 2008. July/Aug. P. 40—48.
8. *Dobrzanski L.* Utilisation of sinter-hardening treatment for various sintered steels. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 2007. Vol. 24. No. 2. P. 187—190.
9. *Saccarola S.* Novel high performance, dimensionally controlled PM steels for sinter-hardening. *Powder Metall.* 2010. Vol. 53. No. 3. P. 184—187.
10. *Engstrom U.* High performance materials for sinter hardening applications. In: *Proc. PM 2010 World Congr.* Florence, Italy, 2010.
11. *Kalss G.* High performance sinterhardened PM steels. In: *Proc. PM 2010 World Congr.* Florence, Italy, 2010.
12. *Duhlstrom M.* High performance PM components heat treated by low pressure carburizing and gas quenching. In: *Proc. Euro PM 2013 Conf.* Sweden, 2013.
13. *Горохов В.М., Гучек В.Н., Тарусов И.Н.* Влияние способа введения легирующих элементов в железный порошок на механические свойства спеченных низколегированных сталей. *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Сб. докл. 10-го Междунар. симп. (Минск, 5—7 апр. 2017 г.). В 2 ч. Ч. 1.* Минск: Беларус. навука, 2017. С. 68—76.
Gorokhov V.M., Guchek V.N., Tarusov I.N. The influence of the method of introducing alloying elements into iron powder on the mechanical properties of sintered low-alloyed steels. In: *Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials. Welding: Reports of 10th Intern. symp. (Minsk, 5—7 April 2017).* Minsk: Belarus. navuka, 2017. P. 68—76 (In Russ.).
14. Introduction to additive manufacturing technology. A guide for designers and engineers. URL: <http://www.epma.com/additive-manufacturing>.
15. *Ильющенко А.Ф., Савич В.В.* Порошковая металлургия — одна из первых аддитивных технологий. В сб.: *Аддитивные технологии, материалы и конструкции: Матер. науч.-техн. конф. (Гродно, 5—6 окт. 2016 г.).* Гродно: ГрГУ, 2016. С. 20—30.
Ilyuschenko A.F., Savich V.V. Powder metallurgy is one of the first additive technologies. In: *Additive technologies, materials and constructions: Mater. Sci.-Tech. Conf. (Grodno, 5—6 Oct. 2016).* Grodno: GrSU, 2016. P. 20—30 (In Russ.).
16. Bugatti to trial additively manufactured titanium brake calipers. *Metal AM*. 2018. Vol. 25. January. URL: <http://www.metal-am.com/bugatti-trial-additively-manufactured-titanium-brake-calipers/>.
17. *Whittaker David*. Combining Metal AM and Hot Isostatic Pressing (HIP): Application and process innovations. *Met. Add. Manuf.* 2017. Vol. 3. No. 4. P. 83—91.
18. *Haan J., Asseln M., Zivcec M., Eschweiler J., Radermacher K., Broeckmann C.* Effect of subsequent hot isostatic pressing on mechanical properties of ASTM F75 alloy produced by selective laser melting. In: *Euro PM 2014. AM: Characterisation and Post Treatment*, 2014.

19. Роман О.В. Развитие порошковой металлургии за 40 лет. В сб.: *40 лет порошковой металлургии в Республике Беларусь*. Минск: Ковчег, 2000. С. 4—29.
Roman O.V. The development of powder metallurgy for 40 years. In: *40 years of powder metallurgy in the Republic of Belarus*. Minsk: Kovcheg, 2000. P. 4—29 (In Russ.).
20. Горюхов В.М., Дорошкевич Е.А., Звонарев Е.В. Теоретические основы моделирования упруго-пластического поведения металлических порошков при прессовании в жесткой матрице. В сб.: *50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы*. Минск: ГНПО ПМ, 2010. С. 151—170.
Gorokhov V.M., Doroshkevich E.A., Zvonarev E.V. Theoretical foundations of modeling the elastic-plastic behavior of metal powders when pressed in a rigid matrix. In: *50 years of powder metallurgy of Belarus. History, achievements, prospects*. Minsk, GNPO PM, 2010. P. 151—170 (In Russ.).
21. Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Савич В.В. Перспективы порошковой металлургии в Беларуси. В сб. науч. ст.: *Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени*. Минск: Беларус. навука, 2017. С. 507—526.
Vityaz P.A., Ilyuschenko A.F., Savich V.V. Prospects of powder metallurgy in Belarus. In: *Powder metallurgy in Belarus: challenges of time*. Minsk: Belarus. navuka, 2017. P. 507—526 (In Russ.).
22. Роман О.В., Скороход В.В., Фридман Г.В. Ультразвуковой и резистометрический контроль в порошковой металлургии. Минск: Выш. шк., 1989.
Roman O.V., Skorokhod V.V., Fridman G.V. Ultrasonic and resistometric control in powder metallurgy. Minsk: Vysh. shkola, 1989 (In Russ.).



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

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

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

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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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

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

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

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

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



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей – металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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