

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2019, № 2



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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2
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

2 - 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) ВИНТИ.

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

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

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

ООО «Калвис» (издатель)

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

Редакция журнала

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

Подписка

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

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 14.06.2019 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара
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

© 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.

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

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

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Kudina A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10

Signed print 14.06.2019 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Editor-in-Chief

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

Editorial Board

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Rusticelli 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

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

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

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya», 2019

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Логонова М.В., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю., Мясников А.Ю., Негодяев А.З. Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки	4
---	---

Куасси Бру Гийом, Серпокрялов Н.С., Смолянченко А.С., Чеблакова Е.Г., Горина В.А. Получение активированного угля из скорлупы ореха акаридиума для очистки воды	15
---	----

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И. Эллипсометрическое исследование оптических свойств и процессов окисления прессованных порошков на основе сплавов алюминия	23
--	----

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Санин В.В., Филонов М.Р., Юхвид В.И., Аникин Ю.А., Икорников Д.М. Получение сплава 70%Cu–30%Fe методами СВС-металлургии и электрометаллургии. Сравнительный анализ микроструктур	33
---	----

Ковалев И.Д., Милосердов П.А., Горшков В.А., Ковалев Д.Ю. Синтез МАХ-фазы Nb ₂ AlC методом СВС-металлургии	42
---	----

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Титов В.Г., Залазинский А.Г., Крючков Д.И., Нестеренко А.В. Многокритериальная оптимизация методом «идеальной точки» состава сырья для изготовления композитной заготовки	49
--	----

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Бурков А.А., Крутикова В.О. Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул	57
---	----

Ковтунов А.И., Острыанко А.М., Шашкин О.В., Семистенова Т.В. Исследование процессов диффузионного отжига сталей с многослойным Ni–Al-покрытием	68
---	----

Информационные сообщения

11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»	75
--	----

Хроника

Левашову Евгению Александровичу – 60 лет	77
Профессору Gopal Sh. Upadhyaya – 80 лет	79

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Loginova M.V., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z. Structural state of the Ti–Al powder mixture at various stages of mechanoactivation treatment	4
--	---

Kouassi Brou Guillaume, Serpokrylov N.S., Smolyanichenko A.S., Cheblakova E.G., Gorina V.A. Preparation of activated carbon from cashew nut shells for water purification	15
--	----

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Akashev L.A., Popov N.A., Shevchenko V.G., Ananyev A.I. Ellipsometric study of optical properties and oxidation processes of compacted powders based on aluminum alloys	23
---	----

Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Sanin V.V., Filonov M.R., Yukhvid V.I., Anikin Yu.A., Ikornikov D.M. Production of 70%Cu–30%Fe alloy by SHS metallurgy and electrometallurgy. Comparative analysis of microstructures	33
--	----

Kovalev I.D., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev D.Yu. Nb ₂ AlC MAX phase synthesis by SHS metallurgy	42
---	----

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Titov V.G., Zalazinsky A.G., Kryuchkov D.I., Nesterenko A.V. Multi-criteria optimization by the «ideal point» method of raw material composition for composite blank manufacturing	49
---	----

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Burkov A.A., Krutikova V.O. Deposition of amorphous hardening coatings by electrospray treatment in a crystalline granule mixture	57
---	----

Kovtunov A.I., Ostryanko A.M., Shashkin O.V., Semistrenova T.V. Investigation of diffusion annealing processes of steels with multi-layer Ni–Al coating	68
--	----

Information

11th International Symposium «Powder Metallurgy: Surface Engineering, New Powder Composite Materials, Protective Coatings. Welding»	75
---	----

Chronicle

Evgeny Alexandrovich Levashov celebrates his 60-th anniversary	77
Professor Dr. Gopal Sh. Upadhyaya completes 80 years	79

УДК 621.762.04 : 539.12.043

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-4-14

Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки

© 2019 г. **М.В. Логинова, А.В. Собачкин, С.Г. Иванов, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, В.Ю. Филимонов, А.Ю. Мясников, А.З. Негодяев**

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (АлтГТУ), г. Барнаул

Статья поступила в редакцию 16.04.18 г., доработана 12.05.18 г., подписана в печать 21.05.18 г.

Применение механокомпози́тов в качестве прекурсоров при проведении высокотемпературного синтеза увеличивает возможности протекания химических реакций в твердофазном режиме: расширяет концентрационные пределы горения, меняет температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др. Вопросы, связанные с возможностью изменения структуры механокомпози́тов как на макро-, так и на микроуровне могут иметь важное значение для последующего получения продукта синтеза требуемых состава, структуры и свойств. В данной работе проводился подбор оптимальных режимов предварительной механической активации (МА) для получения прекурсоров для реализации высокотемпературного синтеза. Основными управляющими параметрами активационного воздействия на порошковую смесь Ti + Al являлись продолжительность обработки и интенсивность силовой нагрузки. Одним из определяющих факторов для выбора оптимального режима МА является формирование максимально возможных микродеформаций без появления продуктов механического синтеза при заданных условиях размола. Из проведенного анализа структурных параметров следует, что для достижения этих условий при энергонапряженности мельницы 20 g требуется более 13 мин механоактивационного воздействия, однако это невозможно реализовать по причине налипания порошковой смеси на мелющие тела. При энергонапряженности 60 g обработка в течение 7 мин приводит к началу механохимического синтеза, что ограничивает интервал времени МА. Таким образом, для последующей реализации высокотемпературного синтеза следует выбрать режимы процесса, соответствующие продолжительности процесса МА 7 мин при величине энергонапряженности шаровой мельницы 40 g. Исследование морфологии механокомпози́тов, полученных в указанных условиях, показали, что пластичная алюминиевая матрица создает условия для идеального контакта реагентов, и сформировавшийся материал можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого создаются максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

Ключевые слова: порошковая смесь, алюминий, титан, механоактивационная обработка, структурные параметры, микронапряжения, микроструктура, механокомпози́ты.

Логинова М.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (ПНИЛ СВС) им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ (656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46). E-mail: anicpt@rambler.ru.

Собачкин А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: sobachkin.a.v@mail.altstu.ru.

Иванов С.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: serg225582@yandex.ru.

Яковлев В.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: yak1961@yandex.ru.

Ситников А.А. – докт. техн. наук, директор инновационно-технологического центра АлтГТУ. E-mail: sitalan@mail.ru.

Филимонов В.Ю. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики АлтГТУ. E-mail: vyfilimonov@rambler.ru.

Мясников А.Ю. – аспирант ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: myasnikov.andre@yandex.ru.

Негодяев А.З. – зав. лабораторией кафедры машиностроительных технологий и оборудования АлтГТУ. E-mail: allneg@mail.ru.

Для цитирования: Логинова М.В., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю., Мясников А.Ю., Негодяев А.З. Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-4-14.

Loginova M.V., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z.
Structural state of the Ti–Al powder mixture at various stages of mechanoactivation treatment

Mechanocomposites used as precursors in high-temperature synthesis increase the possibility of chemical reactions executed in a solid-phase mode: they expand the concentration limits of combustion, change burning temperature and rate, ignition temperature, etc. Issues related to the possibility of changing the mechanocomposite structure at both macro and micro levels can

be important for subsequent obtaining of a synthesis product with a required composition, structure and properties. This paper provides selection of optimal modes for preliminary mechanical activation to obtain precursors for high-temperature synthesis. The main controlling parameters of the activation action on the Ti + Al powder mixture were mechanical activation time and power load intensity. One of the determining factors for choosing the optimal mode of mechanical activation is the formation of maximum possible microstrains without the appearance of mechanical synthesis products at the given grinding parameters. It follows from the analysis of structural parameters that these conditions can be achieved at the mill energy intensity of 20 g within over 13 min of mechanical activation impact, but it is not possible to implement due to powder mixture sticking to grinding media. 7-minute treatment at the intensity of 60 g leads to the beginning of mechanochemical synthesis, which limits the mechanical activation time interval. Thus, it is necessary to select activation modes corresponding to the mechanical activation time of 7 minutes at the ball mill energy intensity of 40 g to ensure subsequent implementation of high-temperature synthesis. The studied morphology of mechanocomposites obtained in this mode demonstrated that a plastic aluminum matrix creates conditions for an ideal contact of reagents, and the material formed can be regarded as an elementary reactor in the volume of which the most favorable conditions for solid-phase diffusion are created.

Keywords: powder mixture, aluminum, titanium, mechanical activation treatment, structural parameters, microstrains, microstructure, mechanocomposites.

Loginova M.V. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Evstigneev problem research laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (PRL SHS), Polzunov Altai State Technical University (AltSTU) (656038, Russia, Barnaul, Lenina ave., 46). E-mail: anicpt@rambler.ru.

Sobachkin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, PRL SHS, AltSTU. E-mail: sobachkin.a.v@mail.altstu.ru

Ivanov S.G. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, PRL SHS, AltSTU. E-mail: serg225582@yandex.ru.

Yakovlev V.I. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, PRL SHS, AltSTU. E-mail: yak1961@yandex.ru

Sitnikov A.A. – Dr. Sci. (Tech.), Director of Innovation and technology center, AltSTU. E-mail: sitalan@mail.ru.

Filimonov V.Yu. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of physics, AltSTU. E-mail: vyfilimonov@rambler.ru.

Myasnikov A.Yu. – Graduate student, PRL SHS, AltSTU. E-mail: myasnickov.andre@yandex.ru.

Negodyaev A.Z. – Head of Laboratory, Department of machine-building technologies and equipment, AltSTU. E-mail: allneg@mail.ru.

Citation: Loginova M.V., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z. Structural state of the Ti–Al powder mixture at various stages of mechanoactivation treatment. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-4-14.

Введение

Механохимический синтез и предварительная механоактивационная обработка, проводимые в высокоэнергетических шаровых мельницах, способствуют созданию активных состояний в твердом теле, позволяют изменять структуру и состав конечных продуктов, получать порошковые композиционные наноразмерные материалы с уникальными свойствами [1–3]. Особый интерес представляют так называемые механоконпиты, сформированные до реализации механохимического синтеза. Экспериментальные исследования показали, что использование механической активации (МА) позволяет создать эффективную технологию подготовки исходного материала для высокотемпературного синтеза [4–11]. Применение механоконпитов в качестве прекурсоров при проведении высокотемпературного синтеза увеличивает возможности протекания химических реакций в твердофазном режиме, а именно — расширяет concentra-

ционные пределы горения, меняет температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др. [12–16].

В данной работе основными управляющими параметрами активационного воздействия на порошковую смесь Ti + Al являлись продолжительность МА и интенсивность силовой нагрузки. Известно, что механическая активация начинается с простого смешивания порошков исходных компонентов [17]. На начальной стадии обработки первоначальные столкновения частиц порошка с шарами приводят к пластической деформации частиц и их расплющиванию. Продолжение пластической деформации сопровождается увеличением отношения площади поверхности частиц к их объему. В процессе деформации частиц вскрываются чистые внутренние слои металла-компонента, которые вступают в тесный контакт с чистыми слоями другого металла-компонента, обуславливая процесс сварки. Сопровождающее

пластическую деформацию упрочнение достигает критического значения, и образовавшийся объект разрушается. В дальнейшем происходит многократное параллельное повторение трех процессов: пластической деформации, сварки и разрушения обрабатываемых частиц. Материал при этом приобретает слоистое извилистое строение, и в конечном счете его структура фрагментируется до наноразмерных объектов. По окончании начальной стадии сплавления образуется смешанная гетерофазная система, называемая «механокомпозитом» [18].

Механокомпозит имеет морфологически метастабильную структуру с большой плотностью межфазных границ между исходными компонентами, которые обеспечивают развитую контактную поверхность и высокую концентрацию дефектов вследствие большого числа атомов на поверхностях и в приповерхностных слоях. Такая система обладает значительной запасенной энергией, что в совокупности с чрезвычайно большой контактной поверхностью между наноразмерными компонентами обеспечивает высокую реакционную способность системы. Вместе с тем, несмотря на практически идеальную поверхность контакта реагентов в матрице, в объеме механокомпозита могут наблюдаться крупные включения более хрупкого компонента, находящегося в контакте с пластичным реагентом [19]. Следует отметить, что вопросы, связанные с возможностью изменения указанной структуры как на макро-, так и на микроуровне, могут иметь важное значение для последующего получения продукта синтеза с требуемыми составом, структурой и свойствами.

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования влияния режимов механоактивационной обработки на структурное состояние порошковой смеси $Ti + Al$ с целью подбора оптимальных режимов предварительной МА при получении прекурсоров для реализации высокотемпературного синтеза. Выбор системы $Ti-Al$ обусловлен тем, что интерметаллиды на основе алюминидов титана, обладая уникальным комплектом физических и механических свойств, являются перспективными высокотемпературными конструкционными материалами [20–23]. В этой связи получение мелкодисперсных порошков на основе алюминидов титана как базового сырья для разработки новых конструкционных материалов является актуальной задачей.

Экспериментальная методика

В качестве объектов исследований выбраны порошки титана ПТХ со средним размером частиц $d = 80$ мкм и порошки алюминия АСД-1 с $d = 20$ мкм. Из них готовилась механическая смесь в массовом соотношении $64\%Ti + 36\%Al$. Механоактивационная обработка осуществлялась в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с объемом барабанов 160 см^3 . В качестве мелющих тел использовались шары из стали ШХ-15 диаметром 8 мм. Отношение массы исходной порошковой смеси к массе мелющих тел составляло $1 : 20$. Центробежное ускорение цилиндров варьировалось: 20 g, 40 g и 60 g. Время механической активации составляло $\tau = 1, 4, 7, 10$ и 13 мин. Для защиты от окисления из цилиндров откачивался воздух, затем они заполнялись аргоном при давлении 0,3 МПа. После МА порошки извлекались из цилиндров в специальном боксе в аргонной атмосфере [24, 25].

Рентгеноструктурные исследования образцов выполнялись на дифрактометре ДРОН-6 с CuK_{α} -излучением ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$, шаг сканирования $h = 0,05^\circ$, время экспозиции $t = 3$ с). Структурные параметры рассчитывались по стандартному методу наименьших квадратов с применением пакета программ PDWin. Расчеты средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и уровня микродеформаций (ϵ) проводились методом вторых моментов в программной оболочке Size&Strain [26]. Уширение дифракционных линий всех образцов определялось с поправкой на инструментальное уширение, используя экспериментальные данные эталонного материала, а также на уширение, рассчитанное для основных инструментальных аберраций [27].

Изменение морфологии порошковой смеси в зависимости от времени механической активации изучалось на образцах насыпной плотности с помощью растрового электронного микроскопа EVO 50 («Carl Zeiss», Германия), снабженного микроанализатором EDS X-Act («Oxford Instruments») с детектором Si-drift. Исследования микроструктуры образцов на поперечном шлифе проводились на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 XVP и программно-аппаратном комплексе Thixomet Pro, включающем инвертированный металлографический микроскоп Axio Observer Z1m («Carl Zeiss»), по методикам [28, 29].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошковых смесей состава, мас. %: 64Ti + 36Al — исходной и механоактивированных в течение 1, 4, 7, 10 и 13 мин при величине энергонапряженности шаровой мельницы 20 g.

Из анализа дифрактограмм следует, что увеличение времени МА до 13 мин приводит к незначительному уменьшению интенсивностей дифракционных отражений, уширению пиков, повышению диффузного фона (см. рис. 1). В этих условиях соединений не образуется.

В табл. 1 приведены рассчитанные параметры элементарных ячеек для титана и алюминия при

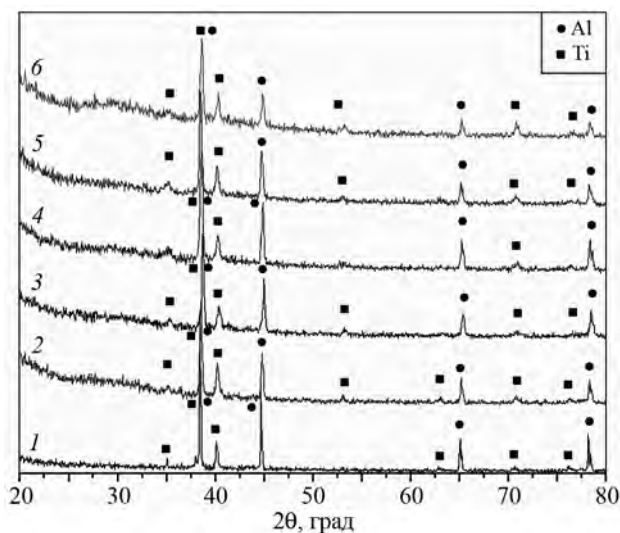


Рис. 1. Дифрактограммы смеси состава Ti + Al: исходной (1) и механоактивированных (2–6) при энергонапряженности мельницы 20 g τ_{MA} , мин: 0 (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5) и 13 (6)

$\tau_{MA} = 1, 4, 7, 10$ и 13 мин и энергонапряженности мельницы 20 g. В расчете эталонные данные для Ti брались по (44-1294) ICDD Grant-in-Aid, Sailer R., McCarthy G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., 1993, а для Al — по (4-787) Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, Swanson, Tatge., I, 11, 1953 (база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0). Полученные результаты показали, что при увеличении времени МА у обоих компонентов происходит изменение объемов ячеек (V). При $\tau_{MA} \leq 4$ мин они уменьшаются, однако при $\tau_{MA} = 4-7$ мин происходит их рост, а при $\tau_{MA} = 13$ мин — вновь снижение.

Для титанового компонента смеси с увеличением времени МА до 4 мин полуширина дифракционного отражения (ПШПВ) растет в направлении (101), а дальнейшее увеличение τ_{MA} приводит к уменьшению ПШПВ пиков. Таким образом, основное уменьшение размеров кристаллитов и повышение уровня микронапряжений происходит до 4 мин МА. Для алюминия (200) до 4 мин МА величина полуширины пика уменьшается, а далее с увеличением времени МА наблюдается постепенное уширение отражения Al.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны параметры тонкой структуры обоих компонентов. С увеличением времени механоактивационной обработки средние размеры кристаллитов уменьшаются до наноразмерного уровня (у Ti до ~55 нм, у Al до ~80 нм), при этом растет уровень микронапряжений как для алюминия, так и для титана (рис. 2). Общей закономерностью для обоих компонентов является то, что измельчение зерна и увеличение уровня микродеформаций происходят главным образом в промежутке $\tau_{MA} = 0-4$ мин.

Таблица 1. Структурные параметры порошковой смеси Ti + Al при различном времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 20 g

Порошок	τ_{MA} , мин	Ti			Al	
		a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	V , Å ³
Исходный	0	2,952	4,683	35,338	4,053	66,595
После МА	1	2,949	4,678	35,242	4,047	66,267
	4	2,940	4,671	35,075	4,042	66,051
	7	2,948	4,668	35,157	4,043	66,104
	10	2,951	4,679	35,285	4,048	66,339
	13	2,944	4,678	35,116	4,054	66,190
Эталон	—	2,951	4,682	35,300	4,049	66,600

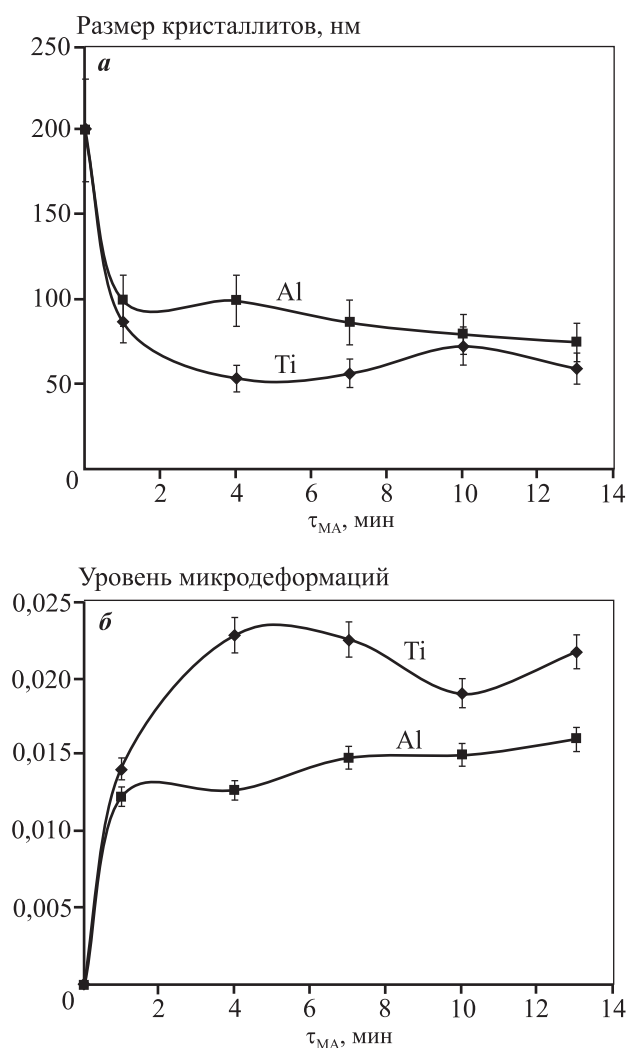


Рис. 2. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 20 g

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходной и механоактивированных в течение 1, 4, 7, 10 и 13 мин порошковых смесей состава, мас. %: 64Ti + 36Al при величине энергонапряженности шаро-

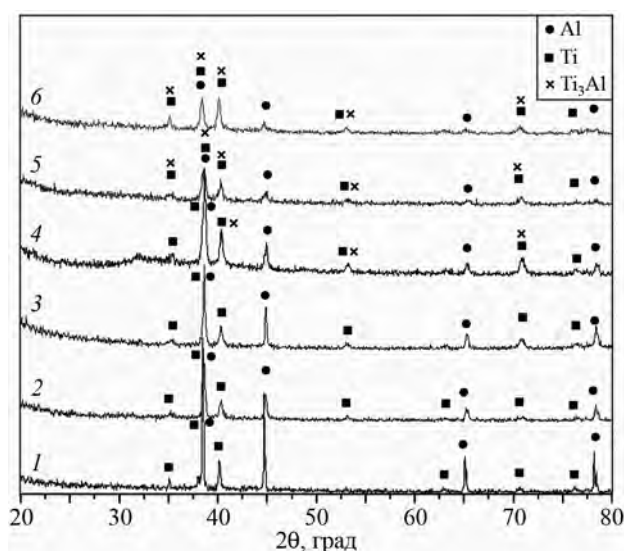


Рис. 3. Дифрактограммы смесей состава Ti + Al: исходной (1) и механоактивированных (2–6) при энергонапряженности мельницы 60 g τ_{MA} , мин: 0 (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5) и 13 (6)

вой мельницы 60 g. Видно, что увеличение времени МА ведет к изменению интенсивности и ширины пиков обоих компонентов. При $\tau_{MA} = 7$ мин на дифрактограммах идентифицируются отражения фазы Ti_3Al . При дальнейшем увеличении продолжительности МА алюминий переходит в рентгеноаморфное состояние. При этом интенсивность пиков Ti_3Al возрастает. По аналогии с вышеизложенным расчет структурных параметров проводился для компонентов порошковых смесей, в которых механохимический синтез не наблюдался.

В табл. 2 приведены значения структурных параметров элементарных ячеек для титана и алюминия при $\tau_{MA} = 1$ и 4 мин и величине энергонапряженности шаровой мельницы 60 g. У обоих компонентов объем ячеек уменьшается при МА до 4 мин. Кроме того, снижаются значения полуши-

Таблица 2. Структурные параметры порошковой смеси Ti + Al при различном времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 60 g

Порошок	τ_{MA} , мин	Ti			Al	
		a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	V , Å ³
Исходный	0	2,952	4,683	35,338	4,053	66,595
После МА	1	2,947	4,671	35,130	4,045	66,189
	4	2,940	4,675	35,007	4,042	66,050
Эталон	—	2,951	4,682	35,300	4,049	66,600

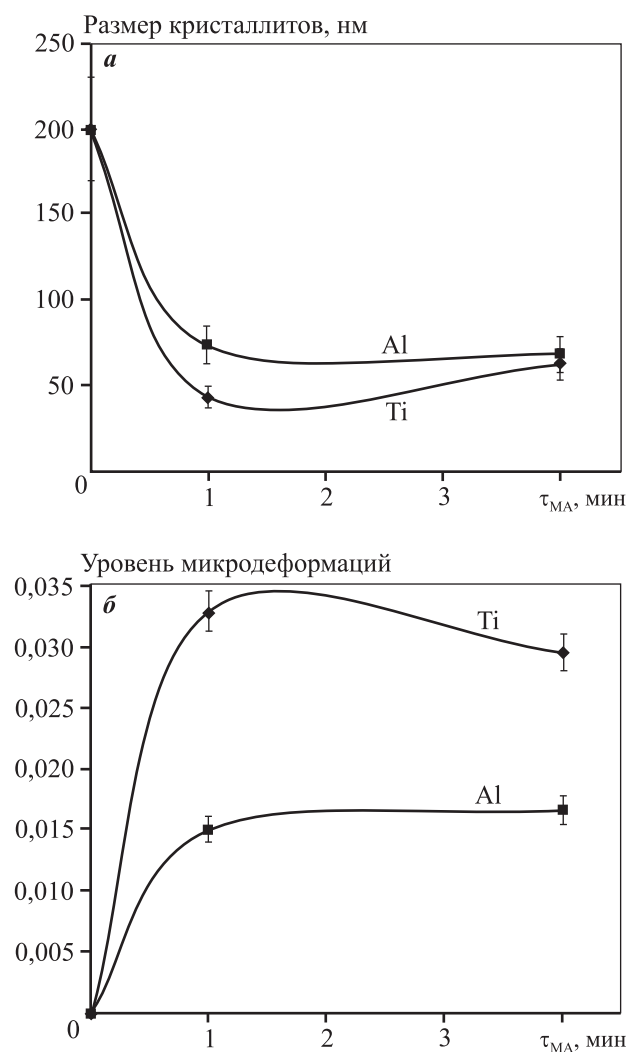


Рис. 4. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 60 г

рины дифракционных отражений Ti в направлении (101) и Al в направлении (200).

По результатам дифракционного анализа рассчитаны размеры кристаллитов и уровень микродеформаций компонентов. Установлено, что уже при 1 мин механоактивационной обработки происходит уменьшение средних размеров кристаллитов до наноразмерного уровня (у Ti до ~ 48 нм, у Al до ~ 65 нм), при этом для обоих порошков повышается уровень микронапряжений (рис. 4). При дальнейшем увеличении времени МА параметры стабилизируются.

На рис. 5 приведены дифрактограммы порошковых смесей того же состава (64Ti + 36Al) — исходной и механоактивированных в течение 1, 4,

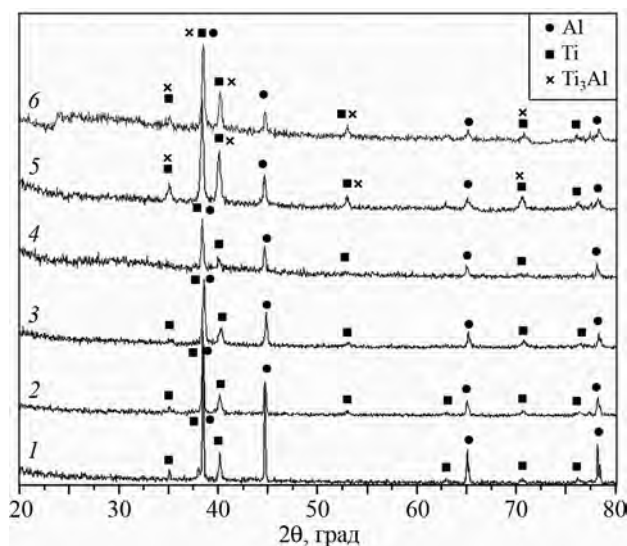


Рис. 5. Дифрактограммы смесей состава Ti + Al: исходной (1) и механоактивированных (2–6) при энергонапряженности мельницы 40 г τ_{MA} , мин: 0 (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5) и 13 (6)

7, 10 и 13 мин при энергонапряженности мельницы 40 г. При их сравнении видно, что фазовый состав порошковых МА-смесей во временном диапазоне от 1 до 7 мин не отличается от исходного. Увеличение времени механоактивационной обработки до 7 мин приводит к повышению диффузного фона, снижению интенсивностей дифракционных отражений компонентов смеси и уширению пиков (см. рис. 5), что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размолла и уменьшении размеров кристаллитов. При увеличении τ_{MA} до 10 и 13 мин на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивностей пиков Al, и наряду с отражениями Ti и Al появляются пики интерметаллида Ti_3Al . Это выражается в повышении интенсивности дифракционных максимумов, вклад в которые вносят отражения Ti и Ti_3Al .

На основании анализа дифрактограмм были проведены расчеты структурных параметров элементарных ячеек для титана и алюминия при времени механоактивации 1, 4 и 7 мин (табл. 3). Продолжительность МА 10 и 13 мин в данных расчетах не рассматривалась по причине формирования соединения Ti_3Al .

Выявлено, что до 4 мин МА происходит увеличение объема ячеек обоих компонентов. При дальнейшей обработке объем ячейки титана уменьшается незначительно, а у алюминия на 7-й минуте МА — очень резко.

Таблица 3. Структурные параметры порошковой смеси Ti + Al при различном времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

Порошок	$\tau_{\text{МА}}$, мин	Ti			Al	
		a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	V , Å ³
Исходный	0	2,952	4,683	35,338	4,053	66,595
После МА	1	2,955	4,685	35,443	4,054	66,651
	4	2,955	4,695	35,490	4,055	66,699
	7	2,956	4,681	35,475	4,046	66,253
Эталон	—	2,951	4,682	35,300	4,049	66,600

Резкое увеличение полуширины дифракционных отражений Ti в направлении (101) при $\tau_{\text{МА}} = 1$ мин с последующим незначительным снижением при $\tau_{\text{МА}} = 4$ мин и дальнейшим выходом на постоянное значение свидетельствует о том, что уже на 1-й минуте механоактивации происходят основное уменьшение размеров кристаллитов и насыщение дефектами. Для Al (200) максимальная полуширина пиков достигается при $\tau_{\text{МА}} = 4$ мин и со временем она уменьшается.

Различие в динамике изменения структурных параметров и полуширины дифракционных максимумов компонентов может определяться различной природой возникновения дефектов. Так как у титана преобладает уширение отражений, можно предположить, что основным видом дефектов здесь являются дислокации. У алюминия преобладают точечные дефекты, о чем может свидетельствовать резкое изменение структурных параметров ячейки при $\tau_{\text{МА}} = 7$ мин (см. табл. 3).

Из полученных данных были рассчитаны размеры кристаллитов и уровень микродеформаций компонентов. С увеличением времени МА происходят уменьшение средних размеров кристаллитов до наноразмерного уровня (у Ti до ~50 нм, у Al до ~75 нм) и рост микронапряжений как для алюминия, так и для титана (рис. 6). При энергонапряженности мельницы 40 g измельчение зерен происходит главным образом на первых минутах механоактивации, и далее они меняются незначительно.

На рис. 7 представлены характерные этапы эволюции микроструктуры смеси в процессе механической активации. Изображения получены в контрасте отраженных электронов, что позволяет идентифицировать их приблизительный элементный состав: титан выглядит светлее, так как имеет больший атомный номер, чем алюминий.

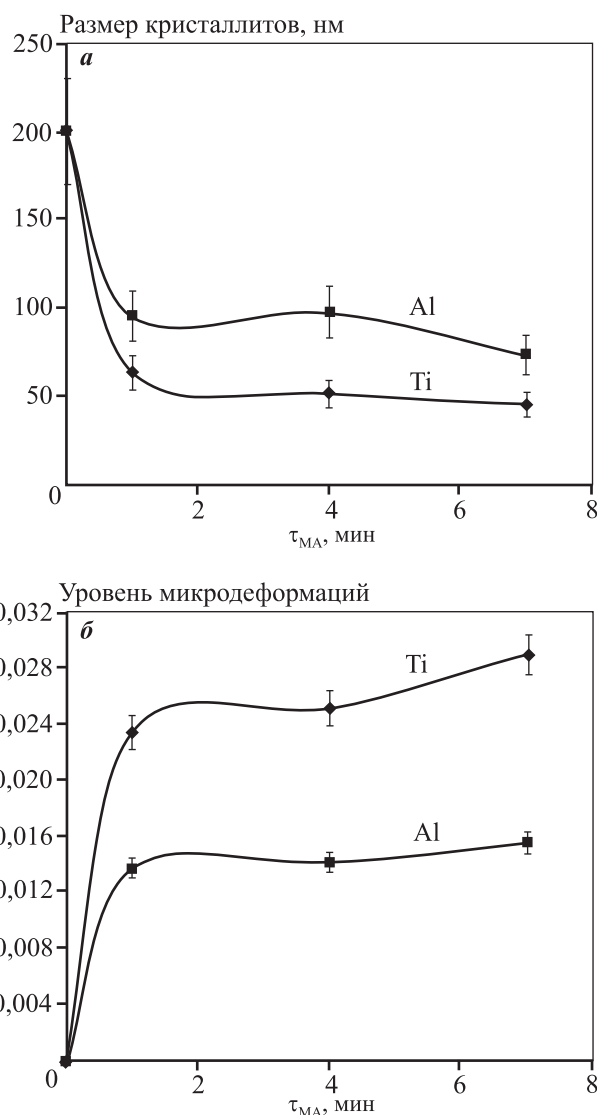


Рис. 6. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

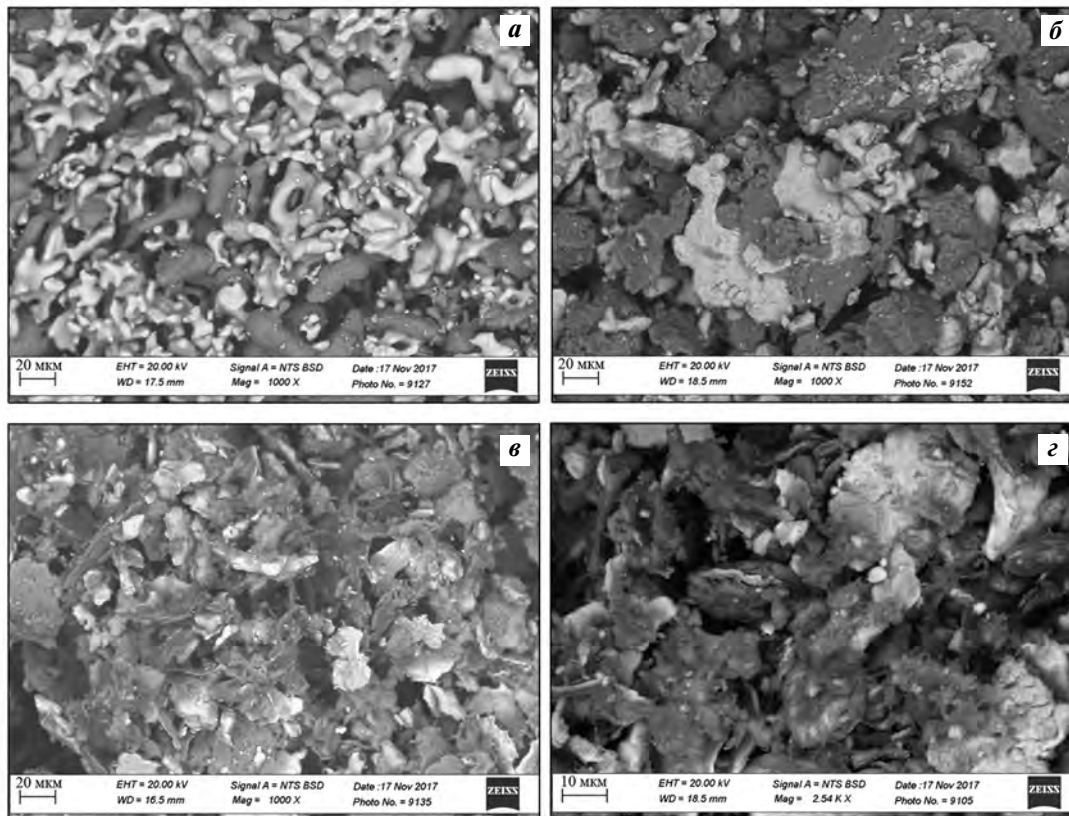


Рис. 7. Эволюция микроструктуры смеси в процессе механической активации при энергонапряженности мельницы 40 г

Светлые области — частицы титана, темные — частицы алюминия

a — исходная смесь компонентов, *б–г* — смеси после МА в течение 40 с (*б*), 4 мин (*в*) и 10 мин (*г*)

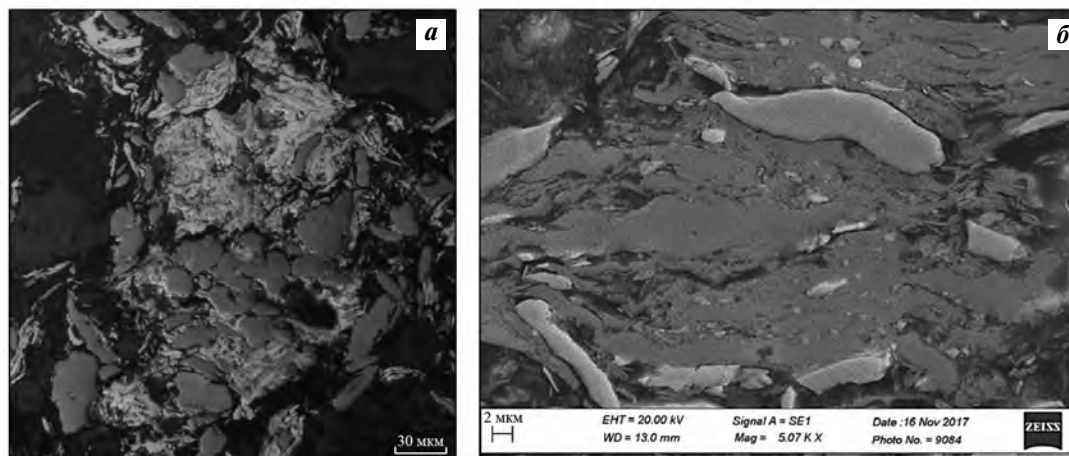


Рис. 8. Структура механокомпозита на основе алюминиевой матрицы с диспергированными частицами титана
a — оптическая микроскопия, *б* — электронная микроскопия

Частицы титана в исходной смеси (см. рис. 7, *a*) имеют неправильную форму. До 40 с активации происходит процесс коагуляции частиц как одинаковых, так и разнородных элементов и формируются объемные структуры, однако компоненты

смеси еще можно наблюдать отдельно (см. рис. 7, *б*). Процесс образования плоских механокомпозитов завершается по достижении 4 мин МА, и отдельные частицы в смеси уже не фиксируются (см. рис. 7, *в*). Дальнейшее увеличение времени МА не

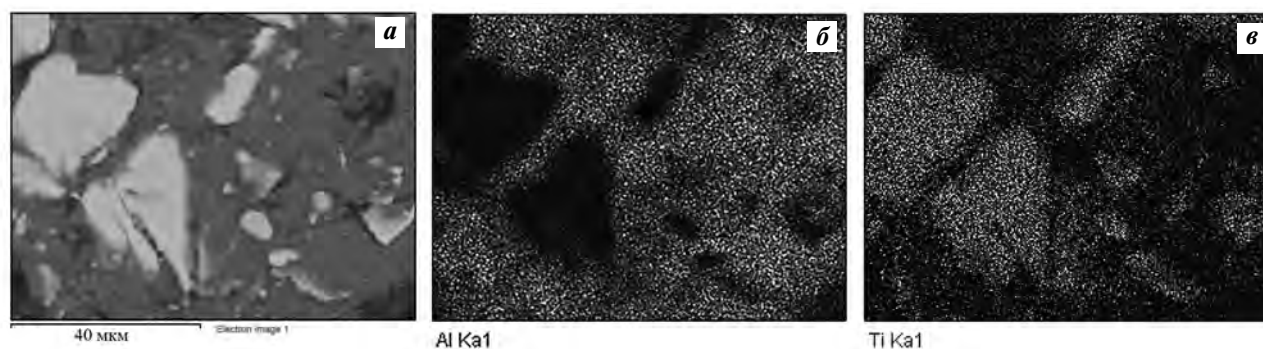


Рис. 9. Изображение анализируемого участка (*а*) и карты распределения Al и Ti по сечению образца (*б, в*)

приводит к качественному изменению элементов структуры (см. рис. 7, *з*), происходит лишь незначительный рост плоских композитов.

Для более полного представления о микроструктуре механокомпозитов анализировались строение и элементный состав сечений исследуемых образцов. На рис. 8 представлено изображение структуры одного из них после механоактивации в течение 7 мин при энергонапряженности мельницы 40 g, полученное на поперечном шлифе. При съемке образцов во вторичных электронах элементы, имеющие больший атомный номер, выглядят светлее, поэтому из рис. 8, *б* следует, что основой механокомпозита является алюминиевая матрица, в объеме которой распределены фрагменты частиц титана. Разброс размеров титановых включений значителен — от долей до десятков микрометров. Крупные частицы титана имеют вытянутую (см. рис. 8, *б*) либо осколочную (рис. 9, *а*) конфигурацию, тогда как мелкие близки к сферической форме.

Согласно картам распределения элементов (Al и Ti) по сечению механокомпозита, представленных на рис. 9, *б, в*, можно говорить о достаточно высокой степени однородности смешения компонентов на субмикронном уровне. Масштаб размеров титановых включений составляет десятки—сотни нанометров и сопоставим с размером зерен.

Заключение

Одним из определяющих факторов для выбора оптимального режима механоактивации для последующей реализации высокотемпературного синтеза является формирование максимально возможных микродеформаций без появления продуктов механического синтеза при заданных параметрах размола.

На основании проведенных экспериментов установлено, что при энергонапряженности мельницы 20 g для достижения этих условий требуется более 13 мин механоактивационного воздействия, однако это невозможно реализовать по причине налипания порошковой смеси на мелющие тела.

При энергонапряженности мельницы 60 g с 7-й минуты МА начинается процесс механического сплавления компонентов. При этом образуется интерметаллидная фаза Ti_3Al , а алюминий переходит в рентгеноаморфное состояние, что ограничивает продолжительность механоактивационной обработки.

При энергонапряженности мельницы 40 g установившийся размер кристаллитов составляет для алюминия ~75 нм, для титана ~50 нм, образование интерметаллидной фазы Ti_3Al наблюдается с 10-й минуты МА. На макроуровне при $\tau_{МА} > 7$ мин и энергонапряженности мельницы 40 g пластичная алюминиевая матрица создает условия для идеального контакта реагентов, и сформировавшийся механокомпозит можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого создаются максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

Работа проводилась в рамках государственного задания № 11.1085.2017/4.6.

Литература/References

1. Gras Ch., Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. Enhancement of self-sustaining re-action by mechanical activation: case of an Fe—Si system. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. Vol. 264. P. 94—107.
2. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. No. 4. С. 307—329.

- Uvarov N.F., Boldyrev V.V. Size effects in chemistry of heterogeneous systems. *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No 4. P. 265—284.
3. Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Рахимова А., Логачева А.И., Левашов Е.А. Получение субмикронных порошков и наноструктурированных гранул на основе NiAl методом СВС из механически активированной смеси. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 4. С. 69—74.
Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Rakhimova A., Logacheva A.I., Levashov E.A. Fabrication of submicron powders and nanostructured NiAl-based granules by the SHS method from a mechanically activated mixture. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 4. P. 69—74 (In Russ.).
4. Aleksandrov V.V., Korchagin M.A. Mechanochemical synthesis in SHS systems. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1992. Vol. 1. No. 3. P. 417—420.
5. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2000. No. 6. С. 61—67.
Levashov E.A., Kurbatkina B.B., Kolesnichenko K.B. Regularities of the effect of preliminary mechanical activation on the reactivity of SHS mixtures on the basis of titanium. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2000. No. 6. P. 61—67 (In Russ.).
6. Radev D.D., Klissurski D. Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium. *J. Mater. Synth. Proces.* 2001. Vol. 9. No. 3. P. 131—136.
7. Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V., Son S.F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation. *Physica B.* 2010. Vol. 405. P. 778—784.
8. Логинова М.В., Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Иванов С.Г., Мясников А.Ю., Негодяев А.З., Градобоев А.В. Структурное состояние активированной порошковой смеси Ti + Al при изменении времени механоактивации и доз гамма-облучения. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2018. Т. 15. No. 1. С. 68—73.
Loginova M.V., Sobachkin A.V., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Filimonov V.Yu., Ivanov S.G., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z., Gradoboev A.V. Structural state of activated powder mixture Ti + Al with changing time of mechanical activation and doses of gamma-irradiation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya.* 2018. Vol. 15. No. 1. P. 68—73 (In Russ.).
9. Вьюшков Б.В., Левашов Е.А., Ермилов А.Г., Питюлин А.Н., Боровинская И.П., Егорычев К.Н. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5. *Физика горения и взрыва.* 1994. Т. 30. No. 5. С. 63—67.
Vyushkov B.V., Levashov E.A., Ermilov A.G., Pityulin A.N., Borovinskaya I.P., Egorychev K.N. Characteristics of the effect of preliminary mechanical activation of a batch on parameters of the self-propagating high-temperature synthesis process, structure, and properties of multicomponent cermet SHTM-5. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1994. Vol. 30. No. 5. P. 630—634.
10. Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан-никель. *Физика горения и взрыва.* 1997. Т. 30. No. 5. С. 48—51.
Itin V.I., Monasevich T.V., Bratchikov A.D. Effect of mechanical activation on the regularities of self-propagating high-temperature synthesis in the titanium-nickel system. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1997. Vol. 33. No. 5. P. 553—555.
11. Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Барина А.П., Ляхов Н.З. Влияние механохимической активации на концентрационные границы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Докл. АН.* 1999. Т. 369. No. 3. С. 345—347.
Grigor'eva T.F., Korchagin M.A., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Impact of mechanochemical activation on concentration limits of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady AN.* 1999. Vol. 369. No. 3. P. 345—347 (In Russ.).
12. Shteinberg A.S., Lin Y.C., Son S.F., Mukasyan A.S. Kinetics of high temperature reaction in Ni—Al system: Influence of mechanical activation. *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114. P. 6111—6116.
13. Bokhonov B.B., Korchagin M.A. Application of mechanical alloying and self-propagating synthesis for preparation of stable decagonal quasicrystals. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 368. P. 152—156.
14. Филимонов В.Ю., Корчагин М.А., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси 3Ni+Al в режиме теплового взрыва. *Физика горения и взрыва.* 2010. Т. 46. No. 4. С. 90—98.
Filimonov V.Yu., Korchagin M.A., Smirnov E.V., Lyakhov N.Z. Macrokinetics of solid-phase synthesis of an activated 3Ni + Al mixture in the thermal explosion mode. *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* 2010. Vol. 46. No. 4. P. 449—456.
15. Terehova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M., Chalun L.D.

- Effect of mechanical activation of silicon and niobium on SHS synthesis of niobium silicides. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1999. Vol. 8. No. 3. P. 299—306.
16. Loginova M.V., Filimonov V.Yu., Yakovlev V.I., Sytnikov A.A., Negodyaev A.Z., Shreifer D.V. Analysis of the influence of high temperature synthesis parameters on the structure formation in the mechanically activated 3Ti + Al powder mixture. *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 788. P. 117—122.
17. Ляхов Н. З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
Lyakhov N. Z., Talako T.L., Grigor'eva T.F. The influence of mechanoactivation on the processes of phase and structure formation in self-propagating high-temperature synthesis. Novosibirsk: Parallel', 2008 (In Russ.).
18. Turrillas C.C.X., Vaughan G.B.M., Terry A.E., Kvick A., Rodriguez M.A. Al—Ni intermetallics obtained by SHS: A time-resolved X-ray diffraction study. *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 1163—1171.
19. Ломовский О.И. (ред.). Механокompозиты-прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2010.
Lomovskii O.I. (Ed.). Mechanocomposites-precursors for creating materials with new properties. Novosibirsk: SO RAN, 2010 (In Russ.).
20. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полякин И.С. Титановые сплавы: Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.
Ilin A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanium alloys. Composition, structure, properties. Moscow: VILS-MATI, 2009 (In Russ.).
21. Иванов В.И., Ясинский К.К. Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ti₃Al и TiAl для работы при температурах 600—800 °С в авиакосмической технике. *Технол. легких сплавов*. 1996. No. 3. С. 7—12.
Ivanov V.I., Yasinskii K.K. Efficiency of application of high-temperature alloys based on Ti₃Al and TiAl intermetallics for operation at temperatures of 600—800 °C in aerospace engineering. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 1996. No 3. P. 7—12 (In Russ.).
22. Chuprina V.G., Shalya I.M. Properties of some alloys of Ti—Al system. In: *Abstracts Book of X Int. Conf. «ICHMS'07»* (Crimea, Ukraine). 2007. P. 38—39.
23. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Подюкова Н.М., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы. *Авиационные материалы. Избр. тр. «ВИАМ» 1932—2002: Юбил. науч.-техн. сб.* 2002. С. 111—115.
Antashev V.G., Nochovnaya N.A., Pavlova T.V., Podyukova N.M., Ivanov V.I. Heat-resistant titanium alloys. In: *Aviatsionnye materialy: Izbrannye trudy «VIAM» 1932—2002: Yubileinyi nauchno-tekhnicheskii sbornik*. 2002. P. 111—115 (In Russ.).
24. Filimonov V.Yu., Sitnikov A.A., Afanas'ev A.V., Loginova M.V., Yakovlev V.I., Negodyaev A.Z., Schreifer D.V., Solov'ev V.A. Microwave assisted combustion synthesis in mechanically activated 3Ti + Al powder mixtures: structure formation issues. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 1. P. 18—25.
25. Filimonov V.Yu., Sytnikov A.A., Yakovlev V.I., Loginova M.V., Afanasyev A.V., Negodyaev A.Z. The features of structure formation in mechanically activated powder mixture 3Ti + Al in the thermal explosion mode. *Appl. Mech. Mater.* 2014. Vol. 621. P. 71—76.
26. Дымченко Н.П., Шишлянникова Л.М., Ярославцева Н.Н. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов. *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. 1974. Вып. 15. С. 37—45.
Dymchenko N.P., Shishlyannikova L.M., Yaroslavtseva N.N. The use of computers in calculating the fine crystal structure of polycrystals by the method of second and fourth moments. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza*. 1974. No. 15. P. 37—45 (In Russ.).
27. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963.
Kheiker D.M., Zevin L.S. X-ray Diffractometry. Moscow: Fizmatgiz, 1963 (In Russ.).
28. Kazakov A.A., Kiselev D. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016. No. 5. P. 294—301.
29. Kazakov A.A., Ryaboshuk S., Lyubochko D., Chigintsev L. Research on the origin of nonmetallic inclusions in high-strength low-alloy steel using automated feature analysis. *Microscopy and Microanalysis*. 2015. Vol. 21. No. 3. P. 1755—1756.

УДК 661.666; 504.062

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-15-22

Получение активированного угля из скорлупы ореха анакардиума для очистки воды

© 2019 г. Куасси Бру Гийом, Н.С. Серпокрялов, А.С. Смоляниченко, Е.Г. Чеблакова, В.А. Горина

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

Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита (НИИГрафит), г. Москва

Статья поступила в редакцию 10.05.18 г., доработана 11.10.18 г., подписана в печать 22.10.18 г.

Предложено применение сельскохозяйственных отходов скорлупы ореха анакардиума (COA) из Республики Кот-д'Ивуар (Западная Африка) для производства активированного угля, используемого в процессе очистки воды, методом парогазовой активации. Отмытая и измельченная COA подвергалась карбонизации при температуре 800 °С. Полученный измельченный карбонизат COA был активирован парогазовым методом в интервале температур от 400 до 700 °С. Проведены исследования удельной поверхности и пористой структуры полученных образцов активированного угля методами низкотемпературной адсорбции азота и рентгеноструктурного (рентгенофазового) анализа. Результаты показали, что увеличение температуры активации при фиксированном времени ведет к повышению удельной поверхности материала, развитию микропористой структуры и увеличению суммарного объема мезо- и микропор полученного активированного угля. По данным рентгенофазового анализа установлено, что степень графитизации, межплоскостное расстояние и размеры кристаллитов изменяются незначительно. Доказана возможность использования COA для получения активированного угля, который по своим сорбционным свойствам не уступает аналогам, применяемым в настоящий момент для очистки воды.

Ключевые слова: скорлупа ореха анакардиума, активированный уголь, парогазовая активация, удельная поверхность, пористая структура, микропоры, рентгенофазовый анализ, Республика Кот-д'Ивуар.

Куасси Бру Гийом – магистрант кафедры безопасности жизнедеятельности и защиты окружающей среды ДГТУ (344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162). E-mail: guillaumekb@yahoo.fr.

Серпокрялов Н.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры водоснабжения и водоотведения ДГТУ. E-mail: nik.serpokrilov@yandex.ru.

Смоляниченко А.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения ДГТУ. E-mail: arpis-2006@mail.ru.

Чеблакова Е.Г. – канд. техн. наук, начальник испытательного центра НИИГрафит (111524, г. Москва, Электродная ул., 2). E-mail: elcheblakova@yandex.ru.

Горина В.А. – науч. сотрудник Испытательного центра НИИГрафит. E-mail: labchim76@yandex.ru.

Для цитирования: Куасси Бру Гийом, Серпокрялов Н.С., Смоляниченко А.С., Чеблакова Е.Г., Горина В.А. Получение активированного угля из скорлупы ореха анакардиума для очистки воды. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 15–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-15-22.

Kouassi Brou Guillaume, Serpokrylov N.S., Smolyanichenko A.S., Cheblakova E.G., Gorina V.A.
Preparation of activated carbon from cashew nut shells for water purification

The article proposes using the agricultural waste of Cashew Nuts Shells (CNS) from the Republic of Côte d'Ivoire to produce activated carbon used in water treatment by physical activation. Washed and crushed CNS was carbonized at 800 °C. The obtained crushed and charred CNS was physically activated with water vapor within the temperature range of 400 to 700 °C. Specific surfaces (SBET) and porous structures of obtained activated carbon samples were investigated by low-temperature nitrogen absorption using X-ray diffraction (phase) analysis. The results showed that an increase in the activation temperature with a fixed activation time leads to larger material specific surface, microporous structure development and higher total volume of meso- and micro pores of activated carbons obtained. The X-ray phase analysis results demonstrated that the degree of graphitization, interlayer spacing and crystallite size change insignificantly. It was shown that CNS can be used for activated carbon production that is not inferior by its sorption properties to analogues currently used for water purification.

Keywords: cashew nut shells, activated carbon, physical activation, specific surface, porous structure, micropores, X-ray phase analysis, Republic of Côte d'Ivoire.

Kouassi Brou Guillaume – Graduate student, Department of life safety and environmental engineering, Don State Technical University (DSTU) (344022, Russia, Rostov-on-Don, Sotsialisticheskaya str., 162). E-mail: guillaumekb@yahoo.fr.

Serpokrylov N.S. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of water supply and sewerage systems, DSTU. E-mail: nik.serpokrilov@yandex.ru.

Smolyanichenko A.S. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant, Department of water supply and sewerage systems, DSTU. E-mail: arpis-2006@mail.ru.

Cheblakova E.G. – Cand. Sci. (Tech.), Superior of Testing centre, Research Institute of Graphite-Based Structural Materials (Nilgraphit) (1115242, Russia, Moscow, Elektrodная str. 2). E-mail: elcheblakova@yandex.ru.

Gorina V.A. – Researcher, Testing centre of Nilgraphit. E-mail: labchim76@yandex.ru.

Citation: Kouassi Brou Guillaume, Serpokrylov N.S., Smolyanichenko A.S., Cheblakova E.G., Gorina V.A. Preparation of activated carbon from cashew nut shells for water purification. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 15–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-15-22.

Введение

Активированный уголь (АУ) является одним из реагентов, используемых при очистке воды [1–12]. Это сорбент с высокоразвитой пористой структурой, состоящий из углерода и обладающий хорошей способностью сорбировать газо-, парообразные и растворенные вещества [13]. Он устраняет вкус, запах, цветность и органические загрязнители (пестициды) путем адсорбции и удаляет некоторые тяжелые металлы, присутствующие в воде [5].

Сырьем для получения АУ являются древесина, торф, бурый и каменный угли, антрацит, различные биоотходы [3].

В Республике Кот-д’Ивуар (Западная Африка) существует растение, называемое «анакардиум западный» (*Anacardium occidentale*). Плоды этого дерева состоят из двух частей — яблока и ореха, больше известного как кешью. Яблоко анакардиума — съедобное, достаточно сочное и богато витамином С. Его применяют для приготовления варенья, соков, алкоголя, уксуса или сиропа [14, 15].

Созревший орех анакардиума может быть серого или серо-коричневого цвета и содержит внутри белое ядро, которое получают после отделения ореховой скорлупы. Ядро ореха можно употреблять в пищу без обработки. Его также используют в пищевой промышленности для производства кондитерских изделий (мороженого, тортов, нуги, шоколада, масла) и медицине [14, 15].

Республика Кот-д’Ивуар является крупнейшим поставщиком ореха анакардиума в Африке [16]: 380 тыс. т в 2010 г. [15], 450 тыс. т в 2012 г. [17], 625 тыс. т в 2015 г. [18] и около 725 тыс. т в 2016 г., что составило 24 % всего производства в мире [19]. В 2018 г. в стране было произведено 750 тыс. т этого

продукта [20]. При переработке ореха образуется большое количество скорлупы, которая является загрязнителем окружающей среды. Согласно имеющимся литературным источникам скорлупа ореха анакардиума (COA) еще не рассматривалась в качестве сырья для получения активированного угля как адсорбента для очистки воды. В связи с этим в данной работе рассмотрена возможность получения активированного угля из COA методом парогазовой активации.

Экспериментальная часть

Объектом исследования была скорлупа ореха анакардиума размером $d = 2,5 \div 3,5$ мм, которая является отходом завода OLAM (г. Димбокро, Республика-Кот д’Ивуар) (рис. 1).

Так как COA содержит масло Cashew nut shell



Рис. 1. Исходная скорлупа ореха анакардиума ($d = 2,5 \div 3,5$ см)

liquid (CNSL) [14–16, 21], его предварительно извлекают по причине того, что при горении скорлупы выделяются пары кислот, вредные для человека и окружающей среды. По данным литературных источников существуют несколько методов экстракции CNSL из COA:

- с помощью CO_2 [22, 23];
- путем быстрого обжигания [23, 24];
- с использованием перегретого пара [22, 23];
- с помощью сольвента [23].

В каждом случае применяется специализированное оборудование.

Технология производства АУ включала в себя следующие операции.

Подготовка сырья. На первом этапе COA промывается несколько раз в воде для удаления примесей и пыли. Затем ее сушат в течение 24 ч и измельчают до фракции $d = 3\div 6$ мм (рис. 2). Поскольку COA содержит маслянистые вещества, то для их извлечения, учитывая невозможность применения в лабораторных условиях промышленных методов очистки, указанных выше, осуществляется варка скорлупы в воде порциями по 50 г. В целом процесс занимает около 2–3 ч. Полнота извлечения масла из COA не определялась, однако визуально отмечается, что его количество значительно уменьшилось, а потеря массы COA после варки составила 46 %.

Карбонизация — это термическая деструкция исходного материала в отсутствие кислорода с целью создания первичной пористой структуры и прочностных свойств продукта, подлежащего последующей активации [3].

После варки в воде COA подвергают карбонизации при $t = 800$ °С и выдержке при этой температуре в течение 10–20 мин. Скорость нагрева составляет около 20 °С/мин. Полученный карбонизат измельчают до фракции 1,0–1,5 мм.

Активация — это процессы, направленные на развитие пористой структуры материалов. Варьируя условия активации (температуру, время, атмосферу, специальные добавки-модификаторы), можно контролировать общую пористость полученных материалов и их внутреннюю структуру, которая характеризуется распределением пор по размерам [25]. К настоящему времени сформированы три основных направления технологии (стадий активации): парогазовая (или физическая), химическая и смешанная [4–7, 9, 11, 12].

В нашем случае использовалась парогазовая активация на экспериментальной лабораторной установке, состоящей из печи и котла для выработки водяного пара. Время процесса составляло 30 мин, а температура варьировалась от 400 до 700 °С. Активации подвергали карбонизат COA с размером частиц $d = 1,0\div 1,5$ мм, произведенный при 800 °С (далее обозначим его У800), из которого получили активированные угли при температурах 400, 600 и 700 °С (соответственно — АУ400, АУ600 и АУ700). Затем их измельчали и рассеивали до фракции $\leq 0,16$ мм (рис. 3).

Технологическая схема получения активированного угля из COA представлена на рис. 4.

В Испытательном центре АО «НИИГрафит» (г. Москва) определены удельная поверхность, пористость и проведен рентгенофазовый анализ кар-

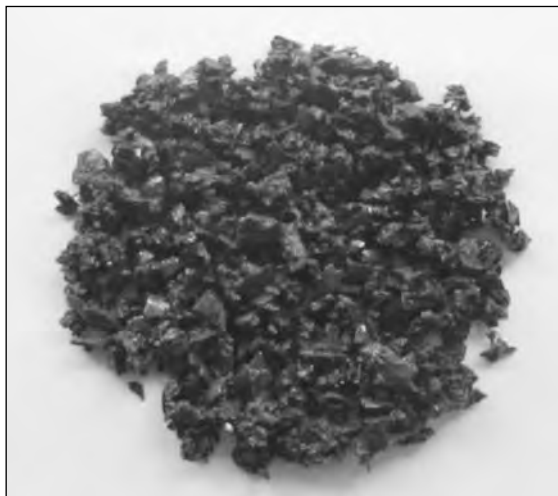


Рис. 2. Скорлупа ореха анакардиума после промывки и сушки ($d = 3\div 6$ мм)



Рис. 3. Активированный уголь из скорлупы ореха анакардиума ($d \leq 0,16$ мм)

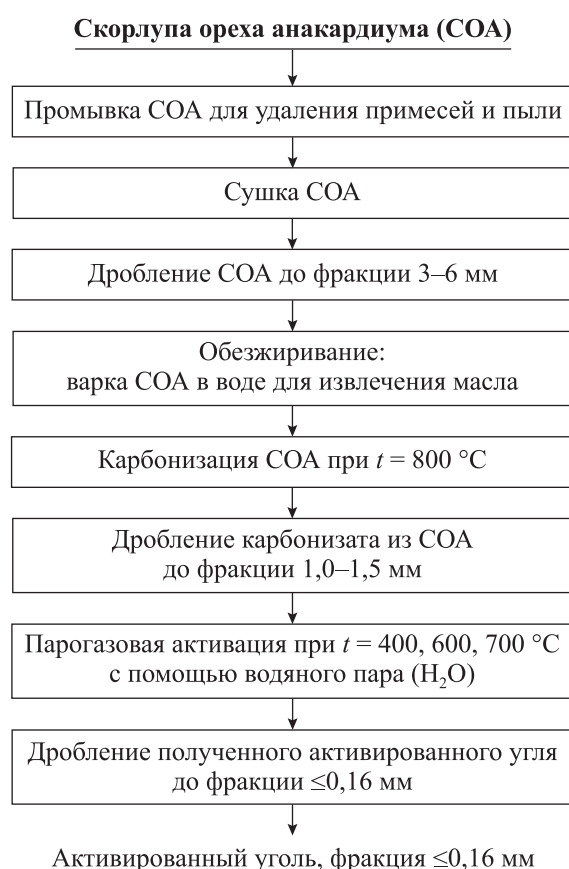


Рис. 4. Технологическая схема получения активированного угля из СОА

бонизата СОА при $t = 800\text{ °C}$ (У800) и активированных углей (АУ400, АУ600 и АУ700).

Удельную поверхность и пористость образцов оценивали по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» (США). Изотермы адсорбции–десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,05 \div 1,0$ при температуре 77 К. Образцы предварительно подвергали дегазации при 150 °С под вакуумом.

Величину удельной поверхности определяли методом БЭТ, исходя из изотермы адсорбции при $p/p_0 = 0,05 \div 0,30$. Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали методом Баррета, Джойнера и Халенды (ВЖН) в интервале давлений $p/p_0 = 0,35 \div 0,95$. Объем микропор и их распределение по размерам вычисляли методом Хорвата–Кавазое по изотерме адсорбции–десорбции азота в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,00 \div 0,01$.

Исследование рентгенофазовых характеристик (степени графитации, межплоскостного рассто-

яния и размеров кристаллитов) полученных материалов осуществляли на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия). Параметры съемки были следующими: $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 1,5418\text{ Å}$, шаг сканирования $0,02^\circ$, скорость сканирования 2 град/мин .

Результаты и их обсуждение

Результаты определения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) карбонизата СОА при 800 °С (У800) и активированных углей (АУ400, АУ600 и АУ700) приведены ниже:

У800	$3,56 \pm 0,18$
АУ400	$45,3 \pm 1,3$
АУ600	$165,7 \pm 4,6$
АУ700	$316,6 \pm 11,0$

Исходный карбонизат У800 — малопористое вещество. Его изотерма адсорбции–десорбции азота представлена на рис. 5, а. Она относится к 4-му типу по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ) [26]. На адсорбционной ветви наблюдается медленный рост значений удельной адсорбции ($V_{\text{адс}}$) с увеличением относительного показателя p/p_0 , а в области давлений азота, близких к давлению насыщения, величина $V_{\text{адс}}$ резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие пор размером 2–50 нм, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемой изотерме петля гистерезиса соответствует типу В и характерна для материалов со щелевидной формой пор.

Изотермы адсорбции азота на карбонизате СОА после активации имеют вид (см. рис. 5, б), характерный для физической адсорбции микропористыми телами (1-й тип изотермы) по вышеуказанной классификации и отличаются друг от друга количеством адсорбированного вещества. На изотермах наблюдается крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом).

Наличие небольшого гистерезиса может говорить о частичном разрушении структуры материала в процессе адсорбции.

Увеличение температуры активации исходного карбонизата У800 способствует развитию микропористой структуры. Характеристики пористой

Таблица 1. Характеристики пористой структуры исследуемых углей

Материал	Суммарный объем мезо- и микропор ($w < 480 \text{ \AA}$), $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр мезопор, $\text{\AA}$	Общий объем микропор ($w < 20 \text{ \AA}$), $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр микропор, $\text{\AA}$
У800	0,0047	94	0,0008	5,01
АУ400	0,035	42	0,012	3,9
АУ600	0,098	35	0,072	3,5
АУ700	0,183	39	0,140	3,4

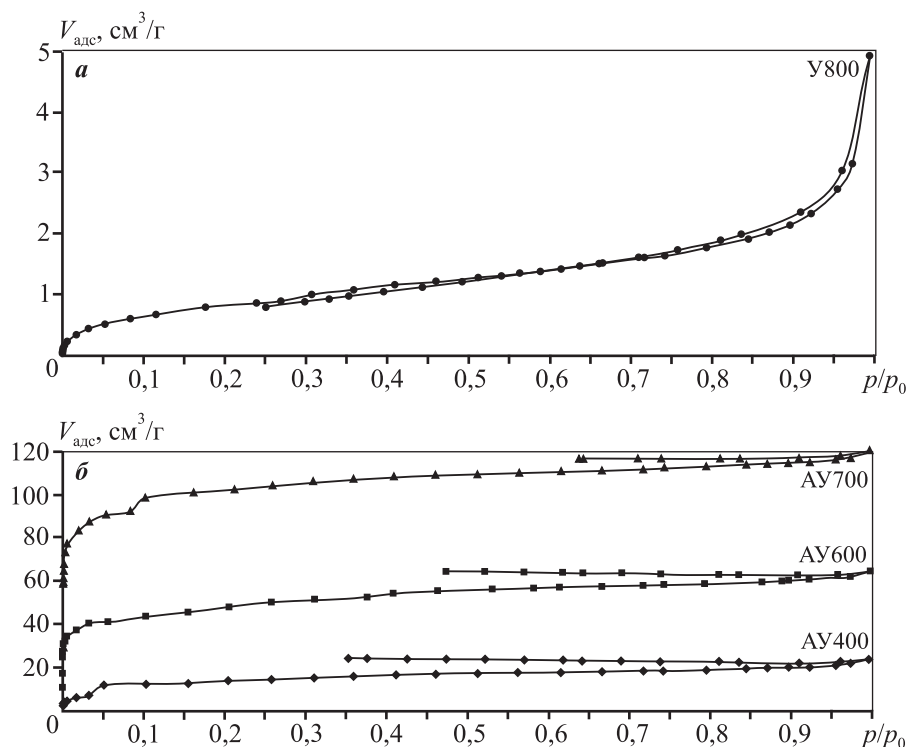


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции азота карбонизата У800 (а) и углей АУ400, АУ600 и АУ700 (б)

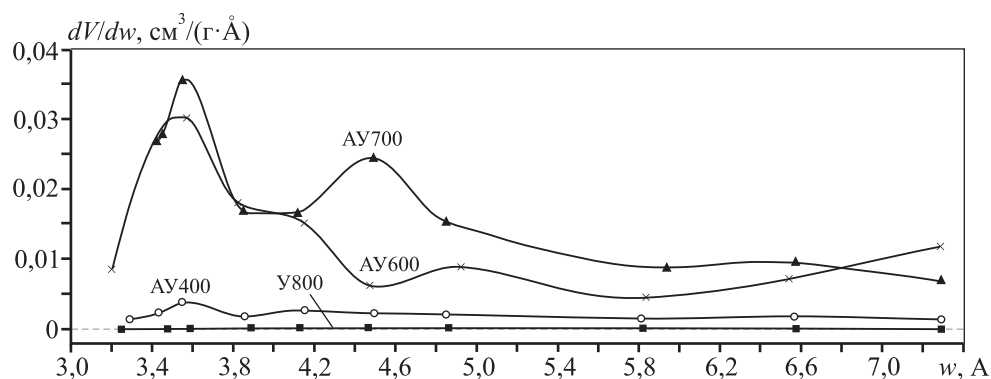


Рис. 6. Зависимость общего объема микропор от их размера

структуры всех исследуемых образцов АУ приведены в табл. 1. Видно, что заметно возрастает общий объем пор, при этом доля микропор при повышении температуры активации увеличивается с 34 % для АУ400 до 73–76 % для АУ600 и АУ700. Вероят-

нее всего, это соотношение является предельным. Микропоры имеют высокое соотношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в показатель $S_{\text{уд}}$ изучаемых образцов АУ.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа

Материал	Межплоскостное расстояние d_{002} , Å	Степень графитизации g , %	Размер кристаллитов L , нм
У800	3,965	< 0	0,8
АУ400	3,944	< 0	0,9
АУ600	3,950	< 0	0,9
АУ700	3,951	< 0	0,9

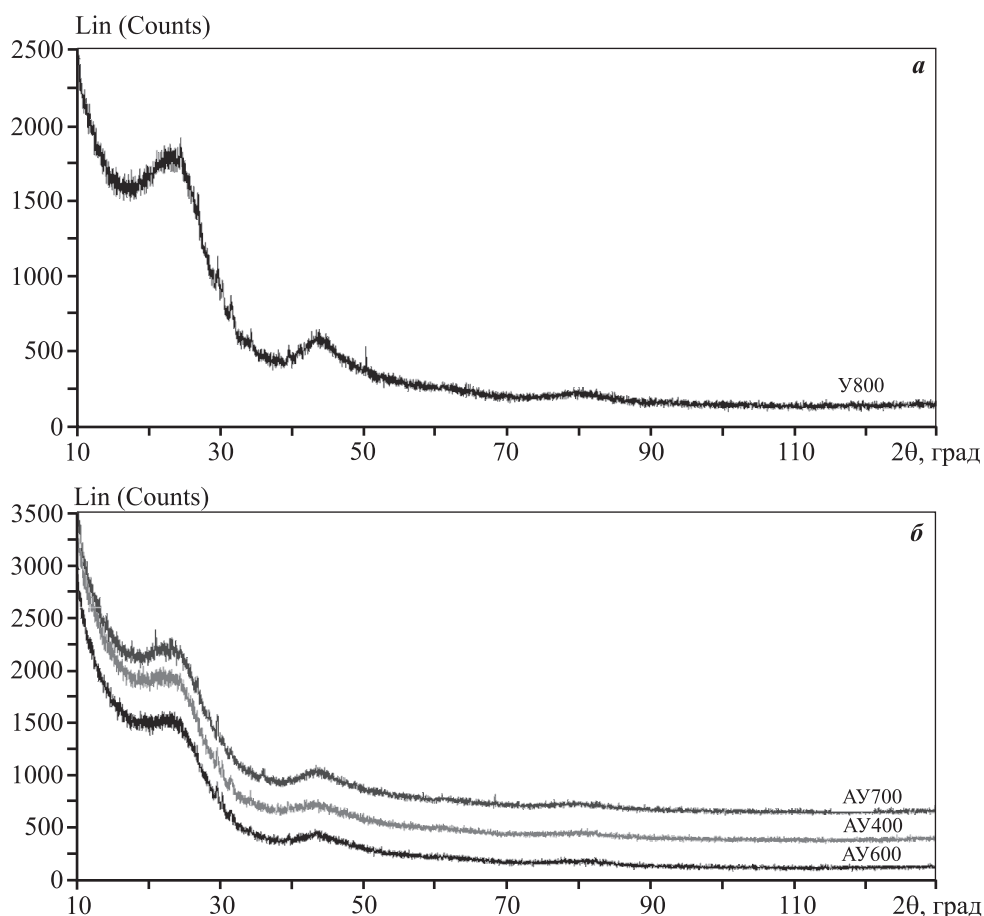


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа углей У800 (а) и АУ400, АУ600 и АУ700 (б)

Удельная поверхность полученных в данной работе активированных углей (образцы АУ400, АУ600 и АУ700) больше по сравнению с некоторыми аналогами, описанными в литературе: ОГА-2 ($S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$) [3], ОДК-1 ($85 \text{ м}^2/\text{г}$) [3], СКО ($68\text{—}70 \text{ м}^2/\text{г}$) [27], ОКЦ ($102 \text{ м}^2/\text{г}$) [28], ($248 \text{ м}^2/\text{г}$) [29], ($155,91$, $302,07$ и $292,45 \text{ м}^2/\text{г}$) [30], используемыми для тех же целей (отчистка воды).

Преобладающий размер (w) микропор АУ остается практически одинаковым, однако объем их существенно возрастает с увеличением температуры активации (рис. 6). Таким образом, варьируя режимы активации для одного и того же исходного

карбонизата, можно получать материал с контролируемым соотношением пор разного размера.

Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа исследуемых активированных углей приведены в табл. 2 и на рис. 7. На дифрактограммах присутствуют размытый рефлекс ($2\theta \approx 24^\circ$) фазы аморфного углерода и рефлексы малой интенсивности неизвестных кристаллических фаз. Как исходный карбонизат У800, так и активированные угли АУ400, АУ600 и АУ700 представляют собой неграфитизированный аморфный углеродный материал с очень большими межплоскостными расстояниями.

Выводы

1. Показана возможность использования скорлупы ореха анакардиума для получения активированного угля путем парогазовой активации при разных температурах.

2. Установлено, что температура активации влияет на удельную поверхность и структуру полученного АУ.

3. По результатам рентгенофазового анализа выявлено, что значения степени графитизации, межплоскостного расстояния и размеров кристаллитов полученных активированных углей изменяются незначительно и характерны для неграфитизированного аморфного материала.

4. Предварительное извлечение масла из СОА не требует специализированного оборудования, что удешевляет технологию в целом.

5. В перспективе необходимо проведение дополнительной серии экспериментов с повышенной температурой активации для установления требуемых характеристик пористой структуры АУ.

Литература/References

1. *Богачев А.Н., Горелова О.М., Курочкин Э.С.* Изучение закономерностей процесса пиролиза скорлупы кедрового ореха и получение на ее основе активированного угля с заданными свойствами. *Ползуновский вестник*. 2014. No. 3. С. 217—220.
Bogachev A.N., Gorelova O.M., Kurochkin E.S. Study of the regularities of the pyrolysis process of the pine nut shell and the production of activated carbon on the basis of its properties with specified properties *Polzunovskiy vestnik*. 2014. No. 3. P. 217—220 (In Russ.).
2. *Пустовая Л.Е., Тюрина Т.А., Талпа Б.В., Баян Е.М.* Адсорбционная способность опочки «талпус—ро» и «талпус—кк». *Вестн. ДГТУ*. 2012. Т. 12. No. 2-1 (63). С. 151—152.
Pustovaya L.E., Tyurina T.A., Talpa B.V., Bayan E.M. Adsorbability of «talpus-ro» and «talpus-kk» mould. *Vestnik Donskogo Tech. Univ.* 2012. Vol. 12. No. 2-1 (63). P. 151—152 (In Russ.).
3. *Передерий Ю.И., Кураков И.Н., Маликов М.В.* Адсорбенты на основе углеродсодержащих материалов. М.: Metallurgizdat, 2014.
Perederiy Yu.I., Kurakov I.N., Malikov M.V. Adsorbents based on carbon-containing materials. Moscow: Metallurgizdat, 2014 (In Russ.).
4. *Белецкая М.Г.* Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия: Дис. ... канд. техн. наук. Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2014.
Beletskaya M. Synthesis of carbon adsorbents by thermochemical activation of hydrolytic lignin using sodium hydroxide: Abstr. Diss. of PhD (Tech.). Arkhangelsk: Severnyi (Arkticheskii) federal'nyi universitet im. M.V. Lomonosova, 2014 (In Russ.).
5. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984.
Kinle Kh., Bader E. Active coals and their industrial application. Moscow: Khimiya, 1984 (In Russ.).
6. *Кишибаев К.К., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Атчабаров А.А., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К., Мухин В.М.* ИК-спектроскопия активированных углей на основе сополимеров Фурфурола. *Вестн. КазНТУ. Химико-металлургические науки*. 2014. No. 4. С. 344—348.
Kishibayev K.K., Kabulov A.T., Tokpaev R.R., Atchabarov A.A., Yefremov S.A., Nechipurenko S.V., Nauryzbaev M.K., Mukhin V.M. IR-spectroscopy of activated carbons based on copolymers of furfural. *Vestnik KazNTU*. 2014. No. 4. P. 344—348 (In Russ.).
7. *Бутырин Г.М.* Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976.
Butyrin G.M. Highly porous carbon materials. Moscow: Khimiya, 1976 (In Russ.).
8. *Grah Patrick Atheba.* Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé: Thèse de Doctorat. Metz, France: Université Paul Verlaine, 2009.
9. *Павленко В.В.* Синтез и использование многофункциональных углеродных наноструктурированных материалов на основе растительной клетчатки: Дис. ... канд. техн. наук. Алматы: КазНУ, 2014.
Pavlenko V.V. Synthesis and use of multifunctional carbon nanostructured materials based on plant fiber: Abstr. Diss. of PhD. Almaty: Al-Farabi Kazakh National University, 2014 (In Russ.).
10. *Баширов И.И.* Получение формованного углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа: УГНТУ, 2016.
Bashirov I.I. Preparation of a molded carbon adsorbent from petroleum feedstocks by steam and alkaline activation: Abstr. Diss. of PhD (Tech.). Ufa: UGNTU, 2016 (In Russ.).
11. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982.
Smirnov A.D. Sorption cleaning of water. Leningrad: Khimiya, 1982 (In Russ.).
12. *Мухин В.М., Клушин В.Н.* Производство и применение углеродных адсорбентов: Учеб. пос. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
Mukhin V.M., Klushin V.N. Production and application of

- carbon adsorbents. Moscow: Rossiiskii khimiko-tekhnologicheskii universitet, 2011 (In Russ.).
13. Кольишкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Л.: Химия, 1972.
Kolyshkin D.A., Mikhailova K.K. Activated carbon. Leningrad: Khimiya, 1972 (In Russ.).
14. Emmanuelle Lautié, Manuel Dorniera, M. de Souza Filhoc, Max Reynesa. Les produits de l'anacardier: Caractéristiques, voies de valorisation et marchés. *Fruits*. 2001. Vol. 56 (4). P. 235—248. DOI: <https://doi.org/10.1051/fruits:200112>.
15. Soro Doudjo. Couplage de procédés membranaires pour la clarification et la concentration du jus de pomme de cajou: performances et impacts sur la qualité des produits: Thèse de Doctorat de Montpellier SupAgro, Institut des Régions Chaudes (France), 2012.
16. Tagutchou Jean-Philippe, Naquin Pascale. Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou. *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable* (21—24 mars 2012). Agadir, Maroc, P. 28—35. DOI: <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2722>.
17. Fiche Sectorielle Filière Anacarde. Chambre de commerce et d'industrie de cote d'ivoire; la filiere de l'anacarde en bref. Disponible sur: <http://www.cci.ci/3.0/component/content/article/133telechargements/683-fiches-sectorielles> (Consulté le 01.10.2018).
18. Jeune Afrique. Côte d'Ivoire: forte poussée de la récolte de noix de cajou en 2015. Disponible sur: <https://www.jeuneafrique.com/251243/economie/cote-divoire-forte-poussee-de-la-recolte-de-noix-de-cajou-en-2015/> (Consulté le 01.10.2018).
19. Financial Afrik, La Côte d'Ivoire attend une production de 725 000 tonnes de noix de cajou en 2016, soit 24 % de l'offre mondiale. Disponible sur: <https://www.financialafrik.com/2016/02/15/la-cote-divoire-attend-une-production-de-725-000-tonnes-de-noix-de-cajou-en-2016-soit-24-de-loffre-mondiale/> (Consulté le 01.10.2018).
20. Ouattara Gniré Mariam. Analyse de la dynamique de l'offre de noix brutes de cajou en Côte d'Ivoire: une application par l'approche autorégressif à retards échelonnés (ARDL). *Eur. Sci. J*. 2018. Vol.14. No. 34. P. 292—306. DOI: <https://doi.org/10.19044/esj.2018.v14n34p292>.
21. Thierry Godjo, Jean-Philippe Tagutchou, Pascale Naquin, Rémy Gourdon; Valorisation des coques d'anacarde par pyrolyse au Bénin. *Déchets Sciences et Techniques*. 2015. No. 70. P. 11—18. DOI: <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.3282>.
22. Setianto W.B., Yoshikawa S., Smith Jr.R.L., Inomata H., Florusse L.J., Peters C.J. Pressure profile separation of phenol c liquid compounds from cashew (*Anacardium occidentale*) shell with supercritical carbon dioxide and aspects of its phase equilibria. *J. Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 48. P. 203—210. DOI: [dx. doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.018](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.018).
23. Smith Jr. R.L., Malaluan R.M., Setianto W.B., Inomata H., Arai K. Separation of cashew (*Anacardium Occidentale* L.) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide. *Bioresour Technol*. 2003. No. 88(1). P. 1—7. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(02\)00271-7](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(02)00271-7).
24. Gedam P.H., Sampathkumaran P.S. Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. *Prog. Org. Coat*. 1986. No. 14. P. 115—157. DOI: [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(86\)80009-7](https://doi.org/10.1016/0033-0655(86)80009-7).
25. Горина В.А., Чеблакова Е.Г. Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы. *Изв. вузов Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2015. No. 4. С. 34—39. DOI: [dx. doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39).
Gorina V.A., Cheblakova E.G. Influence of activation modes on the specific surface and development of a microporous structure of viscose-based carbon fibers. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2015. No. 4. P. 34—39 (In Russ.).
26. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
Greg S., Sing K. Adsorption, surface area and porosity. Moscow: Mir, 1984 (In Russ.).
27. Одинцова М.В. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из скорлупы кедровых орехов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тюмень: ТГУ, 2010.
Odintsova M.V. Physico-chemical characteristics of bifunctional sorbent from the shells of pine nuts: Abstr. Diss. of PhD (Tech.). Tyumen: Tyumenskii gosudarstvennyi universitet, 2010 (In Russ.).
28. Ульянова В.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных отходов керамического производства и сельхозпереработки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саратов: ЭТУ (филиал), СГТУ, 2015.
Ulyanova V.V. Wastewater treatment from ions of heavy metals by sorbents on the basis of modified wastes of ceramic production and agricultural processing: Abstr. Diss. of PhD (Tech.). Saratov: Engel'skii tekhnologicheskii institut (filial) SGTU, 2015 (In Russ.).
29. Hashemian S., Salari K., Yazdi Z.A. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *J. Indust. Eng. Chem*. 2014. No. 20. P. 1892—1900. DOI: [dx. doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009).
30. Rajeshwari Sivaraj, Venckatesh Rajendran, G. Sangeetha Gunalan. Preparation and characterization of activated carbons from parthenium biomass by physical and chemical activation techniques. *Coden ecjhao. E-Journal of Chemistry*. 2010. No. 7(4). P. 1314—1319. DOI: <https://doi.org/10.1155/2010/948015>.

УДК 54.03

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-23-32

Эллипсометрическое исследование оптических свойств и процессов окисления прессованных порошков на основе сплавов алюминия

© 2019 г. Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.Г. Шевченко, А.И. Ананьев

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

Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина, Московская обл., г. Химки

Статья поступила в редакцию 26.03.18 г., доработана 13.11.18 г., подписана в печать 26.11.18 г.

Приведены результаты эллипсометрического исследования прессованных порошков двойных сплавов на основе алюминия, содержащих 1,5 мас.% редкоземельных элементов (Sc, La, Ce, Sm), и литейных силуминов состава, мас.%: Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca и Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na. Иммерсионным методом определены оптические постоянные массивных поликристаллических сплавов, полученных переплавом указанных порошков в вакууме, а также их оксидных пленок для длины волны $\lambda = 0,6328$ мкм. С использованием оптических постоянных этих материалов рассчитаны зависимости их отражательной способности от толщины поверхностной оксидной пленки. Выявлено, что с увеличением количества легирующего компонента и интерметаллидных фаз в сплаве уменьшается его отражательная способность. Оптические постоянные использовались также при построении модифицированных Δ – ψ -номограмм, полученных на основе уравнения Максвелла–Гарнетта, позволяющих определять толщины оксидных пленок частиц и объемные доли металла в прессованных порошках, а также исследовать процессы их окисления на воздухе. Показано, что окисление порошков алюминия ASD-4 и двойных сплавов Al–1,5%РЗМ при температуре 600 °С описывается простой моделью, в которой уменьшение доли металла приводит к увеличению толщины оксидной пленки. Оказалось, что окисление силуминов идет значительно быстрее и не описывается указанной моделью, что может быть связано с появлением жидкой фазы в порошке. Образование большого числа металлических капель на поверхности частиц приводит к увеличению количества металла на исследуемой поверхности таблетки в целом. Высокая скорость окисления силуминов на воздухе может быть обусловлена поверхностной активностью магния по отношению к алюминию в жидком состоянии.

Ключевые слова: эллипсометрия, номограмма, окисление, прессованные алюминиевые порошки, оптические свойства прессованных порошков.

Акашев Л.А. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: akashev-ihim@mail.ru.

Попов Н.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН. E-mail: n168@mail.ru.

Шевченко В.Г. – докт. хим. наук, зав. лабораторией физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Ананьев А.И. – канд. техн. наук, главный металлург НПО им. С.А. Лавочкина (141402, Московская обл., г. Химки, Ленинградская ул., 24). E-mail: npol@laspace.ru.

Для цитирования: Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И. Эллипсометрическое исследование оптических свойств и процессов окисления прессованных порошков на основе сплавов алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 23–32. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-23-32.

Akashev L.A., Popov N.A., Shevchenko V.G., Ananyev A.I.

Ellipsometric study of optical properties and oxidation processes of compacted powders based on aluminum alloys

The paper presents the results of an ellipsometric study of compacted powders of aluminum-based binary alloys containing 1,5 wt.% of rare earth elements (Sc, La, Ce, Sm) and cast aluminum-silicon alloys with the following compositions: Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca and Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na. An immersion method was used to determine the optical constants of massive polycrystalline alloys obtained by remelting these powders in vacuum, as well as their oxide films for a wavelength $\lambda = 0,6328$ μm . Using the optical constants of these alloys, the dependence of their reflectivity on the surface oxide film thickness was calculated. It was found that an increase in the amount of the alloying component and intermetallic phases in the alloy decreases its reflectivity. In addition, the optical constants were used in the construction of modified Δ – ψ nomograms calculated using the Maxwell–Garnett equation that make it possible to determine the thicknesses of oxide films on particles and the volume fractions of metal in compacted powders, and to study the processes of their oxidation in air. It was shown that oxidation of aluminum ASD-4 powders and Al–1,5% REM binary alloys at 600 °C is described by a simple model where a decrease in the metal fraction

leads to an increase in the oxide film thickness. It turned out that the oxidation of aluminum-silicon alloys is much faster and not described by this model, which may be due to the appearance of a liquid phase in the powder. A large number of metal droplets on the surface of particles increase the amount of metal on the studied tablet surface in general. The high oxidation rate of aluminum-silicon alloys in air can be explained by the surface activity of magnesium in relation to liquid aluminum.

Keywords: ellipsometry, nomogram, oxidation, compacted aluminum powders, optical properties of compacted powders.

Akashev L.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of physicochemistry of dispersed systems, Institute of Solid State Chemistry of UB RAS (ISSC UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomayskaya str., 91). E-mail: akashev-ihim@mail.ru.

Popov N.A. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of physicochemistry of dispersed systems, ISSC UB RAS. E-mail: n168@mail.ru.

Shevchenko V.G. – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of physicochemistry of dispersed systems, ISSC UB RAS. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Ananiev A.I. – Cand. Sci. (Tech.), Chief metallurgist, Scientific-Production Association named after S.A. Lavochkin (141402, Russia, Moscow reg., Khimki, Leningradskaya str., 24). E-mail: npol@laspace.ru.

Citation: Akashev L.A., Popov N.A., Shevchenko V.G., Ananyev A.I. Ellipsometric study of optical properties and oxidation processes of compacted powders based on aluminum alloys. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 23–32 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-23-32.

Введение

Алюминиевые порошки являются важнейшим материалом для селективного лазерного плавления и спекания (SLM, SLS) в связи с широким внедрением этих методов в различных современных производствах. При улучшении характеристик порошков, стандартизации, расширении их ассортимента актуальным становится изучение процессов поглощения света в этих материалах [1, 2], выявление их связи с химическим и фазовым составами, геометрией частиц, а также состоянием поверхности. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ в данной области, информация о влиянии состава частиц, толщины оксидной пленки на оптические свойства металлических порошков весьма ограничена.

Справочные или экспериментально определяемые оптические коэффициенты поглощения и отражения веществ очень востребованы при построении различных теоретических моделей, описывающих взаимодействие и распространение света в порошках и пористых средах [3–13]. Знания об оптических свойствах порошков и их оксидных пленок, в особенности поглощательной способности, также могут быть использованы при оптимизации многих технологических параметров SLM/SLS-печати, таких, как мощность и диаметр лазерного пучка, скорость сканирования, стратегия обработки, давление рабочей атмосферы, температура предварительного нагрева порошкового слоя [14]. При использовании традиционных методов изучения поглощательной способности порошков — спектрофотометрии пропускания ви-

димого, УФ- и ИК-диапазонов, диффузного рассеяния — невозможно получить сведения о толщине оксидной пленки, ее оптических постоянных и оптических постоянных сплава, что значительно ограничивает их информативность.

В данной работе методом эллипсометрии исследованы оптические свойства массивных литых образцов, прессованных порошков алюминиевых сплавов и их оксидных пленок, определены толщины последних и оценена объемная доля металла в порошках до и после окисления на воздухе при температуре 600 °C.

Методика эксперимента

Образцы порошков составов, мас. %: Al–1,5Sc, Al–1,5La, Al–1,5Ce, Al–1,5Sm и АСД-4 (размер частиц $d \sim 10$ мкм), а также силумины Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca и Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na (соответственно силумины 1 и 2) ($d \sim 24\div 25$ мкм) получали методом распыления расплава инертным газом. Частицы имели сферическую форму, удельная поверхность составляла $0,3\text{--}0,4$ м²/г при содержании активного металла 94–98 %. Описание синтеза порошков подробно изложено в [15].

Порошки (0,7 г) запрессовывали в таблетки диаметром 13 мм при давлении 3,92 МПа (40 кг/см²), в результате чего на них формировалась плоская зеркальная поверхность. Критерием зеркальности являлась ее отражательная способность (R). Измеряя нулевым методом на эллипсометре

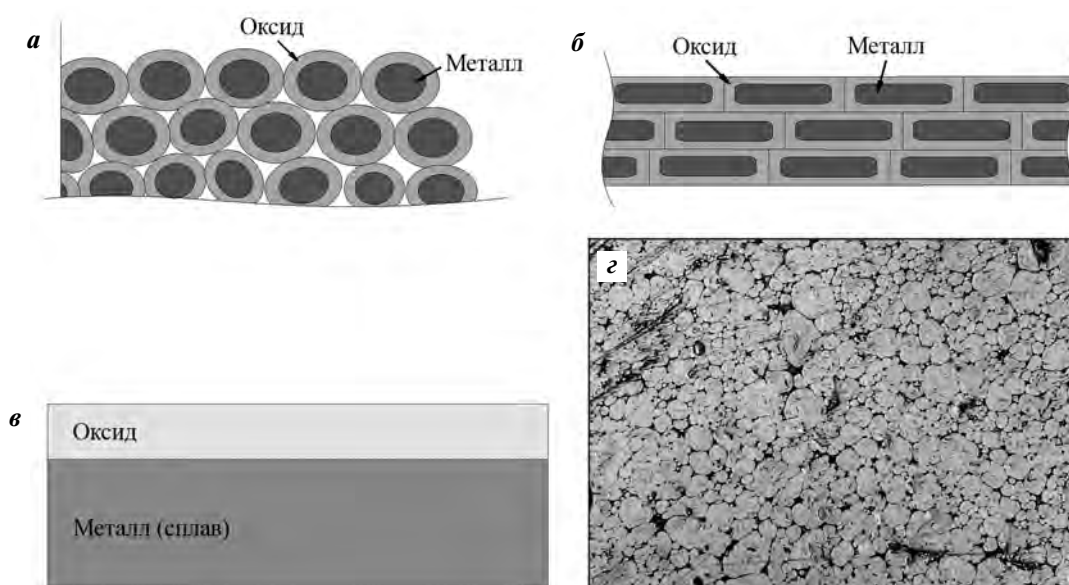


Рис. 1. Модели порошка до (а) и после (б) прессования, массивного образца (в) и микрофотография реальной поверхности таблетки АСД-4 (увеличение $500\times$, Neophot 32) (z)

ЛЭФ-3М эллипсометрические углы Δ и ψ [16], определяли толщину оксидной пленки на поверхности частиц прессованных порошков до и после окисления на воздухе в течение 1 ч при $t = 600^\circ\text{C}$. На рис. 1, а, б показаны модели порошка сплавов до и после прессования.

Отражающая поверхность представляла собой спрессованные металлические частицы, покрытые оксидной пленкой (см. рис. 1, б), последующее окисление которой приводит к постепенному уменьшению объемной доли металла и увеличению толщины пленки. Если известны показатели преломления обоих компонентов, то связь между ними и их объемными долями выражается уравнением Максвелла—Гарнетта для поляризуемости молекул [16]:

$$\frac{N_{\text{таб}}^2 - 1}{N_{\text{таб}}^2 + 2} = q \frac{N_{\text{сп}}^2 - 1}{N_{\text{сп}}^2 + 2} + (1 - q) \frac{n_{\text{ок}}^2 - 1}{n_{\text{ок}}^2 + 2}. \quad (1)$$

Здесь q и $(1 - q)$ — объемные доли сплава и оксида соответственно; $N_{\text{таб}} = n_{\text{таб}} - ik_{\text{таб}}$ и $N_{\text{сп}} = n_{\text{сп}} - ik_{\text{сп}}$ — комплексные показатели преломления прессованного порошка (таблетки) и сплава соответственно; $n_{\text{таб}}$, $n_{\text{сп}}$ и $n_{\text{ок}}$ — показатели преломления таблетки, сплава и оксида; $k_{\text{таб}}$ и $k_{\text{сп}}$ — коэффициенты поглощения таблетки и сплава; i — мнимая единица комплексного числа.

В процессе исследования оптических свойств порошков необходимо знать значения $n_{\text{сп}}$, $k_{\text{сп}}$, $n_{\text{ок}}$ и $k_{\text{ок}}$. Для их определения отдельно были приго-

товлены шлифы поликристаллических образцов сплавов, полученных расплавлением исследуемых порошков в вакууме. Таким образом, их поверхность представляла собой сплошную однослойную структуру: подложка—сплав (показатель преломления $n_{\text{сп}}$ и коэффициент поглощения $k_{\text{сп}}$), пленка естественного оксида (соответственно $n_{\text{ок}}$ и $k_{\text{ок}}$) (см. рис. 1, в).

Оптические постоянные сплавов ($n_{\text{сп}}$, $k_{\text{сп}}$) и их оксидных пленок ($n_{\text{ок}}$, $k_{\text{ок}}$) определяли иммерсионным методом [17]. Он заключается в измерении эллипсометрических углов Δ и ψ при погружении образца в прозрачные среды с различными показателями преломления (n_0) и построении фазовых номограмм в координатах Δ_1 — Δ_2 , где Δ_1 , Δ_2 — эллипсометрические углы, измеренные во внешних средах с разными значениями n_0 . В качестве иммерсионных жидкостей использовали этанол ($n_0 = 1,364$), аnisовое масло ($n_0 = 1,5$), монобромнафталин ($n_0 = 1,66$). Структуру шлифов массивных сплавов изучали на оптическом микроскопе Neophot 32 и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (СЭМ).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены микрофотографии шлифов, где показаны типичные структуры поверхности массивных поликристаллических образцов силуминов и сплавов Al—1,5мас.%РЗМ.

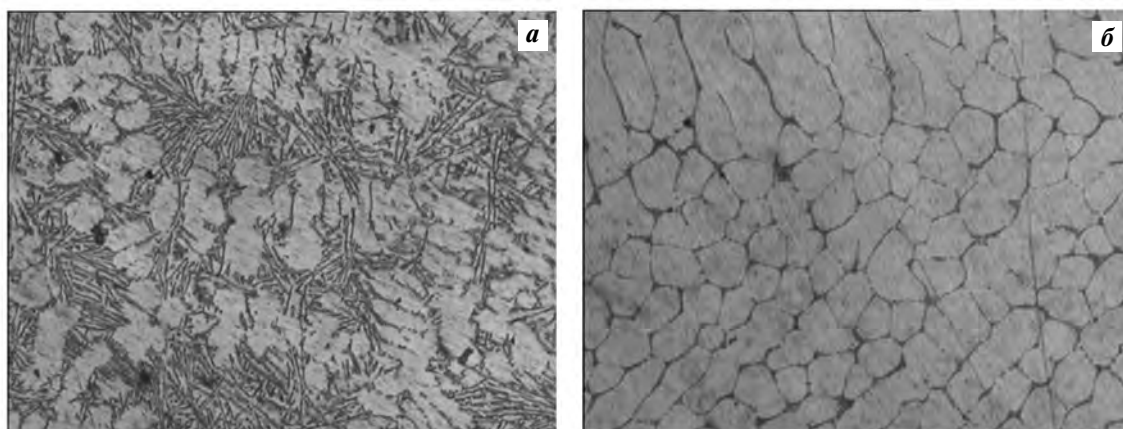


Рис. 2. Микрофотографии шлифов сплавов Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na (*а*) и Al–1,5La (*б*)
Увеличение 80 $\times$

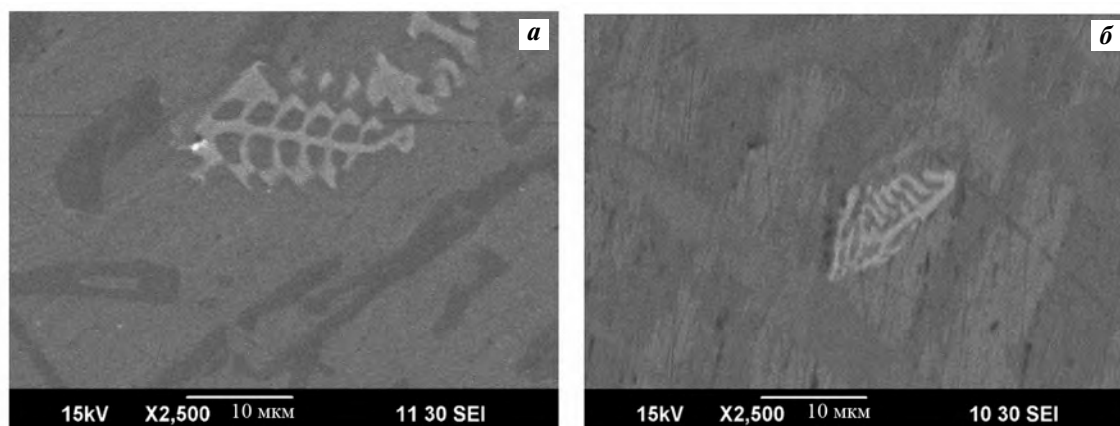


Рис. 3. Микрофотографии (СЭМ) шлифов силуминов Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca (*а*) и Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na (*б*)
Светлые включения соответствуют фазам типа Fe_xSiAl_y

Силумины имеют типичную для них игольчатую микроструктуру, содержащую крупные частицы эвтектики $\alpha(Al) + \beta(Si)$ [18, 19]. Рентгенофазовый анализ этих сплавов, а также исходных порошков показал наличие в них кристаллических решеток металлического Al и Si. На СЭМ-микрофотографиях также видно, что железо в обоих силуминах образует отдельную фазу типа Fe_xSiAl_y (рис. 3).

Рентгенофазовый анализ, а также точечная EDX-спектроскопия поверхности сплавов Al–1,5%РЗМ (рис. 2, б) показали, что они состоят из твердого раствора алюминия и интерметаллидных включений Al_3R (для сплавов Al–1,5Sc, Al–1,5Sm) либо $Al_{11}R_3$ (Al–1,5La, Al–1,5Ce), кристаллизующихся по границам зерен твердого раствора [20].

В таблице представлены оптические постоянные, полученные на исследуемых массивных литых образцах.

Оптические постоянные сплавов и их оксидных пленок при длине волны $\lambda = 0,63$ мкм

№ обр.	Сплав	$n_{ок}$	$k_{ок}$	$n_{сп}$	$k_{сп}$
1	Силумин 1	1,84	0,45	1,78	5,68
2	Силумин 2	1,8	0,45	1,76	5,43
3	Al + 1,5Sc	1,9	0	1,66	6,34
4	Al + 1,5La	1,8	0–0,1	1,43	6,42
5	Al + 1,5Ce	1,77	0–0,1	1,76	6,37
6	Al + 1,5Sm	1,8	0	1,69	6,29
7	Al	1,6	0	1,65	6,50

По соотношению $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ и основному

уравнению эллипсометрии [16] была рассчитана зависимость отражательной способности этих

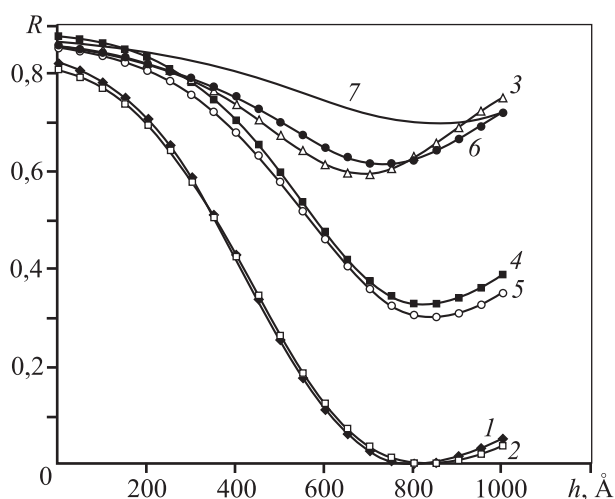


Рис. 4. Зависимость отражательной способности сплавов от толщины поверхностной оксидной пленки
1 – силумин 1, 2 – силумин 2, 3 – Al–1,5Sc, 4 – Al–1,5La, 5 – Al–1,5Ce, 6 – Al–1,5Sm, 7 – Al
 $\varphi = 0$, $\lambda = 0,63$ мкм

сплавов при длине волны лазера $\lambda = 0,63$ мкм и нормальном падении от толщины оксидных пленок (h). Полученные результаты (рис. 4) показали, что без оксидной пленки ($h = 0$) исследованные сплавы располагаются в порядке уменьшения отражательной способности в следующем порядке: Al–1,5La ($R = 0,88$); АСД-4 ($R = 0,87$); Al–1,5Sc ($R = 0,86$); Al–1,5Sm ($R = 0,86$); Al–1,5Ce ($R = 0,85$); силумин 1 ($R = 0,82$); силумин 2 ($R = 0,81$).

С ростом величины h в системе «оксидная пленка — поглощающая металлическая подложка» наблюдаются интерференционные явления. Из рис. 4 следует, что наиболее глубокий минимум отражательной способности наблюдается на силуминах 1 и 2 при $h \approx 800$ Å (80 нм). При толщине оксидной пленки менее 50 Å отличие в величинах R незначительно, что важно при практическом применении указанных сплавов.

Таким образом, можно предположить, что наличие в структуре силуминов крупных эвтектических включений и других фаз (см. рис. 1, а) обуславливает дополнительное поглощение света. Кроме того, повышенные значения коэффициента поглощения их оксидных пленок ($k_{ок} = 0,45$) усиливают это влияние.

Анализ оптических свойств изученных нами ранее сплавов Al–РЗМ двух составов (~2,5 и ~22 мас.% РЗМ) [21–23] дают полное основание полагать, что с увеличением количества легирующего компонента и интерметаллидных фаз поглощательная способность сплавов $A = 1 - R$ будет

только возрастать (рис. 5). Кроме того, в системе пленка—подложка также наблюдаются интерференционные явления с ростом толщины оксидной пленки.

С использованием полученных оптических констант (см. таблицу) была определена скорость уменьшения объемной доли металла (сплава) в прессованных таблетках в процессе их окисления с использованием модифицированной Δ – ψ -номограммы [24]. На рис. 6 показана такая номограмма для таблетки прессованного порошка алюминия. Горизонтальные линии равной толщины соответствуют толщине оксидного слоя (h), а вертикальные (q) — объемной доле металла. Расчет номограмм для прессованных порошков проводили по основному уравнению эллипсометрии с использованием формулы Максвелла—Гарнетта (1), вычисляя зависимость доли металла (сплава) в подложке (q) от ее оптических параметров ($N_{сп}$) при постоянной величине показателя преломления оксида ($n_{ок}$) [24]. На рис. 6 обозначены экспериментальные точки, соответствующие значениям Δ и ψ для поверхности таблетки порошка АСД-4, до и после 60 мин окисления на воздухе при температуре 600 °С. На рис. 7 и 8 представлены аналогичные номограммы, рассчитанные для прессованных порошков Al–1,5%РЗМ и силуминов.

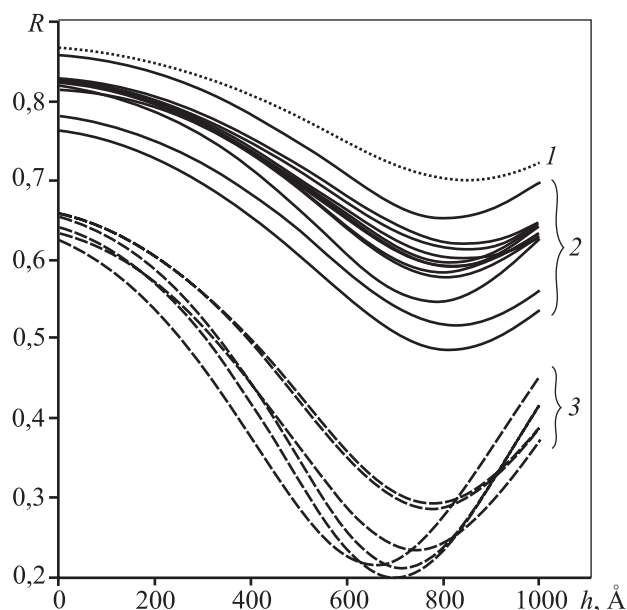


Рис. 5. Зависимость отражательной способности от толщины оксидной пленки поликристаллических образцов алюминия (1) и его сплавов с 1,0–2,5 мас.% РЗМ (2) и ~22 мас.% РЗМ (3)
 $\varphi = 0$, $\lambda = 0,63$ мкм

Эллипсометрические измерения поверхности прессованных таблеток на основе порошков алюминия показали, что на значения Δ и ψ могут оказывать влияние шероховатость пресс-форм и величина давления прессования. Поэтому для исключения этого фактора изучаемые таблетки должны быть изготовлены на одной пресс-форме, в одинаковых условиях прессования (в нашем случае — при давлении 3,92 МПа). Пикнометрическим методом была измерена объемная пористость полученных таблеток, которая составила $11 \pm 1\%$ (среднее значение для нескольких образцов). Тем не менее их поверхность характеризуется хорошим зеркальным отражением.

Например, для исходных таблеток АСД-4 отражательная способность равна 0,859, что совпадает с измеренным значением R для массивного образца. Для таблеток порошков Al—1,5Sc, Al—1,5La, Al—1,5Ce и Al—1,5Sm исходные значения R составили 0,846, 0,828, 0,834 и 0,831 соответственно. Близость значений R массивных образцов и таблеток объясняется следующим. В данной работе измерения проводили на гелий-неоновом лазере. Глубина проникновения его луча в таблетку равна $\delta = \lambda / (2\pi k)$, где $\lambda = 0,6328$ мкм, k — коэффициент поглощения. Было рассчитано, что при любых значениях q (доли металла) для исследуемых материалов $\delta \sim 15\text{--}20$ нм. При таких условиях влияние объемной пористости на показатели Δ , ψ и R несущественно по сравнению с влиянием шероховатости поверхности.

Из рис. 6 и 7 следует, что после окисления таблеток на воздухе в течение 60 мин при $t = 600^\circ\text{C}$ доля металла (сплава) в таблетках несколько уменьшилась, а толщина оксидного слоя существенно увеличилась, что свидетельствует о значительном превращении сплава в оксид в ходе окисления. При этом видно, что для порошков сплавов Al—1,5%РЗМ процесс окисления протекает активнее, чем для АСД-4.

Для таблетки АСД-4 отражательная способность уменьшилась до 0,823, для таблеток Al-сплавов значения R были еще меньше: 0,799 (Al—1,5Sc), 0,8 (Al—1,5La), 0,785 (Al—1,5Ce) и 0,795 (Al—1,5Sm).

Иначе происходит окисление таблеток порошков силуминов. После 5 мин окисления при $t = 600^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение угла ψ на 4—5 град, что свидетельствует о существенном изменении структуры поверхности этих таблеток (рис. 8). Мы предполагаем, что это может быть связано с частичным уплотнением порошка, сопрово-

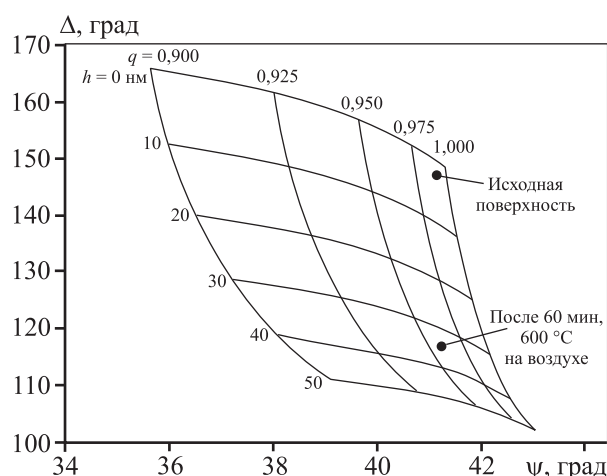


Рис. 6. Δ — ψ -нограмма для таблетки прессованного порошка алюминия АСД-4

$\varphi = 65^\circ$, $\lambda = 0,63$ мкм

ждающимся увеличением объемной доли металла на исследуемой поверхности. Поскольку температура плавления эвтектических силуминов составляет около 580°C [25], то при $t = 600^\circ\text{C}$ происходит оплавление таблеток. Полного их плавления не происходило, так как металлические частицы в них изолированы друг от друга оксидной пленкой. Появление жидкой фазы способствует увеличению числа металлических частиц на исследуемой поверхности. При дальнейшем окислении таблетки в течение 10 мин характер изменений порошка аналогичен поведению массивного литого сплава: увеличивается толщина оксидной пленки, а доля металла изменяется уже в гораздо меньшей степени.

После окисления на воздухе в течение 60 мин при 600°C поверхность таблеток силуминов практически не отражает падающий на нее луч лазера, поэтому окисление этих образцов, в отличие от сплавов Al—1,5%РЗМ, проводили в течение 10 мин. Магний, находящийся в составе исследуемых силуминов, в жидком состоянии обладает высокой поверхностной активностью по отношению к алюминию [26]. Его наличие на поверхности таблеток силуминов может быть причиной высокой скорости их окисления на воздухе.

На рис. 9 представлены зависимости объемной доли металла (q) в прессованных таблетках и толщины оксидной пленки от времени окисления при $t = 600^\circ\text{C}$ на воздухе. Измеренные значения q в спрессованных таблетках подтверждают данные по содержанию активного металла в исходных непрессованных порошках (94—98 %). Как следует из рис. 9, а, объемная доля металла исход-

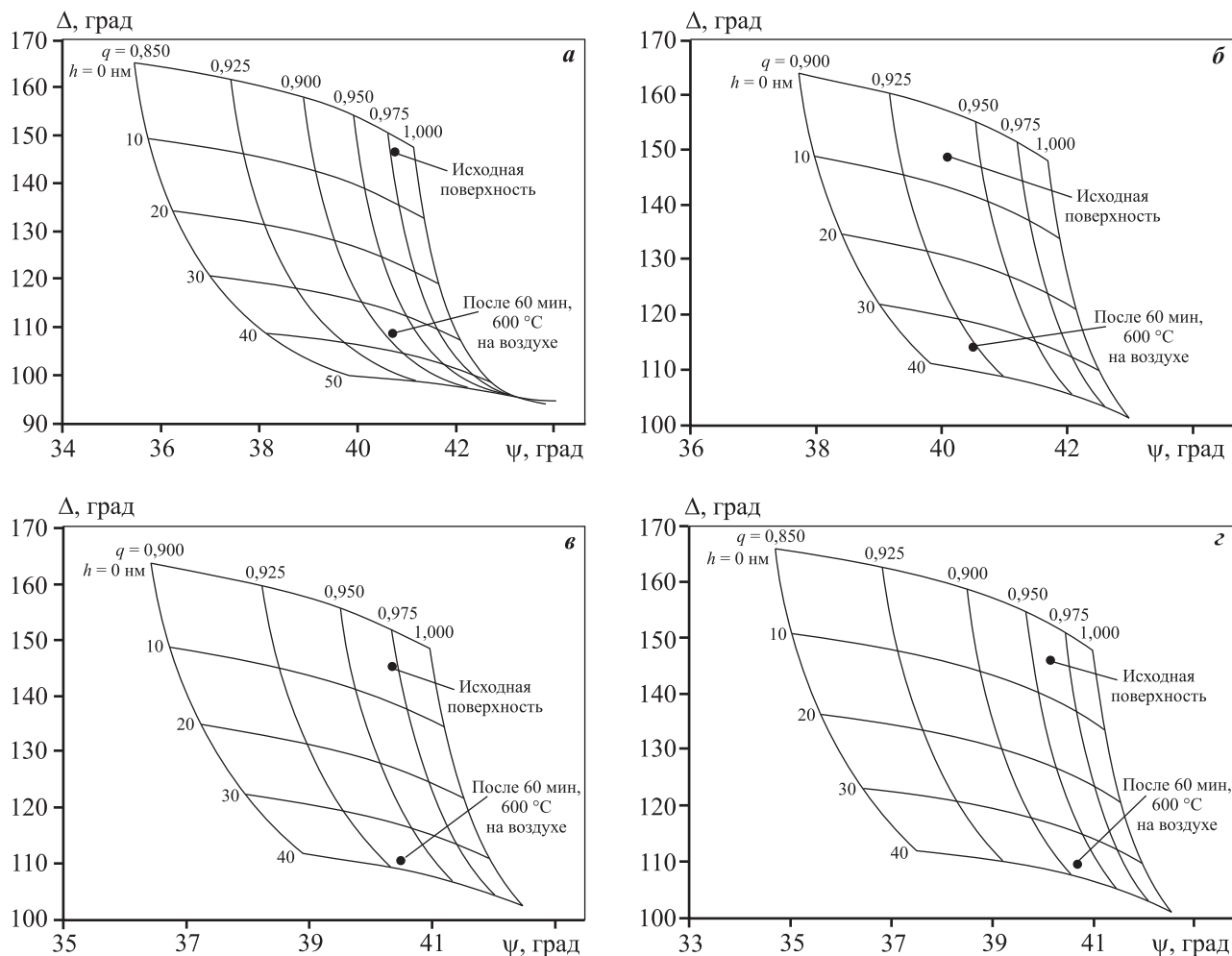


Рис. 7. Δ - ψ -номограммы для таблеток прессованных порошков

а – Al-1,5Sc, **б** – Al-1,5La, **в** – Al-1,5Ce, **г** – Al-1,5Sm

$\varphi = 65^\circ$, $\lambda = 0,63$ мкм

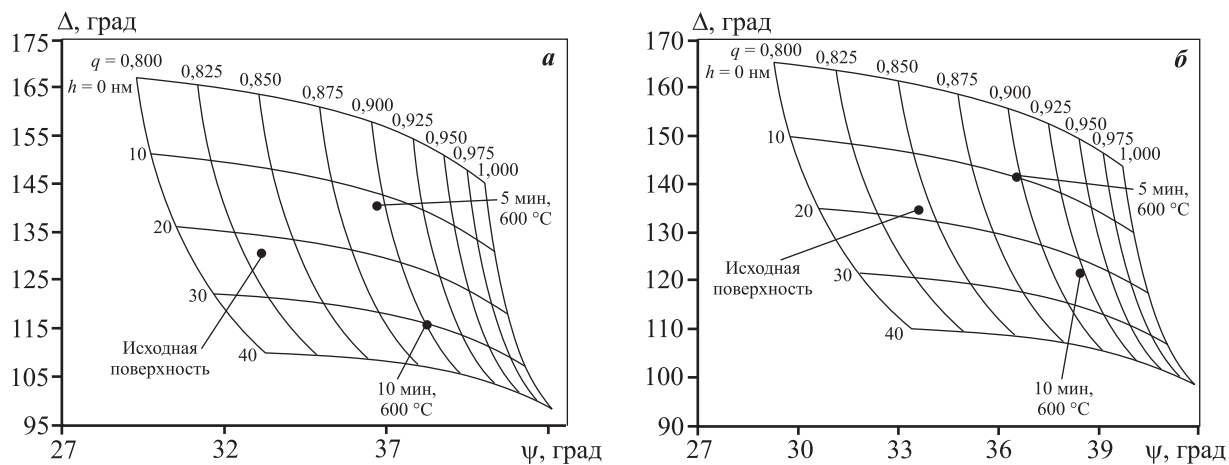


Рис. 8. Δ - ψ -номограммы для таблеток прессованных порошков силуминов

а – Al-10Si-0,5Mg-0,3Fe-0,1Ca, **б** – Al-12Si-0,6Mg-0,5Fe-0,5Ca-0,45Na

$\varphi = 65^\circ$, $\lambda = 0,63$ мкм

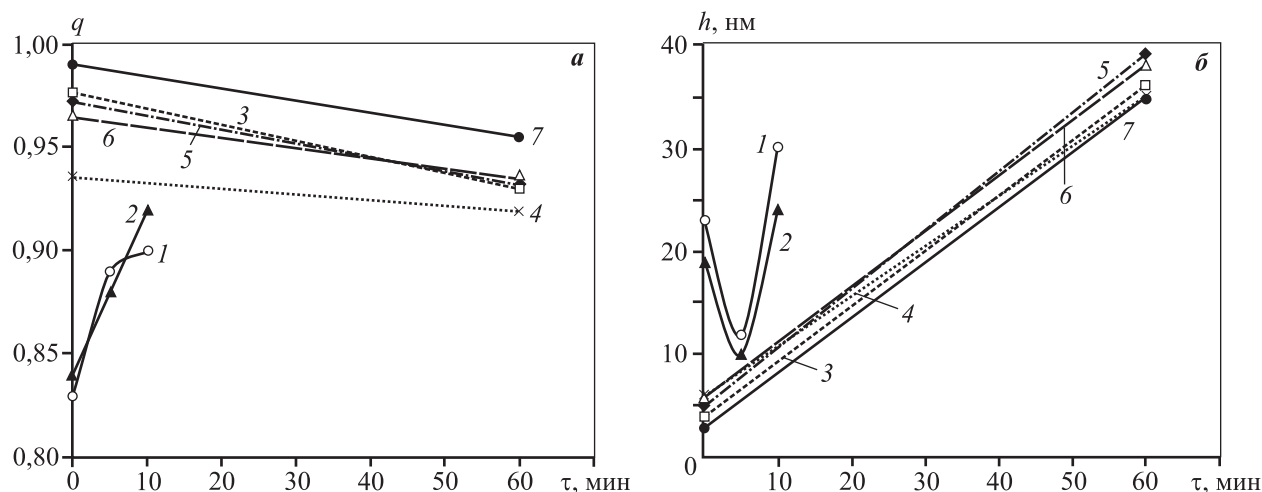


Рис. 9. Зависимости объемной доли металла (сплава) (а) и толщины оксидного слоя (б) от времени окисления таблеток при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе

1 – Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca; 2 – Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na; 3 – Al–1,5Sc; 4 – Al–1,5La; 5 – Al–1,5Ce; 6 – Al–1,5Sm; 7 – АСД-4

ных таблеток порошков силуминов значительно ниже, чем таблеток алюминия и двойных сплавов Al–1,5%PЗМ, а после окисления величина q сплавов уменьшается от 0,93 до 0,88, а у силуминов она, наоборот, возрастает от 0,83 до 0,9 и 0,92 соответственно. Из рис. 9, б видно, что толщина оксидных пленок на порошках алюминия и сплавах Al–1,5%PЗМ увеличивается, а у силуминов она сначала убывает, что связано с частичным уплотнением таблеток за счет появления жидкой фазы, а далее возрастает, как на поверхности массивного сплава. Расчет отражательной способности таблеток силуминов показал ее повышение от 0,6 до 0,72 (Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca) и от 0,62 до 0,74 (Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na).

В порядке возрастания коррозионной стойкости после окисления на воздухе в течение 60 мин при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплавы алюминия с PЗМ располагаются в следующем ряду: Al–1,5%Ce, Al–1,5%Sm, Al–1,5%Sc, Al–1,5%La, АСД-4. Эти данные, полученные на прессованных порошках, согласуются с экспериментами по окислению обычных непрессованных порошков.

В работе [27] были представлены результаты исследования окисления сферических порошков чистого алюминия и с добавками 1,5 мас.% La, Ce, Sm, Ca и Ba на воздухе методом термогравиметрии. Из рис. 10 видно, что по активности термического окисления на воздухе при температурах выше 873 К непрессованные порошки располагаются в подобном порядке.

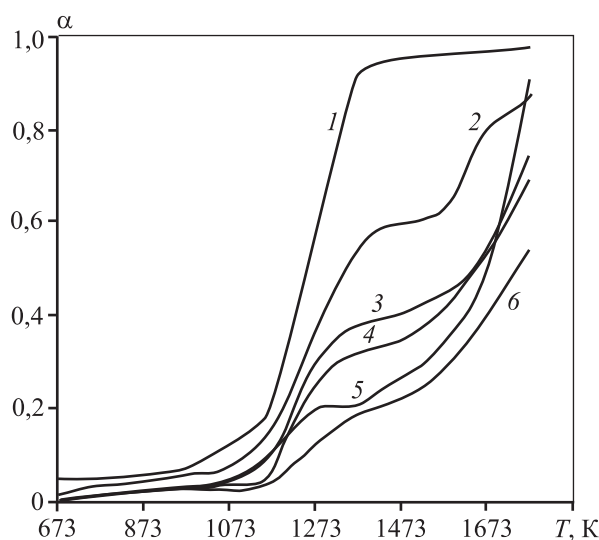


Рис. 10. Кинетические кривые окисления порошков алюминия и его сплавов с PЗМ, полученных распылением азота [27]

1 – Al–1,5Ba, 2 – Al–1,5Ca, 3 – Al–1,5Sm, 4 – Al–1,5Ce, 5 – Al–1,5La, 6 – АСД-4

Заключение

Методом иммерсионной эллипсометрии определены оптические постоянные двойных сплавов на основе алюминия Al–1,5мас.%PЗМ, близкого к эвтектическому, и литейных силуминов Al–(10÷12)Si–Mg, серийно используемых в лазерной 3D-печати, для длины волны гелий-неонового лазера $\lambda = 0,6328\text{ мкм}$. С использованием полу-

ченных данных рассчитаны зависимости отражательной способности сплавов от толщины поверхностной оксидной пленки $R(h)$. Показано, что с увеличением количества легирующего компонента и интерметаллидных фаз в сплаве уменьшается его величина R . Из модифицированных Δ - ψ -номограмм, рассчитанных с использованием уравнения Максвелла—Гарнетта, определены толщины оксидных пленок частиц и объемные доли металла в прессованных порошках, а также исследовано их окисление на воздухе при $t = 600^\circ\text{C}$.

Показано, что окисление порошков алюминия АСД-4 и двойных сплавов $\text{Al}-1,5\%\text{PЗМ}$ описывается простой моделью, в которой с уменьшением доли металла увеличивается толщина оксидной пленки. В порядке возрастания коррозионной стойкости после окисления на воздухе в течение 60 мин при $t = 600^\circ\text{C}$ сплавы алюминия с РЗМ располагаются в следующем ряду: $\text{Al}-1,5\%\text{Ce}$, $\text{Al}-1,5\%\text{Sm}$, $\text{Al}-1,5\%\text{Sc}$, $\text{Al}-1,5\%\text{La}$, АСД-4, что согласуется с результатами исследования окисления порошков этих сплавов гравиметрическим методом. Установлено, что окисление таблеток силицидов идет значительно быстрее и не описывается простой моделью, что обусловлено появлением жидкой фазы на поверхности таблеток.

Таким образом, показана возможность исследования оптических характеристик, активности спекания и окисления металлических порошков методом эллипсометрии, что важно при поиске и разработке новых марок исходного сырья в области SLM- и SLS-технологий.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № АААА-А16-116122810219-4 и при частичной финансовой поддержке программы проекта №18-3-3-5.

Литература/References

1. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009.
Shishkovskiy I.V. Laser synthesis of functional-gradient mesostructures and volume products. Moscow: Fizmatlit, 2009 (In Russ.).
2. Tolochko N.K., Laoui T., Khlopkov Yu.V., Mozzharov S.E., Titov V., Ignatiev M.B. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering. *Rapid Prototyping J.* 2000. Vol. 6. No. 3. P. 155—160.
3. Либенсон М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб.: Наука, 2007.
Libenson M.N. Laser-induced optical and thermal processes in condensed media and their mutual influence. SPb.: Nauka, 2007 (In Russ.).
4. Кривилев М.Д., Харанжевский Е.В., Гордеев Г.А., Анкудинов В.Е. Управление лазерным спеканием металлических порошковых смесей. *Управление большими системами.* 2010. Вып. 31. С. 299—322.
Krivilev M.D., Haranzhevskij E.V., Gordeev G.A., Ankudinov V.E. Controlling laser sintering of metallic powder mixtures. *Upravlenie bolshimi sistemami.* 2010. Iss. 31. P. 299—322 (In Russ.).
5. Randrianalisoa J., Coquard R., Baillis D. Radiative transfer in two-phase dispersed materials. In: *Heat Transfer in Multi-Phase Materials. Advanced Structured Materials.* Vol. 2. Berlin: Springer Heidelberg, 2010. P. 187—234.
6. Иванов Р.А., Селезнёв В.Д. Моделирование и исследование лазерного плавления в методе 3D печати на примере порошка алюминия. *Физика. Технологии. Инновации:* Сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ, 2015. С. 89—95.
Ivanov R.A., Seleznyov V.D. Modeling and investigation of laser melting in the 3D printing method using the example of aluminum powder. In: *Fizika. Tekhnologii. Innovatsii.* Ekaterinburg: Ural'skii federal'nyi universitet, 2015. P. 89—95 (In Russ.).
7. Baillis D., Sacadura J.F. Thermal radiation properties of dispersed media: theoretical prediction and experimental characterization. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.* 2000. Vol. 67. P. 327—363.
8. Gusarov A.V., Kruth J.P. Modelling of radiation transfer in metallic powders at laser treatment. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2005. Vol. 48. P. 3423—3434.
9. Tancrez M., Taine J. Direct identification of absorption and scattering coefficients and phase function of a porous medium by a Monte Carlo technique. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2004. Vol. 47. P. 373—383.
10. Boley C.D., Khairallah S.A., Rubenchik A.M. Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing. *Appl. Optics.* 2015. Vol. 54. P. 2477—2482.
11. Laoui T., Wang X., Childs T.H.C., Kruth J.P., Froyen L. Modeling of laser penetration in a powder bed during selective laser sintering of metal powders: Simulations versus experiments. In: *Proc. SFF Symp.* Austin, 2000. P. 453—460.
12. Fischer P., Karapatis N., Romano V., Glardon R., Weber H.P. A model for the interaction of near-infrared laser pulses with metal powders in selective laser sintering. *Appl. Phys. A.* 2002. Vol. 74. P. 467—474.

13. Иванова А.М., Котова С.П., Куприянов Н.Л., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Физические особенности селективного лазерного спекания порошковых металл-полимерных композиций. *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. No. 5. С. 433—438.
Ivanova A.M., Kotova S.P., Kupriyanov N.L., Petrov A.L., Tarasova E.Yu., Shishkovsky I.V. Physical features of selective lasersintering of powder metal-polymer compositions. *Kvantovaya ehlektronika*. 1998. Vol. 25. No. 5. P. 433—438 (In Russ.).
14. Olakanmi E.O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al—Mg, and Al—Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. *J. Mater. Process. Technol.* 2013. Vol. 213. P. 1387—1405.
15. Гонюенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.
Gopienko V.G. Metal powders of aluminum, magnesium, titanium and silicon. Consumer properties and applications. SPb.: Politekhnikheskiy univ., 2012 (In Russ.).
16. Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and polarized light. Amsterdam: North-Holland Publi. Comp., 1977.
17. Егорова Г.А., Потанов Е.В., Раков А.В. Эллипсометрия тонких прозрачных пленок на алюминии. *Оптика и спектроскопия*. 1976. Т. 41. No. 4. С. 643—647.
Egorova G.A., Potapov E.V., Rakov A.V. Ellipsometry of thin transparent films on aluminum. *Optika i spektroskopiya*. 1976. Vol. 41. No. 4. P. 643—647 (In Russ.).
18. Kempen K., Thijs L., Van Humbeeck J., Kruth J.P. Mechanical properties of AlSi₁₀Mg produced by selective laser melting. *Phys. Proc.* 2012. Vol. 39. P. 439—446.
19. Aboulkhair N.T., Tuck C., Ashcroft I., Maskery I., Everitt N.M. On the precipitation hardening of selective laser melted AlSi₁₀Mg. *Metal. Mater. Trans. A*. 2015. Vol. 46. No. 8. P. 3337—3341.
20. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
Lyakishev N.P. Phase diagrams of double metal systems: Catalogue in 3 volumes. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1996 (In Russ.).
21. Akashev L.A., Popov N.A., Kochedykov V.A., Shevchenko V.G. Ellipsometric study of the surface oxidation of aluminum-heavy REM alloys. *Russ. metallurgy (Metally)*. 2011. No. 2. P. 744—747.
22. Popov N.A., Akashev L.A., Kochedykov V.A., Shevchenko V.G. Thermal oxidation of the intermetallic Al₃Y surface. *Russ. metallurgy (Metally)*. 2013. No.8. P. 553—556.
23. Akashev L.A., Popov N.A., Kuznetsov M.V., Shevchenko V.G. Thermal oxidation of the surface of binary aluminum alloys with rare-earth metals. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. No. 5. P. 852—856.
24. Акашев Л.А., Шевченко В.Г., Кочедыков В.А., Попов Н.А. Способ определения толщины тонкой прозрачной пленки: Пат. 2463554 (РФ). 2011.
Akashev L.A., Shevchenko V.G., Kochedykov V.A., Popov N.A. Method for determining the thickness of a thin transparent film: Pat. 2463554 (RF). 2011 (In Russ.).
25. Афанасьев В.К. Поршневые силумины: Учеб. пос. Кемерово: Полиграф, 2005.
Afanas'ev V.K. Piston silumins: Tutorial. Kemerovo: Poligraf, 2005 (In Russ.).
26. Garcia-Cordovilla C., Louis E., Pamies A. The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium-magnesium alloy. *J. Mater. Sci.* 1986. Vol. 21. P. 2787—2792.
27. Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
Kononenko V.I., Shevchenko V.G. Physicochemistry of activation of disperse systems based on aluminum. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006 (In Russ.).

УДК 669.35.018.58

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-33-41

Получение сплава 70%Cu–30%Fe методами СВС-металлургии и электрометаллургии. Сравнительный анализ микроструктур

© 2019 г. **В.В. Санин, М.Р. Филонов, В.И. Юхвид, Ю.А. Аникин, Д.М. Икорников**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

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

Статья поступила в редакцию 24.01.18 г., доработана 18.01.19 г., подписана в печать 22.01.19 г.

Изучено влияние различных методов получения сплавов системы Cu–Fe из несмешивающихся компонентов. Сплавы с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях долгое время было невозможно получать традиционными металлургическими методами. В связи с этим актуальной проблемой в настоящее время является разработка малозатратных и простых технологий по получению таких сплавов и материалов на их основе, позволяющих задавать необходимый уровень физико-механических свойств. В данной работе впервые использовался энергоэффективный метод СВС-металлургии для получения псевдосплава состава, мас. %: 70Cu–30Fe из оксидных материалов. Эта технология предлагает использование химической энергии, выделяемой в процессе взаимодействия высокоэкзотермических составов термитного типа (в режиме горения), что делает этот метод одним из самых энергоэффективных для получения литых материалов. Короткое время синтеза (десятки секунд) и защита верхней поверхности слитка оксидным расплавом (Al_2O_3) от окисления позволяют проводить процесс в условиях атмосферы. Для сравнительного анализа структурных составляющих образцов сплава были получены стержни аналогичного состава методом вакуумной индукционной плавки из чистых (беспримесных) компонентов Fe и Cu. Выявлено, что высокие температуры расплава СВС-сплава обеспечивают повышенную растворимость Cu в Fe. Затем при кристаллизации структурные составляющие выделяются в виде мелких диспергированных частиц по всему объему, образуя иерархическую структуру, характерную только для сплава СВС. Сплавы 70Cu–30Fe, полученные в режиме горения (СВС), имеют однородную, гомогенную структуру с равномерным распределением всех структурных составляющих по объему образца, что может иметь большой практический интерес, в частности при создании изотропных и анизотропных магнитомягких материалов с высоким значением магнитной энергии.

Ключевые слова: псевдосплавы, Cu–Fe, СВС-металлургия, вакуумная индукционная плавка, несмешивающиеся расплавы, иерархическая структура.

Санин В.В. – инженер науч.-образ. центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sanin@misis.ru, sanin-vitaliy@mail.ru.

Филонов М.Р. – докт. техн. наук, проф., проректор по науке и инновациям НИТУ «МИСиС». E-mail: filonov@misis.ru.

Юхвид В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Аникин Ю.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС». E-mail: otcm2004@mail.ru.

Икорников Д.М. – мл. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. Email: den@ism.ac.ru.

Для цитирования: Санин В.В., Филонов М.Р., Юхвид В.И., Аникин Ю.А., Икорников Д.М. Получение сплава 70%Cu–30%Fe методами СВС-металлургии и электрометаллургии. Сравнительный анализ микроструктур. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 33–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-33-41.

Sanin V.V., Filonov M.R., Yuxhvid V.I., Anikin Yu.A., Ikornikov D.M.

Production of 70%Cu–30%Fe alloy by SHS metallurgy and electrometallurgy. Comparative analysis of microstructures

The influence of different methods used to produce Fe–Cu alloys from immiscible components was studied. Alloys with limited solubility (LS) or pseudoalloys (PA) in a liquid or solid state have long been impossible to obtain with traditional metallurgy methods. This is why developing low-cost and simple technologies to produce such alloys and materials based on them with a possibility to set the required level of physical and mechanical properties is still a relevant problem. This study uses energy-efficient SHS metallurgy method to produce a pseudoalloy with a composition, wt. %: 70Cu–30Fe from oxide materials for the first time. This technology offers using chemical energy generated in the reaction of highly exothermic thermit compositions (in a combustion mode) making it a very energy-efficient method for cast material production. Short synthesis time (tens of seconds), and top surface of ingots

protected from oxidation with an oxide melt (Al_2O_3) enables synthesis in atmospheric conditions. Rods with the same composition were obtained using single-stage vacuum induction remelting from pure (impurity-free) Fe and Cu components for comparative structural studies of alloy sample components. It was found that high melting temperatures of the SHS alloy provides higher solubility of Cu in Fe. Then, when crystallized, structural components are released in the form of small dispersed particles throughout the volume and form a hierarchical structure typical for the SHS alloy only. 70Cu–30Fe alloys produced in a combustion mode (SHS) have a homogeneous structure with structural components distributed uniformly throughout the sample volume, which can be of great practical interest, in particular, for making isotropic and anisotropic hard-magnetic materials with high magnetic energy.

Keywords: pseudoalloys, Cu–Fe, SHS metallurgy, vacuum induction remelting, immiscible melts, hierarchical structure.

Sanin V.V. – Engineer, Scientific-educational center «Nanomaterials and nanotechnologies», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: sanin@mis.ru.

Filonov M.R. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Vice-rector of Science and Innovation, NUST «MISIS». E-mail: filonov@mis.ru.

Yukhvid V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Laboratory of SHS melts and cast materials, Institute of Structural Macrokinetics and Materials, Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Anikin Yu.A. – Cand. Sci. (Tech.), Leading research scientist, Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST «MISIS». E-mail: otc2004@mail.ru.

Ikornikov D.M. – Junior research scientist, Laboratory of SHS melts and cast materials, ISMAN. E-mail: den@ism.ac.ru.

Citation: Sanin V.V., Filonov M.R., Yukhvid V.I., Anikin Yu.A., Ikornikov D.M. Production of 70%Cu–30%Fe alloy by SHS metallurgy and electrometallurgy. Comparative analysis of microstructures. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 33–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-33-41.

Введение

Широко известен класс бинарных и многокомпонентных металлических материалов с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях, которые имеют уникальные служебные характеристики [1–5].

Технологическими трудностями, с которыми сталкиваются металлурги при производстве сплавов данных систем, являются значительное различие удельных масс и точек плавления, а также сильная тенденция сплавов к расслоению в жидком и твердом состояниях в широких интервалах температур и концентраций. Для минимизации эффекта данного явления применяются различные методики подавления расслоения: плавление в невесомости [5], плавление в скрещенных электромагнитных полях [5, 6], механическое перемешивание расплава [7, 8], механическое легирование [9, 10] и др. Таким образом получают материалы со структурой «замороженной эмульсии». Однако все используемые приемы не позволяют достичь оптимального баланса коммерческой эффективности при получении требуемого уровня свойств так называемых псевдосплавов (ПС). Весьма значительное количество систем ПС фактически не имеют технического применения из-за трудностей производства сплавов с необходимым уровнем гомогенного распределения одного компонента в другом. К семейству ПС относятся и сплавы системы Cu–Fe.

Согласно литературным данным интерес к этим материалам непрерывно возрастает [6–15]. Сплавы системы Cu–Fe с матрицей на основе меди (с повышенной ее концентрацией) представляются перспективными для создания магнитомягких материалов, обладающих комплексом высоких эксплуатационных качеств [11–13]. Структурная особенность системы Cu–Fe заключается в том, что составляющие ее фазы фактически не взаимодействуют друг с другом, что представляет дополнительные возможности избирательного воздействия на них для целенаправленного изменения свойств материала в целом [15]. Добившись необходимой дисперсности [2, 11, 14] ферромагнитных частиц железа и обеспечив изотропию их формы, можно ожидать высоких значений магнитной энергии, поскольку, как известно [2, 11, 16–19], удлиненные ферромагнитные частицы критического размера в неферромагнитной матрице не препятствуют перемagnetиванию.

В связи с этим в настоящее время актуальными являются разработка и усовершенствование мало-затратных и простых технологических циклов для получения псевдосплавов и материалов на их основе, которые могут обеспечить им необходимый уровень физико-механических свойств.

Одним из известных и наиболее экономически эффективных способов получения различных металлических материалов является метод саморас-

пространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [20–22].

В настоящей работе впервые рассмотрена возможность синтеза ПС методом центробежной СВС-металлургии. Модельным объектом изучения выбран сплав состава, мас. %: 70Cu–30Fe. Для проведения сравнительных исследований влияния метода получения ПС на его структурные особенности предварительно был выплавлен сплав аналогичного состава методами вакуумно-индукционного переплава (ВИП).

Методика исследования

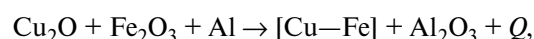
Синтез литого сплава методом СВС-металлургии

Для синтеза литого сплава 70%Cu–30%Fe были использованы порошки оксидов Cu и Fe, а также порошок Al в качестве восстановителя. Размер частиц исходных порошковых компонентов не превышал 100 мкм. Приготовление экзотермических составов включало дозировку необходимых компонентов, смешивание их в планетарном смесителе (15 мин) и засыпку полученной шихты в графитовые формы диаметром 40–80 мм. В табл. 1 приведены марки, химический состав и некоторые характеристики исходных веществ.

Образцы для исследования готовили методом центробежной СВС-металлургии [22], в котором используется химическая энергия, выделяющаяся в процессе взаимодействия высокоэкзотерми-

ческих составов в режиме горения (термитного типа). Поэтому данный способ является одним из самых энергоэффективных при получении литых материалов. Малое время синтеза (0,5–10 с) и защита поверхности слитка оксидным (Al_2O_3) расплавом от окисления позволяют проводить процесс в условиях атмосферы.

Химическую схему синтеза сплава Cu–Fe можно представить как



где массовая доля компонентов подбирается исходя из результатов термодинамических расчетов и фактического анализа состава сплава.

Для интенсификации процесса гравитационной сепарации сплава и оксида алюминия, а также конвективного перемешивания компонентов расплава процесс синтеза проводили в центробежной СВС-установке [21, 22] при воздействии перегрузки в интервале от 2 до 50 ag , где a — центробежное ускорение, g — гравитационное.

Технология СВС-металлургии включает дозировку компонентов, приготовление порошковой смеси и ее засыпку в графитовые формы. Далее формы размещают на роторе центрифуги, при заданных оборотах смесь воспламеняют и проводят синтез в режиме горения. Скорость фронта горения фиксируют с помощью высокоскоростной видеокамеры с последующей обработкой полученной информации [21, 22]. Схематически стадии процесса представлены на рис. 1.

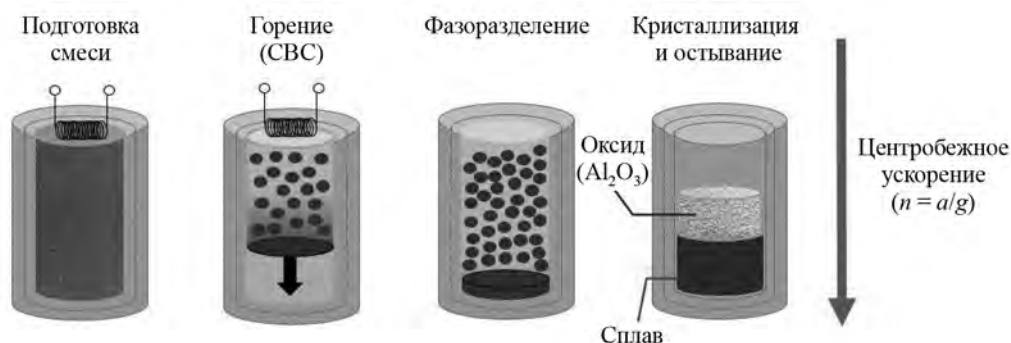


Рис. 1. Основные стадии процесса синтеза литых материалов методом СВС

Таблица 1. Характеристики используемых материалов

Вещество	Марка	Размер частиц, мкм	Содержание осн. материала, %	ТУ
Cu_2O	ЧДА	>100	99,1	ТУ 6-09-765-85
Al	АСД-1	10–40	99,2	ТУ 48-5-226-87
Fe_2O_3	Ч	<50	99,0	ТУ 6-09-5346-87

При помощи программы Thermo [23] был проведен предварительный термодинамический расчет адиабатической температуры горения исследуемой системы для различного соотношения Fe/Cu. Ее расчетная величина составила $T_r = 2520 \pm 5$ °C, это значительно превышает температуру плавления исходных и конечных компонентов, что позволяет получать продукты в литом состоянии.

Из-за взаимной нерастворимости, а также значительной разницы в удельных весах под действием гравитации происходит сепарация, при которой наблюдается разделение металлической (конечный сплав) и оксидной (Al_2O_3) фаз. В результате в донной части формы образуется слиток сплава, а в верхней — оксидный раствор. Под воздействием высокой гравитации, создаваемой в центробежной установке, происходит подавление разброса продуктов горения в процессе синтеза, а также интенсифицируется фазоразделение металлической (сплав) и оксидной фаз (корунд). Это также способствует выравниванию состава материала (гомогенизации), что очень важно для получения ПС и формирования высокодисперсной структуры конечных продуктов.

Выплавка Cu—Fe-сплава в вакуумно-индукционной печи

Для сплавления исследуемого сплава методами ВИП использованы исходные металлы чистотой 99,6 %. Они нагревались в индукторе со скоростью 150 ± 30 °C/мин. После расплавления Cu при $t = 1084$ °C происходило постепенное растворение Fe в расплаве меди. Для выплавки сплава 70%Cu—30%Fe и последующего формования из него конечного изделия (прутка размером 400×8 мм) осуществлялось вытягивание расплава в кварцевые трубки с внутренним диаметром 8 мм в защитной атмосфере аргона квалификации ВЧ (99,995 % Ar), которым заполняется камера индукционной печи ($0,95 \cdot 10^5$ Па) после предварительной откачки воздуха до диффузионного вакуума (10^{-3} Па). Полученный прутки извлекался из печи и охлаждался на воздухе в течение 10—15 мин.

Исследование микроструктуры

Микроструктуру образцов литого сплава — синтезированного (СВС) и полученного ВИП — исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (Германия) на базе Ultra 55

(ускоряющее напряжение 0,02 В — 30 кВ, увеличение $12^{\times}$ — $1\,000\,000^{\times}$).

Контроль химического состава сплавов проводили с помощью оптического эмиссионного спектрометра OBLF на CCD- детекторах.

Тонкую структуру СВС-сплава изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (JEOL, Япония) (увеличение $50^{\times}$ — $150\,000^{\times}$, разрешение по точкам — 0,19 нм, разрешение по линиям — 0,14 нм, ускоряющее напряжение 80—200 кВ). Фольги для анализа готовили методом электролитического травления на установке Struers LECTROPOL-5 (Дания) из вырезанных цилиндрических заготовок диаметром 5 мм и высотой 450—500 мкм с последующим ионным травлением на установке GATAN Model 691 (JEOL, Япония).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сплав Cu—Fe, полученный методом ВИП

Вакуумное вытягивание из расплава в цилиндрическую кварцевую трубку позволило получить образцы в виде тонкого цилиндра (прутка) (рис. 2). Визуальный осмотр его поверхности при небольшом увеличении (с помощью лупы) выявил цветовую неравномерность как на отдельных участках, так и по длине прутка, что, по-видимому, можно объяснить неоднородностью сплава по химическому составу. Это было подтверждено результатами спектроскопии (табл. 2) в различных точках (с интервалом ~ 5 см) по высоте образца.

Исследования микроструктуры сплава методами электронной микроскопии выявили неоднородность по составу (рис. 2) и в объеме (табл. 2) образца.

При малых увеличениях (рис. 3, а) обнаружено, что сплав имеет дисперсную структуру с выраженной неоднородностью распределения частиц Fe в материале матрицы (Cu). При большем увеличении



Рис. 2. Внешний вид образца Cu—Fe-сплава, полученного методом ВИП

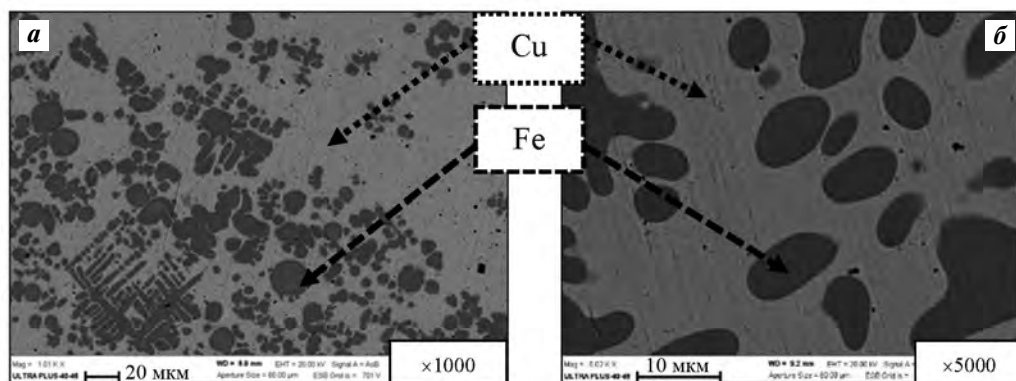


Рис. 3. Микроструктура Cu–Fe-сплава, полученного методом ВИП, при различном увеличении

Таблица 2. Химический состав Cu–Fe-сплава, полученного методом ВИП

№ точки анализа (см. рис. 2)	Содержание, мас. %	
	Fe	Cu
1	29,91	70,09
2	29,91	70,09
3	29,64	70,36
4	29,87	70,13
5	29,44	70,56
6	29,56	70,44
7	29,38	70,62

нии (рис. 3, б) отчетливо видно, что материал состоит из двух фаз с явной границей раздела между ними (частицы Fe и матрица на основе Cu).

Таким образом, можно сделать заключение, что, применяя традиционный метод сплавления и кристаллизации, не удастся получить требуемую микроструктуру с равномерным распределением компонентов по объему и заданной дисперсностью структурных составляющих в сплавах. Кроме того, следует отметить, что анализ нескольких образцов выявил, что структура исследуемого сплава имеет плохую воспроизводимость от плавки к плавке.

Литой сплав Cu–Fe, полученный методом СВС-металлургии

Ранее в работе [21] было показано, что при синтезе литых сплавов методом СВС-металлургии и одновременном воздействии на них высокой гравитации, создаваемой в центробежных установках, происходит уменьшение разброса продуктов горения в процессе синтеза, что способствует выравниванию (гомогенизации) состава сплава и формированию более мелкозернистой структуры

формируемых продуктов. Поэтому первоначально была проведена серия экспериментов по оптимизации условий синтеза Cu–Fe-сплава и исследованию воздействия перегрузки на параметры процесса. Результаты представлены на рис. 4.

Анализ образцов в исследуемом интервале значений ag показал, что слитки сплава, синтезированного при перегрузке более чем 30 г, обладали массой, близкой к расчетной (~98 мас.%), а разброс смеси (η_1) в ходе горения не превышал 1,5 мас.%. Было установлено значительное повышение скорости горения (U_r) системы от 4 до 9 см/с. Наиболее интенсивное ее увеличение наблюдалось при перегрузке от 1 до 30 г.

Внешний вид полученных образцов сплава при различной перегрузке выявил, что при малых ее значениях (менее 15 г) происходит неполное раз-

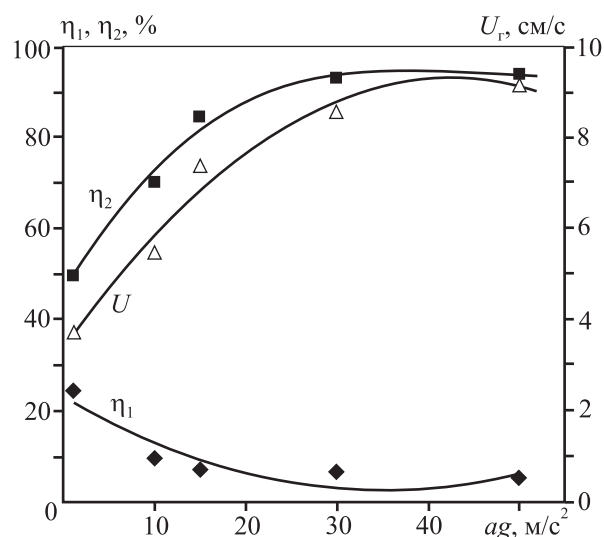


Рис. 4. Влияние перегрузки (ag) на скорость горения (U_r), разброс смеси (η_1) и полноту выхода металлической фазы в слиток (η_2)

деление металлической и оксидной фаз. Визуальное исследование образцов на поперечном срезе показало, что сплавы, полученные при перегрузках ниже 30 г, имели газовые включения (рис. 5, а). Синтез сплавов при перегрузках более 30 г позволил получить слитки с бездефектной макроструктурой (рис. 5, б).

Исходя из полученных данных можно сделать заключение, что оптимальной величиной перегрузки при получении Cu—Fe-сплава методами центробежной СВС-металлургии является значение 50 ± 5 г. Полученный в этих условиях литой образец имел бездефектную макроструктуру (см. рис. 5, б).

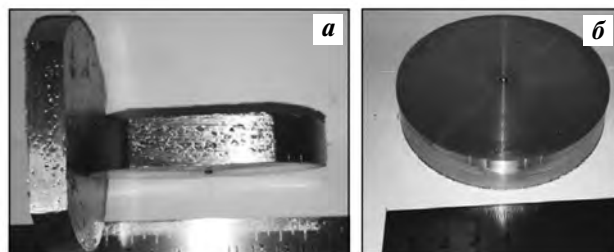


Рис. 5. Внешний вид образцов сплава на поперечном срезе, полученных при перегрузках 15 г (а) и 50 г (б)

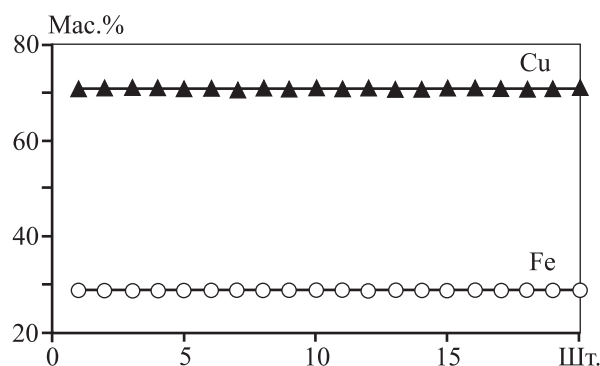


Рис. 6. Результаты химического анализа сплава в разных частях слитка

На синтезированном СВС-слитке Cu—Fe-сплава было проведено аналогичное (см. табл. 2) исследование химической однородности в различных местах слитка. Результаты приведены на рис. 6.

Далее были подготовлены образцы продольного и поперечного срезов для исследования микроструктуры. СЭМ-фотографии представлены на рис. 7 и 8.

Исследование СВС-сплава при малых увеличениях (рис. 7, а, б) показало, что он имеет выраженную дисперсную микроструктуру с равномерно распределенными структурными составляющими каплевидных частиц Fe в медной матрице (прямая «эмульсия»). Анализ микроструктуры СВС сплава при большем увеличении (рис. 7, в) выявил, что частицы Fe внутри объема также имеют выделения округлой формы, предположительно состоящие из твердого раствора на основе Cu (обратная «эмульсия»).

Результаты микроанализа (EDS) СВС-сплава (рис. 8, а) и распределение элементов по структурным составляющим (рис. 8, б) подтвердили наличие дисперсных выделений различного уровня, причем как в Cu-матрице, так и в диспергированных частицах, состоящих из Fe. Следует отметить, что микроанализ локальных областей сплава всегда выявляет наличие обоих компонентов в зоне исследования. Учитывая их малую взаимную растворимость, этот результат представляется несколько необычным.

Поэтому были проведены дополнительные исследования по изучению тонкой микроструктуры синтезированного СВС сплава методами просвечивающей электронной микроскопии. Полученные данные представлены на рис. 9. Видно, что во всем объеме матрицы помимо дисперсных выделений микронных размеров наблюдаются сферические выделения наноуровня. Именно их наличие и объясняет присутствие Fe в матрице (см. спектры 1 и 2 на рис. 8, а).

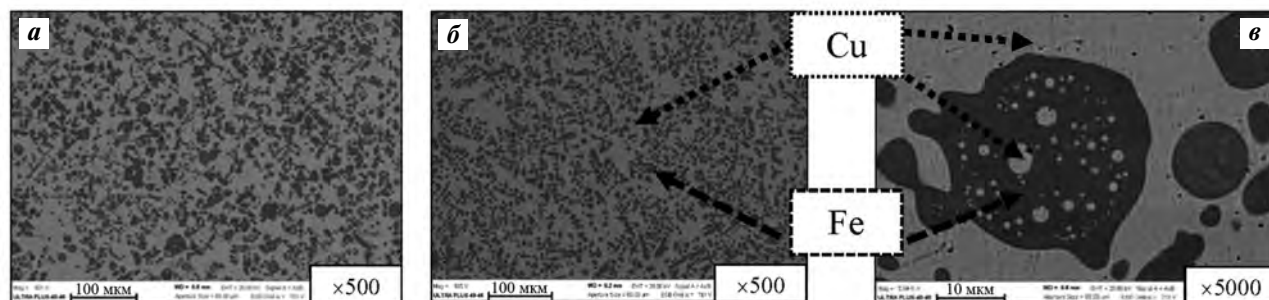


Рис. 7. Фотографии микроструктуры сплава 70%Cu–30%Fe, полученного методом СВС-металлургии

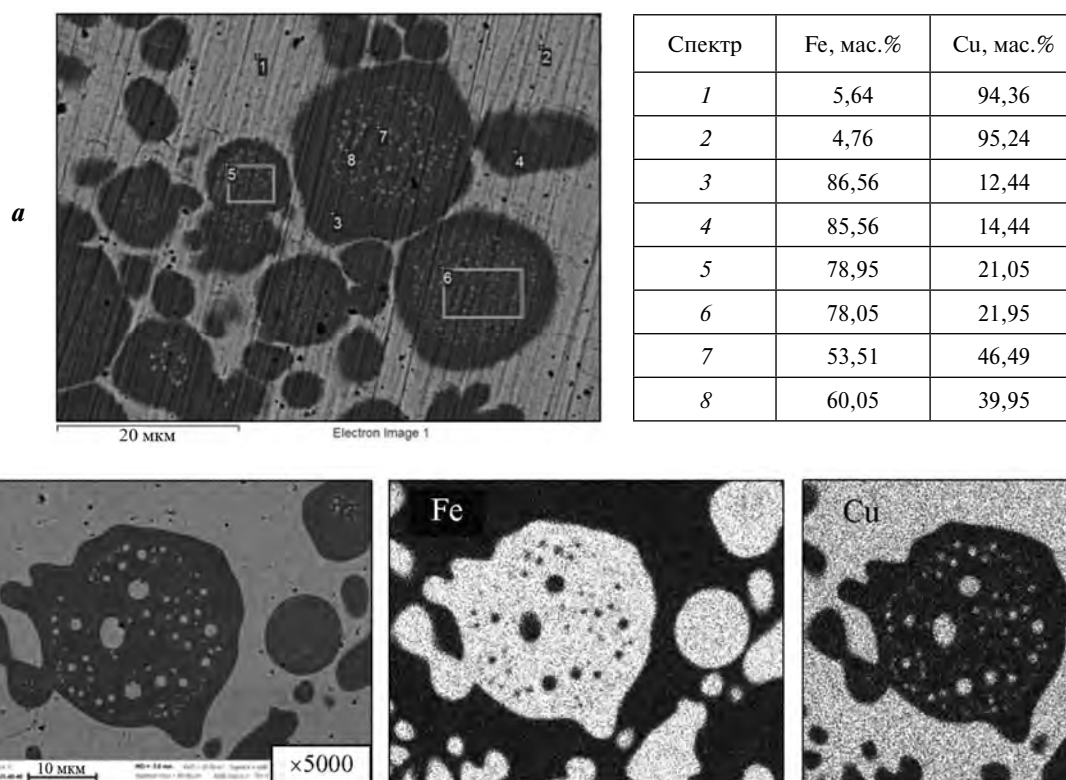
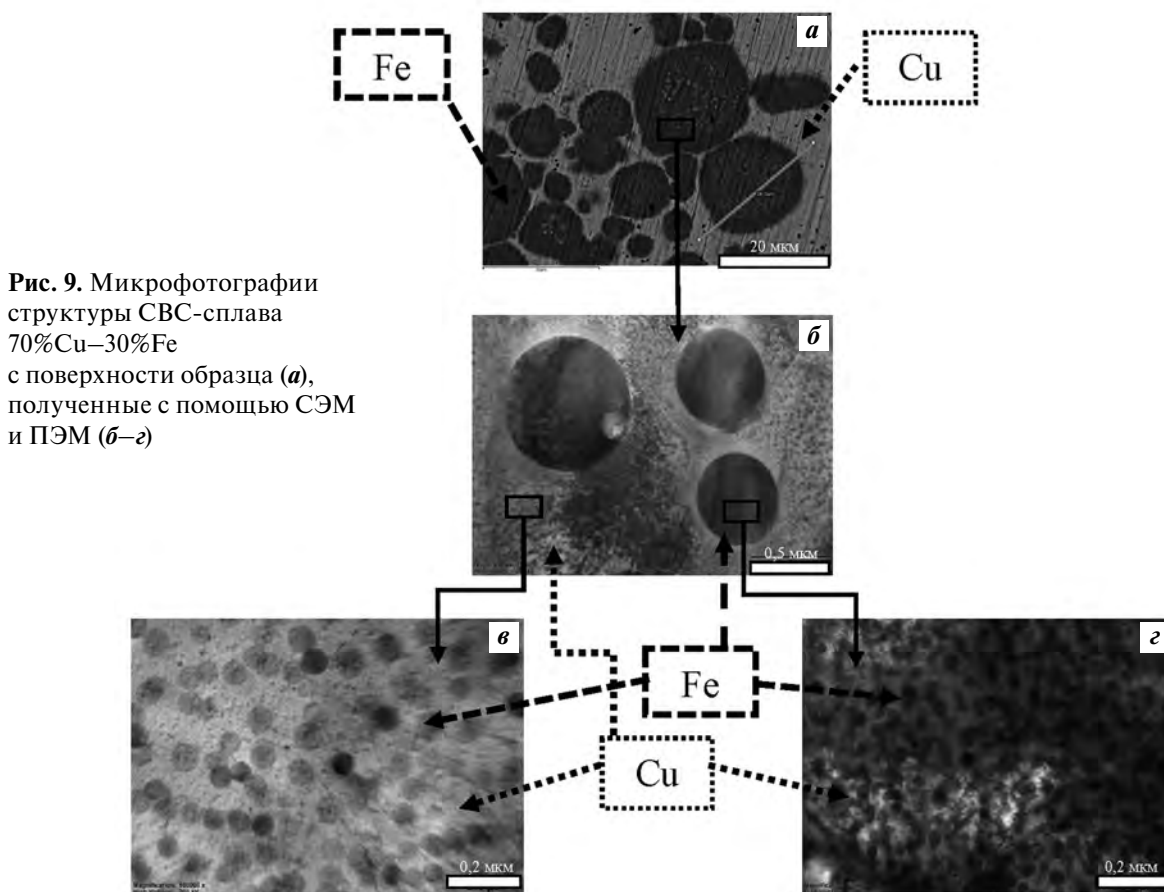


Рис. 8. Микроанализ (EDS) СВС-сплава (а) и распределение элементов по структурным составляющим (б)



Анализ полученных микроструктур (см. рис. 7–9) позволяет сделать заключение о формировании мультимодальной, иерархической структуры, состоящей из трех уровней:

- первый (рис. 9, а) — формирует равномерное распределение железных частиц размером 10–30 мкм в медной матрице по всему объему исследуемого образца;
- второй — образуют выделения частиц Cu размером от 200–400 нм внутри капель железа (рис. 9, б);
- третий — формируют наноразмерные (20–30 нм) выделения железа, которые наблюдаются как в самой матрице (рис. 9, в), так и в объеме частиц, полученных на втором уровне (рис. 9, г).

Данный результат можно объяснить особенностями технологии СВС-металлургии. Температура горения в СВС-смесях превышает 2500 К, поэтому она и обеспечивает повышенную растворимость Cu в Fe. Далее по мере снижения температуры (на стадии кристаллизации) расплава и уменьшения предела растворимости в сплаве происходит выделение меди в виде очень мелких дисперсных частиц. Наблюдаемая в данном эксперименте структура характерна только для СВС-сплава.

Заключение

Впервые предложен и опробован метод СВС-металлургии для получения материалов с ограниченной растворимостью. На примере модельного состава 70%Cu–30%Fe показано, что особенностью данного СВС-сплава является многоуровневое распределение взаимно не смешиваемых компонентов и получение ПС с однородным распределением структурных составляющих.

Сравнивая результаты исследования микроструктур и химического анализа сплавов, полученных методами СВС и ВИП, можно утверждать, что ПС, полученные в режиме горения, имеют однородную, гомогенную структуру с равномерным распределением всех структурных составляющих по объему образца. Это может иметь большой практический интерес, в частности при создании изотропных и анизотропных магнитомягких материалов с высокой магнитной энергией.

Таким образом, показана перспективность СВС-метода для получения и формирования объемных наноструктурных материалов. В перспективе представляют интерес исследования, направленные на комбинирование методов СВС

и последующей механотермической обработки полученных сплавов для управления их структурой и свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00932.

Литература/References

1. Лившиц Б.Г., Линецкий Я.Л., Крапошин В.С. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Metallurgiya, 1980.
Livshits B.G., Linetskiy Ya.L., Kraposhin V.S. Physical properties of metals and alloys. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
2. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Москва: Интерконтакт Наука, 2002.
Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D. Alloys based on systems with limited solubility in the liquid state. Moscow: Intercontact Nauka, 1980 (In Russ.).
3. Bachmaier A., Schmauch J., Aboulfadl H., Verch A., Motz C. On the process of co-deformation and phase dissolution in a hard-soft immiscible Cu single bond Co alloy system during high-pressure torsion deformation. *Acta Mater.* 2016. Vol. 115. P. 333–346.
4. Zhou Sh., Lei J., Xiong Z., Guo J. Gu. Z., Pan H. Effect of Fe content on microstructure and mechanical properties of Cu–Fe-based composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2016. Vol. 26. No. 12. P. 3196–3204. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64452-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64452-7).
5. Dublon G., Habbal F., Bell J.L. Permanent magnet properties of in situ formed multifilamentary composites. *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53. No. 11 P. 8333–8337.
6. Shi G., Chen H., Jiang H., Wang Z., Tang H., Fan Y. Strengthening mechanisms of Fe nanoparticles for single crystal Cu–Fe alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 636. P. 43–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.081>.
7. Prokoshkina D., Esin V., Divinski S. Experimental evidence for anomalous grain boundary diffusion of Fe in Cu and Cu–Fe alloys. *Acta Mater.* 2017. Vol. 133. P. 240–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.024>.
8. Mina R., Hamed M., Abolghasem A. Processing of Cu–Fe and Cu–Fe–SiC nanocomposites by mechanical alloying. *Adv. Powder Technol.* 2017. Vol. 28. No. 8. P. 1882–1887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.04.023>.
9. Dong Q., Wanga M., Shen L., Jia Y., Li Z. Diffraction analysis of α -Fe precipitates in a polycrystalline Cu–Fe alloy. *Mater. Charact.* 2015. Vol. 105. P. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.012>.

10. Fenglin W., Wakoh K., Li Y. Ito Sh., Yamanaka K., Koizumi Y., Chiba A. Study of microstructure evolution and properties of Cu—Fe microcomposites produced by a pre-alloyed powder method. *Mater. Design*. 2017. Vol. 126. P. 64—72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.017>.
11. Cutrano C.S., Lekka Ch.E. Structural, magnetic and electronic properties of Cu-Fe nanoclusters by density functional theory calculations. *J. Alloys and Compd*. 2017. Vol. 707. P. 114—119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.425>.
12. Yufei W., Haiyan G., Yanfeng H., Yongbing D., Jun W., Baode S. First-principles study on the solubility of iron in dilute Cu—Fe—X alloys. *J. Alloys and Compd*. 2017. Vol. 691. P. 992—996. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.247>.
13. Elofsson V., Almyras G.A., Lü B., Boy R.D., Sarakinos K. Atomic arrangement in immiscible Ag—Cu alloys synthesized far-from-equilibrium. *Acta Mater*. 2016. Vol. 110. P. 114—121. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.023>.
14. Yanhui L., Xingjie J., Yongqiang X., Chuntao C., Guoqiang X., Wei. Z. Soft magnetic Fe—Si—B—Cu nanocrystalline alloys with high Cu concentrations. *J. Alloys and Compd*. 2017. Vol. 722. P. 859—863. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.128>.
15. Ghannami M.E., Gómez-Polo C., Rivero G. Hernando A. Exchange correlation length and magnetoresistance in Fe—Cu and Fe—Cu—Ni melt-spun ribbons. *Eur. Lett*. 1994. Vol. 26. No. 9. P. 701—706.
16. Zhiliang P., Timothy J., Rupert D. Formation of ordered and disordered interfacial films in immiscible metal alloys. *Scripta Mater*. 2017. Vol. 130. P. 91—95. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.025>.
17. Jo H.R., Kim J.T., Hong S.H., Kim Yo.S., Park H.J., Park W.J., Park J.M., Kim K.B. Effect of silicon on microstructure and mechanical properties of Cu-Fe alloys. *J. Alloys and Compd*. 2017. Vol. 707. P. 184—188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.352>.
18. Chen Y., Li N., Bufford D.C., Li J., Hattar K., Wang H., Zhang X. In situ study of heavy ion irradiation response of immiscible Cu/Fe multilayers. *J. Nucl. Mater*. 2016. Vol. 475. P. 274—279.
19. Yang Ya., Wang D., Lin J., Khan D. F., Lin G., Jidong Ma. Evolution of structure and fabrication of Cu/Fe multilayered composites by a repeated diffusion-rolling procedure. *Mater. Design*. 2015. Vol. 85. P. 635—639. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.082>.
20. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998.
Merzhanov A.G. Combustion processes and synthesis of materials. Chernogolovka: ISMAN, 1998 (In Russ.).
21. Санин В.Н., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Центробежная СВС-металлургия эвтектических сплавов на основе алюминидов никеля. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2013. No. 3. С. 35—42.
Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yuxhvid V.I. Centrifugal SHS-metallurgy of eutectic alloys based on nickel aluminum. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2013. No. 3. P. 35—42.
22. Sanin V.N., Yuxhvid V.I., Merzhanov A.G. The influence of high-temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless systems. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth*. 2002. Vol. 11. No.1. P. 31—44.
23. Shiryayev A.A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth*. 1995. Vol. 2. No. 4. P. 351—362.

УДК 621.74

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48

Синтез МАХ-фазы Nb₂AlC методом СВС-металлургии

© 2019 г. И.Д. Ковалев, П.А. Милосердов, В.А. Горшков, Д.Ю. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 20.02.18 г., доработана 16.08.18 г., подписана в печать 28.08.18 г.

Методом СВС-металлургии получен литой материал на основе МАХ-фазы Nb₂AlC. Синтез проводился из смеси Nb₂O₅–Al–C с энергетической добавкой CaO₂–Al. Результаты термодинамических расчетов коррелируют с экспериментальными данными. Установлено существенное влияние содержания добавки CaO₂–Al на термодинамические параметры и фазовый состав конечного продукта. Показано, что синтез из указанных смесей протекает в стационарном режиме с формированием устойчивой волны горения. При увеличении содержания добавки скорость горения увеличивается от 6 до 12 мм/с, выход целевого продукта в слиток возрастает от 30 до 47 % (до 15 мас.% добавки), а затем падает. Варьируя состав исходных смесей, можно существенным образом влиять как на параметры синтеза, так и на фазовый состав целевых продуктов. Установлены оптимальные условия синтеза материала, обеспечивающие максимальный выход МАХ-фазы Nb₂AlC в составе слитка. Определяющим фактором, влияющим на содержание Nb₂AlC в конечном продукте, является время существования жидкой фазы в условиях синтеза. Показано, что максимальное количество (67 мас.%) фазы Nb₂AlC достигается при содержании 15 мас.% энергетической добавки в исходной шихте.

Ключевые слова: МАХ-фаза, СВС, тройной карбид, энергетическая добавка.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: i-kovaliev@ism.ac.ru, i2212@yandex.ru.

Милосердов П.А. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Горшков В.А. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

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

Для цитирования: Ковалев И.Д., Милосердов П.А., Горшков В.А., Ковалев Д.Ю. Синтез МАХ-фазы Nb₂AlC методом СВС-металлургии. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 42–48.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48.

Kovalev I.D., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev D.Yu.

Nb₂AlC MAX phase synthesis by SHS metallurgy

A cast material based on the Nb₂AlC MAX phase was obtained by SHS metallurgy. Synthesis was carried out from the Nb₂O₅–Al–C mixture with a high-energy CaO₂–Al additive. Thermodynamic calculation results correlate well with experimental data. It was found that the CaO₂–Al additive content has a substantial effect on the thermodynamic parameters and phase composition of the final product. It was shown that synthesis from the specified mixtures passed in a stationary mode with steady combustion wave. Increasing the additive content leads to increasing combustion rate (from 6 to 12 mm/s), and product yield to ingot increases (from 30 to 47 %) up to 15 wt.% of the additive and then decreases. Variation in the composition of initial mixtures can provide a significant impact on both synthesis parameters and final product phase composition. Optimal conditions of material synthesis to ensure maximum yield of the Nb₂AlC MAX phase in the ingot composition were determined. The liquid phase lifetime during synthesis is a determining factor influencing the Nb₂AlC content in the final product. It is shown that the maximum Nb₂AlC phase amount (67 wt.%) is reached with 15 wt.% of the high-energy additive in the initial charge.

Keywords: MAX phase, SHS, ternary carbide, high-energy additive.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of X-Ray diffraction studies, ISMAN (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: i-kovaliev@ism.ac.ru, i2212@yandex.ru.

Miloserdov P.A. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Laboratory of SHS melts and cast materials, ISMAN. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Gorshkov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of SHS melts and cast materials, ISMAN. E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

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

Citation: Kovalev I.D., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev D.Yu. Nb₂AlC MAX phase synthesis by SHS metallurgy. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 42–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48.

Введение

Тройной карбид Nb_2AlC является представителем семейства МАХ-фаз, имеющих формулу $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, где М — переходный *d*-металл, А — элемент групп IIIA—VIA (Si, Ge, Al, S, Sn и др.), X — углерод или азот ($n = 1\div 5$). МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой P_6/mmc и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[\text{M}_{n+1}\text{X}_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA—VIA групп [1]. Интерес к подобным соединениям обусловлен необычной комбинацией их физико-химических характеристик, связанных со слоистостью на уровне кристаллической структуры. МАХ-фазы сочетают свойства керамики и металлов, что делает их перспективными материалами для использования в условиях высоких температур и окислительных сред [2—4]. Подобно металлам они обладают высокой электро- и теплопроводностью, легко обрабатываются, не чувствительны к термоударам [5, 6]. Подобно керамике они имеют низкую плотность и высокие модуль упругости, жаростойкость и жаропрочность. К настоящему времени известно около 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, содержащих в качестве элемента X углерод или азот.

Фаза Nb_2AlC впервые была синтезирована в 1980 г. [7] при исследовании фазового равновесия в системе Nb—Al—C. Соединение было получено методом дуговой плавки с последующим отжигом в течение 170 ч при температуре 1000 °С. Известны способы синтеза преимущественно однофазного, беспористого Nb_2AlC путем горячего изостатического прессования смеси порошков Nb, графита и Al_4C_3 при температуре 1600 °С и давлении 100 МПа в течение 8 ч [8]. Сообщается также о получении Nb_2AlC из смеси порошков NbC, Nb и Al при 1650 °С и 30 МПа в течение 90 мин [9]. Также соединение Nb_2AlC в виде тонких пленок получали с помощью магнетронного распыления [10]. Недостатками всех этих методов являются использование сложного оборудования и значительные энергозатраты — процессы протекают при высоких температурах (до 1700 °С) и давлениях (до 100 МПа) в течение длительного времени, причем в результате получают образцы небольших размеров.

Одним из перспективных технологий получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который практически не требует затрат электроэнергии и

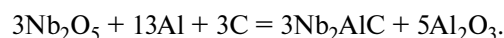
обладает высокой производительностью и экологической чистотой [11—13]. Методом СВС из элементов были синтезированы МАХ-фазы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 [14—16]. Авторами [17] исследована возможность получения МАХ-фазы Nb_2AlC при горении порошковых смесей Nb_2O_5 —Al— Al_4C_3 . В результате получен композиционный порошок, состоящий из фаз Nb_2AlC , Al_2O_3 , NbC и интерметаллидов ниобия. В работе [18] для синтеза использована смесь 2Nb—Al—C, которую сжигали в азоте. Конечный продукт содержал фазы Nb_2AlC и NbC.

Одним из направлений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является СВС-металлургия, позволяющая получать материалы в литом состоянии. Ее особенность состоит в использовании смесей оксидов металлов, металла-восстановителя (Al, Mg) и углерода. При определенном соотношении реагентов температура горения таких смесей превышает температуру плавления исходных веществ и конечных продуктов [19—21]. В результате продукт формируется в жидкофазном состоянии, происходит фазоразделение, а материал после охлаждения — литой. Впервые метод СВС-металлургии для синтеза МАХ-фаз был применен для получения Cr_2AlC [19].

Настоящая работа является продолжением исследований возможности синтеза МАХ-фаз методом СВС и посвящена поиску оптимальных условий получения фазы Nb_2AlC .

Материал и методики исследований

В качестве исходных компонентов применяли смеси порошков оксида ниобия (IV), пероксида кальция (IV), алюминия и углерода с размером частиц от 10 до 160 мкм. Расчет соотношений компонентов производили, используя следующую схему реакции:



Смешивание компонентов шихты осуществляли вручную в фарфоровой ступке в течение 5—10 мин в вытяжном шкафу. Время и способ смешивания не имеют принципиального значения в технологии СВС-металлургии, что обусловлено формированием продукта в жидкофазном состоянии. Готовую шихту массой 20 г помещали в кварцевый контейнер диаметром 20 мм, высотой 50 мм. Синтез проводили в СВС-реакторе при начальном из-

быточном давлении аргона 5 МПа. Реакцию инициировали вольфрамовой спиралью.

Адиабатическую температуру горения и предполагаемый состав конечных продуктов рассчитывали в программе THERMO [21]. В экспериментах определяли полноту выхода целевой «металлической» фазы в слиток (η_1^{exp}) и величину диспергирования продуктов из контейнера (η_2^{exp}) по формулам

$$\eta_1^{\text{exp}} = m_{\text{сл}}/M_{\text{см}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$\eta_2^{\text{exp}} = (M_{\text{см}} - M_{\text{к}})/M_{\text{см}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $M_{\text{см}}$ — масса исходной смеси, $m_{\text{сл}}$ — масса целевой «металлической» фазы (слитка), $M_{\text{к}}$ — конечная масса образца.

Следует отметить, что термодинамический расчет для оценки температуры горения ($T_{\text{г}}$) проводили без учета образования МАХ-фазы, так как величина энтальпии образования фазы Nb_2AlC (ΔH) в литературе отсутствует. Также термодинамически определяли выход газообразных продуктов, коррелирующий с диспергированием продуктов горения. Такая корреляция ранее многократно подтверждалась экспериментальными данными.

Термодинамические расчеты показали, что температура горения смеси составляет 2870 К, т.е. она превышает температуры плавления конечных продуктов Nb_2AlC ($T_{\text{пл}} \approx 2000$ К) и Al_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2330$ К), следовательно, в волне горения они должны находиться в жидкофазном состоянии. Из-за различной плотности Nb_2AlC ($\rho = 6,5$ г/см³) и Al_2O_3 ($\rho = 3,8$ г/см³) под действием гравитации происходит разделение фаз конечных продуктов: более тяжелая «металлическая» фаза оседает вниз, формируя слиток, а более легкая оксидная фаза располагается в верхней части образца. Макроструктура нижней части слитка — беспористая и характеризуется металлическим цветом в отличие от пористой оксидной фазы. Для повышения величины $T_{\text{г}}$ и полного разделения оксидной и металлической фаз в исходную смесь вводили высокоэнергетическую добавку состава, %¹ $3\text{CaO}_2\text{—}2\text{Al}$, температура горения которой составляет $T_{\text{г}} = 4250$ К.

Фазовый состав продуктов идентифицировали на основе данных рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излу-

чение с монохроматором на вторичном пучке). Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Количественное соотношение фаз определяли методом Ритвельда в программном пакете PDWin с использованием известных структурных данных полученных фаз. Подгонка теоретической формы пиков к экспериментальной осуществлялась функцией псевдо-Фойгта. Проводилось уточнение фона, профильных параметров дифракционных линий и параметров элементарной ячейки. Рассчитанные в процессе уточнения взвешенный и профильный R -факторы лежат в интервалах $R_{\text{wp}} = 8\div 10 \%$ и $R_p = 6\div 7 \%$.

Исследование микроструктуры материала проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Термодинамический расчет показал, что введение в смесь добавки $3\text{CaO}_2\text{—}2\text{Al}$ приводит к росту адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$) и диспергированию конечных продуктов (η_2^{calc}) при уменьшении выхода целевого продукта в слиток (η_1^{calc}). Наиболее интенсивный рост $T_{\text{ад}}$ наблюдается при изменении содержания добавки (α) от 0 до 12 %, после чего зависимость $T_{\text{ад}}(\alpha)$ выходит на плато. При этом заметный рост величины η_2^{calc} наблюдается при $\alpha > 10 \%$ (рис. 1). Во всем интервале

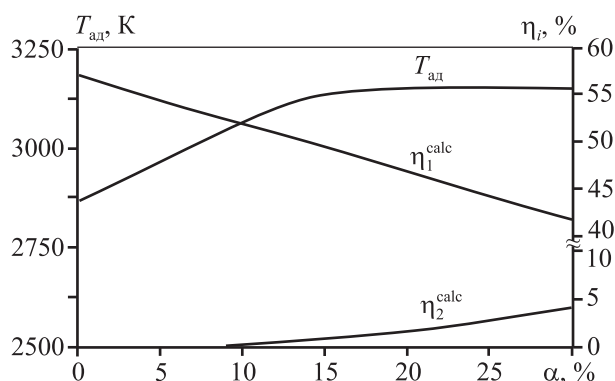


Рис. 1. Влияние содержания активированной добавки (α) на расчетные параметры синтеза: адиабатическую температуру горения ($T_{\text{ад}}$), выход целевого продукта в слиток (η_1^{calc}) и диспергирование продуктов из реакционной формы (η_2^{calc})

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

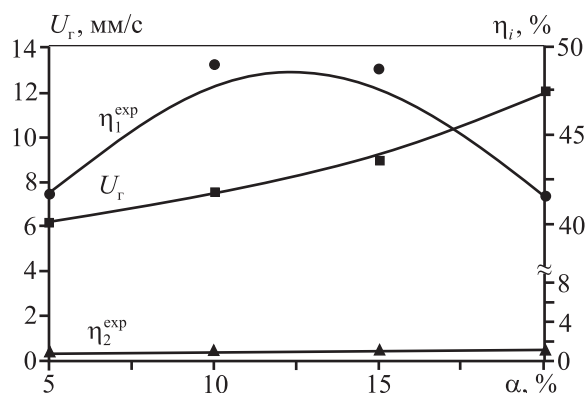


Рис. 2. Влияние содержания активирующей добавки на скорость горения (U_r), выход целевого продукта в отдельный слиток (η_1^{exp}) и диспергирование продуктов из реакционной формы (η_2^{exp})

$\alpha = 0\div 30$ % расчетная адиабатическая температура горения меняется от 2870 до 3130 К и превышает $T_{\text{пл}}$ расчетных конечных продуктов Nb_2AlC и Al_2O_3 .

Экспериментальные результаты показали, что синтез фазы Nb_2AlC из смесей с различным содер-

жением добавки протекает в стационарном режиме с формированием устойчивой волны горения. При изменении α от 0 до 20 % скорость горения увеличивается от 6 до 12 мм/с. Выход целевого продукта в слиток (η_1^{exp}) растет от 30 до 47 % при изменении α от 0 до 15 %, а при $\alpha > 15$ % он падает. Диспергирование η_2^{exp} на всем участке изменения α не превышает 1,5 % (рис. 2).

Анализ макроскопической структуры образца после остывания подтвердил, что под действием гравитации происходит разделение слитка на два слоя — «керамический» (верхний) и «металлический» (нижний), что является доказательством наличия жидкой фазы в волне горения. Результаты РФА показали (рис. 3), что состав слитка, сформировавшегося в нижней части образца, существенно зависит от количества в исходной смеси добавки $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$. Конечный продукт содержит МАХ-фазу Nb_2AlC , карбиды Nb_3AlC и NbC , а также алюминиды системы $\text{Nb}-\text{Al}$, соотношение которых зависит от содержания добавки в исходной смеси (см. таблицу). Максимальное количество фазы Nb_2AlC (67 %), удалось получить при $\alpha = 15$ %.

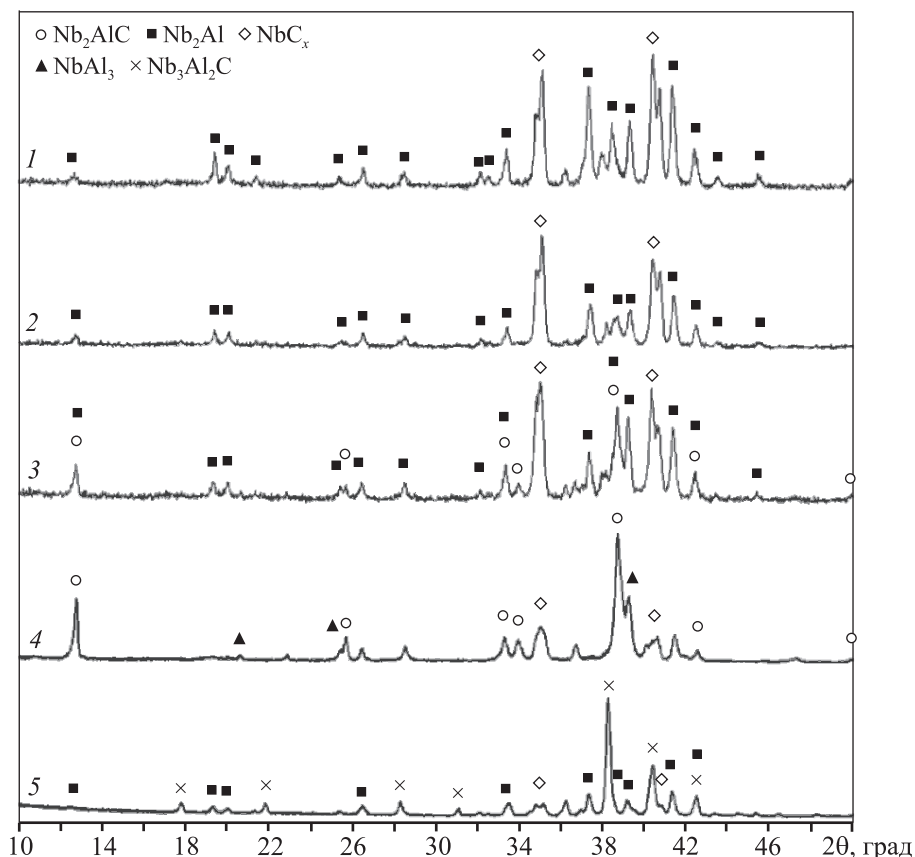


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов, полученных при различном содержании добавки $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$
1 — $\alpha = 0$, 2 — 5 %, 3 — 10 %, 4 — 15 %, 5 — 20 %

Фазовый состав слитка

Фаза	Содержание $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$ в исх. смеси, мас. %				
	$\alpha = 0$	5	10	15	20
Nb_2AlC	0	0	43	67	0
$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$	0	0	0	0	77
Nb_2Al	65	54	31	0	19
NbAl_3	0	0	0	24	0
NbC	35	46	26	9	4

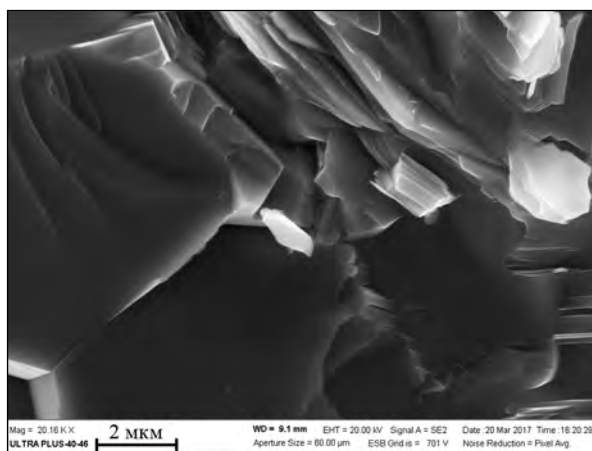


Рис. 4. Микроструктура материала, синтезированного из смеси, содержащей 15 % добавки $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$

В конечном продукте всегда содержатся карбидные и интерметаллидные фазы ниобия.

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают данные РФА, что синтезированный материал содержит МАХ-фазу Nb_2AlC : в структуре присутствуют зерна характерной вытянутой формы, типичной для этих соединений (рис. 4).

При $\alpha < 10$ % основными фазами являются карбид и алюминид ниобия — NbC и Nb_2Al . МАХ-фаза Nb_2AlC появляется в составе материала при содержании добавки более 10 %. Узкие дифракционные линии фазы Nb_2AlC свидетельствуют о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры, сформировавшейся при кристаллизации. Параметры элементарной ячейки полученной МАХ-фазы ($a = 0,311$ нм, $c = 1,389$ нм) соответствуют данным базы PDF2 (card №55-0473, $a = 0,3106$ нм, $c = 1,3888$ нм). Как показали результаты термодинамических расчетов (см. рис. 1), увеличение содержания $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$ до 15 % приводит к росту адиабатической температуры горения до максимального значения 3130 К. Принимая во

внимание, что температура плавления фазы NbC , присутствующей во всех исследуемых образцах, составляет 3870 К, можно утверждать, что ее образование происходит при взаимодействии расплава ниобия с углеродом. В результате в волне горения образуются кристаллы NbC , окруженные расплавом $\text{Nb}-\text{Al}$.

Формирование тройного соединения — МАХ-фазы Nb_2AlC — происходит по механизму растворения первоначально образовавшегося карбида в окружающем расплаве [16]. Процесс растворения NbC в расплаве $\text{Nb}-\text{Al}$ протекает за фронтом горения, что обуславливает насыщение расплава углеродом и создание концентрационных условий для кристаллизации фазы Nb_2AlC . Важным фактором является время существования жидкой фазы в условиях синтеза, которое влияет и на фазоразделение, и на содержание Nb_2AlC в конечном продукте. Чем выше температура синтеза, тем более длительное время материал находится в жидкофазном состоянии, обеспечивая повышенный выход МАХ-фазы при изменении содержания добавки от 0 до 15 %. Охлаждение материала приводит к кристаллизации слитка, не позволяет установиться равновесию в системе и образоваться монофазному продукту Nb_2AlC . В результате синтезированный материал содержит несколько фаз. Наибольшее содержание МАХ-фазы Nb_2AlC (67 %) в конечном продукте получено при $\alpha = 15$ %.

При $\alpha = 20$ % основными фазами в составе продукта синтеза (см. таблицу) являются тройной карбид $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ и Nb_2Al , а МАХ-фаза Nb_2AlC и интерметаллид с высоким содержанием алюминия NbAl_3 отсутствуют. Можно предположить, что образование тройного карбида $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ вызвано взаимодействием Nb_2AlC с расплавом $\text{Nb}-\text{Al}$. Отсутствие в продукте интерметаллида NbAl_3 подтверждает, что происходит сдвиг фазового состава кристаллизующегося расплава в сторону формирования интерметаллида с низким содержанием алюминия Nb_2Al .

Минимальная температура кристаллизации расплава в двойной системе $\text{Nb}-\text{Al}$ отвечает температуре эвтектики $\text{Nb}_2\text{Al}-\text{NbAl}_3$ и составляет 1860 К. По-видимому, процессы фазообразования, происходящие с участием жидкой фазы, протекают при охлаждении материала до этой температуры. Согласно термодинамической оценке адиабатическая температура при содержании добавки более 15 % не увеличивается (см. рис. 1) и состав-

ляет 3130 К, превышая значения $T_{пл}$ всех фаз, образующихся в исследуемой системе, за исключением NbC. Вместе с тем количество оксидной фазы Al_2O_3 —CaO с увеличением доли добавки растет, что приводит к более медленному охлаждению материала вследствие выделения теплоты при кристаллизации оксидов.

Механизм формирования Nb_3Al_2C требует более детального исследования. Сведения о фазе Nb_3Al_2C крайне немногочисленны. Первые сообщения о ней приведены в работах 1960-х гг. [22, 23], где представлены данные о ее кристаллической структуре. Было установлено, что Nb_3Al_2C имеет кубическую структуру типа Al_3 (β -Mn) пространственной группы $P4132$. Позже эти данные были внесены в базу ICDD PDF2 (card № 30-32).

В обзорной работе широкого круга тройных систем [24] приведен участок фазовой диаграммы Nb—Al—C при $T = 973$ К с единственной тройной фазой Nb_2AlC и сообщается, что фаза Nb_3Al_2C является нестабильной при этой температуре. Авторами [25] при исследовании возможности синтеза MAX-фазы Nb_4AlC_3 методом горячего прессования из порошковой смеси Nb : Al : C = 4 : 1,3 : 2,7 фаза Nb_3Al_2C была обнаружена в небольшом количестве в продукте при температуре синтеза до 1773 К, а выше этого значения ее присутствия уже не наблюдалось.

Данные о свойствах тройного карбида Nb_3Al_2C в литературе отсутствуют, что связано со сложностью ее получения в чистом виде. Получение и изучение свойств Nb_3Al_2C представляют несомненный интерес для будущих исследований.

Анализ результатов показал, что, варьируя состав исходных смесей, можно существенным образом влиять как на параметры синтеза (U_r , η_1^{exp} , η_2^{exp}), так и фазовый состав целевых продуктов. Наблюдаемая корреляция экспериментальной зависимости скорости горения (U_r) и расчетной адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) от количества добавки (α) соответствует представлениям теории горения. Прослеживается также корреляция экспериментальной зависимости диспергирования η_2^{exp} и расчетной η_2^{calc} от α . Известно, что величина диспергирования связана с характеристиками горения соотношением

$$\eta_2^{exp} \sim aT_r/P, \quad (3)$$

где a — суммарная концентрация газообразных продуктов синтеза, T_r — температура горения, P — давление в реакторе.

Связь полноты выхода целевого продукта в слиток с температурой горения имеет вид

$$\eta_1^{exp} \sim \exp[-E/(RT)], \quad (4)$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная.

Расчетная адиабатическая температура (см. рис. 1) растет при изменении α от 0 до 12,5 %. На этом же участке наблюдается повышение η_1^{exp} , что соответствует приведенной формуле (4). Однако следует отметить, что при увеличении α одновременно с температурой горения растет доля оксидной фазы в исходной смеси. При $\alpha > 12,5$ % величина $T_{ад}$ выходит на плато, а содержание оксидной фазы в исходной смеси продолжает увеличиваться, что приводит в итоге к падению η_1^{exp} .

Исходя из полученных результатов по выходу целевого продукта и фазовому составу слитка следует, что оптимальное количество энергетической добавки для получения максимального количества фазы Nb_2AlC составляет 15 %.

Выводы

1. Термодинамические расчеты и экспериментальные результаты горения в системе $3Nb_2O_5$ — $13Al$ — $3C + \alpha(3CaO_2$ — $2Al)$ показали, что содержание энергетической добавки существенно влияет на закономерности синтеза и состав конечных продуктов.

2. Установлены оптимальные условия синтеза материала, обеспечивающие максимальный выход MAX-фазы Nb_2AlC в составе слитка.

3. Показано, что наибольшее содержание (67 %) фазы Nb_2AlC достигается при введении в исходную шихту 15 % энергетической добавки CaO_2 — Al .

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley VCH, 2013.
2. Barsoum M.W., El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials. *Amer. Sci.* 2001. Vol. 89. P. 336—345.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P.195—227.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2014. Vol. 92. No. 3. P. 20—27.

5. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solid.* 2011. Vol. 59. P. 2238—2257.
6. Rahman M.A., Rahaman M.Z. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications: Review article. *Amer. J. Modern Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75—91.
7. Schuster J.C., Nowotny H. Investigations of the ternary systems (Zr, Hf, Nb, Ta)—Al—C and studies on complex carbides. *Z. Metallkd.* 1980. Bd. 71. S. 341—346.
8. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and mechanical properties of Nb₂AlC and (Ti,Nb)₂AlC. *J. Alloys and Compd.* 2002. Vol. 347. No. 1. P. 271—278.
9. Zhang W., Travitzky N., Hu C.F., Zhou Y.C., Greil P. Reactive hot pressing and properties of Nb₂AlC. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. P. 2396—2399.
10. Scabarozi T.H., Roche J., Rosenfeld A., Lim S.H., Salamanca-Riba L., Yong G., Takeuchi I., Barsoum M.W., Hettlinger J.D., Lofland S.E. Synthesis and characterization of Nb₂AlC thin films. *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 517. P. 2920—2923.
11. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. Chernogolovka: ISMAN, 2001.
12. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 12. P. 1779—1786.
13. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239.
14. Łopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 12. P. 3051—3053.
15. Zhu C., Zhu J., Wu H., Lin H. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles. *Rare Metals.* 2015. Vol. 34. No. 2. P. 107—110.
16. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti—Si—C system: A crystallochemical study. *Int. J. of SHS.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 217—221.
17. Yeh C.L., Kuo C.W. An investigation on formation of Nb₂AlC by combustion synthesis of Nb₂O₅—Al—Al₄C₃ powder compacts. *J. Alloys and Compd.* 2010. Vol. 496. P. 566—571.
18. Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti₃SiC₂ и Nb₂AlC. *Вестник Томского гос. ун-та. Химия.* 2015. No. 1. С. 33—38.
19. Radischevsky V.L., Lepakova O.K., Afanasiev N.I. Synthesis, structure and properties of Ti₃SiC₂ and Nb₂AlC MAX-phases. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo universiteta. Khimija.* 2015. No. 1. С. 33—38 (In Russ.).
20. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr₂AlC. *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 3. P. 271—277.
21. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Kovalev I.D. Cast ceramics by metallothermic SHS under elevated argon pressure. *Int. J. of SHS.* 2017. Vol. 26. No. 1. P. 60—64.
22. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *Int. J. of SHS.* 1995. Vol. 4. No. 4. P. 351—362.
23. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Kohlenstoff-haltige ternäre Phasen (Nb₃Al₂C und Ta₃Al₂C). *Monatsh. Chem.* 1963. Vol. 94. P. 332—333.
24. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Phasen mit Aufgefüllter β-Manganstruktur. *Monatsh. Chem.* 1963. Bd. 94. S. 672—676.
25. Gusev A.I. Phase equilibria in M—X—X' and M—Al—X ternary systems (M = transition metal; X, X' — B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. No. 5. P. 379—419.
26. Hu C., Li F., He L., Liu M., Zhang J., Wang J., Bao Y., Wang J., Zhou Y. In situ reaction synthesis, electrical and thermal, and mechanical properties of Nb₄AlC₃. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 7. P. 2258—2263.

УДК 621.762-419.8

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-49-56

Многокритериальная оптимизация методом «идеальной точки» состава сырья для изготовления композитной заготовки

© 2019 г. В.Г. Титов, А.Г. Залазинский, Д.И. Крючков, А.В. Нестеренко

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 31.10.18 г., доработана 30.01.19 г., подписана в печать 05.02.19 г.

Приведены результаты экспериментального исследования свойств спрессованных и спеченных брикетов из смеси следующих порошков: высокопрочного сплава ВТ-22, изготовленного распылением плазмой отходов промышленного производства титана; титана марки ПТМ-1, полученного гидридно-кальциевым способом; никель-алюминиевого сплава ПВ-Н70Ю30. Показано, что выбор состава шихты для изготовления композитных заготовок связан с необходимостью решения задачи оптимизации нескольких конкурирующих целевых функций. В качестве критериев оптимизации выбраны относительная плотность и прочность брикетов при осевом сжатии после спекания, а также стоимость шихты. Поставлена задача и предложена методология выбора оптимального состава шихты, обеспечивающего необходимые значения плотности и прочности, а также относительно невысокую стоимость изделий. Задача многокритериальной оптимизации решена методом «идеальной точки». Результаты вычислений сопоставлены с ранее полученными решениями рассматриваемой задачи методами Парето, линейного программирования и обобщенного критерия. Показано, что различные методы многокритериальной оптимизации приводят к существенно отличающимся результатам. При этом метод идеальной точки дает наименьшее расхождение между экспериментальными и модельными значениями выбранных критериев оптимизации. Результаты работы использованы для создания экспертной системы многокритериальной оптимизации технологических процессов изготовления композитов. Состав шихты, полученный с использованием метода идеальной точки, передан на промышленное предприятие, где была изготовлена деталь осесимметричной формы, у которой предел прочности и относительная плотность материала соответствуют прогнозируемым значениям.

Ключевые слова: многокритериальная оптимизация, метод идеальной точки, прессование композита, некомпактное титаносодержащее сырье, относительная плотность, прочность.

Титов В.Г. – канд. техн. наук, вед. программист лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН (620049 г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). E-mail: titovvg1966@mail.ru.

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

Крючков Д.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН. E-mail: kru4koff@bk.ru.

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

Для цитирования: Титов В.Г., Залазинский А.Г., Крючков Д.И., Нестеренко А.В. Многокритериальная оптимизация методом «идеальной точки» состава сырья для изготовления композитной заготовки. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 49–56. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-49-56.

Titov V.G., Zalazinsky A.G., Kryuchkov D.I., Nesterenko A.V.

Multi-criteria optimization by the «ideal point» method of raw material composition for composite blank manufacturing

The paper provides the results of an experimental study into the properties of compressed and sintered compacts of the following powders: VT-22 high-strength titanium alloy manufactured by plasma spraying of industrial titanium production waste, PTM-1 grade titanium manufactured by the hydrate-calcium method, and PV-N70Yu30 nickel-aluminum alloy. It was shown that charge composition selection for composite blank manufacturing is connected with the need to ensure optimization of several competing target functions. The relative density and strength of compacts under axial compression after sintering, as well as charge cost were chosen as optimization criteria. The problem was set and the method was proposed to select an optimal charge composition providing the necessary values of density, strength, as well as relatively low cost of products. The problem of multi-criteria optimization was solved based on the «ideal point» method. The results of calculations were compared with the previously obtained solutions of the problem under consideration using the Pareto method, linear programming, and generalized criterion. It was shown that different methods of multi-criteria optimization lead to significantly different results. In this case, the «ideal point» method gives the minimum discrepancy between the experimental and model values of the optimization criteria selected. The results of this study were used to create an expert system for the multi-criteria optimization of composite manufacturing processes. The

charge composition obtained by the «ideal point» method was transferred to an industrial plant where an axially symmetric part was manufactured. The ultimate strength and relative density of the manufactured part material were in conformity with the predicted values.

Keywords: multi-criteria optimization, ideal point method, composite compacting, incompact titanium-containing raw materials, relative density, strength.

Titov V.G. – Cand. Sci. (Tech.), Lead programmer, Laboratory of system simulation, Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IES UB RAS) (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomolskaya str., 34), E-mail: titovvg@mail.ru.

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

Kryuchkov D.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Laboratory of system simulation, IES UB RAS. E-mail: kru4koff@bk.ru.

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

Citation: Titov V.G., Zalazinsky A.G., Kryuchkov D.I., Nesterenko A.V. Multi-criteria optimization by the «ideal point» method of raw material composition for composite blank manufacturing. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 49–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-49-56.

Введение

Титансодержащие материалы находят применение во многих областях промышленного производства. Вместе с тем изготовление заготовок и изделий из таких материалов отличается высокой энергоемкостью и сопровождается значительным количеством трудноперерабатываемых отходов [1]. Переработка отходов металлургического производства титана может быть осуществлена с использованием технологий порошковой металлургии, позволяющих существенно уменьшить материалоемкость продукции и объем механической обработки [2]. При этом открываются перспективы для создания новых композитов и изделий из них, обладающих уникальными свойствами [3]. Ранее было показано [4, 5], что выбор компонентов и варьирование состава шихты оказывают существенное влияние на физико-механические свойства, а также стоимость композитов и изготавливаемых из них изделий.

В данной работе определены прочность и относительная плотность брикетов, спрессованных и спеченных из порошковых композиций, содержащих в своем составе переработанные отходы промышленного производства титана.

Цель работы — решение задачи определения оптимального состава шихты методом «идеальной точки» для совершенствования процессов изготовления композитных заготовок из некомпактного титансодержащего сырья.

Методы исследования

Объектом исследования был порошковый композит, спрессованный из порошка сплава ВТ-22, полученного распылением плазмой, с добавками

порошка титана ПТМ-1, приготовленного гидридно-кальциевым способом, и порошка никель-алюминиевого сплава ПВ-Н70Ю30.

С целью выбора оптимального состава порошкового композита для производства изделий, стойких к воздействию агрессивных сред и работающих в условиях циклического термосилового нагружения, провели несколько серий отсеивающих экспериментов, результаты которых описаны в [6]. Были исследованы прессуемость шихт, составленных из смесей порошков сплавов ВТ-22 и ПТМ-1 с добавками медного порошка ПМС-1 и стеарата цинка $ZnSt_2$. Порошок сплава ВТ-22 определяет прочностные свойства композиционного материала, а указанные добавки повышают плотность прессовок, но при этом существенно снижают их прочность.

Исследуемый порошок представлен фракцией менее 440 мкм, средний размер частиц $d = 156$ мкм. Свойства компонентов шихты и описание методики экспериментов приведены в работах [6–8].

Прессование брикетов проводили на гидравлическом прессе МС-500 в закрытой разъемной пресс-форме под давлением 1000 МПа. В результате получены брикеты с относительной плотностью $\rho_{отн} = 0,71 \pm 0,85$ в форме цилиндра диаметром 11,2 мм и высотой 5,3 мм. Качество поверхности брикетов оценивали визуально. В ряде случаев для неспеченных образцов с содержанием ВТ-22 60 % и выше наблюдалось осыпание кромок брикетов. Спрессованные образцы спекали в вакууме 10^{-3} МПа в течение 2 ч при $t = 1200$ °С, далее выдерживали их при этой температуре 1 ч. При этом использовали вакуумную электропечь сопротивления камерного типа СНВЭ-9/18.

Прочность брикетов оценивали по результатам опытов на осевое сжатие на универсальной испытательной машине ZWICK BT1—FR050THW/A1K.

Результаты прессования композитного материала из титансодержащего сырья показаны в табл. 1. Здесь x_1, x_2, x_3 — варьируемые факторы, представляющие содержания компонентов шихты (мас.%): ВТ-22 (x_1), ПТМ-1 (x_2) и ПВ-Н70Ю30 (x_3). Параметры, выбранные в качестве критериев оптимизации, обозначены следующим образом:

Y_1 — предел прочности;

Y_2 — относительная плотность;

Y_3 — стоимость шихты (у.е.).

Относительная плотность брикета вычислялась по формуле

$$\rho_{\text{отн}} = \rho / \rho_{\text{теор}}, \quad (1)$$

где ρ и $\rho_{\text{теор}}$ — фактическая и теоретическая плотности брикета, кг/м³.

Стоимость шихты определялась по уравнению

$$C = \frac{m_6}{100} \sum_{i=1}^3 x_i C_i, \quad (2)$$

где m_6 — масса брикета, кг; x_i — содержание i -го компонента шихты, мас.%; C_i — цена i -го компонента шихты, у.е./кг.

Целью многокритериальной оптимизации является увеличение предела прочности и плотности спрессованных брикетов при относительно невысокой стоимости шихты.

Сложность задачи принятия решений при выборе состава шихты связана с наличием нескольких противоречивых (конкурирующих) критериев оптимизации. В общем виде оптимизационная задача со многими критериями формулируется следующим образом [9, 10]:

$$Y(x) = (Y_1(x), \dots, Y_m(x)) \rightarrow \max_{x \in X}, \quad (3)$$

где $x = (x_1, \dots, x_n)$, $X \subset R^n$.

Множество X (допустимых решений) является областью n -мерного пространства R^n , называемого «пространством альтернатив». Точкам $x \in X$ соответствуют значения вектора $Y(x)$, которые образуют в m -мерном критериальном пространстве R^m множество $F \subset R^m$.

В отличие от однокритериальных многокритериальные задачи обладают особенностями, требующими для решения разработки специальных подходов. В частности, критерии в них обычно противоречивы, т.е. во множестве X не существует решения, которое будет лучше других с точки зрения всех критериев. Часто критерии задаются в

Таблица 1. Результаты прессования композитного материала из титансодержащего сырья

№ точки	Варьируемые факторы			Критерии оптимизации						D
	$x_1, \%$	$x_2, \%$	$x_3, \%$	$Y_1, \text{МПа}$	$\tilde{Y}_1$	Y_2	$\tilde{Y}_2$	$Y_3, \text{у.е./кг}$	$\tilde{Y}_3$	
1	50	50	0	1356	1 (1,0000)	0,806	0,8966 (0,8966)	3000	0 (0)	1,0053 (1,0053)
2	60	30	10	1103	0,7326 (0,7326)	0,812	1 (1,0000)	2300	0,5185 (0,5185)	0,5508 (0,5508)
3	60	20	20	834	0,4482 (0,4482)	0,783	0,5000 (0,5000)	2100	0,6667 (0,6667)	0,8158 (0,8158)
4	60	10	30	535	0,1321 (0,1321)	0,776	0,3793 (0,3793)	1900	0,8148 (0,8148)	1,0830 (1,0830)
5	65	25	10	1056	0,6829 (0,6829)	0,789	0,6034 (0,6034)	2050	0,7037 (0,7037)	0,5879 (0,5879)
6	65	15	20	768	0,3784 (0,3784)	0,756	0,0345 (0,0345)	1850	0,8519 (0,8519)	1,1578 (1,1579)
7	65	5	30	410	0 (2,58·10 ⁻⁹)	0,754	0 (5,16·10 ⁻⁸)	1650	1 (1,0000)	1,4142 (1,4142)
8	70	30	0	594	0,1945 (0,1945)	0,771	0,2931 (0,2931)	2000	0,7407 (0,7407)	1,1026 (1,1026)
9	70	25	5	967	0,5888 (0,5888)	0,785	0,5345 (0,5345)	1900	0,8148 (0,8148)	0,6481 (0,6481)
Примечание. В скобках показаны результаты вычислений по формулам (7)–(10).										

разных единицах измерения. В связи с этим исходные критерии необходимо нормализовать, т.е. привести к сопоставимому безразмерному виду [11]. Кроме того, привлекается дополнительная информация о предпочтениях лица, принимающего решения (ЛПР) [10]. Разнообразие способов получения и формализации этих сведений предопределило появление множества методов решения многокритериальных задач. Большинство из них предполагают использование информации о важности критериев. Значительное количество методов решения задач многокритериальной оптимизации основано на ее сведении к однокритериальной. К ним относят следующие методы:

- линейного программирования [10];
- обобщенного критерия [11];
- выделения главного критерия (условная максимизация) [12],
- на основе ранжирования критериев, что позволяет найти лексикографическое оптимальное решение [13];
- последовательных уступок (компромиссов) [14, 15];
- скалярной свертки [16];
- максиминной свертки [17];
- свертки с использованием весовых коэффициентов [18];
- идеальной точки [5];
- поиска решений, оптимальных по Парето и Слейтеру [19].

В работе [10] показано, что использование различных способов поиска решений многокритериальных задач приводит к существенно различающимся результатам. В связи с этим применяются различные арбитражные схемы, в частности Нэша [20] и Калаи—Сморозинского [21]. Решение таких задач предпочитают называть «эффективными». Выбор лучшего варианта из множества эффективных решений возлагается на ЛПР, в качестве которого выделяют специалиста, ответственного за решение проблемы, или группу экспертов проблемной области [10].

В представленной работе использован метод идеальной точки, так как он, по мнению авторов, позволяет отразить предпочтения ЛПР.

В соответствии с названным методом по данным для Y_1 , Y_2 , Y_3 вычислены их нормированные значения $\tilde{Y}_{1n}$, $\tilde{Y}_{2n}$, $\tilde{Y}_{3n}$, $n = \overline{1,9}$:

$$\tilde{Y}_{1n} = \alpha_1 \frac{Y_{1n} - \min(Y_1)}{\max(Y_1) - \min(Y_1)}, \quad (4)$$

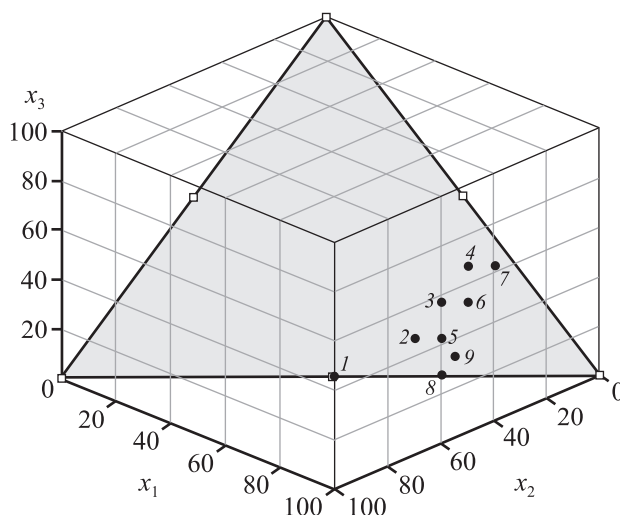


Рис. 1. Расположение экспериментальных точек в пространстве (x_1, x_2, x_3) варьируемых факторов. Темная треугольная площадь соответствует области допустимых значений x_1, x_2, x_3 , а точки 1–9 — номеру строки в табл. 1

$$\tilde{Y}_{2n} = \alpha_2 \frac{Y_{2n} - \min(Y_2)}{\max(Y_2) - \min(Y_2)}, \quad (5)$$

$$\tilde{Y}_{3n} = \alpha_3 \frac{\max(Y_3) - Y_{3n}}{\max(Y_3) - \min(Y_3)}. \quad (6)$$

Здесь $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — весовые коэффициенты для учета предпочтений относительной степени важности соответствующих критериев оптимизации. Принято, что $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$. Результаты нормирования приведены в табл. 1.

На рис. 1 в пространстве варьируемых факторов (x_1, x_2, x_3) показано расположение точек 1–9, соответствующих результатам экспериментального исследования (см. табл. 1).

Результаты исследования

В многокритериальном пространстве под термином «идеальная точка» обычно подразумевают точку, имеющую экстремальные значения всех критериев [5, 9]. В рассматриваемом случае $Y_1^0 = Y_{11} = 1356$ МПа, $Y_2^0 = Y_{22} = 0,812$, $Y_3^0 = Y_{37} = 1650$ у.е./кг. Второй нижний индекс n в обозначении нормированных критериев оптимизации обозначает № строки в табл. 1. Таким образом, в качестве «идеальной» выбрана точка $Y^0(Y_{11}, Y_{22}, Y_{37})$. Далее вычисляется расстояние (D) между Y^0 и альтернативой:

$$D_n(\tilde{Y}^0, \tilde{Y}_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (\tilde{Y}_i^0 - \tilde{Y}_{in}^0)^2}, \quad (7)$$

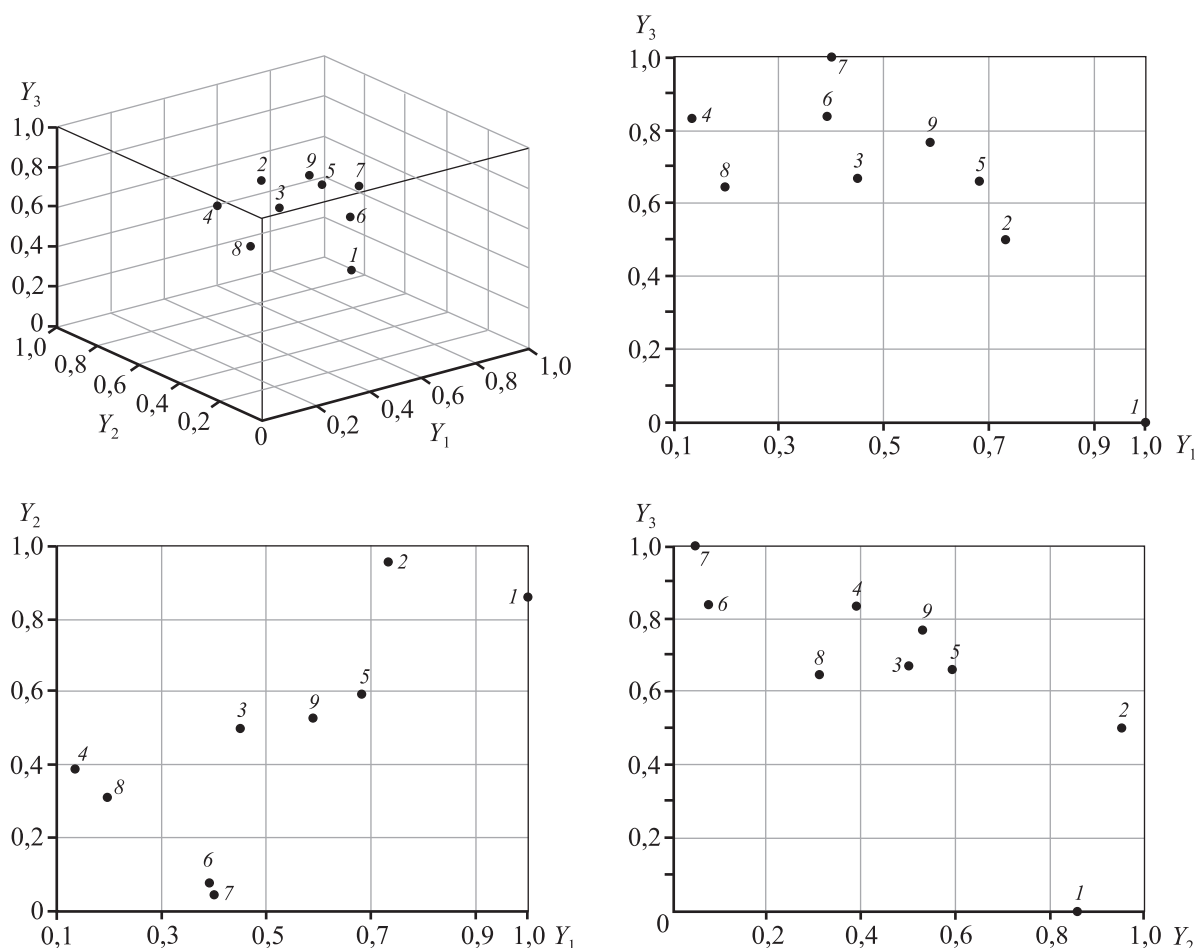


Рис. 2. Расположение экспериментальных точек в критериальном пространстве $\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \tilde{Y}_3$

где $\tilde{Y}_1^0 = \tilde{Y}_2^0 = \tilde{Y}_3^0 = 1$ — нормированные значения координат идеальной точки в пространстве критериев оптимизации $\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \tilde{Y}_3$.

Рис. 2 показывает расположение экспериментальных точек 1–9 в критериальном пространстве $(\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \tilde{Y}_3)$.

Нахождение оптимального решения сводится к отысканию альтернативы $x^* \in X$, наиболее близкой к идеальной точке: $D(\tilde{Y}^0, \tilde{Y}^*) = \min D(\tilde{Y}^0, \tilde{Y})$. Результаты ее вычислений с использованием (7) приведены в табл. 1. Из ее данных видно (строка 2), что для проведенного экспериментального исследования лучшие результаты получены для шихты: $x_1 = 60\%$ (порошок ВТ-22), $x_2 = 30\%$ (ПТМ1), $x_3 = 10\%$ (ПВ-Н70Ю30).

Далее была проверена возможность использования соотношения (7) совместно с системой уравнений (8)–(10), устанавливающей связь компонент вектора $\tilde{Y}(\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \tilde{Y}_3)$ с координатами, определенными в пространстве допустимых решений $X(x_1, x_2, x_3)$:

$$\tilde{Y}_1(x_1, x_2, x_3) = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_1^2 + a_5 x_2^2 + a_6 x_3^2 + a_7 x_1^3 + a_8 x_2^3 + a_9 x_3^3, \quad (8)$$

$$\tilde{Y}_2(x_1, x_2, x_3) = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_1^2 + b_5 x_2^2 + b_6 x_3^2 + b_7 x_1^3 + b_8 x_2^3 + b_9 x_3^3, \quad (9)$$

$$\tilde{Y}_3(x_1, x_2, x_3) = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3. \quad (10)$$

Методом наименьших квадратов найдены значения коэффициентов для системы уравнений (8)–(10):

$$\begin{aligned} a_1 &= -1,19555769, a_2 = 3,81759882 \cdot 10^{-1}, \\ a_3 &= 4,65410340 \cdot 10^{-1}, a_4 = 2,26427061 \cdot 10^{-2}, \\ a_5 &= -1,15221987 \cdot 10^{-3}, a_6 = -7,88967903 \cdot 10^{-3}, \\ a_7 &= -1,10385034 \cdot 10^{-4}, a_8 = 1,40944327 \cdot 10^{-5}, \\ a_9 &= 1,33961176 \cdot 10^{-4}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_1 &= 2,27513062 \cdot 10^{-1}, b_2 = 3,42789969 \cdot 10^{-2}, \\ b_3 &= 1,57267503 \cdot 10^{-1}, b_4 = -8,75000000 \cdot 10^{-3}, \\ b_5 &= 2,80172414 \cdot 10^{-3}, b_6 = -8,55407524 \cdot 10^{-3}, \\ b_7 &= 7,31452456 \cdot 10^{-5}, b_8 = -5,17241379 \cdot 10^{-5}, \\ b_9 &= 1,79205852 \cdot 10^{-4}, \end{aligned}$$

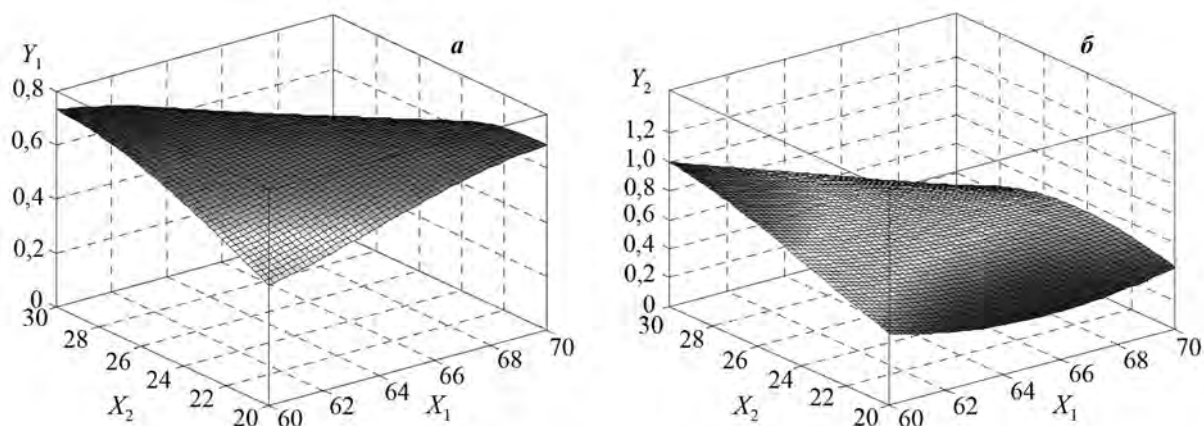


Рис. 3. Вид поверхностей $\tilde{Y}_1$ (а) и $\tilde{Y}_2$ (б) в пространстве допустимых решений X

$$c_1 = 1,85185185 \cdot 10^{-2}, c_2 = -1,85185185 \cdot 10^{-2}, \\ c_3 = -3,70370370 \cdot 10^{-3}.$$

Результаты вычислений по формулам (7)–(10) показаны в скобках в табл. 1. Рис. 3 демонстрирует $\tilde{Y}_1$ и $\tilde{Y}_2$ в пространстве допустимых решений X .

Среднее квадратичное отклонение поверхности $D(\tilde{Y}^0, \tilde{Y}^*)$, построенной согласно системе уравнений (7)–(10), от экспериментальных данных составило $3,3333 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, решение рассматриваемой задачи свелось к поиску минимального значения функции $D(\tilde{Y}^0, \tilde{Y}^*)$. При этом область допустимых решений (x_1, x_2, x_3) была ограничена в соответствии с рис. 1. Результат поиска точки минимума функции D показан в пространстве (x_1, x_2, x_3) варьируемых факторов на рис. 4 и 5. Эффективное решение, обеспечивающее наилучший результат,

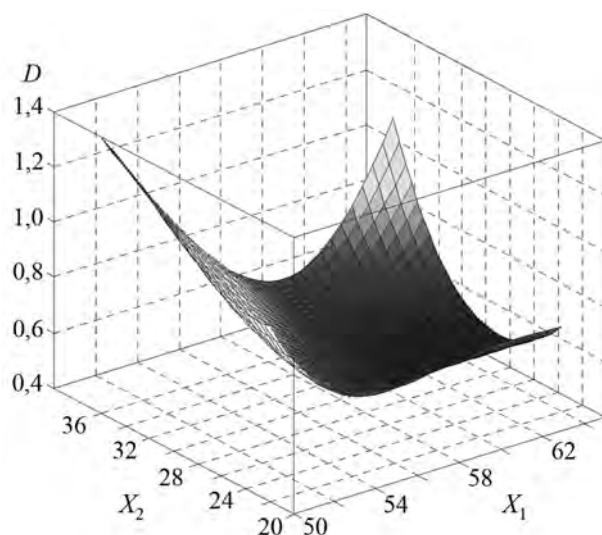


Рис. 4. Вид поверхности D , заданной в пространстве допустимых решений X

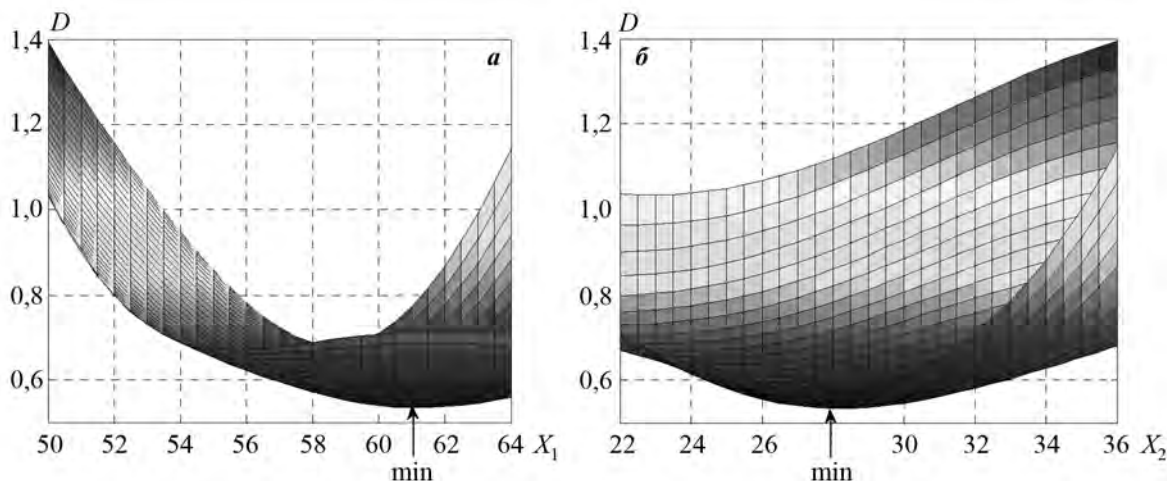


Рис. 5. Проекция поверхности D на плоскости (x_1, D) (а) и (x_2, D) (б)

Таблица 2. Результаты решения задачи многокритериальной оптимизации выбора состава шихты

Метод	x_1	x_2	x_3	$\tilde{Y}_1$	$\tilde{Y}_2$	$\tilde{Y}_3$	$D(\tilde{Y}^1, \tilde{Y}^*)$
Обобщенного критерия	55	36	9	0,9282	1,5190	0,3185	0,8596
Линейного программирования	77	23	0	0,1387	0,6742	1,0000	0,9209
Парето	60	30	10	0,7326	1,0000	0,5185	0,5508
Идеальной точки	61	28	11	0,7077	0,8765	0,5704	0,5341

найден в точке с координатами $x_1 = 61 \%$, $x_2 = 28 \%$, $x_3 = 11 \%$.

Эффективные решения рассматриваемой задачи были получены также методами Парето, линейного программирования и обобщенного критерия [22–24]. В табл. 2 приведен ряд альтернативных решений рассматриваемой многокритериальной задачи. Видно, что лучшее приближение к идеальной точке дает одноименный метод. Так как при его использовании получено наименьшее расхождение между экспериментальными и модельными значениями выбранных критериев оптимизации, а также учитывая то, что названная точка отвечает предпочтениям ЛПР, метод идеальной точки принят как наиболее эффективный для решения поставленной задачи.

Состав шихты, полученный методом идеальной точки, был передан промышленному предприятию, где была изготовлена деталь в виде кольца. Предел прочности при осевом сжатии 1080 МПа и относительная плотность 0,805 детали соответствуют результату, полученному методом идеальной точки.

Заключение

Методом идеальной точки определен следующий оптимальный состав шихты: 61 % порошка сплава ВТ-22, 28 % порошка титана ПТМ-1 и 11 % порошка никель-алюминиевого сплава ПВ-Н70Ю30.

Показано, что различные методы многокритериальной оптимизации дают множество эффективных решений задач многокритериальной оптимизации. Это приводит к необходимости применения и анализа совокупности рассмотренных способов для выбора лучшего решения, которое можно использовать с целью совершенствования технологических процессов.

Полученные в работе результаты переданы промышленному предприятию, где успешно прошли опытно-промышленное опробование и реализуются в виде комплекса компьютерных программ

системы совершенствования технологических процессов порошковой металлургии титана.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотруднику лаборатории прикладной механики В.Д. Соловьеву за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению содержания представленной работы.

Литература/References

1. Froes F.H., Smugeresky J.E. Powder metallurgy of titanium alloys. Las Vegas: The metallurgical society of AIME Publ., 1980.
2. Hull D., Clyne T.W. An introduction to composites materials. Cambridge: University Press, 1996.
3. Odu G.O., Charles-Owaba O.E. Review of multi-criteria optimization methods — theory and applications. *IOSR J. Eng.* 2013. Vol. 3. No. 10. P. 1–14.
4. Крючков Д.И., Залазинский А.Г., Поляков А.П., Березин И.М., Шенникова Т.Л., Залазинский Г.Г. Выбор оптимального состава порошкового композиционного материала на основе титана для прессования заготовок. *Кузн.-штамп. пр-во. Обработка металлов давлением.* 2014. No. 6. С. 34–38.
Kruchkov D.I., Zalazinsky A.G., Polyakov A.P., Berezin I.M., Shennikova T.L., Zalazinsky G.G. Selection of the optimal composition of powder composite material based on titanium for pressing blanks. *Kuznechno-shtampovoechnoe proizvodstvo. Obrabotka metallov davleniem.* 2014. No. 6. P. 34–38 (In Russ.).
5. Крючков Д.И., Поляков А.П., Залазинский А.Г., Березин И.М., Субачев Ю.В. Влияние состава механической смеси порошков титана на свойства заготовок. *Фунд. исследования. Техн. науки.* 2014. No. 9. С. 24–28.
Kruchkov D.I., Polyakov A.P., Zalazinsky A.G., Berezin I.M., Subachev U.V. Influence of the composition of the mechanical mixture of titanium powders on the properties of blanks. *Fundamentalnye issledovaniya. Tekhnicheskie nauki.* 2014. No. 9. P. 24–28 (In Russ.).
6. Kryuchkov D.I., Zalazinsky A.G., Berezin I.M., Romanova O.V. Modelling of compaction of titanium composite powders. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures.* 2015. No. 1. P. 48–60.

7. Hwang C.L., Yoon K. Multiple attribute decision making: methods and applications. Berlin: Springer-Verlag, 1981.
8. Лотов А.В., Поспелова И.И. Многокритериальные задачи принятия решений: Учеб. пос. М.: МАКС Пресс, 2008.
Lotov A.V., Pospelova I.I. Multi-criteria decision-making tasks: Tutorial. Moscow: MAKS Press, 2008 (In Russ.).
9. Салеев Д.В. Анализ методов многокритериальной оптимизации, применяемых при управлении технологическими процессами. *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*. 2013. No. 2. URL: https://moit.vivt.ru/wp-content/uploads/2013/11/saleev_2_13_1.pdf
Saleev D.V. Analysis of multi-criteria optimization methods used in technological process control. *Modelirovanie, optimizatsiya i informacionnye tekhnologii*. 2013. No. 2.
10. Bunday B. Basics linear programming. Bredford: Edward Arnold, 1984.
11. Семенкин Е.С., Семенкина О.Э., Коробейников С.П. Оптимизация технических систем: Учеб. пос. Красноярск: СИБУП, 1996.
Semenkin E.S., Semenkina O.E., Korobeynikov S.P. Optimization of technical systems: Tutorial. Krasnoyrsk: SIBUP, 1996 (In Russ.).
12. Horn J., Nafpliotis N., Goldberg D.E. A niched Pareto genetic algorithm for multiobjective optimization. In: *Proc. of 1-st IEEE Conf. on Evolutionary Computation*. N.Y.: IEEE Press, 1994. P. 82—87.
13. Микони С.В. Многокритериальный выбор на конечном множестве альтернатив: Учеб. пос. СПб.: Лань, 2009.
Mikoni S.V. Multicriteria choice on a finite set of alternatives: tutorial. Sankt-Peterburg: Lan, 2009 (In Russ.).
14. Подиновский В.В., Гаврилов В.М. Оптимизация по последовательно применяемым критериям. М.: Сов. Радио, 1975.
Podinovskiy V.V., Gavrilov V.M. Optimization according to consistently applied criteria. Moscow: Sov. Radio, 1975 (In Russ.).
15. Лотов А.В., Бушенков В.А., Каменев Г.К., Черных О.Л. Компьютер и поиск компромисса. Метод достижимых целей. М.: Наука, 1997.
Lotov A.V., Bushenkov V.A., Kamenev G.K., Chernyh O.L. Computer and the search for a compromise. Method of achievable goals. Moscow: Nauka, 1997 (In Russ.).
16. Steuer R.E. Multiple criteria optimization: theory, computation and application. N.Y.: Wiley, 1986.
17. Ногин В.Д. Принятие решений в многокритериальной среде: количественный подход. М.: Физматлит, 2005.
Nogin V.D. Decision-making in a multicriteria environment: a quantitative approach. Moscow: Fizmatlit, 2005 (In Russ.).
18. Liu G.P., Yang J.B., Whidborne J.F. Multiobjective optimization and control. Baldock: Research Studies Press Ltd., 2003.
19. Подиновский В.В., Ногин В.Д. Парето-оптимальные решения многокритериальных задач. М.: Наука, 1982.
Podinovskiy V.V., Nogin V.D. Pareto-optimal solutions of multicriteria tasks. Moscow: Nauka, 1982 (In Russ.).
20. Nash J.F. (Jr). The bargaining problem. *Econometrica*. 1950. Vol. 18. No. 2. P. 155—162.
21. Kalai E., Smorodinsky M. Other solutions to Nash's bargaining problems. *Econometrica*. 1975. Vol. 43. No. 3. P. 513—518.
22. Zalazinsky A.G., Kryuchkov D.I., Nesterenko A.V., Titov V.G. Choosing the optimal Pareto composition of the charge material for the manufacture of composite blanks. In: *AIP Conference Proc.* 2017. No. 040068. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5017416> (accessed: 23.01.2019).
23. Залазинский А.Г., Крючков Д.И., Нестеренко А.В., Титов В.Г. Оптимизация процесса прессования композита из некомпактного титансодержащего сырья. *Международ. журн. прикл. и фундамент. иссл.* 2016. No. 8. С. 334—339.
Zalazinsky A.G., Kryuchkov D.I., Nesterenko A.V., Titov V.G. Optimization of pressing process of composite from noncompact titanium-based raw material. *Mejdunarodiy jurnal prikladykh i fundamentalnykh issledovaniy*. 2016. No. 8. P. 334—339 (In Russ.).
24. Титов В.Г., Крючков Д.И., Нестеренко А.В., Залазинский А.Г. Оптимизация выбора состава шихты для изготовления композитной заготовки. *Международ. журн. прикл. и фундамент. иссл.* 2017. No. 2. С. 7—10.
Titov V.G., Kryuchkov D.I., Nesterenko A.V., Zalazinsky A.G. Optimizing of selection of the mixture composition for the making of a composite workpiece. *Mejdunarodiy jurnal prikladykh i fundamentalnykh issledovaniy*. 2017. No. 2. P. 7—10 (In Russ.).

УДК 621.762; 537.523.4

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67

Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул

© 2019 г. **А.А. Бурков, В.О. Крутикова**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, г. Хабаровск

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 22.03.18 г., доработана 26.05.18 г., подписана в печать 18.06.18 г.

Статья посвящена созданию аморфных покрытий на поверхности стали 35 методом электроискровой обработки в смеси кристаллических гранул. Рассмотрена возможность управления составом покрытий путем изменения состава смеси гранул. С помощью микрорентгеноспектрального анализа выявлено, что полученные покрытия содержат W, Mo, Co и Ni в различных соотношениях. При этом за 6 ч обработки масса гранул разного состава уменьшилась на 11–16 мас.% в результате электрической эрозии. Коэффициент массопереноса варьировался в диапазоне от 33 до 54 %. Рентгеноструктурный анализ показал преобладание аморфной фазы (81–99 об.%) в структуре осажденных слоев. Отжиг покрытий при температуре 1150 °C привел к кристаллизации аморфной фазы в борокарбид типа $M_{23}(C,B)_6$, а также в α -Fe. Покрытия имели повышенную твердость 10–15 ГПа, а их износостойкость в режиме сухого скользящего износа при нагрузках 10 и 50 Н была в 3,3 и 1,6 раза выше, чем у стали 35. Набольшее ее значения при обеих нагрузках показали образцы без никеля, а самые низкие – без вольфрама. Коэффициент трения покрытий был ниже, чем у стали 35, на 13–30 % и составлял 0,27–0,31. Износостойкость покрытий в режиме сухого абразивного износа была в 3–5 раз выше по сравнению с непокрытой сталью 35. Наилучшие показатели были у образцов без никеля, а наихудшие – без кобальта. Таким образом, установлено, что вольфрам и кобальт повышают износостойкость аморфных сплавов на основе железа, тогда как никель и молибден, скорее, ухудшают их триботехническое поведение.

Ключевые слова: аморфные сплавы, металлические стекла на основе железа, покрытия, электроискровая обработка в гранулах, электроискровое легирование, износостойкость, твердость.

Бурков А.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории функциональных материалов и покрытий Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: burkovalex@mail.ru.

Крутикова В.О. – мл. науч. сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65). E-mail: nm32697@gmail.com.

Для цитирования: Бурков А.А., Крутикова В.О. Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 57–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67.

Burkov A.A., Krutikova V.O.

Deposition of amorphous hardening coatings by electrospark treatment in a crystalline granule mixture

The article focuses on the preparation of amorphous coatings on the Steel 1035 surface by electric spark treat the coating composition control by changing the granule mixture composition was studied. EDS analysis showed that the coatings obtained contain W, Mo, Co and Ni in different ratios. The weight of granules having different compositions decreased by 11–16 wt.% in 6 hours of treatment as a result of electric erosion. The mass transfer coefficient varied from 33 to 54 %. X-ray diffraction analysis showed the predominance of the amorphous phase in the composition of layers deposited. Annealing of the coatings at 1150 °C led to amorphous phase crystallization into $M_{23}(C,B)_6$ type borocarbide and α -Fe. The coatings had an increased microhardness of 10–15 GPa, and their wear resistance under dry sliding wear conditions at 10 and 50 N loads was 3,3 and 1,6 times higher, respectively, than in Steel 1035. The highest values at both loads were shown by samples without nickel, while samples without tungsten featured the lowest values. The coatings had a friction coefficient within 0,27–0,31 that is lower than for Steel 1035 by 13–30 %. Wear resistance of the coatings under dry abrasive wear conditions at the 25 N load was 3 to 5 times higher as compared to uncoated Steel 1035. Samples without nickel demonstrated the best performance, while samples without cobalt had the worst indicators. Thus, it was shown that tungsten and cobalt increase wear resistance of iron-based amorphous alloys, while nickel and molybdenum tend to worsen their tribotechnical behavior.

Keywords: amorphous alloys, Fe-based metallic glasses, coatings, electrospark granule deposition, electrospark alloying, wear resistance, hardness.

Burkov A.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher laboratory of functional materials and coatings, Institute of Materials Science, the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (680042, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 153). E-mail: burkovalex@mail.ru.

Krutikova V.O. – Junior researcher, Laboratory of physical and chemical research methods, Institute of Tectonics and Geophysics the Far Eastern Science Branch of the Russian Academy of Sciences (680000, Russia, Khabarovsk, Kim Yu Chen str., 65). E-mail: nm32697@gmail.com.

Citation: Burkov A.A., Krutikova V.O. Deposition of amorphous hardening coatings by electrospray treatment in a crystalline granule mixture. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 57–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67.

Введение

Аморфные сплавы (АС), также известные как металлические стекла, привлекают большое внимание исследователей благодаря уникальным механическим, магнитным, антикоррозионным и каталитическим свойствам. Однако малые размеры объемных АС (<10 мм), а также высокая удельная стоимость существенно ограничивают их промышленное применение. В связи с этим перспективным является создание покрытий из АС на конструкционных материалах для придания прочности, твердости и коррозионной стойкости их поверхности [1]. Аморфные покрытия наносятся с использованием ряда технологий, таких как магнетронное напыление [2], электролитическое осаждение [3], газопламенное напыление [4, 5], лазерная наплавка [6] и электроискровое легирование (ЭИЛ) [7].

Метод ЭИЛ является наиболее простым и достаточно эффективным для осаждения металлических материалов. При его реализации материал анода подвергается электрической эрозии в условиях воздействия электрических разрядов, переносится на катод и образует покрытие, металлургически связанное с подложкой, благодаря перемешиванию анодного и катодного металлов. Главными недостатками ЭИЛ, сдерживающими его повсеместное использование, являются сложность автоматизации процесса нанесения покрытий [8] и низкая производительность вследствие точечного воздействия разряда (~1 мм²).

Для решения этих проблем в [9] предложена технология осаждения электроискровых покрытий в среде гранул из осаждаемого материала, выполняющих функцию рабочего электрода (анода). В работе [10] показана возможность получения аморфных покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул из разных металлов и сплавов типа металл–неметалл в одну стадию. В соответствии с этой концепцией гранулы под действием многократных электрических

разрядов обмениваются материалом между собой и подложкой, формируя на поверхности катода многокомпонентный состав, не успевающий кристаллизироваться вследствие высоких скоростей охлаждения материала.

С другой стороны, исследования влияния отдельных компонентов на механические свойства АС на основе железа немногочисленны и противоречивы. Так, известно, что добавка 1–2 ат.% Со в АС состава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ незначительно повышает его износостойкость, микротвердость и коррозионную устойчивость [11]. В статье [12] делается вывод, что добавка 2 ат.% Мо повышает твердость композиции Fe_{71,2}B₂₄Y_{4,8}Nb₄, а при превышении этого значения твердость АС снижается. Авторами [13] показано, что увеличение концентрации вольфрама до 3 ат.% в составе Fe₆₁Co_{9-x}Zr₈Mo₅W_xB₁₇ повышает температуру кристаллизации АС, а в работе [14] демонстрируется повышение твердости сплава Fe_{47-x}Cr₂₀Mo₁₀W_xC₁₅B₆Y₂ с ростом содержания вольфрама до 6 ат.%. В работе [2] выявлено, что повышение концентрации W с 20 до 30,6 ат.% увеличивает твердость и сопротивление коррозии PVD-покрытий.

В связи с вышесказанным дополнительные исследования влияния отдельных элементов на триботехнические свойства АС являются актуальными. Поэтому целью данной работы было изучение влияния вольфрама, кобальта, молибдена и никеля на особенности осаждения и износостойкость покрытий из аморфных сплавов на стали 35, полученных электроискровой обработкой в среде гранул.

Методика и материалы

Приготовление гранул

Были приготовлены пять составов смесей гранул (табл. 1), в четырех из которых отсутствовал один из металлов — Ni, Mo, Co или W. Содержа-

Таблица 1. Составы исследуемых композиций

Состав гранул, мас. %	Состав смеси гранул, ат. %				
	Full	w/o Ni	w/o Mo	w/o Co	w/o W
	Fe ₃₃ Cr ₈ Ni ₈ W ₈ Mo ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ W ₈ Mo ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ Ni ₈ W ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ Ni ₈ W ₈ Mo ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ Ni ₈ Mo ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁
Cr ₃ C ₂ + 50%Fe	16,7	16,8	17,7	16,9	20,3
W + 3%Fe	—	—	—	11,6	—
WC + 50%Fe	—	—	—	30,9	—
WC + 8%Co	29,6	29,7	31,4	—	—
Mo	13,6	13,7	—	13,5	16,3
Fe	11,6	20,5	20,6	—	12,7
Co	5,9	5,9	6,3	—	10,0
Ni + 10%Fe	9,3	—	9,8	9,2	11,1
B ₄ C + 80%Fe	13,4	13,4	14,2	13,4	16,3
C _{графит} + 90%Fe	—	—	—	4,6	13,3

Таблица 2. Состав, условия синтеза и свойства сплавов

Состав, мас. %	Температура спекания, °C	Время спекания, мин	Прочность, МПа	Плотность, г/см ³
Cr ₃ C ₂ + 50%Fe	1350	5	430	6,95
W + 3%Fe	1200	60	101	12,87
WC + 50%Fe	1250	5	323	9,8
WC + 8%Co	1400	60	1350	13,8
Ni + 10%Fe	1350	60	316	6,948
B ₄ C + 80%Fe	1400	5	185	5,95
C _{графит} + 90%Fe	1200	5	232	5,33

ние варьируемых элементов было одинаковым — 8 ат.%. В образце Full был полный набор металлов для сравнения осажденных покрытий. Данные композиции были выбраны по причине доступности и нетоксичности компонентов в противовес широко распространенным АС, содержащим бериллий, цирконий и ниобий [15–17]. В качестве источников бора, углерода и вольфрама использовались гранулы из кристаллических сплавов состава, мас. %: Cr₃C₂ + 50%Fe, WC + 8%Co, WC + 50%Fe, W + 3%Fe, C + 90%Fe и B₄C + 80%Fe. Они были приготовлены методом порошковой металлургии из порошков карбонильного железа, вольфрама, графита и карбидов хрома, вольфрама и бора чистотой не менее 99,5 %.

Поскольку в условиях электроискровой обработки в гранулах сплавы подвергаются сильной механической и электроискровой эрозии, то очевидно, что к прочности сплавов должны предъявляться серьезные требования, в противном случае гранулы будут быстро разрушаться, что приведет

к снижению эффективности использования электродных материалов. Поэтому состав сплавов и условия их спекания подбирались таким образом, чтобы прочность на излом гранул была не менее 100 МПа (табл. 2). Приготовленные сплавы в форме штапиков с размерами 40×10×6 мм, а также чистые металлы (никель, молибден, железо и кобальт) разрезали на гранулы в форме куба с ребром 4±1 мм с помощью алмазного слесарного инструмента.

Осаждение покрытий

Схема установки для осаждения покрытий в гранулах изображена на рис. 1. Подложка 1 из стали 35 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм помещалась в металлический контейнер 2 высотой 45 мм, диаметром 45 мм, заполненный гранулами 3. Контейнер устанавливался под углом 45° и подсоединялся к двигателю 4. Частота вращения контейнера с гранулами составляла 60 об/мин. Образец, на который оса-

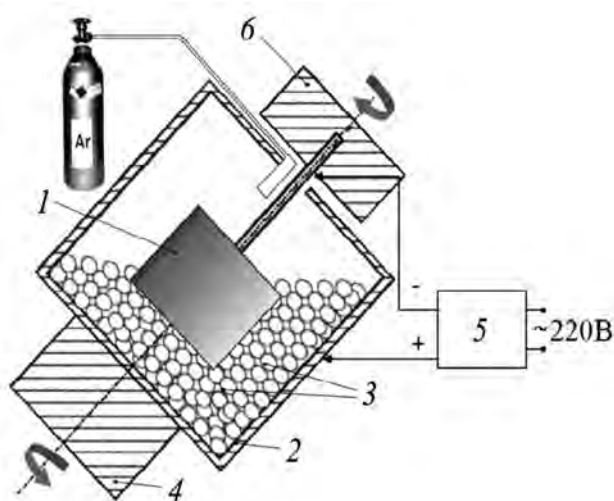


Рис. 1. Схема установки для электроискровой обработки в среде гранул

1 – подложка, 2 – металлический контейнер, 3 – гранулы, 4 и 6 – двигатели постоянного тока, 5 – генератор импульсов

ждалось покрытие, закреплялся на стальном стержне, подключенном к отрицательному выводу генератора импульсов 5, и подсоединялся к двигателю 6, вращающему катод в противоположную контейнеру сторону с частотой 30 об/мин. Положительный вывод генератора присоединялся к контейнеру. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы с амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. В рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 7 л/мин для создания защитной атмосферы.

Благодаря взаимному обмену материалом между гранулами разного состава и подложкой, а также его перемешиванию в ходе протекания многократных электрических разрядов, происходило выравнивание составов поверхности всех гранул и поверхности катода до момента наступления равновесия [9]. Для достижения этого равновесия осуществлялась приработка гранул в течение 300 мин с незаменимым катодом, после чего в контейнер устанавливались новые подложки и осаждались покрытия. На каждый образец ЭИЛ-покрытие наносилось в течение 10 мин. Для фиксации изменения массы гранул в процессе обработки они отделялись от продуктов электрической эрозии путем просеивания через сито с ячейкой 3 мм и взвешивались на лабораторных весах SHINKO VIBRA LN-8201CE с точностью 0,1 мг.

Исследование покрытий

Рентгеновские дифракционные спектры были получены с помощью дифрактометра ДРОН-7 в CuK_α -излучении с шагом $2\theta = 0,05^\circ$ и экспозицией 5 с. Структура покрытий исследовалась с применением растрового микроскопа Sigma 300 VP, оснащенного микрорентгеноспектральным анализатором INCA Energy.

Шероховатость покрытий измерялась на профилетре TR 200. Для анализа фазовых превращений при нагреве образцы отжигались в вакуумной печи Carbolite STF при температуре 1150 °C в течение 1 ч и давлении ~1 Па.

Износостойкость покрытий согласно стандарту ASTM G99-04 исследовалась в режиме сухого скользящего износа с применением контртела в виде дисков из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 1,9 м/с при нагрузках 10 и 50 Н, а также в режиме сухого абразивного износа с использованием абразивных дисков на основе карбида кремния при скорости трения 0,47 м/с и нагрузке 25 Н в течение 4 мин. Микротвердость по Виккерсу измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 0,8 Н.

Результаты и их обсуждение

Особенности осаждения покрытий

В процессе ЭИЛ массы обоих электродов изменяются вследствие эрозии и преимущественного переноса материала с анода на катод. Количество материала, перенесенного на катод, определяет толщину формируемого покрытия [18]. При прохождении электрических импульсов от стенок контейнера к образцу возникают электрические разряды между гранулами и подложкой, а также между самими гранулами. В результате происходит выброс материала с поверхности гранул в пространство контейнера, на поверхность стальной подложки и на поверхности других гранул [9].

В результате эрозии гранул их масса уменьшается (рис. 2, а). Скорость электрической эрозии гранул в ходе эксплуатации была практически постоянной для всех составов, а величина ее варьировалась от 11 до 16 % за 360 мин обработки. Наименьшие ее значения наблюдались у гранул Full и w/oNi смесей, а наибольшие — у смесей гранул w/oCo и w/oW. Это связано с тем, что в их составе использовались сплавы $\text{C}_{\text{графит}} + 10\%\text{Fe}$ и $\text{W} + 3\%\text{Fe}$, которые имели самую низкую проч-

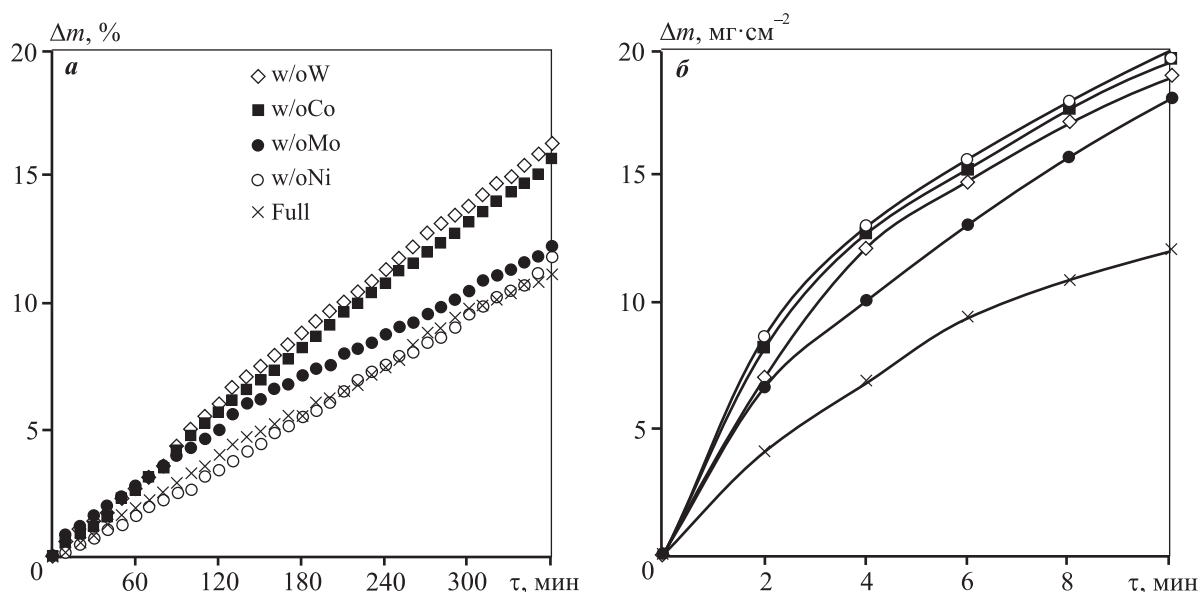


Рис. 2. Кинетика эрозии гранул в процессе электроискрового осаждения покрытий (а) и привес катодов (б)

Таблица 3. Характеристики покрытий

Наименование	$V_{\text{амор}}$, об. %	h , мкм	R_a , мкм	HV , ГПа	$k^* \cdot 10^2$
Full	98	20,1	$13,8 \pm 2,5$	$15,5 \pm 1,7$	2,8
w/oCo	99	33,1	$15,2 \pm 0,5$	$15,9 \pm 1,6$	2,9
w/oW	95	31,6	$11,3 \pm 1,3$	$22,7 \pm 4,3$	4,3
w/oNi	97	33,4	$12,2 \pm 1,3$	$15,8 \pm 1,0$	1,7
w/oMo	82	30,2	$8,7 \pm 1,4$	$19,2 \pm 2,3$	2,5

* Коэффициент износа в абразивном режиме.

ность (см. табл. 2). Таким образом, очевидно, что расход гранул обусловлен их прочностью.

Массы всех подложек увеличивались вследствие осаждения на их поверхность материала гранул (рис. 2, б). Наибольший удельный привес катода наблюдался в первые моменты осаждения, а затем он снижался, что отчетливо видно на графиках всех образцов. Наименьшая его величина зафиксирована при использовании смеси гранул Full, а наибольшая — у смесей гранул w/oNi и w/oCo.

Широко известно, что при ЭИЛ с ростом эрозии анода увеличивается привес катода. В соответствии с этим оба параметра хорошо коррелируют между собой при использовании смесей гранул Full и w/oCo. Однако остальные составы гранул такую закономерность не показали, что объясняется большим вкладом механического разрушения гранул в величину их эрозии в ходе обработки. Эф-

фективность процесса ЭИЛ принято описывать через коэффициент массопереноса, который вычисляется как отношение привеса катода к эрозии анода. В нашем случае он составил от 34 до 54 % (табл. 3), что является достаточно большой величиной для электроискровой обработки в гранулах.

Структура покрытий

Фазовый состав покрытий после 300 мин приработки гранул показан на рис. 3, а. На большинстве рентгеновских дифрактограмм видно характерное гало в области углов $2\theta = 40^\circ \pm 50^\circ$, а также отсутствуют острые брэгговские рефлексы, что означает преобладание аморфной фазы в составе покрытий. В спектре образца w/oMo наблюдаются пики никеля и ферроникеля. Объемную долю аморфной фазы ($V_{\text{амор}}$), по данным рентгеноструктурного анализа, принято описывать как отношение площади гало ($A_{\text{амор}}$) к сумме площа-

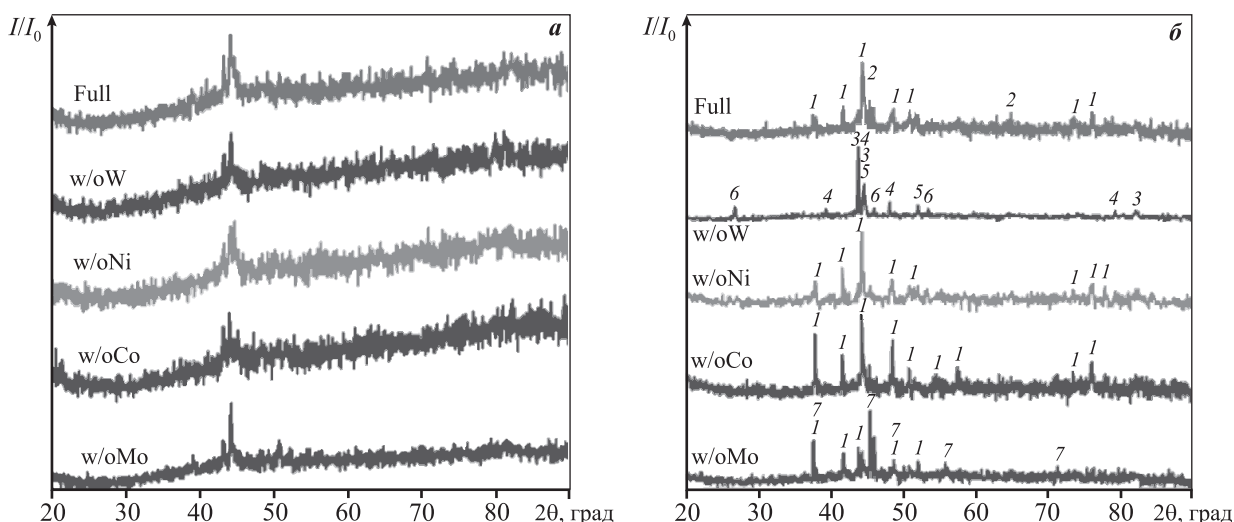


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий (*а*) и после отжига при температуре 1150 °С в течение 1 ч в вакууме 1 Па (*б*)

1 – $M_{23}(CB)_6$, 2 – α -Fe, 3 – $FeC_{0,008}$, 4 – $(Cr, Fe)_7C_6$, 5 – Ni, 6 – $C_{графит}$, 7 – Cr_5B_3

дей гало и острых брэгговских рефлексов (A_{cryst}) [19, 20]:

$$V_{amor} = \frac{\sum A_{amor}}{\sum A_{amor} + \sum A_{cryst}}.$$

Из расчета следует, что доля аморфной фазы в покрытиях составляла от 81 до 99 об.% (см. табл. 3). Наименьшее ее содержание было в покрытии без молибдена. Это свидетельствует о положительном влиянии Mo на стеклообразующую способность сплавов на основе железа (см. рис. 3, *а* и табл. 3), что согласуется с выводами работы [12].

По данным рентгенофазового анализа аморфная фаза при отжиге покрытий кристаллизуется в фазу сложного борокарбида на основе железа типа $M_{23}(CB)_6$, где, согласно [21], $M = (Fe, Cr, W, Mo)$ (рис. 3, *б*). Кроме того, в составе большинства покрытий после отжига присутствуют α -Fe, ферроникель, бориды и карбиды. Данное направление кристаллизации является типичным для большинства аморфных сплавов на основе железа [5].

Изображения растровой электронной микроскопии в режиме фазового контраста и распределение элементов, согласно микрорентгеноспектральному анализу поперечных сечений образцов с покрытиями, показаны на рис. 4. Покрытия имели толщину $h = 20 \div 33$ мкм (табл. 3) и обладали однородной микроструктурой. На снимках видны немногочисленные поры и поперечные трещины, возникновение которых принято объяснять раз-

личием в коэффициентах теплового расширения покрытия и подложки в процессе ЭИЛ [22]. Продольные трещины, способствующие отслоению осажденного материала, наблюдались значительно реже. При этом они не имели ярко выраженной границы с подложкой. Все это свидетельствует о хорошей адгезии нанесенных металлических стекол к стали 35.

Все исследованные покрытия характеризуются аналогичной микроструктурой. В ней можно различить участки в виде линий разного контраста, не имеющие четких границ. Они являются результатом конвективного перемешивания элементов разной плотности в процессе воздействия разрядов. Темные включения в покрытиях с диаметром менее 1 мкм, вероятно, представляют собой карбид бора, перенесенный из сплава $B_4C-80\%Fe$. В слоях подложки, примыкающих к покрытию, можно различить светлые пятна, которые могут являться результатом термического влияния электрических разрядов на структуру стали 35.

Данные микрорентгеноспектрального анализа стоит рассматривать с учетом того, что он не фиксировал бор в силу его малой атомной массы. Постоянная концентрация элементов по сечению покрытий говорит об однородности состава осажденных слоев (см. рис. 4). В составе покрытий присутствовали все металлы, содержащиеся в соответствующих смесях гранул. Однако содержание хрома во всех образцах было выше, чем остальных элементов, несмотря на их равные концентрации

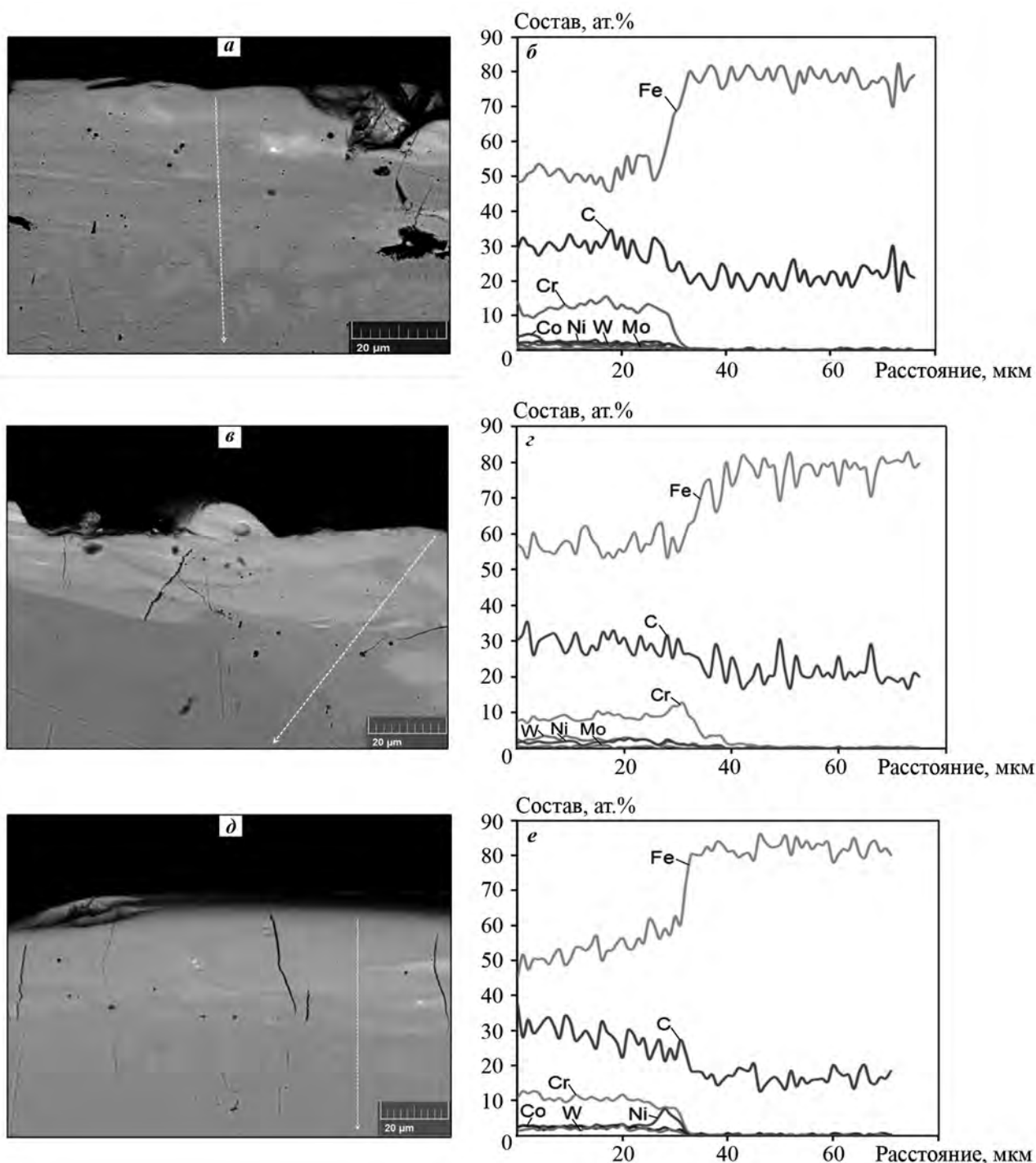


Рис. 4. СЭМ-изображения покрытий в режиме фазового контраста и данные микроанализа образцов Full (а, б), w/oCo (в, з) и w/oMo (д, е)
Пунктирная стрелка обозначает направление сканирования

(кроме железа) в смеси гранул (см. табл. 1). Вероятно, это обусловлено малой электроэрозионной стойкостью сплава Cr_3C_2 —50%Fe.

Стойкость аморфных покрытий к изнашиванию в режиме скользящего износа изучалась

относительно быстрорежущей стали Р6М5 при нагрузках $P = 10$ и 50 Н. Кинетические кривые скорости износа ($v_{\text{изн}}$) образцов показаны на рис. 5. В начальные моменты трения она была повышенной из-за шероховатости покрытий (см. табл. 3),

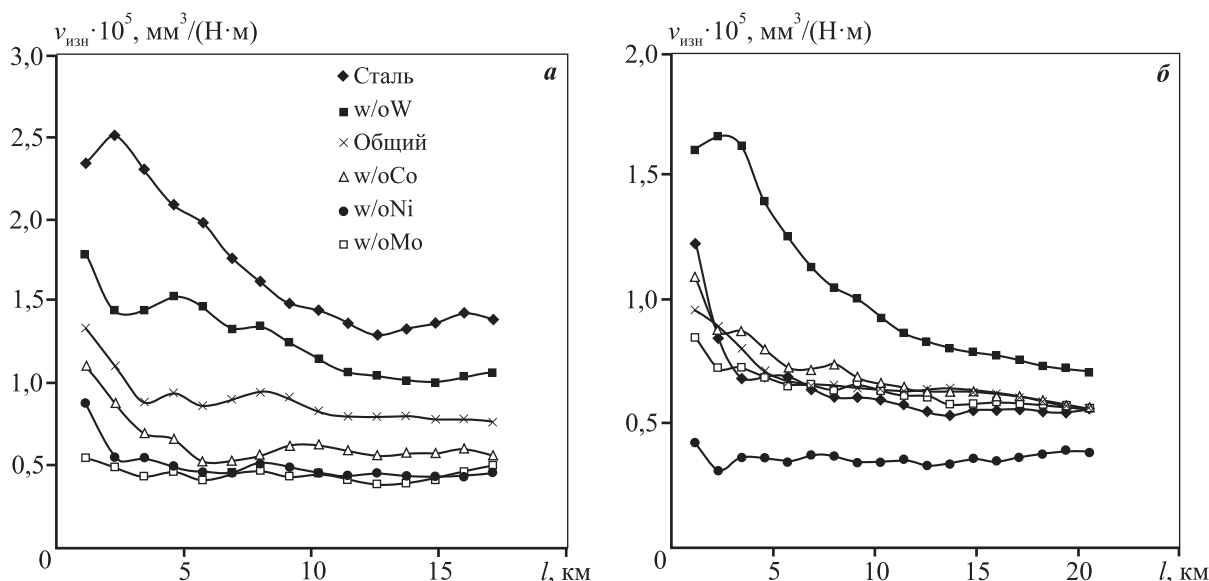


Рис. 5. Изменение скорости изнашивания покрытий в режиме сухого скольжения при нагрузках 10 Н (а) и 50 Н (б)

которая устранялась по мере износа. У стали 35 величина $v_{\text{изн}}$ снижалась с ростом времени испытаний по причине формирования наклепанного слоя. Соответственно, при $P = 50$ Н наклеп формировался быстрее, чем при 10 Н. Средняя скорость износа образцов при нагрузке 10 Н была в 1,4–3,7 раза меньше, чем у стали 35 (см. рис. 5, а). При $P = 50$ Н значения $v_{\text{изн}}$ стали и большинства покрытий были практически одинаковыми. Это свидетельствует о снижении эффекта упрочнения стали 35 аморфными покрытиями при увеличении приложенной нагрузки трения (см. рис. 5, б). Характерно, что при обеих нагрузках наибольшей износостойкостью обладали покрытия без никеля, а наименьшей — без вольфрама.

Согласно обзору [23] твердость большинства аморфных сплавов на основе железа находится в диапазоне 6–16 ГПа. На этом фоне микротвердость исследуемых покрытий была высокой — от 10 до 15 ГПа (рис. 6), что значительно больше, чем у исходной стали 35, — около 2 ГПа. Наибольшей твердостью обладало покрытие без вольфрама, а наименьшей — без никеля, что противоречит данным по износостойкости (см. рис. 5). Отжиг при температуре 1150 °С привел к снижению твердости большинства покрытий.

Износостойкость покрытий в режиме скользящего сухого износа на высокой скорости сопровождалась перегревом поверхностных слоев трущихся контрповерхностей — так называемая flash temperature [24], и сопутствующей частич-

ной кристаллизацией аморфной фазы. Поэтому изнашиванию покрытий противостояли продукты кристаллизации аморфной фазы (см. рис. 3, б) и прежде всего — твердый и износостойкий боркарбид $M_{23}(CB)_6$ [25]. Это подтверждается тем, что данные по износостойкости хорошо коррелировали с микротвердостью отожженных покрытий (рис. 7). Отсутствие фазы $M_{23}(CB)_6$ в составе безвольфрамового образца после отжига объясняет его низкую твердость относительно других

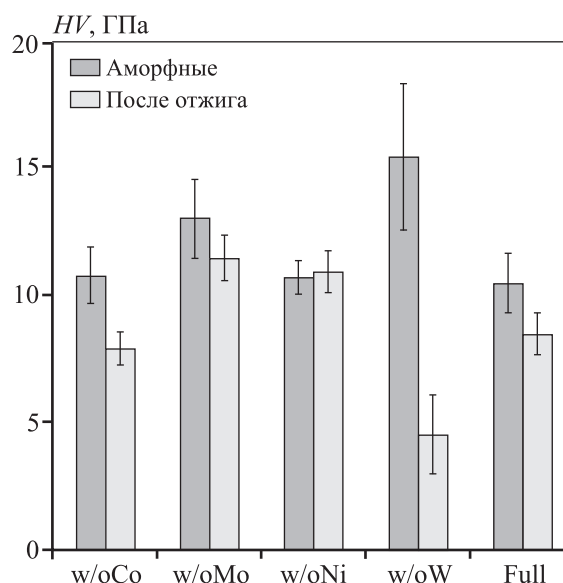


Рис. 6. Микротвердость аморфных покрытий до и после отжига при температуре 1150 °С

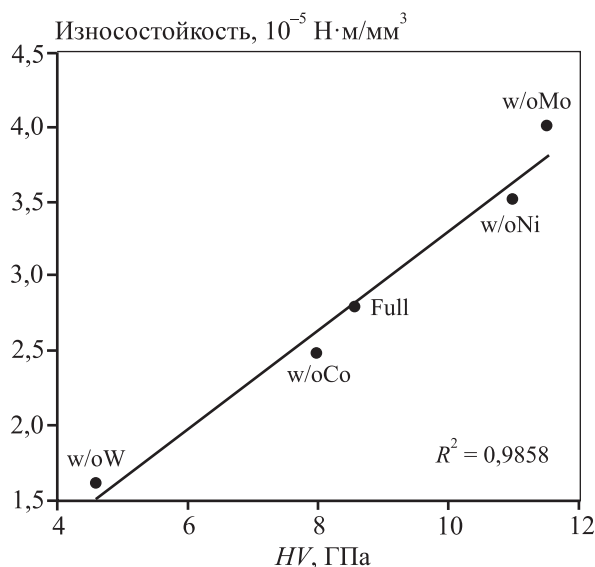


Рис. 7. Зависимость износостойкости покрытий в режиме скользящего износа при нагрузке 10 Н от твердости покрытий после отжига

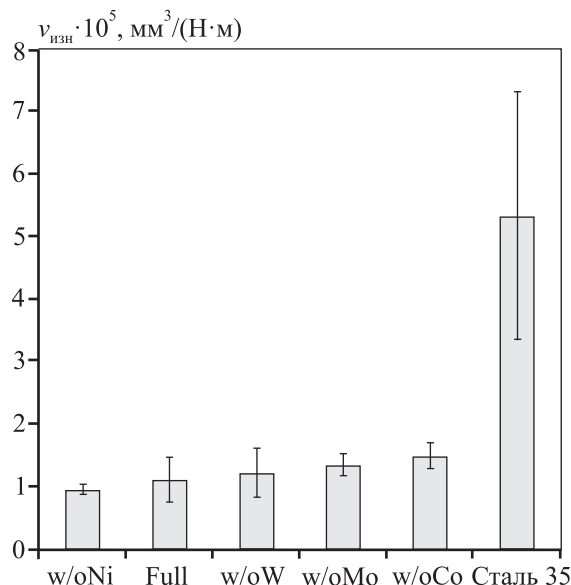


Рис. 9. Скорость износа аморфных покрытий относительно абразивного диска на основе карбида кремния при нагрузке 25 Н

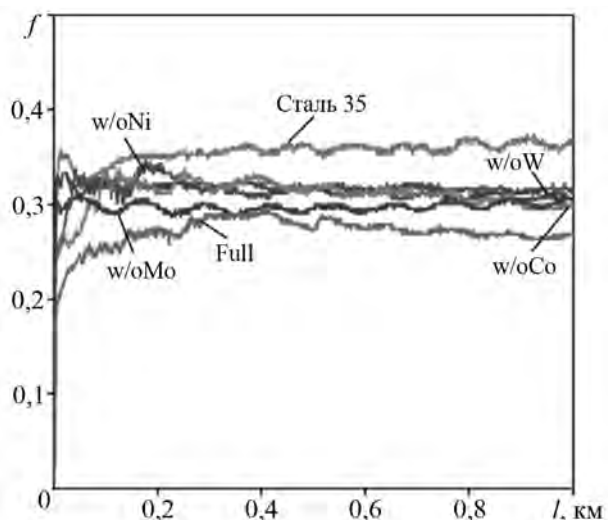


Рис. 8. Кинетика коэффициента трения аморфных покрытий и стали 35 относительно стали Р6М5

образцов (см. рис. 6). Положительное влияние вольфрама на стойкость аморфных покрытий к изнашиванию связано с тем, что он способствует образованию борокарбида $M_{23}(CB)_6$ в ходе кристаллизации аморфной фазы (см. рис. 3).

На рис. 8 приведены кривые коэффициентов трения покрытий относительно стали Р6М5. Покрытия разного состава имели схожие его значения в пределах 0,27–0,31, что ниже, чем у стали 35, на 13–30 %. Самый низкий коэффициент трения был у покрытий полного состава (Full).

В условиях сухого абразивного изнашивания,

относительно контртела на основе карбида кремния, скорость потери массы образцов была на 2 порядка выше, чем при скользящем износе (рис. 9). Скорость износа покрытий была в 3,6–5,6 раза ниже, чем у стали 35. Покрытие без никеля обладало наибольшей износостойкостью, так же как в условиях скользящего износа (рис. 5). Анализ механизма абразивного изнашивания производился на основе расчета коэффициента износа по уравнению Архарда:

$$V_w = k \frac{Pl}{H},$$

где V_w — объем материала, удаляемого изнашиванием, мм³; H — твердость материала, ГПа; k — коэффициент износа; P — нормальная нагрузка, Н; l — путь трения, м.

Вычисленный коэффициент износа аморфных покрытий находился в интервале $k = (1,7 \div 4,3) \cdot 10^{-2}$ (см. табл. 3). Согласно классификации степени абразивного износа по типу контакта [26] значения k укладываются в два диапазона: $(0,5 \div 5) \cdot 10^{-3}$ и $(5 \div 50) \cdot 10^{-3}$, которые соответствуют двух- и трех-кратному абразивному износу соответственно. В последнем случае свободные абразивные частицы захватываются поверхностью контртела и могут свободно перекатываться, вращаясь между двумя трущимися поверхностями, что на порядок снижает скорость удаления материала. В связи с этим абразивный износ изучаемых аморфных по-

крытий соответствовал двухтельному механизму изнашивания (см. табл. 3), при котором материал удаляется очень быстро.

Заключение

Методом электроискровой обработки были получены покрытия с содержанием аморфной фазы от 82 до 99 об.% на стали 35 в среде кристаллических гранул из разных металлов и сплавов. Коэффициент трения покрытий был ниже, чем у стали 35, на 13–30 %, как и скорость износа в режиме сухого скользящего износа при нагрузках 10 и 50 Н — ниже в 1,3–3,3 и 0,9–1,6 раза соответственно. Наибольшую износостойкость при обеих нагрузках показали образцы без молибдена и никеля, а наименьшую — без вольфрама.

Таким образом, выявлено, что вольфрам повышает износостойкость аморфных сплавов на основе железа, тогда как никель ее снижает. Износостойкость в режиме скольжения хорошо коррелировала с твердостью покрытий после отжига.

Литература/References

1. Zhang C., Chu Z., Wei F., Qin W., Yang Y., Dong Y., Huang D., Wang L. Optimizing process and the properties of the sprayed Fe-based metallic glassy coating by plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 319. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.063.
2. Chang J.-C., Lee J.-W., Lou B.-S., Li C.-L., Chu J.P. Effects of tungsten contents on the microstructure, mechanical and anticorrosion properties of Zr–W–Ti thin film metallic glasses. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 584. P. 253–256. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.063.
3. Bekish Y.N., Poznyak S.K., Tsybulskaya L.S., Gaevskaya T.V., Kukareko V.A., Mazanik A.V. Electrodeposited Ni–Co–B alloy coatings: Preparation and properties. *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. 620–627. DOI: 10.1149/2.1151410jes.
4. Concustell A., Henao J., Dosta S., Cinca N., Cano I.G., Guilemany J.M. On the formation of metallic glass coatings by means of cold gas spray technology. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 651. P. 764–772. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.270.
5. Zhang H., Hu Y., Hou G., An Y., Liu G. The effect of high-velocity oxy-fuel spraying parameters on microstructure, corrosion and wear resistance of Fe-based metallic glass coatings. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 406. P. 37–44. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.041.
6. Lan X., Wu H., Liu Y., Zhang W., Li R., Chen S., Zai X., Hu T. Microstructures and tribological properties of laser clad Ti-based metallic glass composite coatings. *Mater. Charact.* 2016. Vol. 120. P. 82–89. DOI: 10.1016/j.matchar.2016.08.026.
7. Кузнецов И.С. Электроискровые покрытия из аморфного и нанокристаллического сплавов на основе железа. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2016. No. 2. С. 63–70. DOI: 10.17073/1997-308X-2016-2-63-70.
Kuznetsov I.S. Electrospray coatings of amorphous and nanocrystalline iron-based alloys. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 63–70 (In Russ.).
8. Wang X.-R., Wang Z.-Q., Lin T.-S., He P. Mass transfer trends of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings on TC11 substrate via electrospray — computer numerical control deposition. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 241. P. 93–102. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.012.
9. Burkov A.A., Pyachin S.A. Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospray granules deposition. *Mater. Des.* 2015. Vol. 80. P. 109–115. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.008.
10. Бурков А.А. Осаждение покрытий из металлического стекла электроискровой обработкой в среде гранул состава Fe₃₉Ni₈Cr₇W₇Mo₇Co₂C₁₆B₁₄. *Письма о материалах*. 2017. Т. 7. No. 3. С. 254–259. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-254-259.
Burkov A.A. Deposition of metallic glass coatings by electrospray processing in the medium of granules of Fe₃₉Ni₈Cr₇W₇Mo₇Co₂C₁₆B₁₄ composition. *Pis'ma o materialakh*. 2017. Vol. 7(3). P. 254–259 (In Russ.).
11. Liu W.-H., Shieu F.-S., Hsiao W.-T. Enhancement of wear and corrosion resistance of iron-based hard coatings deposited by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 249. P. 24–41. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.041.
12. Zhu K., Jiang W., Wu J., Zhang B. Effect of Mo on properties of the industrial Fe–B-alloy-derived Fe-based bulk metallic glasses. *Int. J. Miner., Metall. Mater.* 2017. Vol. 24. P. 926–930. DOI: 10.1007/s12613-017-1479-1.
13. Wang W.-M., Zhang W.X., Gebert A., Mickel C., Schultz L. Microstructure and magnetic properties in Fe₆₁Co_{9-x}Zr₈Mo₅W_xB₁₇ (0 ≤ x ≤ 3) glasses and glass-matrix composites. *Metall. Mater. Trans. A*. 2009. Vol. 40(3). P. 511–521. DOI: 10.1007/s11661-008-9706-z.
14. Liang D.-D., Wei X.-S., Chang C.-T., Li J.-W., Wang X.-M., Shen J. Effect of W addition on the glass forming ability and mechanical properties of Fe-based metallic glass. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 731. P. 1146–1150. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.104.

15. Wiest A., Wang G., Huang L., Roberts S., Demetriou M.D., Liaw P.K., Johnson W.L. Corrosion and corrosion fatigue of Vitreloy glasses containing low fractions of late transition metals. *Scripta Mater.* 2010. Vol. 62. P. 540–543. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.12.025.
16. Liu W.-H., Shieu F.-S., Hsiao W.-T. Enhancement of wear and corrosion resistance of iron-based hard coatings deposited by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 249. P. 24–41. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.041.
17. Ciftci N., Ellendt N., Soares Barreto E., Madler L., Uhlenwinkel V. Increasing the amorphous yield of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.0596}\text{Nb}_4$ powders by hot gas atomization. *Adv. Powder Technol.* 2018. Vol. 29. P. 380–385. DOI: 10.1016/j.appt.2017.11.025.
18. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Electrospark coatings deposited onto an Armco iron substrate with nano- and microstructured WC–Co electrodes: Deposition process, structure, and properties. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 3715–3722. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.008.
19. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Рувимов С.С., Мукасян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2017. No. 2. С. 14–21. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.
Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Ruvimov S.S., Mukasyan A.S. Formation of amorphous structures and their crystallization in the Cu–Ti system under the influence of high-energy machining. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 2. P. 14–21 (In Russ.).
20. Cheng J., Wang B., Liu Q., Liang X. In-situ synthesis of novel Al–Fe–Si metallic glass coating by arc spraying. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 16. P. 88–95. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.032.
21. Goldschmidt H.J. Interplanar spacings of carbides in steels. *Metallurgia.* 1949. Vol. 40. P. 103–104.
22. Salmaliyan M., Malek Ghaeni F., Ebrahimnia M. Effect of electro spark deposition process parameters on WC–Co coating on H13 steel. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 321. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.04.
23. Greer A.L., Rutherford K.L., Hutchings I.M. Wear resistance of amorphous alloys and related materials. *Int. Mater. Rev.* 2002. Vol. 47. P. 87–112. DOI: 10.1179/095066001225001067.
24. Vashishtha N., Sapate S.G. Abrasive wear maps for High Velocity Oxy Fuel (HVOF) sprayed WC–12Co and Cr_3C_2 –25NiCr coatings. *Tribology International.* 2017. Vol. 114. P. 290–305. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.04.037.
25. Wang Y., Jiang S.L., Zheng Y.G., Ke W., Sun W.H., Wang J.Q. Effect of molybdenum, manganese and tungsten contents on the corrosion behavior and hardness of iron-based metallic glasses. *Mater. and Corros.* 2014. Vol. 65. P. 733–741. DOI: 10.1002/maco.201206740.
26. Hutchings I.M. Mechanism of wear in powder technology: a review. *Powder Technol.* 1993. Vol. 76. P. 3–13. DOI: 10.1016/0032-5910(93)80035-9.

УДК 621.793.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-68-74

Исследование процессов диффузионного отжига сталей с многослойным Ni–Al-покрытием

© 2019 г. **А.И. Ковтунов, А.М. Остряноко, О.В. Шашкин, Т.В. Семистенова**

Тольяттинский государственный университет (ТГУ), Самарская обл.

Статья поступила в редакцию 10.01.17 г., доработана 15.05.18 г., подписана в печать 30.08.18 г.

Интерметаллиды системы Ni–Al обладают высокой жаростойкостью, в связи с чем широко применяются в качестве покрытий для стальных деталей, работающих в условиях высоких температур. Для формирования таких покрытий предложен метод жидкофазного алюминирования предварительно никелированных стальных образцов с последующим диффузионным отжигом. Жидкофазное алюминирование позволяет сформировать на стали с никелевым покрытием второй алюминиевый слой, а диффузионный отжиг обеспечивает формирование покрытия на основе интерметаллидов Ni–Al. Диффузионный отжиг ($t = 650\div 850$ °C, $\tau = 1, 2$ и 5 ч) проводили на образцах, алюминированных при 750 °C. Установлено, что предлагаемая технология позволяет формировать поверхностные интерметаллидные слои, толщина которых определяется температурой и временем отжига: при $t = 650\div 800$ °C и $\tau = 1\div 5$ ч формируется в основном слой Ni_2Al_3 толщиной до 50–140 мкм, при $t = 850$ °C и $\tau = 5$ ч образуются слои интерметаллидов NiAl и Ni_3Al , обладающих наиболее высокой жаростойкостью. Исследования жаростойкости полученных покрытий показали, что за счет формирования на поверхности жаростойкого слоя NiAl образец не разрушается при температуре испытаний 750 °C в течение 300 ч.

Ключевые слова: алюминиды никеля, алюминий, жаростойкое покрытие, диффузионный отжиг, интерметаллидные сплавы.

Ковтунов А.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры сварки, обработки материалов давлением и родственных процессов ТГУ (445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14). E-mail: akovtunov@rambler.ru.

Остряноко А.М. – магистрант кафедры сварки, обработки материалов давлением и родственных процессов ТГУ. E-mail: ostryankoam@yandex.ru.

Шашкин О.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры сварки, обработки материалов давлением и родственных процессов ТГУ. E-mail: oleg@tlt.su.ru.

Семистенова Т.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры управления промышленной и экологической безопасностью ТГУ. E-mail: tatyana_717@mail.ru.

Для цитирования: Ковтунов А.И., Остряноко А.М., Шашкин О.В., Семистенова Т.В. Исследование процессов диффузионного отжига сталей с многослойным Ni–Al-покрытием. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 68–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-68-74.

Kovtunov A.I., Ostryanko A.M., Shashkin O.V., Semistenova T.V.

Investigation of diffusion annealing processes of steels with multi-layer Ni–Al coating

Ni–Al intermetallics have high heat resistance and therefore they are used as coatings for steel parts running under high temperature conditions. A method for liquid-phase aluminizing of preliminary nickel-plated steel samples followed by diffusion annealing was offered to form such coatings. Liquid-phase aluminizing can form the second aluminum layer on the nickel-plated steel and diffusion annealing provides formation of a coating based on Ni–Al intermetallics. Diffusion annealing ($t = 650\div 850$ °C, $\tau = 1, 2$ and 5 hours) was done at samples coated with aluminum at 750 °C. It was found that the technology offered ensures forming surface intermetallic layers with a thickness depending on the temperature and time of annealing. Annealing at $650\div 800$ °C during $1\div 5$ hours provides forming mainly up to 50–140 μm thick Ni_2Al_3 layer, while NiAl and Ni_3Al layers featuring the highest heat resistance are formed at 850 °C during 5 hours. The heat resistance of these coatings showed that due to refractory NiAl layer formation on the surface, the sample resists to failure at a testing temperature of 750 °C during 300 hours.

Keywords: nickel aluminides, aluminum, heat-resistant coating, diffusion annealing, intermetallics.

Kovtunov A.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department «Welding, metal forming and related processes», Togliatti State University (445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya str., 14). E-mail: akovtunov@rambler.ru.

Ostryanko A.M. – Master's student, Department «Welding, metal forming and related processes», Togliatti State University. E-mail: ostryankoam@yandex.ru.

Shashkin O.V. – Cand. Sci. (Tech.), Prof., Department «Welding, metal forming and related processes», Togliatti State University. E-mail: oleg@tlt.su.ru.

Semistenova T.V. – Cand. Sci. (Tech.), Prof., Department «Management of industrial and environmental safety», Togliatti State University. E-mail: tatyana_717@mail.ru.

Citation: Kovtunov A.I., Ostryanko A.M., Shashkin O.V., Semistenova T.V. Investigation of diffusion annealing processes of steels with multi-layer Ni–Al coating. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 68–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-68-74.

Введение

Интерметаллидные сплавы системы никель—алюминий широко применяются в промышленности благодаря высокой жаро- и износостойкости [1–5]. Наиболее перспективны сплавы на основе фаз Ni_3Al , NiAl [6–9], которые успешно применяются в качестве покрытий стальных изделий, работающих при повышенных температурах [10–12]. Для получения таких покрытий широко используются методы, основанные на формировании на изделиях сваркой взрывом слоистых Ni—Al -композиций и образовании алюминидов никеля путем последующей термической обработки [13]. Однако применение данной технологии не всегда целесообразно из-за ряда особенностей процесса сварки взрывом: необходимости хранения и использования взрывчатых веществ, оборудования специальных полигонов и т.д.

В качестве альтернативы может быть использован метод жидкофазного алюминирования предварительно никелированных стальных образцов с последующим диффузионным отжигом. Жидкофазное алюминирование позволяет сформировать на стали с никелевым покрытием алюминиевый слой, а диффузионный отжиг обеспечивает формирование интерметаллидного покрытия за счет реакционной диффузии алюминия и никеля.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов диффузионного отжига никелированной стали с алюминиевым слоем на структуру формируемого интерметаллидного покрытия.

Методика проведения исследований

Исследования процессов формирования покрытий на основе алюминидов никеля на стали выполняли в два этапа: на первом — проведена серия экспериментов по изучению процессов алюминирования стали с никелевым покрытием, на втором — рассмотрены процессы диффузионного отжига сталей с двухслойным (никелевым и алюминиевым) покрытием.

Для алюминирования использовали образцы из стали 20 размером 50×20 мм и толщиной 2 мм с предварительно нанесенным гальваническим $\text{Ni—5\%P}$ -покрытием толщиной ~ 24 мкм (рис. 1) в условиях ОАО «СамараВолгаМаш».

Перед жидкофазным алюминированием поверхность образцов предварительно обезжиривали

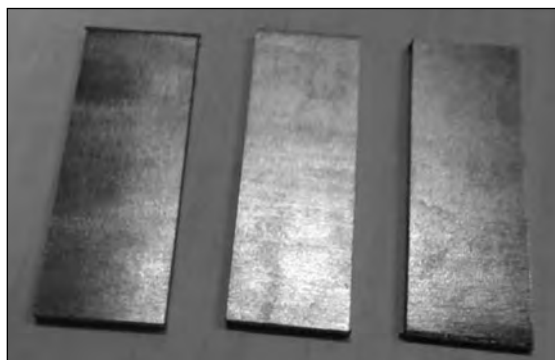


Рис. 1. Внешний вид образцов с гальваническим Ni—P -покрытием (1:1)

в 20 %-ном растворе едкого натрия, затем промывали в горячей и холодной воде, покрывали водным раствором флюса KF—AlF_3 , который обеспечивает хорошую адгезионную связь никеля и алюминия, и сушили при температуре $140\text{—}150$ °C [14, 15]. После сушки образцы окунали в расплав алюминия $\text{Al—20\%Ni}$ и выдерживали при различных температурах в диапазоне $750\text{—}950$ °C в течение 3–5 с.

Легирование алюминиевого расплава никелем проводили с целью снижения скорости растворения никелевого слоя в жидком алюминии, которое активно протекает при температурах процесса выше 750 °C. Концентрацию никеля в Al -расплаве выбирали, исходя из температуры алюминирования и плавления сплавов системы Ni—Al .

Диффузионный отжиг осуществляли на образцах, алюминированных при $t = 750$ °C. Температуру отжига изменяли в диапазоне $t_{\text{отж}} = 650\text{—}850$ °C, а его продолжительность составляла 1, 2 и 5 ч для каждой исследуемой температуры процесса.

Металлографический анализ и определение химического состава покрытия выполнены методами растровой электронной микроскопии на комплексе сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP («Zeiss», Германия) с блоками рентгеновского энергетического спектрометра INCA Energy-300 и рентгеновского волнового спектрометра INCA Wave-500.

Исследования жаростойкости образцов проводили при температуре 750 °C и времени выдержки в печи 100, 200 и 300 ч.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования процессов жидкофазного алюминирования показали, что в изученном интер-

вале температур формируется равномерный алюминированный слой. Между ним и слоем никеля в результате диффузионных процессов образуется переходный интерметаллидный слой (рис. 2).

Толщина (h) каждого слоя покрытия, формирующегося при жидкофазном алюминировании, определяется температурой алюминиевого расплава: с ее повышением толщина алюминированного слоя уменьшается, что вызвано снижением вязкости расплава. Так, при $t = 750$ °C толщина слоя алюминия составляет 85–90 мкм, а при

950 °C — не более 15 мкм (рис. 3). При этом толщина никелевого слоя практически не изменяется в интервале температур расплава 750–850 °C. Однако резкое ее снижение наблюдалось при $t > 900$ °C, что обусловлено интенсивным растворением никеля в жидком алюминии и ростом переходного слоя (см. рис. 3).

Толщина интерметаллидного слоя увеличивается с повышением температуры расплава, особенно интенсивно при $t > 850$ °C. При $t > 900$ °C покрытие практически полностью представлено

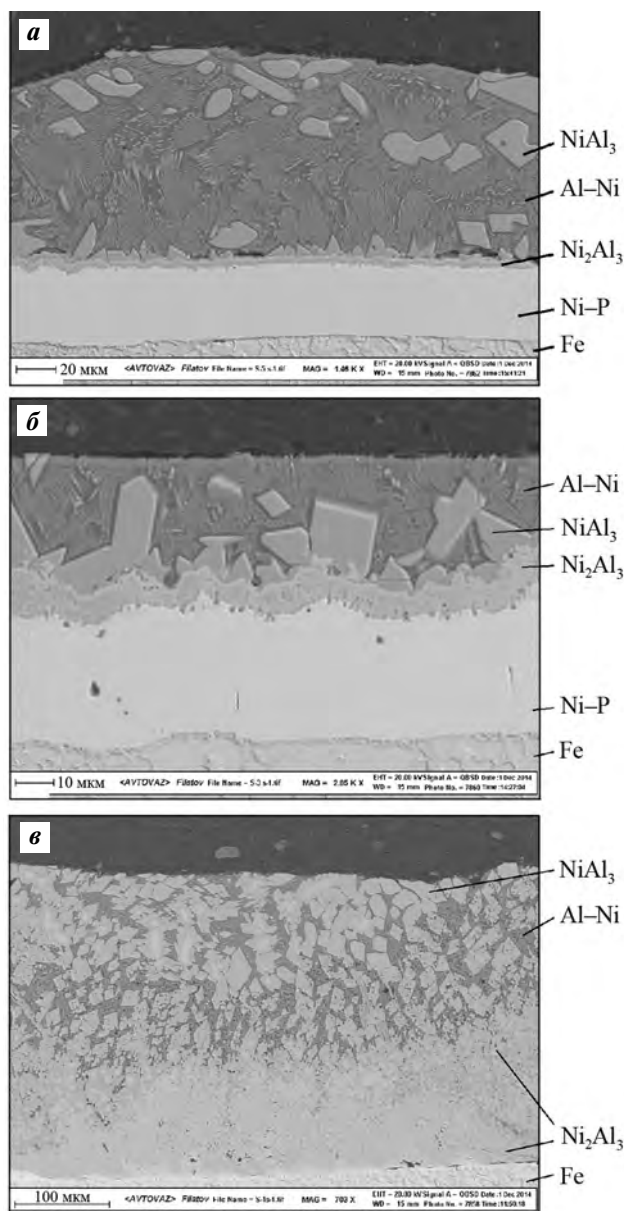


Рис. 2. Структура покрытий стальных никелированных образцов после жидкофазного алитирования при температурах алюминиевого расплава 750 °C (а), 850 °C (б), 950 °C (в)

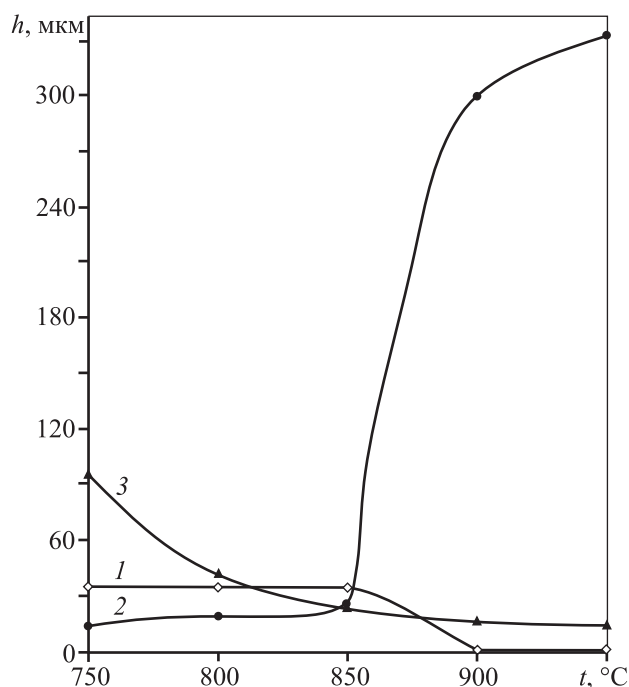


Рис. 3. Зависимость толщины слоев покрытия от температуры алитирования
1 — слой Ni-5%P, 2 — интерметаллид, 3 — алюминий

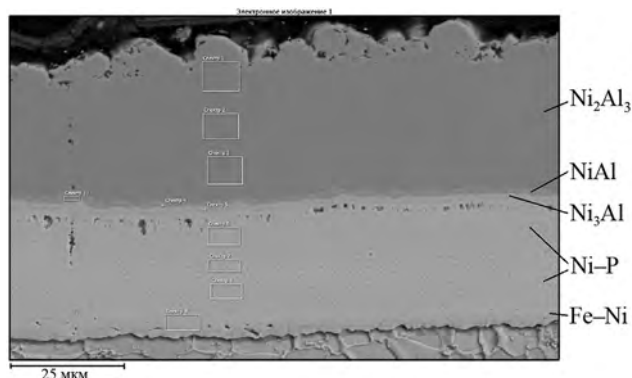


Рис. 4. Структура образца после отжига
 $t_{отж} = 650$ °C, $\tau = 5$ ч

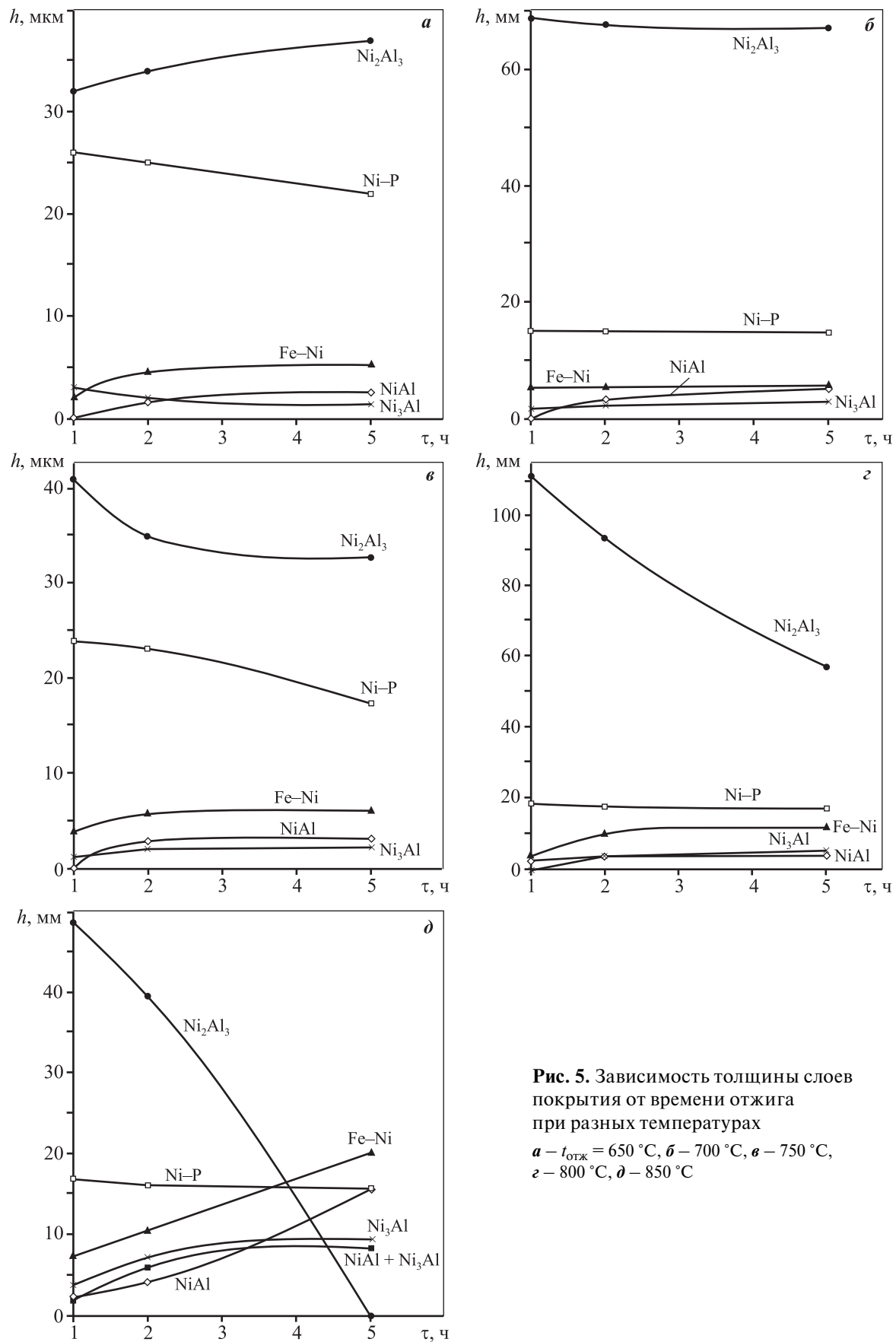


Рис. 5. Зависимость толщины слоев покрытия от времени отжига при разных температурах
а – $t_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$, **б** – 700°C , **в** – 750°C ,
з – 800°C , **д** – 850°C

интерметаллидными фазами с небольшим включением алюминия. Толщина слоя составляет 340—345 мкм (см. рис. 3).

Как показали исследования химического состава и структуры покрытия, переходный слой состоит из различных фаз (см. рис. 2). На границе с Ni-слоем содержание алюминия доходит до 40—42 мас.%, что соответствует фазе Ni_2Al_3 [16, 17]. Толщина слоя этой фазы достигает 140 мкм при температуре расплава 950 °C.

По направлению к алюминированному покрытию концентрация алюминия в переходном слое увеличивается, и формируется фаза NiAl_3 (см. рис. 2). Ее включения обнаруживаются также и в алюминированном слое, причем их количество возрастает по мере повышения температуры расплава.

Для диффузионного отжига использовали алюминированные образцы с максимальной толщиной алюминиевого слоя, полученные при температуре расплава 750 °C.

Как показали эксперименты, во всем исследуемом диапазоне температурно-временных параметров отжига образуются покрытия, состоящие из последовательно расположенных алюминидных слоев (см. рис. 4).

На поверхности отожженных образцов формируется слой фазы Ni_2Al_3 с содержанием алюминия до 40—42 мас.%. Его толщина составляет от 32 до 110 мкм в зависимости от температуры отжига ($t_{\text{отж}}$) и времени выдержки (τ). Наиболее заметное влияние на рост этого слоя оказывает повышение $t_{\text{отж}}$ с 650 до 800 °C при $\tau = 1$ ч (см. рис. 5). Увеличение τ с 1 до 5 ч практически не влияет на толщину слоя при $t_{\text{отж}} = 650$ и 700 °C: в первом случае наблюдается небольшой ее рост (рис. 5, а), а во втором — ее снижение (рис. 5, б). Однако при $t_{\text{отж}} \geq 750$ °C отмечается резкое уменьшение толщины слоя Ni_2Al_3 за счет роста других фаз с большим содержанием никеля (рис. 5, в).

Между никелевым покрытием и слоем фазы Ni_2Al_3 образуются тонкие прослойки фаз NiAl и Ni_3Al , содержащие 70—72 и 88—90 % Ni соответственно. Их толщина при $t_{\text{отж}} = 650\div 800$ °C незначительна — не более 5—10 мкм (см. рис. 5, а—в). При этом увеличение времени выдержки практически не влияет на их толщину. Однако при $t_{\text{отж}} = 850$ °C с повышением τ толщина слоев NiAl и Ni_3Al возрастает. Поверхностный слой представлен соединением NiAl , его толщина при $\tau = 5$ ч достигает 15—23 мкм (рис. 5, д).

После отжига на границах интерметаллидных

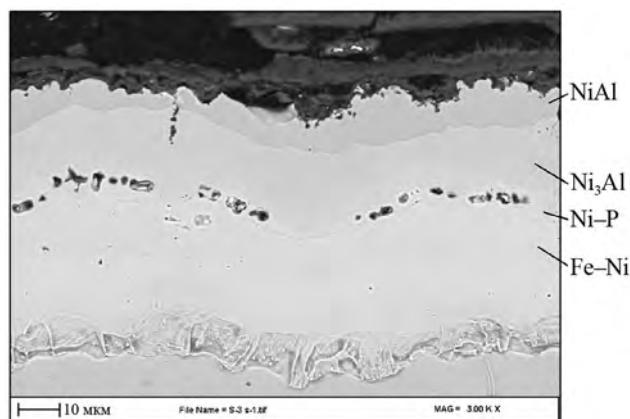


Рис. 6. Структура образца покрытия после испытания на жаростойкость при $t_{\text{отж}} = 750$ °C, $\tau = 300$ ч

слоев наблюдается цепочка пор (см. рис. 4), что может быть связано с возникновением избыточных вакансий в одном из слоев твердой фазы, вызванных неравенством коэффициентов взаимной диффузии в результате эффекта Френкеля [18, 19].

Интерметаллиды NiAl и Ni_3Al обладают наиболее высокой жаростойкостью [20—23], в связи с чем имеют наибольшую практическую значимость. Исследования этого показателя и рентгеноспектральный анализ структуры образца после испытаний показали, что покрытие практически полностью сохранилось (рис. 6) благодаря наличию поверхностного слоя на основе интерметаллидной фазы NiAl .

Выводы

1. Жидкофазное алюминирование никелированной стали при температурах алюминиевого расплава 750—950 °C, содержащего 20 % Ni, позволяет формировать сплошное алюминированное покрытие с переходным слоем Ni_2Al_3 . При этом повышение температуры расплава до 900 °C приводит к уменьшению толщин алюминированного и никелевого слоев, что обуславливается снижением вязкости расплава алюминия и увеличением растворимости в нем никеля, и к увеличению толщины переходного слоя до 120—140 мкм.

2. Диффузионный отжиг образцов никелированной стали с предварительным алюминированием позволяет получить поверхностные интерметаллидные слои, толщина которых определяется температурой процесса и временем выдержки.

3. При $t_{\text{отж}} = 650\div 800$ °C и $\tau = 1\div 5$ ч формирует-

ся покрытие, состоящее в основном из слоя Ni_2Al_3 толщиной до 50–140 мкм.

4. При $t_{\text{отж}} = 850^\circ\text{C}$ и $\tau = 5$ ч формируются слои интерметаллидов NiAl и Ni_3Al , обладающие наиболее высокой жаростойкостью.

5. Исследования жаростойкости покрытий, полученных последовательным никелированием и жидкофазным алюминированием стальных образцов, показали, что за счет формирования на поверхности жаростойкого слоя NiAl образец не разрушается при температуре испытаний 750°C в течение 300 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
в рамках реализации проекта № 17-48-630361.

Литература/References

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 1999.
Kolachev B.A. Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys. Moscow: MISIS, 1999 (In Russ.).
2. Конокотин С.П., Моисеева Н.С. Влияние метода кристаллизации на структуру сплава системы $\text{Ni}-\text{Al}$ после высокотемпературного нагрева. *Металлургия машиностроения*. 2013. No. 4. С. 27–31.
*Konokotin S.P., Moiseeva N.S. Effect crystallization method of the alloy structure of $\text{Ni}-\text{Al}$ system after high-temperature heating. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2013. No. 4. P. 27–31.*
3. Susan D.F., Marder A.R. $\text{Ni}-\text{Al}$ composite coatings: Diffusion analysis and coating lifetime estimation. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. No. 7. P. 1153–1163. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00022-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00022-2).
4. Chen S.D., Zhao J. Preparation of protective $\text{Ni}-\text{Al}$ coating on low carbon steel by pulsed composite electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 678–688.
5. Zadorozhnyy V.Yu., Shahzad A., Pavlov M.D., Kozak D.S., Chirkov A.M., Zagrebina D.S., Khasanova R.S., Komarov S.V., Kaloshkin S.D. Synthesis of the $\text{Ni}-\text{Al}$ coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment. *J. Alloys and Compd.* 2017. Vol. 707. P. 351–357. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.189>.
6. Lin T., Ahn K.Y., Harper J.M.E., Madakson P.V., Fryer P.M. Relationship between substrate bias and microstructure in magnetron-sputtered $\text{Al}-\text{Cu}$ films. *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 154. P. 81–89.
7. Stoloff N.S. Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys. *Int. Mater. Rev.* 1989. Vol. 34. No. 4. P. 153–184.
8. Czepe T., Wierzbinski S. Structure and mechanical properties of NiAl and Ni_3Al -based alloys. *Int. J. Mech. Sci.* 2000. Vol. 42. P. 1499–1518. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(99\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(99)00087-9).
9. Sierra C., Vazquez A. NiAl coating on carbon steel with an intermediate Ni gradient layer. *J. Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4383–4388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.176>.
10. Ковтунов А.И., Чермашенцева Т.В., Мямин С.В. Исследование процессов жидкофазного формирования покрытий на основе алюминидов никеля. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. No. 4. С. 24–28.
*Kovtunov A.I., Chermashentseva T.V., Myamin S.V. Investigation of the processes of formation of a liquid phase based on nickel aluminide coatings. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2013. No. 4. P. 24–28 (In Russ.).*
11. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В., Сергеев О.В., Попова Н.А., Козлов Э.В. Влияние структуры на механические свойства нанокристаллических интерметаллидных покрытий на основе $\text{Ni}-\text{Al}$. *Физическая мезомеханика*. 2013. No. 7. С. 325–328.
*Sergeev V.P., Fedorishcheva M.V., Voronov A.V., Sergeev O.V., Popova N.A., Kozlov E.V. Effect of structure on the mechanical properties of nanocrystalline intermetallic coatings based on $\text{Ni}-\text{Al}$. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2013. No. 7. P. 325–328 (In Russ.).*
12. Deevi S.C., Sikka V.K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. P. 357–375. DOI: [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)00056-9](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)00056-9).
13. Богданов А.И. Формирование структуры и свойств слоистых покрытий системы $\text{Ni}-\text{Al}$ на поверхности стальных изделий машиностроения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Волгоград: ВолГТУ, 2012.
Bogdanov A.I. Formation of structure and properties of laminated coatings $\text{Ni}-\text{Al}$ on the surface of steel products in mechanical engineering: Abstr. Diss. of PhD. Volgograd: Volgogradskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet, 2012 (In Russ.).
14. Ковтунов А.И., Мямин С.В., Плахотный Д.И. Получение слоистых композиционных материалов никель-алюминий жидкофазным способом. *Перспективные материалы*. 2013. No. 11. С. 71–74.
*Kovtunov A.I., Myamin S.V., Plakhotnyi D.I. Preparation of layered composite materials of nickel-aluminum liquid phase method. *Perspektivnye materialy*. 2013. No. 11. P. 71–74 (In Russ.).*
15. Ковтунов А.И., Ерофеев Я.В., Плахотный Д.И. Форми-

- рование на стали жаростойких покрытий системы никель–алюминий. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2014. No. 9. С. 31–34.
- Kovtunov A.I., Erofeev Ya.V., Plakhotnyi D.I. Formation of coatings on steel heat-resistant nickel-aluminum system. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2014. No. 9. P. 31–34 (In Russ.).
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.
Lyakishev N.P. (Ed.). The diagrams of binary metallic systems. Vol. 1. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
 17. Robertson I.M., Wayman C.M. Ni₃Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram. *Metallography*. 1984. Vol. 17. P. 43–55.
 18. Даненко В.Ф., Гуревич Л.М., Понкратова Г.В. О влиянии алитирования на структуру и свойства стали Ст3. *Изв. ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении*. 2014. No. 9 (136). С. 30–34.
Danenko V.F., Gurevich L.M., Ponkratova G.V. About the influence of aluminizing on the structure and properties of steel St3. *Izv. VolgGTU. Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroyenii*. 2014. No. 9 (136). P. 30–34 (In Russ.).
 19. Гегузин Я.Е. Диффузионная пористость в металлах и сплавах. *Успехи физ. наук*. 1957. Т. 61. No. 2. С. 217–239.
Geguzin J.E. Diffusion porosity in metal and alloys. *Uspekni phys. nauk*. 1957. Vol. 61. No. 2. P. 217–239 (In Russ.).
 20. Mohammadnezhad M., Shamanian M., Enayati M.H. Formation of nanostructured NiAl coating on carbon steel by using mechanical alloying. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 263. P. 730–736. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.151>.
 21. Mohammadnezhad M., Shamanian M., Enayati M.H., Salehi M. Influence of annealing temperature on the structure and properties of the nanograined Ni–Al intermetallic coatings produced by using mechanical alloying. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 217. P. 64–69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.073>.
 22. Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Wang L., Yang L. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. *Wear*. 2012. Vol. 274–275. P. 298–305.
 23. Darolia R. NiAl alloys for high-temperature structural applications. *JOM*. 1991. Vol. 43. P. 44–49.

11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»

10–12 апреля 2019 г., г. Минск, Беларусь

В период с 10 по 12 апреля 2019 г. в Государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси (ГНПО ПМ, г. Минск) успешно прошел 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, защитные покрытия, сварка».

В пленарном заседании приняли участие председатель Президиума НАН Беларуси, академик В.Г. Гусаков, руководитель аппарата НАН Беларуси, академик П.А. Витязь, академик-секретарь Отделения физико-технических наук НАН Беларуси А.П. Ласковнев.

Постановлением Совета ГНПО ПМ НАН Беларуси № 2 от 04.02.2019 г. на пленарном заседании были награждены нагрудным знаком «За вклад в развитие порошковой металлургии» ведущие российские ученые, в том числе члены редколлегий журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия»:

— профессор кафедры «Технология машино-

строения, технологические машины и оборудование» Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова» (г. Новочеркасск), докт. техн. наук Дорофеев В.Ю. — за исследования в области структурообразования горячедеформированных порошковых материалов и механизмов срачивания на межчастичных контактных поверхностях;

— заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор Научно-учебного центра СВС Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва), докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф. Левашов Е.А. — за проведение работ в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, порошковой металлургии и материаловедения дисперсных систем;

— профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета, научный руководитель Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ,



Лауреаты, удостоенные нагрудного знака «За вклад в развитие порошковой металлургии»

Слева направо: А.А. Попович, С.А. Оглезнева, П.А. Витязь, Е.А. Левашов, В.Ю. Дорофеев

докт. техн. наук, проф. Оглезнева С.А. — за работы по изучению процессов формирования структуры и свойств механически легированных порошковых сталей с метастабильными и сверхтвердыми фазами;

— директор Института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, профессор кафедры «Технология и исследование материалов», докт. техн. наук Попович А.А. — за организацию работ в области порошковой металлургии и металлургических аддитивных технологий.

На симпозиуме было представлено 55 пленарных и 50 стендовых докладов. К началу его работы был издан сборник материалов докладов в 2 томах, которые отражают современные тенденции развития порошковой металлургии, разработки новых и совершенствования существующих технологических процессов получения материалов с новыми эксплуатационными свойствами.

В работе форума приняли участие более 100 слушателей, в том числе из России — 35 чел., Казахстана — 1 чел., Украины — 3 чел., Латвии — 1 чел. и Беларуси — более 60 чел. Среди организаций-участников симпозиума — ведущие научные центры из разных стран:

— **Россия:** НИТУ «МИСиС» (г. Москва); Петрозаводский государственный университет (Карелия); ПАО «Северсталь» (г. Череповец); ООО «Наномет» (г. Йошкар-Ола); Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова (г. Черноголовка, Московская обл.); Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого; АО «Композит» (г. Королев); НИЯУ МИФИ (г. Москва); Поволжский государственный технологический университет (г. Йошкар-Ола); Пермский национальный исследовательский политехнический университет; Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (г. Новочеркасск); Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону); АО «Уралэлектромедь» (г. Верная Пышма); Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) и др.;

— **Украина:** ИПМ НАН Украины (г. Киев); ГП «Ивченко-Прогресс» (г. Запорожье);

— **Казахстан:** Восточно-Казахстанские государственные университеты им. Сарсена Аманжолова и Д. Серикбаева (г. Усть-Каменогорск);

— **Латвия:** Рижский технический университет;

— **Румыния:** Национальный институт аэрокосмических исследований «Elie Carafoli» (г. Бухарест);

— **Польша:** Институт инженерной экологии (г. Сталёва Воля); Люблинский католический университет им. Иоанна Павла II;

— **Испания:** Политехнический университет Валенсии (Polytechnic University of Valencia);

— **Греция:** Technological Educational Institute of Sterea Ellada (Psahna);

— **Беларусь:** ГНПО ПМ; НПЦ НАН Беларуси по материаловедению; Белорусский государственный университет (г. Минск); Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск); Белорусский национальный технический университет (г. Минск); Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (г. Минск); Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАНБ (г. Гомель); Гомельский филиал Университета гражданской защиты МЧС РБ; ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» (г. Минск); Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ; Физико-технический институт НАН Беларуси (г. Минск); Международный экологический институт им. А.Д. Сахарова БГУ (г. Минск) и др.

Для участников симпозиума проводились экскурсии по ГНПО ПМ, на которых, в частности, продемонстрирована работа установки селективного лазерного сплавления ProX 300, а также установка для производства порошков вакуумной индукционной плавкой и распылением расплава инертным газом в защитной атмосфере.

Очередной 12-й симпозиум планируется провести также в Минске в 2021 г., а в сентябре 2020 г. научное сообщество будет отмечать 60-летие порошковой металлургии Беларуси. В этом юбилейном году пройдет 14-я Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», на которую приглашаются все заинтересованные специалисты.

Первый зам. директора ГНПО ПМ В.В. Савич

Левашову Евгению Александровичу – 60 лет

4 июня 2019 г. исполнилось 60 лет Евгению Александровичу Левашову – докт. техн. наук, академику РАЕН, профессору, заведующему кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директору Научно-учебного центра СВС Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», главному редактору журналов «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», ответственному редактору журнала «Цветные металлы», члену редколлегий «International Journal of SHS», «Materials», «Ceramics in Modern Technologies».

Е.А. Левашов является известным в мире ученым в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, порошковой металлургии, материаловедения и технологии металлических и керамических материалов, инженерии поверхности и функциональных покрытий.

Под его руководством выполнено более 120 проектов, хозяйственных договоров, в том числе грантов РФФИ, проектов федеральных целевых программ, международных проектов в кооперации с учеными из Японии, США, Германии, Франции, Италии, Бельгии, Великобритании, Южной Кореи, Сербии, Словении, Чехии, Польши, Болгарии, Дании, Израиля, Испании, Китая, Австрии.

Евгений Александрович является руководителем магистерской программы «Порошковые и аддитивные технологии синтеза функциональных материалов и покрытий», под его руководством защищены 23 диссертационные работы, в настоящее время он курирует 4 аспирантов.

Е.А. Левашов выполняет большой объем научно-организационной работы, являясь членом наблюдательного и ученого советов НИТУ «МИСиС», руководителем Национальной контактной точки «Инфраструктура» FP7 и «Horizon-2020», заместителем председателя объединенного диссертационного совета, председателем совета Д212.132.05 при МИСиС, членом диссертационного сове-



та Д-002.092.01 при Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), членом научного совета по горению и взрыву при Президиуме РАН, членом различных международных комитетов, таких как: Функциональные градиентные материалы (Functionally Graded Materials); Европейский совместный комитет по плазме и инженерии поверхности (European Joint Committee for Plasma and Ion Surface Engineering – EJC/PISE); Международный комитет по СВС; Мировой конгресс по керамике (CIMTEC) и др.

За научные достижения Евгений Александрович удостоен наград и почетных званий: он является почетным доктором наук Горной академии Колорадо (США) (2007), почетным профессором Рийкского университета (Япония) (2002), действительным членом Российской академии естественных наук (РАЕН) (2001), имеет почетный знак им. Татищева «За пользу Отечеству» (1999), почетный знак «На благо России» Роспатента (2007), медаль «50 лет МГО ВОИР» (2008), орден «За вклад в развитие общества» (РАЕН) (2009), удостоен звания «Почетный изобретатель города Москвы» (2013). На 10-й международной конференции ФППК-2018 «Фазовые превращения и прочность кристаллов» ему вручена почетная медаль им. акад. Г.В. Курдюмова «За выдающиеся заслуги в области физического металловедения».

Созданные с участием Е.А. Левашова инновационные разработки отмечены многочисленными международными медалями и дипломами, в их числе: золотая медаль Международного салона изобретений в Женеве за работу «Дисперсно-упрочненный алмазный инструмент» (12.04.2013); золотая медаль и Гран-при в номинации «Лучшее изобретение в сфере нанотехнологий» Международного салона промышленной собственности «Архимед-2010» за работу «Композиционные электродные материалы для получения дисперсно-упрочненных наночастицами покрытий»; золотые

медали Международного салона изобретений IENA-2009 (Нюрнберг) и Международного салона изобретений Женева-2010 за работу «Композиционные электродные материалы для получения дисперсно-упрочненных наночастицами покрытий»; золотая медаль 99-го Международного салона изобретений «Конкурс Лепин» (Париж, 2008) за работу «Биосовместимые многокомпонентные наноструктурные покрытия для медицины»; медаль Марии Склодовской-Кюри за работу «Биосовместимые многокомпонентные наноструктурные покрытия для медицины» (2008); золотая медаль и Гран-при в номинации «Лучший изобретатель Москвы» за работу «Способ получения биоактивного покрытия с антибактериальным эффектом» («Архимед 2015»); золотая медаль и диплом Международного салона промышленной собственности «Архимед 2018» за разработку «Способ получения электродов из сплавов на основе алюминид никеля»; золотая медаль Николе Тесле от Белградской ассоциации изобретателей и авторов технических улучшений (11.05.2018) за инновационную разработку «Способ получения

биоактивного покрытия с антибактериальным эффектом»; золотая медаль Международного салона изобретений IENA-2018 (Нюрнберг) и сертификат «За вклад в инновации» от общества изобретателей Португалии за разработку «Способ получения электродов из сплавов на основе алюминид никеля».

Е.А. Левашов является автором более 900 работ, включая 221 (WoS), 365 (Scopus), 496 (РИНЦ), 102 патента, 14 книг, 4 учебника; индекс Хирша h — 29 (РИНЦ), 25 (WOS), 26 (Scopus).

Высокий профессионализм, существенный вклад в развитие науки и инноваций, подготовку инженерных и научных кадров страны, международный авторитет, большая организаторская и международная деятельность Евгения Александровича снискали заслуженное уважение коллег и признание в научных кругах.

Редколлегия журнала от всей души поздравляет Евгения Александровича с юбилеем и желает ему крепкого здоровья, неиссякаемого оптимизма, большого человеческого счастья, новых творческих свершений.

Professor Dr. Gopal Sh. Upadhyaya completes 80 years



Professor Upadhyaya was born in Varanasi (India) in the year 1939. His metallurgical education was at Banaras Hindu University, from where he got his first degree. Subsequently he researched for the M.Sc. degree from the Department of physical metallurgy at the University of Birmingham (UK) and, later, for the Ph.D. (1969) from the Kiev Institute of Technology, Kiev (Ukraine) under the guidance of Professor G.V. Samsonov. He pur-

sued a vigorous and purposeful Academic career first at the University of Roorkee (1964–1975) and then at the Indian Institute of Technology, Kanpur (1976–2001) as Professor in the Department of Materials and Metallurgical Engineering. He has trained a large number of students now working all over the world in academia, research and industry. He has published more than 300 original papers and authored/coauthored/edited 19 books (including one in Russian entitled «Physicheskoe Materialovedenie Karbidov», 1974) on a wide range of powder metallurgical topics.

Professor Upadhyaya's past students and colleagues have penned down their impression about him in publications «Professor G.S. Upadhyaya: Teacher, Scientist and Friend» published on the occasion of his 50th, 60th and 75th Birth Anniversaries respectively. Professor H.H. Hausner (USA) called him a «PM Pioneer and some kind of Indian ambassador in the International PM community». According to Professor R.M. German (USA) «Dr. Upadhyaya is known to us and number of other metallurgists as one whose dynamism and enthusiasm in the area of powder metal-



In a seminar on Refractory Compounds organised at Moscow Institute of Steel and Alloys held in 1969

Left to right: G.S. Upadhyaya, Professor Ya.E. Umanski and Academician V.G. Kurdyumov

lurgy has helped in the growth of the discipline». Professor Rostislav A. Andrieveski (Russia) wrote: «Great is his contribution in the training of specialists in this field (PM), and he deservedly has high reputation in the world community».

Dr. Upadhyaya has won many prestigious awards including the Niobium Medal of the Max Planck Institute of Metals Research, Germany (1989), the Samsonov Prize of the International Institute for the Science of Sintering (IISS), Serbia (1993), the Medal of the Materials Research Society of India (1993), G.D. Birla Gold Medal of the Indian Institute of Metals (IIM) (1994), Distinguished Alumnus award of Banaras Hindu Uni-

versity (1998), Dr. Daya Swarup Memorial Lecture award of IIM (2008), and the D.N. Agrawal Memorial Lifetime Achievement Award of the Indian Ceramic Society (2009). He has also been awarded the Samsonov Award (2013) of the Ukrainian Materials Research Society. Dr. Upadhyaya has been on the editorial board of numerous International Journals, including Powder Metallurgy and Functional Coatings, related to metals and materials. Apart from being a member of various national and international institutes, he is a full member of IISS, a Fellow of IIM and Powder Metallurgy Association of India. Presently he is a consultant based in Varanasi, India.



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)

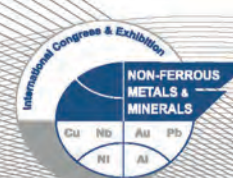
Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misys.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



XI МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА
«ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ»
 Красноярск, Россия

16-20
СЕНТЯБРЯ
2019

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

ВЫСТАВКА оборудования, материалов и технологий для горно-металлургической промышленности

XV Конференция «Золото Сибири»

Секция: Минерально-сырьевая база цветных и благородных металлов

XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов»

Секции: Технологии обогащения цветных, редких и благородных металлов
 Металлургия цветных, редких и благородных металлов

XXV Конференция «Алюминий Сибири» / XXXVII Конференция ICSOBA

Секции: Бокситы
 Производство глинозема
 Получение алюминия
 Углеродные материалы
 Литье, обработка давлением и рециклинг
 Аддитивные технологии
 Металлургия кремния

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ, СЕМИНАРЫ И КРУГЛЫЕ СТОЛЫ

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЭКСКУРСИИ:

- Саяногорский алюминиевый завод
- Красноярский алюминиевый завод
- Ачинский глиноземный комбинат
- Красноярский завод цветных металлов

КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА:

- Обзорная экскурсия по г. Красноярску
- Посещение национального природного заповедника «Столбы»
- «Посвящение в сибиряки»

ОРГАНИЗАТОРЫ:

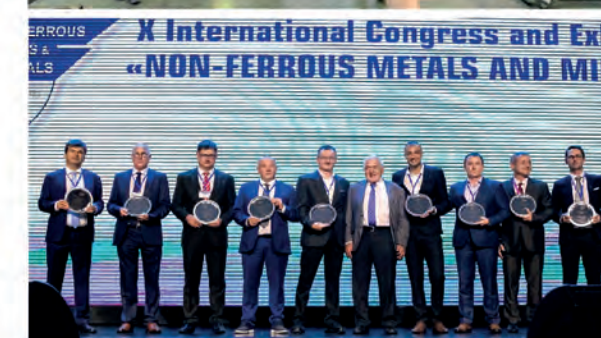
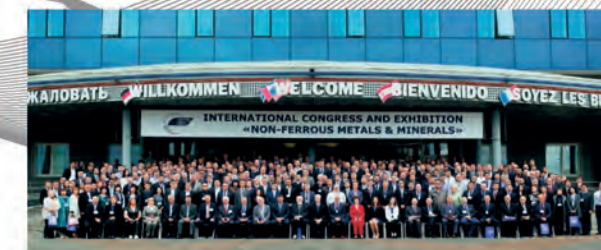


СПОНСОРЫ:



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Тел: +7 (391) 269-56-47, 269-56-53, 269-56-57
 E-mail: nfmsib@nfmsib.ru, exhibition@lmltd.ru
 Web: www.nfmsib.ru



БУДЕМ РАДЫ ПРИВЕТСТВОВАТЬ ВАС СРЕДИ УЧАСТНИКОВ КОНГРЕССА И ВЫСТАВКИ!