Подписные индексы:

80752 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать" 44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"



ия, 2019, № 3 ргия и функц Известия вузов. Порс

B₃₀B

Азвестия

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2019

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

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 3 - 2019

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

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

000 «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 Е-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. 9

Подписано в печать 16.09.2019 г. Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 10.06.2016

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

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

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

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

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

3 - 2019

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

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 Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency Rospechat' Agency (subscription index 80752) Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 ¹/₈. Quires 9 Signed print 16.09.2019 г. Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007) Re-registration 10.06.2016

© СПИ 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

Levashov E.A. - Prof., Dr. Sci., Acad. of the RANS, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings, and Head of SHS Centre, National

Editorial Board

Alymov M.I. - Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia Amosov A.P. - Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia Bagliuk G.A. - Prof., Dr.Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine Blinkov I.V. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Chukin M.V. - Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia Danninger H. - Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria Dorofeyev V.Yu. - Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia Gutmanas E.Y. - Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel Estrin Yu.Z. - Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia Ilyuschenko A.F. - Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus Kolobov Yu.R. - Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia Komlev V.S. - Prof., Dr.Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia Konyashin I. - Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany Korolvov Yu.M. - Prof., Dr. Sci., Scientific and Technical Association «Powder Metallurov». Moscow, Russia Kostikov V.I. - Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Kudinov V.V. - Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan Levinsky Yu.V. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Ligachyov A.E. - Prof., Dr. Sci., Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia Lopatin V.Yu. - Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Lozovan A.A. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia Lysak V.I. - Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia Maksimov Yu.M. - Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy, of Sciences, Tomsk, Russia Mishnaevsky L.L. - Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark Mukasyan A.S. - Prof., Dr., University of Notre Dame, USA Naboichenko S.S. - Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia Oglezneva S.A. - Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia Ordanian S.S. - Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia Panov V.S. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Polyakov V.V. - Prof., Dr. Sci., Altai State University, Barnaul, Russia Popovich A.A. - Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia Rustichelli F. - Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy Shlyapin S.D. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia Shtansky D.V. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Shulov V.A. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Upadhyaya G.Sh. - Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

Vityaz' P.A. - Prof., Dr., Acad. of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Editor-in-Chief

University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Содержание

— |

Процессы получения и свойства порошков	Production Processes and Properties of Powders
Ерёмин С.А., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В., Леонтьев И.А., Степанов Ю.Д., Дубинин В.З., Колесникова А.М., Яшнов Ю.М.	Eremin S.A., Anikin V.N., Kuznetsov D.V., Leontiev I.A., Stepanov Yu.D., Dubinin V.Z., Kolesnikova A.M., Yashnov Yu.M.
Сфероидизация железного порошка в СВЧ- и гибридном плазмотронах	Spheroidization of iron powder in a microwave and hybrid plasma torches
Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.	Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A.
Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. 2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей Al-модификатор-SiO ₂	Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energy-intensive combustible compositions. 2. Structure and reactivity of mechanically activated Al-modifier-SiO ₂ mixtures
Самораспространяющийся	Self-Propagating High-Temperature Synthesis
приоытков г.а., криницын м.г., коржова В.В., Барановский А.В.	Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korznova V.V., Baranovskiy A.V.
Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия	Structure and phase composition of SHS products in titanium, carbon and aluminum reactive mixtures
Кондаков А.А., Карпов А.В., Грачев В.В., Сычев А.Е.	Kondakov A.A., Karpov A.V., Grachev V.V., Sytschev A.E.
Температурная зависимость электросопротивления композиционного материала TiN/TiAl ₃ /Ti ₂ AIN	Temperature dependence of TiN/TiAl ₃ /Ti ₂ AlN composite material electric resistivity
Игнатьева Т.И., Тарасов А.Г., Семенова В.Н., Студеникин И.А., Карозина Ю.А.	Ignatieva T.I., Tarasov A.G., Semenova V.N., Studenikin I.A., Karozina Yu.A.
Исследование химической стойкости в среде минеральных кислот эвтектического сплава TiB ₂ -TiN, полученного в режиме горения 42	Investigation of TiB ₂ -TiN eutectic alloy obtained by combustion synthesis for chemical resistance in mineral acid media
Тугоплавкие, керамические	Refractory, Ceramic
и композиционные материалы	and Composite Materials
Порозова С.Е., Сиротенко Л.Д., Шоков В.О.	Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O.
Воздействие высоких давлений при прессовании нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры материала 49	Impact of high pressures during compaction of zirconia nanopowder on material structure formation
Применение порошковых материалов	Application of Powder Materials
Фомичева Н.Б., Нечаев Л.М., Маркова Е.В., Сержантова Г.В.	Fomicheva N.B., Nechaev L.M., Markova E.V., Serzhantova G.V.
Структурно-технологическая модель изнашивания наплавочных материалов на основе Fe-Cr-Ni-Mo и Fe-Co-Ni-Mo	Structural-technological model of wear for surfacing materials based on Fe-Cr-Ni-Mo and Fe-Co-Ni-Mo57
Баженов В.Е., Храмченкова Е.С., Колтыгин А.В., Прищепов С.В., Шкалей И.В.	Bazhenov V.E., Khramchenkova E.S., Koltygin A.V., Prishepov S.V., Shkalei I.V.
Гипоаллергенные покрытия системы Zr-O-N для ювелирных из недрагоценных сплавов	Non-sensitizing Zr–O–N coatings for jewelry made of non-precious alloys

Contents

|___

Процессы получения и свойства порошков

УДК 621.762.2:621.926 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-4-12

Сфероидизация железного порошка в СВЧ- и гибридном плазмотронах

© 2019 г. С.А.Ерёмин, В.Н.Аникин, Д.В. Кузнецов, И.А. Леонтьев, Ю.Д.Степанов, В.З. Дубинин, А.М. Колесникова, Ю.М. Яшнов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ООО «ТВИНН», г. Москва

Статья поступила в редакцию 13.10.18 г., доработана 23.03.19 г., подписана в печать 02.04.19 г.

Выполнены исследования процесса сфероидизации железного пористого порошка с размером частиц от 45 до 85 мкм в режиме СВЧ-разряда и при совместном воздействии СВЧ и дугового разрядов в плазме азота и гелия. Порошок был приготовлен методом распыления воздухом и затем отожжен в среде водорода. В результате распыления в плазме получены полые сфероидизирванные частицы с толщиной стенки от 1 до 10 мкм. Определена доля сфероидизированных частиц порошка в общем их количестве. Выявлено, что при повышении мощности СВЧ-излучения от 1,5 до 5 кВт происходит линейное увеличение степени сфероидизации частиц железного порошка. При использовании режима гибридного плазмотрона наблюдается совмещение условий работы СВЧ-излучения с дуговым разрядом, что позволяет повысить температуру плазмы. При соотношении мощностей СВЧ и дугового разрядов 1 : 1 получена практически 100 %-ная сфероидизация железного порошка. Металлографическое исследование сфероидизированных частиц показало, что их конечный размер отличается от исходного примерно в 10 раз. Установлено, что независимо от режима сфероидизации гроисходит окисление железного порошка, которое обусловлено недостаточной степенью очистки плазмообразующих газов. Структура поверхности частиц при использовании азота или гелия в качестве плазмообразующего газа различна. Эксперименты показали, что применение гелия является более предпочтительным, так как в этом случае частицы имеют лишь незначительную шероховатость в сравнении со структурой частиц при сфероидизации на азоте.

Ключевые слова: плазма, СВЧ, сфероидезация, аддитивные технологии, порошок, гибридный плазмотрон.

Ерёмин С.А. – инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСиВТМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: serega21_93@mail.ru.

Аникин В.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: anikin47 47»@mail.ru.

Кузнецов Д.В. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: dk@misis.ru.

Леонтьев И.А. – канд. техн. наук, ген. директор ООО «ТВИНН» (117216, г. Москва, Феодосийская ул., 1, стр. 30). E-mail: twinn_plasma@mail.ru.

Степанов Ю.Д. – инженер ООО «ТВИНН».

Дубинин В.З. – инженер ООО «ТВИНН».

Колесникова А.М. – инженер-исследователь ООО «ТВИНН».

Яшнов Ю.М. – канд. физ-мат. наук, инженер ООО «ТВИНН».

Для цитирования: Ерёмин С.А., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В., Леонтьев И.А., Степанов Ю.Д., Дубинин В.З., Колесникова А.М., Яшнов Ю.М. Сфероидизация железного порошка в СВЧ- и гибридном плазмотронах. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 3. C. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-4-12.

Eremin S.A., Anikin V.N., Kuznetsov D.V., Leontiev I.A., Stepanov Yu.D., Dubinin V.Z., Kolesnikova A.M., Yashnov Yu.M. **Spheroidization of iron powder in a microwave and hybrid plasma torches**

The process of porous iron powder spheroidization in microwave discharge and combined microwave and DC discharge modes in nitrogen and helium plasma was studied with powder particle sizes ranging from 45 to 85 μ m. The powder was obtained by air spraying and subsequent hydrogen annealing. Plasma spraying produced hollow spheroidized particles with a wall thickness from 1 to 10 μ m. The share of spheroidized powder particles in their total volume was determined. It was found that microwave power rising from 1.5 to 5 kW leads to a linear increase in the spheroidization degree of iron powder particles. When working in the hybrid plasmatron mode, microwave radiation conditions are combined with a DC discharge and make it possible to increase the plasma temperature. When the ratio of microwave and DC discharge power is 1 : 1, virtually 100 % iron powder spheroidization is obtained. The metallographic study of spheroidized particles showed that their final size differs from the initial one by about 10 times. It was found that iron powder oxidation occurs regardless of the spheroidization mode. This is due to the insufficient purification degree of plasma gases. The structure of particle surfaces when using nitrogen or helium as a plasma gas is different. Experiments showed that the use of helium is more preferable, since the particles have only a slight roughness in comparison with the particle structure during nitrogen spheroidization.

Keywords: plasma, microwave, spheroidization, additive technologies, powder, hybrid plasma torch.

Eremin S.A. – Engineer, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNSHTM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: serega21_93@mail.ru.

Anikin V.N. - Cand. Sci. (Tech.), Assistant professor, Department of FNSHTM, NUST «MISIS». E-mail: anikin47_47»@mail.ru.

Kuznetsov D.V. - Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department of FNSHTM, NUST «MISIS». E-mail: dk@misis.ru.

Leontiev I.A. – Cand. Sci. (Tech.), General manager, LLC «TWINN» (117216, Russia, Moscow, Feodosiyskaya str. 1, build. 30). E-mail: twinn_plasma@mail.ru.

Stepanov Yu.D. – Engineer, LLC «TWINN».

Dubinin V.Z. - Engineer, LLC «TWINN».

Kolesnikova A.M. - Engineer, LLC «TWINN».

Yashnov Yu.M. - Cand. Sci. (Phys.-Math.), Engineer, LLC «TWINN».

Citation: Eremin S.A., Anikin V.N., Kuznetsov D.V., Leontiev I.A., Stepanov Yu.D., Dubinin V.Z., Kolesnikova A.M., Yashnov Yu.M. Spheroidization of iron powder in a microwave and hybrid plasma torches. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-4-12.

Введение

На сегодняшний день большое внимание уделяется аддитивным технологиям, которые постепенно проникают во все сферы производства [1—6]. К порошкам, используемым в аддитивном производстве, предъявляется ряд требований, в частности частицы должны иметь сферическую форму, обеспечивающую высокую «текучесть» [7—9].

Для придания частицам сферической формы используются различные плазмотроны [10—15]. При пролете частицы через плазменный факел ее поверхность оплавляется и за счет сил поверхностного натяжения приобретает сферическую форму. Затем она попадает в уловитель, где остывает, сохраняя сферическую конфигурацию. В зависимости от фазового состава порошка для сфероидизации могут быть использованы различные типы плазмотронов, например дуговой [16—18], высокочастотный [19, 20] или СВЧ.

В работе [21] проводилась сфероидизация с использованием дугового плазмотрона, однако, несмотря на высокие энергетические затраты (мощность до 40 кВт), доля сфероидезированного порошка не превышала 70 %. Сфероидизация порошка Ti—6Al—4V в высокочастотной плазме показала лучшие результаты [22] — практически все ее частицы приобрели сферическую форму. Следует ожидать, что переход на более высокие частоты, например в СВЧ-диапазон, повысит качество сфероидизации вследствие увеличения объемной плотности энерговыделения и позволит избежать неоправданных затрат энергии.

В настоящей работе проведено исследование сфероидизации железного порошка с использованием гибридного плазмотрона, работающего в режиме как СВЧ-разряда, так и комбинированного — СВЧ + дуговой. При этом порошок вводился непосредственно в плазму через отверстие в центральном электроде (катод гибридного плазмотрона), а не в плазменный факел, как общепринято.

Методика исследований

В качестве исходного материала выбран железный порошок марки ПЖРВ 2.200.26 (состава, мас.%: C < 0,02, Si < 0,05, Mn < 0,15, P < 0,020, S < 0,02, O <0,25, Fe — остальное), полученный распылением сплава потоком сжатого воздухом. Он был предварительно просеян через сита с размерами ячеек 160, 85 и 40 мкм. Для процесса сфероидизации использовалась фракция от 40 до 160 мкм. Порошок подавался через специальный дозатор с постоянной скоростью 0,2 г/с. В качестве плазмообразующего газа применялся азот (99,5%) или гелий (99,995%).

Работа проводилась на установке фирмы ООО «ТВИНН», схема которой представлена на рис. 1.

Гибридный плазмотрон имеет два режима ра-



Рис. 1. Схема гибридного плазмотрона

боты: первый — предполагает работу в плазменном СВЧ-разряде при подаче СВЧ-энергии от магнетрона; второй — обеспечивает одновременную работу плазменного СВЧ-разряда и дугового. Плазменный СВЧ-разряд горит в области под катодом, а дуговой — между анодом и катодом. Порошок подается через катод.

Эксперименты проводили при различных мощностях импульсного СВЧ-плазмотрона (1,5, 3 и 5 кВт), а также на гибридном плазмотроне с мощностью СВЧ 3 кВт и такой же постоянной мощностью.

Исследование структуры осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO MA 10 («Carl Zeiss», Германия) с детектором микроэлементного анализа («Oxford Instruments», Великобритания). Фазовый состав определяли с использованием рентгеновского дифрактометра Дифрей 401 (AO «Научные приборы», Россия). Термогравиметрический анализ проводили в среде водорода на термоанализаторе SDT Q600 («TA Instruments», США). Распределение частиц по размеру строили с использованием FRITCH Analisette 22 («FRITCH», Германия).

Степень сфероидизации оценивали по микрофотографиям, снятым на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), как количество сфероидизированных частиц, отнесенное к их общему числу.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены изображения железного порошка до и после процесса сфероидизации при различных мощностях СВЧ-излучения (P_{CBY}). Видно, что увеличение мощности СВЧ-излучения повышает степень сфероидизации частиц вплоть до полной при $P_{CBY} = 5 \text{ кBT}$:

<i>Р</i> _{СВЧ}	1,5	3	5
Степень сфероидизации.	, % 40	70	95

На рис. 3 представлены структуры порошков после сфероидизации при использовании различных плазмообразующих газов (азота и гелия) при $P_{\rm CBY} = 5$ кВт. Из приведенных данных следует, что тип плазмообразующего газа не влияет на степень сфероидизации. Однако сравнение поверхности отдельных частиц показало, что их морфология значительно различается.

При использовании азота в качестве плазмообразующего газа поверхность частиц шероховатая. Видно, что часть частицы успела полностью расплавиться и принять округлую форму, а другая часть лишь оплавилась, и ее поверхность представляет собой островки (указаны стрелками на рис. 3, *б*).

Другая картина наблюдается, когда плазмообразующим газом служит гелий. Здесь частицы имеют полностью округлую форму, и непроплавленные области отсутствуют. Такая разница в структуре частиц обусловлена большей теплопроводностью гелия и более высокой температурой его плазмы по сравнению с аналогичными характеристиками для азота.

В ходе исследования сфероидизированных частиц было установлено, что некоторые из них име-



Рис. 2. Изображения железного порошка до и после процесса сфероидизации при различных мощностях СВЧ-излучения

а – исходный порошок; *б*–*г* – после воздействия СВЧ-излучения мощностью 1,5 кВт (*б*), 3 кВт (*в*) и 5 кВт (*г*)



Рис. 3. Структура железного порошка после сфероидизации с использованием азота (*a*, *б*) и гелия (*в*, *г*)



Рис. 4. Структура железного порошка после процесса сфероидизации Изображения получены с разных областей пробы



Рис. 5. Схема образования полой структуры частиц при сфероидизации железного порошка

ют полую структуру (рис. 4). Толщина стенки этих частиц различна — от единиц до десятков микрометров. Возможность образования полой структуры в ходе сфероидизации определяется исходной пористостью железного порошка (см. рис. 2, *a*).

Схема, демонстрирующая механизм образования полых частиц в процессе сфероидизации, представлена на рис. 5. Более подробно механизм формирования полых сфер, а также зависимость между параметрами плазменной обработки и толщиной стенки приводятся в работе [23].

Мы предполагаем, что на первой стадии поверхностный слой частицы оплавляется и становится сплошным, закупоривая газ в порах внутри частицы. При дальнейшем нагреве происходят расплавление всей частицы и рост температуры газа внутри пор. Образование полой структуры обусловлено действием двух конкурирующих сил: давления нагретого газа изнутри частицы и поверхностного натяжения расплавленного металла. Резкое охлаждение такой частицы фиксирует образовавшуюся структуру.

Отдельно стоит отметить сферические частицы размером менее 1 мкм (на рис. 4 они отмечены стрелками). Предположительно природа их происхождения заключается в том, что при пролете через плазму давление газа внутри частицы превышает силу поверхностного натяжения, в результате чего они взрываются на более мелкие капли, которые также, застывая, имеют сферическую форму.

На рис. 6 приведена структура частиц после процесса сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне. Большинство частиц приобрели сферическую форму, но их поверхность шероховатая. Кроме того, зафиксированы крупные частицы (более 500 мкм), размеры которых превышают исходные, что указывает на сплавление частиц порошка в плазме, так как температура плазменного разряда в присутствии дугового разряда возрастает в несколько раз.

На рис. 7 представлены более детальные изображения поверхности частиц после сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне. В данном случае структура поверхности сфероидизированных частиц очень различна. На одной из них видны следы дендритной кристаллизации, на других имеются трещины (см. рис. 7), напоминающие растрескавшуюся скорлупу. Результаты элементного анализа этой «скорлупы», проведенного по поверхности железной частицы, представлены на рис. 8.

Выявлено, что на длине сканирования от 16 до 26 мкм, где нет чешуек, полностью отсутствует кислород. Предположительно скорлупа на поверхности частицы представляет собой оксид железа. Возможно, возникшие внутренние напряжения или удар порошка о стенку сборника привели к растрескиванию оболочки. Для подтверждения выдвинутой гипотезы был проведен фазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 9.

После обработки в режиме СВЧ-излучения на дифрактограммах присутствует лишь одна фаза железа (рис. 9, *a*), а при воздействии СВЧ совместно с дуговым разрядом появляются фазы оксидов железа — вюстита (FeO) и магнетита (Fe₃O₄).

Результаты термогравиметрии (рис. 10) свидетельствуют о том, что убыль массы порошка (после обработки в водороде), полученного гибридным методом, выше, чем для порошка, сфроидизированного в режиме СВЧ-плазмотрона.

Таким образом, окисление железного порошка происходит в обоих режимах, однако фазовый анализ не смог зарегистрировать оксиды железа в образце после воздействия СВЧ ввиду их малой концентрации.

На рис. 11 представлены гистограммы распределения исследуемого порошка по размеру. Ввиду более высокой температуры комбинированного режима происходит увеличение размера частиц сфероидизированного порошка за счет их сплав-



Рис. 6. Внешний вид частиц после сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне Изображения получены с разных областей пробы

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 3 • 2019

ления между собой. Средний размер преобладающей фракции порошка возрастает в 1,5 раза при соотношении СВЧ-разряда к дуговому 1 : 1.

Переход в режим гибридного плазмотрона влечет за собой увеличение степени окисления и размера частиц порошка, так как мощность плазмы в этом случае значительно выше, чем при воздействии лишь одного СВЧ-разряда. Предположительная причина окисления заключается в использовании газа не достаточно высокой очистки. Так как температура плазменного разряда в комбинированном режиме выше, чем при исполь-



Рис. 7. Рельеф поверхности и форма частиц железа после сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне Изображения получены с разных областей пробы



a – область сканирования частицы железного порошка; *б* – карта распределения элементов по частице железного порошка



Рис. 9. Дифрактограммы железного порошка после обработки в СВЧ-плазме (*a*) и в режиме гибридного плазматрона (*б*)



Рис. 10. Результаты термогравиметрии железного порошка, сфероидизированного в режиме СВЧ-плазмотрона (*1*) и при совместном воздействии СВЧ- и дугового разрядов (*2*)

зовании лишь СВЧ-излучения, то за одинаковое время пролета через плазменный факел железный порошок успевает прореагировать с бо́льшим количеством примеси кислорода. Таким образом, режим СВЧ совместно с дуговым разрядом требует использования более чистых газовых сред.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что с увеличением мощности СВЧ-разряда от 1,5 до 5 кВт степень сфероидизации железного порошка растет линейно, достигая 95 %.

2. Показано, что плазмообразующий газ влияет на рельеф сфероидизированного порошка. При использовании гелия он менее шероховатый по





сравнению с применением азота. Данный аспект, возможно, связан с тем, что гелий имеет теплопроводность на порядок выше, чем у азота.

3. Степень сфероидизации железного порошка приближается к 100 % в гибридном режиме. Происходит спекание отдельных частиц, что увеличивает размеры порошинок в 1,5 раза в сравнении с применением СВЧ-плазмотрона. Это связано с большей выделяемой тепловой мощностью в разряде при использовании комбинированного режима.

4. Окисление железного порошка происходит независимо от режима работы плазмотрона, что требует дополнительной очистки плазмообразующего газа или использования заведомо чистых газов.

Литература/References

- Rujuta A., KatkarB., Robert M. 3D volume rendering and 3D printing. *Dental Clinics of North America*. 2018. Vol. 62. P. 393–402.
- Ben E.S., Fuhrmann G.E. Volumetric covering printpaths for additive manufacturing of 3D models. Computer Aided Geometric Design. 2018. Vol. 100. P. 1–13.
- Hing K., Chan J., Griffin J. The impact of 3D printing technology on the supply chain: Manufacturing and legal perspectives. Int. J. Prod. Econom. 2018. Vol. 205. P. 156–162.
- Sambit G., Aditya B., Soumik S. Learning localized features in 3D CAD models for manufacturability analysis of drilled holes. Computer Aided Geometric Design. 2018. Vol. 62. P. 263–275.
- Tim T., Stoyan S., Jessica B. Design, manufacture and test for reliable 3D printed electronics packaging. *Microelectronics Reliability*. 2018. Vol. 85. P. 109–117.
- Wu P., Wang X. A critical review of the use of 3D printing in the construction industry. *Automation in Construction*. 2016. Vol. 68. P. 21–31.
- Asgari H., Baxter C., Hosseinkhani K. On microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi₁₀Mg 200 °C using recycled powder. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 707. P. 148–158.
- Mercado J.G., Rojas T.W., Fleck B.A. Plasma transferred arc additive manufacturing of nickel metal matrix composites. Manuf. Lett. 2018. Vol.18. P. 31–34.
- Sonia H., Chris T., Tim F. Selective recrystallization of cellulose composite powders and microstructure creation through 3D binder jetting. *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 200. P. 229–238.
- 10. Cheon S., Mun K., Lim S. Hydrogen-rich gas production

from a biomass pyrolysis gas by using a plasmatron. *Int. J. Hydr. Energy.* 2013. Vol. 38. P. 14458–14466.

- Shijie S., Zhuang M., Yanbo L. Preparation and characterization of ZrB₂/SiC composite powders by induction plasma spheroidization technology. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45(1). P. 1258–1264.
- Qijun L., Lin Z., Dongbin W. Porous Nb—Ti based alloy produced from plasma spheroidized powder. *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 1289—1298.
- Shijie S., Zhuang M., Yanbo L. Induction plasma spheroidization of ZrB₂—SiC powders for plasma-spray coating. J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38. P. 3073—3082.
- Tong J. B., Lu X., Liu C.C. Numerical simulation and prediction of radio frequency inductively coupled plasma spheroidization. *Appl. Therm. Eng.* 2016. Vol. 100. P. 1198–1206.
- Kaplanskii Yu.Yu., Korotitskiy A.V., Levashov E.A. Microstructure and thermomechanical behavior of Heusler phase Ni₂AlHf-strengthened NiAl—Cr(Co) alloy produced by HIP of plasma-spheroidized powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 729. P. 398–410.
- Suresh K. Selvarajan V. Synthesis of nanophase alumina, and spheroidization of alumina particles, and phase transition studies through DC thermal plasma processing. Vacuum. 2008. Vol. 82. P. 814–820.
- Hailong Z., Tong H., Cheng C. Study on behaviors of tungsten powders in radio frequency thermal plasma. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2017. Vol. 66. P. 76–82.
- Rui L., Mingli Q., Hua H. Fabrication of fine-grained spherical tungsten powder by radio frequency (RF) inductively coupled plasma spheroidization combined with jet milling. Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. P. 3158– 3163.
- Zhen D., Yongge C., Chaoyang M. Effect of Main Operating Parameters on Al₂O₃ Spheroidization by Radio Frequency Plasma System. *Rare Met. Mater. Eng.* 2017. Vol. 46. P. 333–338.
- Yuming W., Junjie H., Yanwei S. Spheroidization of Nd– Fe–B powders by RF induction plasma processing. *Rare Met. Mater. Eng.* 2013. Vol. 42. P.1810–1813.
- Kumar S., Selvarajan V. Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet. Mater. Characterization. 2008. Vol. 59. P. 781–785.
- Wei W., Wang L., Chen T. Study on the flow properties of Ti-6Al-4V powders prepared by radio-frequency plasma spheroidization. *Adv. Powder Technol.* 2017. Vol. 28. P. 2431–2437.
- Shekhovtsov V.V., Volokitin G.G., Kondratyuk A.A., Vitske R.E. Fly ash particles spheroidezation using low temperature plasma energy. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 156. No. 012043.

УДК 541.124.16 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25

Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций

2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей AI-модификатор-SiO₂

© 2019 г. Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, А.Е. Баккара, З.А. Мансуров

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

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

Статья поступила в редакцию 13.12.18 г., доработана 05.06.19 г., подписана в печать 13.06.19 г.

Представлены результаты исследования различными физико-химическими методами частиц композитов алюминий-модификатор-кварц после механохимической обработки (МХО) в планетарно-центробежной мельнице. В качестве модификаторов использовались графит (С), поливиниловый спирт (ПВС) и стеариновая кислота (СК). Для повышения диспергируемости пластичных металлических порошков (металл-модификатор) процесс МХО проводился в присутствии кварца, массовая доля которого в композите варьировалась от 5 до 20 %. При увеличении содержания графита от 5 до 20 %, а SiO₂ от 5 до 10 % в составе композитов алюминий-модификатор-кварц наблюдалось наибольшее измельчение частиц алюминия. При МХО системы AI-CK-SiO₂ с повышением содержания кварца в композите размер частиц уменьшается, а кристаллитов – повышается. Максимальную дефектность алюминия после МХО показали образцы AI-CK-5%SiO₂. Для состава AI-ПВС-SiO2 после МХО наблюдалось увеличение частиц и, соответственно, снижение удельной поверхности при достаточно малых размерах кристаллитов. Показано, что с ростом содержания кварца в системе в результате МХО повышается дефектность кристаллической структуры алюминиевых частиц. Синтезированный порошковый материал в таком случае представляет собой композиционное образование из частиц алюминия и кварца, связанных полимером, полученным на основе поливинилового спирта. В результате МХО смеси AI-модификатор-SiO₂ повышается активность порошка как вследствие накопления и перераспределения дефектов в частицах алюминия, так и за счет изменения структуры поверхности в результате внедрения модифицирующих добавок в разрушаемый оксидный слой. Представлена концептуальная модель трансформации поверхностного слоя и субзеренной структуры алюминиевых частиц в ходе МХО.

Ключевые слова: механохимическая обработка, алюминий, модификатор, кварц, структурные характеристики, реакционная способность.

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

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

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

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

Для цитирования: *Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.* Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. 2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей АІ–модификатор–SiO₂. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 3. C. 13–25. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25.

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

Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energy-intensive combustible compositions. 2. Structure and reactivity of mechanically activated Al–modifier–SiO₂ mixtures

The paper presents the results obtained when studying particles of aluminum-modifier-quartz composites by different physicochemical methods after mechanochemical treatment (MCT) in a planetary centrifugal mill. Graphite (C), polyvinyl alcohol (PVA) and stearic acid (SA) were used as modifiers. To increase the dispersibility of plastic metal powders in the composition (modifier metal), MCT was carried out in the presence of quartz with its mass fraction in the composite ranging from 5 to 20 %. The most significant grinding of aluminum particles was observed with an increase in the graphite content from 5 to 20 %, and SiO₂ from 5 to 10 % in the composition of aluminum-modifier-quartz composites. The particle size decreases, while the crystallite

Процессы получения и свойства порошков

size increases with an increase in the quartz content in the composite during the $AI-SA-SiO_2$ system MCT. $AI-SA-5\%SiO_2$ showed the maximum defectiveness of aluminum after MCT. For the $AI-PVA-SiO_2$ composition after MCT, an increase in the particle size and, accordingly, a decrease in the specific surface were observed at sufficiently low crystallite size values. It was shown that with an increase in the quartz content in the system, the defective crystal structure of aluminum particles increases as a result of MCT. In this case, the synthesized powder material is a composite formation of aluminum and quartz particles bound by a polymer obtained from polyvinyl alcohol. As a result of $AI-modifier-SiO_2$ mixture MCT, powder activity increases due to the accumulation and redistribution of defects in aluminum particles, as well as changes in the surface structure occurring after modifying additives penetration into the oxide layer to be destroyed. A conceptual model for the transformation of the surface layer and subgrain structure of aluminum particles as a result of MCT is presented.

Keywords: mechanochemical treatment, aluminum, modifier, quartz, structural characteristics, reactivity.

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

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

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

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

Citation: *Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A.* Using mechanochemical treatment to obtain metal powders for energyintensive combustible compositions. 2. Structure and reactivity of mechanically activated Al-modifier–SiO₂ mixtures. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 13–25 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25.

Введение

Алюминий является одной из наиболее эффективных горючих добавок в различных энергетических системах [1—4]. Однако плотная оксидная пленка на поверхности частиц алюминия затрудняет воспламенение составов и обуславливает низкую скорость горения. В горючих конденсированных системах важными факторами являются быстрое воспламенение горючего и высокая теплотворность реакции окисления, что в значительной степени зависит от состояния и структуры поверхности Al-частиц [5—8].

Для удаления или уменьшения толщины оксидной пленки применяют различные методы, одним из которых является механохимическая обработка (МХО) в мельницах различного типа — так называемых механических реакторах (фрикционные, центробежные или планетарные) [9—13]. Такая обработка приводит к увеличению содержания активного металла в зависимости от параметров измельчения (времени, соотношения масс шаров и порошка, диаметра мелющих тел, типа и массовой доли модифицирующего агента, типологии и массовой доли активирующего вещества).

Одновременно с физическим воздействием при обработке в мельнице активирующее изменение поверхности частиц алюминия может быть осуществлено в результате присутствия в обрабатываемом порошке специальных добавок. Так, в работах [14, 15] показано, что порошковый алюминий, обработанный в смеси с мелкодисперсным графитом в вибрационных мельницах, проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с водой. Как было показано нами ранее [16], кроме графита в качестве модифицирующего агента при МХО перспективно использовать и другие органические соединения, в частности поливиниловый спирт (ПВС) и стеариновую кислоту (СК). Активность алюминия зависит как от дисперсности порошков, так и от структурных характеристик частиц, которые изменяются в зависимости от условий обработки материала [17—19].

Введение неорганических добавок при МХО алюминия и других металлических порошков показало перспективность получения высокоэнергоемких композиций. Так, после МХО смесей Mg + + MoO₃ и Al + MoO₃ зафиксировано разрушение металлических частиц до наноразмерного уровня и значительное изменение дефектной структуры без протекания реакции между компонентами, что в совокупности обеспечивает высокореакционное состояние композиций [20].

Для повышения диспергируемости пластичных металлических порошков при МХО могут быть использованы добавки порошков твердых неорганических соединений (минералов) с хорошей истирающей способностью. Как было показано в ранее опубликованных работах [21—23], кварц характеризуется высокой диспергируемостью после измельчения в механическом реакторе. Поскольку он имеет высокие показатели твердости, то измельчаемые частицы могут служить хорошим абразивным материалом при одновременной обработке кварца с мягким и пластичным алюминием.

Кроме того, кварц является пьезоэлектриком. Деформация решетки, вызываемая механическим напряжением, приводит к перераспределению электрических зарядов при наличии полярных направлений (на отрицательных ребрах зоны гексагональной призмы возникают отрицательные электрические заряды, на положительных ребрах — положительные) [24]. Имеет место также обратный пьезоэлектрический эффект, который заключается в том, что в электрическом поле в кристаллах появляются внутренние напряжения, пропорциональные напряжению электрического поля. Кроме того, при разрушении кварца возникает экзоэлектронная эмиссия, которая сопровождается люминесценцией вещества [25], что наглядно демонстрирует изменение его энергетического состояния.

В совокупности все эти физические процессы обеспечивают дополнительную активацию присутствующих при МХО частиц алюминия и способствуют формированию реакционных центров на свежеобразованной поверхности частиц.

Рассмотренные факторы были приняты во внимание при проведении настоящей работы по механохимической обработке (активация и модифицирование) алюминия в присутствии кварца и органических модификаторов. Цель работы состояла в изучении закономерностей изменения состояния и структуры поверхностного слоя алюминиевых частиц при МХО в присутствии органических добавок и порошка диоксида кремния. Требовалось установить оптимальные соотношения алюминиевого порошка, органических и неорганических добавок в композите Al-модификатор-SiO₂, способствующие как формированию дефектной структуры, так и трансформации поверхностного слоя частиц, что обеспечит повышение реакционной способности алюминиевого порошка.

Ранее в работе [26] для оценки изменения состояния и структуры алюминиевых порошков использовалась ИК-спектроскопия, а в данном исследовании проведен термогравиметрический анализ, который позволяет показать изменение активности модифицированных порошков непосредственно в процессе нагрева, что важно для оценки перспективности их использования в составе горючих композиций.

Методика исследований

Механохимическую обработку алюминиевого порошка марки ПА-4 со средним размером частиц 50 мкм проводили в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ «Пульверизетте 5» («FRITSCH», Германия): объем рабочей камеры 500 см³, скорость вращения стальных барабанов 400 об/мин, ускорение 40 g. Обработка осуществлялась стальными шарами в воздушной среде при соотношении масс порошка и шаров $M_{\Pi}: M_{\Pi} = 1:4$ в течение 20 мин. В качестве модификаторов использовали графит (С), поливиниловый спирт (ПВС) и стеариновую кислоту (СК) в оптимальных количествах, показавших ранее [26] наилучшие результаты по изменению структурных характеристик (размер кристаллитов, удельную поверхность алюминиевого порошка и, как следствие, прирост активности в результате МХО). В эти составы вводили кварц от 5 до 20 мас.^{%1}. Чтобы предотвратить окисление Аl-частиц кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировали гексаном (С₆H₁₄).

Исследования морфологии частиц алюминия после МХО с различными добавками и элементный анализ полученных композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе марки Quanta 3D 200i Dual system («FEI Company», США). Для определения размера частиц после МХО использовали сухой способ измерения на приборе Scirocco-Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Удельную поверхность (S_{va} , м²/г) композитов определяли хроматографическим методом тепловой десорбции адсорбата (БЭТ) на приборе Сорбтометр-М (Россия, г. Новосибирск). Расход газа-носителя (гелия) в смеси с адсорбатом (аргоном) составлял 48-50 мл/мин при концентрации Ar в смеси 3-6 %. Для анализа кристаллической структуры оценивали размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния — ОКР) вещества методом Шеррера и величину относительной деформации решетки

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

по программе WinFit на дифрактометре ДРОН-4М при съемке рентгенограмм с малой скоростью 1-2 град/мин в интервале $\theta = 40 \div 80^\circ$ с точностью $\pm (8 \div 10 \%)$.

Для оценки состояния порошков обработанного алюминия проводили термический анализ термогравиметрию (ТГ), дифференциальный сканирующий анализ (ДСК) и дифференциальный термический анализ (ДТА) на приборе Netzsch 449F3A-0372-М («Netzsch», Германия). Все образцы исследовали в среде азота с чистотой 99,99 %. Термические измерения выполняли в интервале температур 30—1000 °С при скорости нагрева 10 К/мин. Активность измельченного и модифицированного органическими добавками в механическом реакторе порошка алюминия оценивали волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с 20% -ным водным раствором гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение

Анализ Al-порошка после МХО с органическими модифицирующими добавками и кварцем показал, что от количества графита и кварца в значительной степени зависят степень измельчения и распределение Al-частиц по размерам. При увеличении содержания графита до 20 %, а SiO₂ до 10 % наблюдалось наиболее значительное измельчение Al-частиц (см. таблицу). В составах Al—5%C—5%SiO₂ и Al—20%C—10%SiO₂ средний размер частиц соответственно составляет 23 и 7,6 мкм. При наименьшем его значении имеет место минимальный размер кристаллитов (*L*) и, следовательно, повышение микроискажений кристаллической решетки.

При МХО системы со стеариновой кислотой с увеличением содержания кварца в композите уменьшается размер частиц, но повышается размер кристаллитов. Снижение удельной поверхности связано с агломерацией модифицированных частиц композитов. Средний размер частиц в образцах Al-3%CK-5%SiO₂ и Al-3%CK-20%SiO₂ составляет 11,2 и 8,2 мкм соответственно. Максимальную дефектность алюминия показал Al-композит с 5 % SiO₂. В этом случае, по всей видимости, также образуются агрегаты из модифицированных Al-частиц с внедренными в металлическую поверхность частицами кварца.

При обработке алюминия с поливиниловым спиртом в присутствии кварца наблюдалось, на-

Изменения удельной поверхности, среднего размера частиц, размера кристаллитов и микродеформации кристаллической структуры алюминия после МХО композитов AI—модификатор—SiO₂

Состав композитов, мас.%	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{ m r}$	<i>d</i> _{ср} , мкм	L, Å	<i>H</i> _µ , %
Al-5C-5SiO ₂	2,447	23	451	0,152
Al-5C-10SiO ₂	3,678	18	383	0,165
Al-5C-20SiO ₂	4,981	15	365	0,203
Al-20C-5SiO ₂	3,583	8,7	368	0,213
Al-20C-10SiO ₂	5,991	7,6	354	0,237
Al-20C-20SiO ₂	6,756	10	343	0,230
Al-3CK-5SiO ₂	6,493	11,2	374	0,232
Al-3CK-10SiO ₂	5,116	9,5	408	0,187
Al-3CK-20SiO ₂	3,988	8,2	415	0,165
Al-20ΠBC-5SiO ₂	9,937	29	455	0,196
Al-20ΠBC-10SiO ₂	2,191	36	360	0,205
Al-20ΠBC-20SiO ₂	2,975	41	343	0,245

оборот, увеличение частиц и, соответственно, снижение удельной поверхности при достаточно низких значениях размера кристаллитов. С ростом содержания кварца в системе в результате МХО повышается дефектность кристаллической структуры Al-частиц. По всей вероятности, в этом случае анализируемые частицы представляют собой композиционное образование из частиц алюминия и кварца, связанных полимером на основе ПВС. Полученные данные свидетельствуют о сложных структурных изменениях в композициях после МХО алюминия с графитом, поливиниловым спиртом и стериновой кислотой как в объеме частицы, так и на ее поверхности.

Изменение морфологии поверхности частиц в ходе МХО наглядно демонстрируют снимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1). Из рис. 1, *а* видно, что в образце Al— 20%C—10%SiO₂ частицы алюминия после МХО имеют пластинчатую форму и ярко выраженную неоднородность поверхности. Из результатов энергодисперсионного анализа (методика EDS позволяет обнаруживать элементы от углерода до урана в количествах до 1 %) следует, что содержание алюминия в композите составляет почти 65 %, углерода — 25,57 %, кислорода — 7,45 % и кремния — 2,16 % (рис. 1, δ). Кислород входит в состав как диоксида кремния (кварца), так и окисленного по-



Рис. 1. Структурные характеристики композитов после МХО *a*, *b*, ∂ – электронно-микроскопические снимки; δ , *c*, *e* – энергодисперсионные спектры и массовая доля элементов *a*, δ – обр. Al–20%C–10%SiO₂; *b*, *e* – обр. Al–20%ПВС–10%SiO₂; ∂ , *e* – обр. Al–3%CK–10%SiO₂

верхностного слоя частиц алюминия. Измельчаемые частицы графита внедряются в поверхность деформируемых Al-частиц, способствуя их разрушению. Частицы кварца в процессе обработки также истирают Al-частицы, что в конечном итоге приводит к искажению поверхностного слоя и их разрушению. (рис. 1, *в*) видно, что он состоит из частиц разной дисперсности. Они имеют чешуйчатую форму и достаточно гладкую поверхность. Последнее отражает факт формирования на поверхности композиционных образований полимерного слоя с растворенными углеродсодержащими включениями. Удельная поверхность частиц составляет 2,191 м²/г. По результатам энергодисперсионного анализа

На снимке композита Al-20%ПВС-10%SiO₂

(рис. 1, *г*) содержание алюминия в системе составляет 52,38 %. Наблюдается повышение концентрации кислорода до 15,21 % вследствие того, что он содержится не только в оксидах кремния и алюминия, но и в большом количестве присутствует в модификаторе (поливиниловом спирте).

На рис. 1, ∂ , *е* приведены электронно-микроскопические снимки, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов композита АІ-3%СК-10%SiO₂. Из его данных следует, что большинство частиц имеют сферическую форму, а содержание алюминия составляет 58,07 %, т.е. меньше, чем в случае с графитом (65 %), но больше, чем при обработке с ПВС. При введении 3 % СК содержание углерода в композите превышает 31 %, что может быть связано, во-первых, с большой его концентрацией в составе стеариновой кислоты (С₁₇Н₃₅СООН), во-вторых, с насыщением композита пассивирующим веществом (гексаном), который используется на заключительной стадии МХО для предотвращения воспламенения системы. Удельная поверхность частиц этого композита равна 5,116 м²/г. Разное количество углерода в этой системе определяется различной способностью полимерной пленки, формируемой на поверхности частиц при МХО с разными модификаторами, поглощать гексан.

Таким образом, в результате МХО алюминия с добавками кварца и органических модифицикаторов имеет место как изменение дисперсности порошка, так и трансформация морфологии, состава и структуры поверхностного слоя частиц. Как следует из представленных данных и результатов работы [26], при использовании в качестве модификаторов поливинилового спирта и стеариновой кислоты происходит капсуляция конгломератов в полимерные пленки. Все наблюдаемые структурные изменения в комплексе определяют качественное изменение состояния Al-порошка в результате MXO.

Для анализа состояния модифицированных АІ-частиц использовали метод термогравиметрического анализа. Исследования проводили в среде азота. На рис. 2 приведены термометрическая и гравиметрическая кривые исходного алюминиевого порошка. Потеря массы в этом образце при нагреве до 600 °C составила 3,52 %, что может быть связано с отделением гидроксидов от поверхности частиц. Наличие ОН-групп на поверхности АІ-частиц в исходном состоянии установлено ИК-спектрами [26]. Плавление алюминия и полное превращение в жидкую форму происходит при температуре 665,6 °С. До начала плавления фиксируется экзотермический эффект при t == 647,4 °C, обусловленный окислением алюминия. С увеличением температуры до 909 °С масса образца увеличивается на 2,59 %, что может быть связано с насыщением жидкого алюминия азотом и образованием нитрида алюминия.

На рис. 3, *а* представлены результаты термогравиметрического анализа композита Al—20%С после МХО. В процессе нагрева этого образца не наблюдалось окисления алюминия, но после плавления при 660 °С возможно образование его карбида:

$$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$$
.



Рис. 2. Термометрическая и гравиметрическая кривые исходного алюминия



Рис. 3. Термо- и гравиметрические кривые композитов Al-20%C (*a*) и Al-20%C-10%SiO₂ (*б*) после MXO

Этот процесс экзотермический, в результате которого происходит повышение температуры и массы образца в интервале $t = 705 \div 770$ °C. При дальнейшем нагреве от 800 до 1000 °C масса увеличивается на 5,87 %, что возможно связано с образованием нитрида алюминия:

$$N_2 + 2Al \xrightarrow{800-1000 \circ C} 2AlN.$$

На рис. 3, δ представлены результаты влияния на состояние Al-композита присутствия в нем диоксида кремния во время MXO. Прирост температуры и массы образца с 20 % С и 10 % SiO₂ до плавления может быть связан с окислением (горением) углерода. После плавления имеет место экзоэффект от окислительно-восстановительной реакции между компонентами композита:

$$4A1 + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si.$$

Для композита Al—20%C—10%SiO₂ при температуре 749 °C и выше происходит реакция образования карбида алюминия. Кроме того, возможно протекание эндотермической реакции с формированием муллита и карбида кремния [27]:

 $12A1 + 13SiO_2 + 9C = 2[3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2] + 9SiC.$

Общее изменение массы этого образца составило 5,7 %.

Термогравиметрический анализ алюминия с поливиниловым спиртом после МХО показал, что при t > 329 °С происходит деструкция спирта, а убыль массы до 500 °С составляет 16,93 %, т.е. происходит почти полное разложение органической добавки (рис. 4, *a*). Однако после плавления Al-порошка наблюдается повышение массы образца на 7,51 %, а выше 900 °С — ее снижение, возможно в результате реакции

$$2\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 + 9\mathrm{C} \rightarrow \mathrm{Al}_4\mathrm{C}_3 + 6\mathrm{CO}.$$

В композиции A1—20%ПВС—10%SiO₂ до 400 °C также происходит деструкция поливинилового спирта, и потеря массы составляет 13,65 % (рис. 4, δ). При $t \ge 900$ °C протекает экзотермическая реакция с выделением большого количества тепла. Повышение массы образца составляет 17,36 %. В этом случае продуктом реакции могут быть муллит и карбид алюминия [28].

На рис. 5 представлены результаты термического анализа образцов Al—3%CK и Al—3%CK+10%SiO₂. Как и в предыдущих случаях, наблюдается потеря массы в результате разложения органической добавки в образце. Экзоэффект до плавления и последующий прирост массы могут быть связаны с окислением порошков, а после плавления увеличение массы на 5,35 % — с растворением в жидком алюминии газовой фазы, в частности азота.

Для образца Al—3%CK—10%SiO₂ выше 900 °C наблюдается значительное выделение тепла и прирост массы образца на 8,63 % в результате интенсивно протекающей реакции взаимодействия диоксида кремния и алюминия.

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа алюминиевых порошков показали, что механохимическая обработка приводит к изменению их активности при взаимодействии как с газами, так и с твердыми компонентами системы. Это может быть связано с наличием радикалов деструктируемого модификатора и присутствием диспергируемого кварца, что в совокупности должно отражаться на активности обрабатываемого порошка.



Рис. 4. Термо- и гравиметрические кривые композитов $Al = 20\% \Pi BC$ (*a*) и $Al = 20\% \Pi BC = 10\% SiO_2$ (*б*) после MXO



Рис. 5. Термо- и гравиметрические кривые композитов Al-3%CK (*a*) и Al-3%CK-10%SiO₂ (*b*) после MXO

Далее волюметрическим методом была проведена оценка изменения содержания активного алюминия после МХО в составе композиции с органическим модификатором и кварцем и выполнен расчет относительного прироста активности алюминия [26] в системах Al—модификатор—SiO₂ с различным содержанием кварца. Из рис. 6 следует, что у композита Al—3%CK—5%SiO₂ наблюдается самый высокий показатель прироста активности — до 24,5 %. Это связано с тем, что в реакцию со щелочью вступает не только алюминий, но и стеариновая кислота с образованием стеаратов [29].

С увеличением количества диоксида кремния в составе Al-композита с 20 % поливинилового спирта наблюдается устойчивая тенденция повышения прироста активности от 12,3 до 20,93 %. Механохимическая обработка алюминия с графитом в качестве модифицирующей добавки в присутствии SiO₂ приводит к повышению относительной активности алюминия в пределах 7 %. Установлено, что использование органических модификаторов повышает активность алюминия в пределах 12 %, а присутствие кварца в ряде случаев обеспечило рост этого показателя до 20—25 %.

Таким образом, проведенные исследования с помощью термогравиметрического, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и энергодисперсионного методов анализа, а также с использованием ЭПР- и ИК-спектроскопии [26] показали, что МХО алюминия с различными модификаторами и добавкой кварца в механическом реакторе приводит к изменению поверхностной структуры, морфологии и активности Al-частиц. Подобраны оптимальные условия МХО для по-



Рис. 6. Относительный показатель прироста активности алюминия в Al-композитах с различными модификаторами после MXO в зависимости от содержания SiO₂ *1* – 5 % C, *2* –20 % C, *3* – 3 % CK, *4* –20 % ПВС

лучения максимальной активности алюминия. В результате такой обработки можно получать материал в высокоактивном состоянии за счет высокой степени дисперсности и большой удельной поверхности, а также дефектности структуры в объеме частицы, что отражается в изменении субзеренных характеристик алюминия.

Модифицирование поверхности позволит исключить сброс дефектов из объема частицы на ее поверхность, т.е. зафиксировать активное состояние металлических частиц и энергоемкость горючей системы в целом. При механическом измельчении алюминия с различными модификато-

рами происходят следующие процессы. На первой стадии пленка оксида, покрывающая алюминий, дробится в зонах повышенных напряжений, и осколки раздробленных частиц скапливаются в зазорах между частицами (по границам субзерен). Здесь оксид препятствует движению границ и удерживает образующиеся субзерна в границах исходных частиц порошка. На второй стадии скопления осколков частиц диспергируют путем распределения пластинок оксида в направлении пластической деформации. Следствием этого является дальнейшее дробление субзерен. Присутствие кварца при МХО композита способствует истиранию поверхностного оксидного слоя Al-частицы и насыщению его органическими соединениями модификатора.

Все этапы трансформации поверхностного слоя и субзеренной структуры алюминиевых частиц в процессе МХО представлены в модели (рис. 7), отражающей концепцию процесса модифицирования металлических частиц. В ходе МХО происходят поэтапно:

- разрушение оксидного слоя на поверхности алюминиевых частиц;
- изменение субзеренной структуры в результате накопления и перераспределения дефектов в объеме частицы;
- формирование на поверхности частиц капсулирующего слоя из модифицирующих органических добавок.

Продукты деструкции при МХО органических соединений, проникая в приповерхностный слой по субзеренным границам, также способствуют повышению активности частиц алюминия. Таким



Рис. 7. Модель трансформации поверхностного слоя и субзеренной структуры Аl-частиц при МХО

образом формируется развитая дефектная структура и, как следствие, «избыточная» энергия системы, обеспечивающая ее устойчивое активное состояние.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований алюминиевых порошков после механохимической обработки в планетарно-центробежной мельнице в присутствии модификаторов (графит, поливиниловый спирт, стеариновая кислота) и кварца показали, что после МХО существенно повышается активность алюминия. В Аl-частицах происходят изменения как дефектной структуры, так и поверхностного слоя в результате внедрения модифицирующих добавок в разрушаемый оксидный слой. Присутствие кварца в обрабатываемой смеси способствует повышению диспергируемости металлических частиц и изменению структуры их поверхности.

В зависимости от вида модифицирующей добавки и количества водимого кварцевого порошка в обрабатываемую смесь наблюдаются качественные изменения в дефектной структуре алюминиевых частиц и степени их активности. Максимальную активность показал алюминий, модифицированный стеарином в присутствии 5 % кварца. При модифицировании алюминия поливиниловым спиртом увеличение содержания кварца в обрабатываемой смеси способствует повышению ее активности. В результате такой обработки, с одной стороны, обеспечивается защита алюминиевой частицы от окисления на воздухе, с другой — более активное ее взаимодействие с окислителем при нагреве. Трансформация структурных изменений поверхностного слоя и блочной структуры отражена в модели модифицирования алюминиевых частиц при МХО (см. рис. 7).

Использование модифицированных алюминиевых порошков перспективно для различных горючих смесей с управляемой энергоемкостью, в частности для CBC-систем [30], а также различных твердотопливных композиций для ракетных двигателей [5, 6].

Литература/References

1. Гогуля М.Ф., Бражников М.А., Махов М.Н., Долгобородов А.Ю., Любимов А.В., Соколова И.Л. Влияние алюминия на метательную способность смесевых составов на основе штатных взрывчатых веществ. *Хим. физика.* 2012. Т. 31. No. 31. С. 33—66.

Gogulya M.F., Brazhnikov M.A., Makhov M.N., Dolgoborodov A.Yu., Lyubimov A.V., Sokolova I.L. The effect of aluminum on the throwing ability of composite compounds based on standard explosives. *Khimicheskaya fizika*. 2012. Vol. 31. No. 31. P. 33–66 (In Russ.).

 Хуан Х.Т., Цзоу М.Ш., Го С.Я., Ян Ж. Цз., Ли Ю.К. Эффективность реагирования алюминия в составе топлива для прямоточных гидрореактивных двигателей. Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. No. 5. С. 39—46.

Khuan Kh.T., Tszou M.Sh., Go S.Ya., Yan Zh. Tsz., Li Yu.K. The effectiveness of the response of aluminum in the composition of the fuel for direct-flow hydro jet engines. *Fizika goreniya i vzryva.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 39–46 (In Russ.).

 Де Лука Л.Т., Галфетти Л., Северини Ф., Меда Л., Марра Ж., Ворожцов А.Б., Седой В.С., Бабук В. А. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием. Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. No. 6. С. 80—94.

De Luka L.T., Galfetti L., Severini F., Meda L., Marra Zh., Vorozhtsov A.B., Sedoi V.S., Babuk V.A. Combustion of composite solid fuels with nanoscale aluminum. Fizika goreniya i vzryva. 2005. Vol. 41. No. 6. P. 80–94 (In Russ.).

 Абовян Л.С., Нерсисян Г.Н., Харатян С.Л. Активированное горение системы SiO₂—Al—C и синтез композиционных порошков SiC/Al₂O₃. Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. No. 2. C. 51—55.

Abovyan L.S., Nersisyan G.N., Kharatyan S.L. Activated combustion of the system SiO₂—Al—C and synthesis of composite powders SiC/Al₂O₃. *Fizika goreniya i vzryva.* 2000. Vol. 36. No. 2. P. 51–55 (In Russ.).

- Price E.W., Sigman R.K. Combustion of aluminized solid propellants. In: Solid propellant chemistry, combustion, and motor interior ballictic (Eds. V. Yang, T.B. Brill, W.Z. Ren). 2000. Vol. 185. P. 663–687.
- Dreizin E.L. Experimental study of stages in aluminium combustion in air. Combust. Flame. 1996. Vol. 105. No. 4. P. 541–556.
- De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Bandera A., Babuk V.A., Sinditskii V.P. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants. J. Propuls. Power. 2010. Vol. 26. No. 4. P. 724–733.
- 8. Покалюхин Н.А. Смесевые энергоемкие материалы: Учеб.-метод. пос. Казань: КГТУ, 2008.

Pokalyukhin N.A. Mixed energy-intensive materials: a teaching aid. Kazan': Kazan. gos. tekhnol. univ., 2008 (In Russ.).

- 9. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
- 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 effect of mechanical activation on the phase and structure formation processes during self-propagating high-temperature synthesis. Novosibirsk: Parallel', 2008 (In Russ.).

 Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Савинцев Ю.П. Изучение абразивно-реакционного взаимодействия минералов с материалом млеющих тел при их механохимической обработке. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. No. 13. C. 455–459.

Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Savintsev Yu.P. Study of the abrasive-reaction interaction of minerals with the material of the glueing bodies during their mechanochemical processing. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya.* 2005. No. 13. P. 455–459 (In Russ.).

- Авакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Наука, 2009. Avakumova E.G. Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. Novosibirsk: Nauka, 2009 (In Russ.).
- Лернер М.И., Глазкова Е.А., Ворожцов А.Б., Родкевич Н.Г., Волков С.А., Иванов А.Н. Пассивация нанаоразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах. Хим. физика. 2015. Т. 1. С. 46—51.

Lerner M.I., Glazkova E.A., Vorozhtsov A.B., Rodkevich N.G., Volkov S.A., Ivanov A.N. Passivation of nano-sized aluminum powder for use in high-energy materials. *Khimicheskaya fizika*. 2015. Vol. 1. P. 46–51 (In Russ.).

- Стрелецкий А.Н., Колбанев КВ., Борунова А.Б., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия.
 Совместное измельчение алюминия и графита. Коллоид. журн. 2004. Т. 66. No. 6. С. 811—818. Streletskii А.Н., Kolbanev K.V., Borunova A.B., Leonov A.V., Butyagin P.Yu. Mechanical activation of aluminum.
 Cogrinding of aluminum and graphite. Kolloidnyi zhurnal. 2004. Vol. 66. No. 6. P. 811—818 (In Russ.).
- Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия. З. Кинетика взаимодействия алюминия с водой. Коллоид. журн. 2005. Т. 67. No. 5. С. 694—701.

Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu. Mechanical activation of aluminum. 3. The kinetics of the interaction of aluminum with water. *Kolloidnyi zhurnal.* 2005. Vol. 67. No. 5. P. 694–701 (In Russ.). 16. Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Особенности горения энергетических конденсированных систем с механоактивированными металлизированными композитами. Тр. 7-й Междунар. конф. «Космический вызов XXI века» (SPACE'2015). Севастополь, 2015. С. 61—63.

Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A. Features of combustion of energy condensed systems with mechanically activated metallized composites. In: Proc. 7-th Inter. Conf. «Kosmicheskii vyzov XXI veka» (SPASE'2015). Sevastopol', 2015. P. 61–63 (In Russ.).

 Trunov M., Shoenitz M., Dreizin E. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions. Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 2005. Vol. 30. No. 1. P. 36–43.

- De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A. Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. Germany: Wiley–VHC, 2014.
- Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation. *AIAA*. 2015. P. 4206–4221.
- Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Трошин К.Я., Борисов А.А., Леонов А.В., Мудрецова С.Н., Артемов В.В., Долгобородов А.Ю. Структура и реакционная способность механоактивированных композицитов Mg(Al)/MoO₃. Хим. физика. 2016. Т. 35. No. 7. С. 79—91. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Artemov V.V., Dolgoborodov A.Yu. Structure and reactivity of mechanically activated compositions of Mg(Al)/MoO₃. Khimicheskaya fizika. 2016. Vol. 35. No. 7. P. 79—91(In Russ.).
- Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Шабанова Т.А. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Ч. 1: Механохимический синтез высокодисперсных наноструктурированных систем на основе кварца. Инж.-физ. журн. 2013. Т. 86. No. 4. С. 793—800.

Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A. Mechanochemical treatment, structural features, properties and reactivity of SHS systems based on natural materials. Pt 1: Mechanochemical synthesis of highly dispersed quartz-based nanostructured systems. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal.* 2013. Vol. 86. No. 4. P. 793–800 (In Russ.).

 Sadykov B., Sabayev Zh., Bakkara A., Deluca L., Mofa N., Mansurov Z. SH-synthesis of aluminosilicate ceramics: mechanochemical activation and regularities of combustion. Sci. Res. Abstr. Appl. Mineralogy & Adv. Mater. AMAM. 2015. Vol. 4. P. 49.

- Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., Sabaev Zh.Zh. SHS Production of heat-shield materials from minerals and residual products: influence of preliminary mechanochemical treatment and modifying agents. Int. J. SHS. 2016. Vol. 25. No. 3. P. 166–172.
- 24. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М.: Энергия, 1970. Smagin A.G., Yaroslavskii M.I. Quartz piezoelectricity and quartz resonators. Moscow: Energiya, 1970 (In
- 25. *Aman S., Tomas J.* Mechanoluminescence of quartz particles in stirred media mill. In: *Proc. 4-th Inter. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloing.* Germany, Braunschweig, 2003. P. 56–57.

Russ.).

26. Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. 1. Особенности структуры и состояния частиц порошков алюминия, полученных в результате механохимической обработки. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 13—22.

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

Fabrication of metallic powders for energy-intensive combustible compositions by mechanochemical treatment. 1. Peculiarities of the structure and state of aluminum powder particles formed by mechanochemical treatment. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 4. P. 450–457.

- Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Белорус. наука, 2013. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. Refractory and refractory ceramic materials. Minsk: Belorus. nauka, 2013 (In Russ.).
- Watson E.S. A differential scanning calorimeter for qaantitative differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. P. 1233–1238.
- Duranti E., Sossi A., Paravan C., Deluca L.T., Vorozhtsev A.B., Gromov A.A., Lerner M.I., Rodkevich N.G., Savin N. Nanosized aluminum powders as energetic additives for hybrid propulsion: physical analyses and performance tests. In: Proc. 21-st AIDAA Congr. Italy, Venice, 2011.
- Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., Shabanova T.A. Activation of the technological combustion process of oxide systems by different modifying additives. Adv. Ceram. Sci. Eng. 2013. Vol. 2. No. 3. P. 106–112.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

УДК 620.18 : 669.018.9 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-26-35

Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия

© 2019 г. Г.А. Прибытков, М.Г. Криницын, В.В. Коржова, А.В. Барановский

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ)

Статья поступила в редакцию 24.05.18 г., доработана 26.07.18 г., подписана в печать 20.08.18 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) в реакционных порошковых смесях титана, углерода (сажи) и алюминия получены металломатричные композиты TiC + Al-связка. Установлено, что устойчивое горение в стационарном волновом режиме возможно при содержании в реакционных смесях до 50 мас.% порошка алюминия. Дроблением синтезированных рыхлых спеков и последующим ситовым рассевом получены композиционные порошки комковатой, близкой к равноосной формы, благоприятной для хорошей сыпучести, которая необходима при использовании порошков в технологиях наплавки и напыления износостойких покрытий. Продукты синтеза исследованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного (PCA) и микрорентгеноспектрального (EDX) анализа. Установлено, что средний размер карбидных включений в структуре композитов монотонно уменьшается по мере увеличения содержания в реакционных смесях инертного в тепловом отношении порошка алюминия. Параметр кристаллической решетки карбида титана, определенный методом PCA, оказался немного меньше известных значений для карбида эквиатомного состава. При этом зависимости параметра решетки от содержания алюминия в композитах не обнаружено. Методом EDX исследованы карбидные включения в структуре композита и установлено, что содержание титана соответствует его концентрации в карбиде эквиатомного состава. Кроме титана и углерода карбид содержит до 2,5 мас.% растворенного алюминия, который может влиять на параметр решетки карбида.

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

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

Криницын М.Г. – технолог лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН, аспирант ТПУ (634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30). E-mail: krinmax@gmail.com.

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

Барановский А.В. – технолог лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН, аспирант ТПУ. E-mail: nigalisha@gmail.com.

Для цитирования: Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В., Барановский А.В. Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц.* покрытия. 2019. No. 3. C. 26–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.

Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V. Structure and phase composition of SHS products in titanium, carbon and aluminum reactive mixtures

The TiC + Al binder metal matrix composites were obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the reactive powder mixtures of titanium, carbon (carbon black) and aluminum. It was found that a steady-state wave combustion occurs when the aluminum powder content in reactive mixtures does not exceed 50 wt.%. Loose SHS cakes obtained during synthesis were crashed and screened to get lumpy, nearly equlaxial composite powders favorable to good flowability necessary for powder application in cladding and spraying of wear-resistant coatings. The synthesis products were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD) and local energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). It was found that the average size of carbide inclusions in the composite structure depends on the content of thermally inert aluminum powder in the reaction mixtures. The titanium carbide lattice parameter determined by XRD turned out to be slightly below the known values for equiatomic titanium carbide. However, no any dependence of the lattice parameter on the aluminum content in composites was found. TiC inclusions in the composite structure were investigated by EDX spectroscopy. Titanium content in the carbide was close to that in equiatomic titanium carbide. Titanium carbide contains up to 2.5 wt.% aluminum in addition to titanium and carbon. Aluminum dissolution in the carbide lattice can influence the lattice parameter.

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

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

Krinitsyn M.G. – Technologist of Laboratory of nanostructured functional materials physics of ISPMS SB RAS, Postgraduate of the National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, pr. Lenina, 30). E-mail: krinmax@gmail.com.

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

Baranovskiy A.V. – Technologist of Laboratory of nanostructured functional materials physics of ISPMS SB RAS, Postgraduate of the National Research Tomsk Polytechnic University. E-mail: nigalisha@gmail.com.

Citation: *Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V.* Structure and phase composition of SHS products in titanium, carbon and aluminum reactive mixtures. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 26–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.

Введение

Получение тройных сплавов системы титан углерод-алюминий затруднено большим различием свойств сплавляемых компонентов. Металлические компоненты имеют сильно различающиеся температуры плавления — 660 и 1608 °C для алюминия и титана соответственно. Углерод при нагреве не плавится, а сублимируется при 4200 °С. Способность образовывать сплав в трехкомпонентной системе зависит от характера двойных равновесных диаграмм. Из их рассмотрения следует, что титан хорошо смешивается как с алюминием, так и с углеродом в жидком состоянии, а в твердом — образует промежуточные соединения: одно (карбид титана) в системе Ті-С и несколько в системе Ti-Al. В двойной системе Al-C также имеется одно промежуточное соединение - карбид алюминия (Al₄C₃), который формируется при выдержке углерода в твердом состоянии, например графита в расплаве алюминия. Этот карбид стабилен по крайней мере вплоть до 2200 °С. При температурах ниже температуры плавления алюминия ($t_{\pi\pi Al} = 660$ °C) взаимодействие компонентов, находящихся в прессовках из порошковой смеси, происходит в твердой фазе. В этом случае теоретически возможно образование всех промежуточных соединений, стабильных при температурах ниже 660 °C (Al₄C₃, TiC, Ti₃Al, TiAl и TiAl₃), а также тройных промежуточных соединений (Ti₃AlC₂, Ti₂AlC и Ti₃AlC).

Фактический фазовый состав продуктов взаимодействия в тройных порошковых смесях зависит от следующих факторов:

- содержания компонентов в смеси;
- кинетических параметров (время выдержки при конкретной температуре);

 термодинамических функций (энергия Гиббса) двойных и тройных промежуточных соединений.

Вероятность образования конкретных промежуточных соединений в смесях алюминия, титана и углерода определяется прежде всего соотношением свободных энергий Гиббса и их температурных зависимостей, которые доступны в справочных изданиях. Однако следует заметить, что данные, приведенные в различных источниках, сильно отличаются.

При температурах выше $t_{пл A1}$ взаимодействие алюминия в порошковых смесях с титаном и углеродом резко интенсифицируется из-за растекания Al-расплава по порам и включения механизма жидкофазной диффузии. Это взаимодействие заключается, в первую очередь, в растворении титана (а при более высоких температурах — и углерода) в расплаве алюминия с образованием жидких Al-растворов, а это не исключает одновременного формирования промежуточных соединений в виде диффузионных слоев на поверхности твердого титана и (или) углерода. Возможно также возникновение зародышей промежуточных соединений в насыщенном жидком растворе в температурных интервалах устойчивости соответствующих соединений.

Изложенное выше описание возможного характера взаимодействия компонентов в тройной системе основано на известных двойных равновесных диаграммах, а также на общих представлениях о факторах, влияющих на это взаимодействие.

Сведения о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе менее подробные, но имеются довольно многочисленные результаты исследований фазового состава и структуры тройных сплавов различного состава, в особенности так называемых MAX-фаз Ti₃AlC₂ [1] и Ti₂AlC [2]. Эти работы проводились преимущественно для разработки трехкомпонентных материалов для практических применений.

Наиболее массовое применение тройных сплавов Al—Ti—C — это модификаторы, используемые для измельчения структуры литого алюминия и его сплавов. Результаты исследования таких модификаторов, а также отливок, полученных с их помощью, описаны в работах [3—9].

Большинство модификаторов на основе алюминия содержат 3-5 мас.% титана, а концентрация углерода варьируется в широких пределах от 0,1 до 1,25 %. Основные фазы, присутствующие в структуре модификаторов на основе алюминия, — дисперсные частицы карбида титана и иглоподобные частицы интерметаллида TiAl₃. В порошковых модификаторах с высоким содержанием углерода (графита) обнаруживаются также ограненные включения карбида алюминия. Модификаторы получали в основном двумя способами: литьем из чистых металлов и (или) лигатур [5-7, 9] и прессованием порошковых смесей соответствующего состава [4, 8], а также сочетанием этих двух методов [3]. Фазовый состав и структура модификаторов, естественно, зависели от их элементного состава и оказывали влияние на конечный эффект измельчения структуры отливок одновременно с технологическими параметрами введения модификатора в расплав (масса расплава и количество модификатора, температура расплава, время выдержки перед разливкой, наличие и интенсивность перемешивания расплава). Измельчение структуры отливок значительно увеличивает их прочность на растяжение (с 105 до 137 МПа) и пластичность (с 8,4 до 13,2 %) [8].

Основной эффект измельчения структуры при введении модификаторов обеспечивается влиянием дисперсных частиц карбида титана, которые являются центрами кристаллизации. Роль титана в лигатурах не сводится только как к источнику титана при образовании карбидных частиц. Утверждается [3], что непрореагировавший титан, находясь в жидком растворе, увеличивает переохлаждение и препятствует росту зерен алюминия. Авторы [6, 7] исследовали также модифицирующий эффект при введении модификаторов, комплексно легированных углеродом и бором. Установлено [6], что дополнительное введение бора предотвращает агломерирование дисперсных карбидных частиц, которые вносят основной вклад в измельчение структуры.

Еще одно направление исследований сплавов системы Al-Ti-C развивается в Самарском ГТУ. Авторы [10] изучали морфологию и дисперсность частиц ТіС, образующихся при введении в алюминиевый расплав при 900 °С смесей порошков титана и графита в пропорции, соответствующей стехиометрическому карбиду титана. Также было рассмотрено влияние на частицы TiC добавок флюсов на основе галоидных солей. Установлено, что в результате взаимодействия титана и углерода, введенных в расплав в виде порошковых смесей, завернутых в алюминиевую фольгу, образуются частицы карбида титана размером от 2-4 до 0,17-0,35 мкм. В результате получается литой композит с алюминиевой матрицей и содержанием 10 % армирующих карбидных частиц. Судя по структуре, частицы ТіС сильно агломерированы, что снижает эффект модификации структуры алюминия.

Из тройных соединений системы Ti—Al—C наибольший интерес представляют фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Они относятся к так называемым MAX-фазам, обладающим уникальным сочетанием свойств металлов и керамики: высокие электрои теплопроводность, пластичность, стойкость к тепловому удару, способность к механической обработке, окалиностойкость и прочность, а также низкие плотность и коэффициент термического расширения. Исследованию методов получения и свойств MAX-фаз системы Ti—Al—C посвящено множество работ [1, 2, 11—18].

Применяются два основных способа синтеза МАХ-фаз: реакционное спекание порошковых смесей целевого состава (свободное спекание [18], изостатическое горячее прессование (HIP) [2, 14, 17]), электроискровое спекание (SPS) [1, 14]) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [2, 12, 15]. Известны также попытки получить целевой продукт механосинтезом непосредственно в процессе интенсивной обработки порошковых смесей в планетарных мельницах [11, 16]. Использование энергоэкономичного процесса СВС для получения МАХ-фаз кажется заманчивым, однако проблема получения однофазного целевого продукта в сугубо неравновесных условиях синтеза еще более острая, чем при помощи методов, основанных на реакционном спекании.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Во всех случаях наряду с целевым продуктом остаются побочные. Среди остаточных фаз основным является карбид титана из-за большой отрицательной энергии Гиббса.

Для того чтобы избавиться от побочных фаз в продуктах, полученных реакционным спеканием, варьируют элементный состав порошковых смесей, температуру и время спекания. При использовании СВС возможности вариации режимов синтеза ограниченные, но и в этом случае наряду с вариацией элементного состава реакционных смесей пытаются регулировать конечный фазовый состав СВС-продукта предварительным подогревом или механоактивацией реакционных смесей [13]. В случае СВС с последующим приложением давления фазовый состав продуктов синтеза можно регулировать, изменяя время задержки приложения давления после завершения реакции синтеза [12].

Продукты СВС в порошковых смесях с большим содержанием алюминия содержат две основные фазы: карбид титана и несвязанный алюминий. Закономерности горения и продукты синтеза в порошковых смесях титана, углерода и алюминия в режиме фронтального горения и теплового взрыва исследованы в [19—25]. Основными задачами в этих работах было определение фазового состава продуктов синтеза и параметров решетки карбида титана. Однако там не исследовалась структура продуктов синтеза, которые можно использовать для получения металломатричных композиционных порошков. Такие порошки [26, 27] успешно применяются для наплавки [28, 30] и напыления [29] износостойких покрытий.

Так как фазовый состав и структура композиционных порошков (дисперсность и морфология карбидных включений, объемная доля металлической связки) влияют на свойства покрытий, наносимых с их применением, представляет интерес исследовать продукты синтеза в порошковых смесях титана, алюминия и углерода. В связи с этим целью и задачами настоящей работы были:

- выявление концентрационных пределов горения порошковых смесей Ti—Al—C в волновом режиме;
- определение фазового и элементного составов продуктов СВС;
- изучение морфологии композиционных порошков, полученных дроблением и рассевом пористых спеков — продуктов синтеза;

 исследование зависимости дисперсности карбидной фазы в структуре композита от состава реакционной смеси.

Материалы и методики

Реакционные смеси готовили из порошков титана (ТПП-8, <160 мкм, 99,4 %), алюминия (ПА-4, <100 мкм, 99,3 %) и технического углерода (сажи марки П-803). Порошки смешивали 4 ч всухую и прессовали в цилиндрические образцы $\emptyset 20 \times 25$ мм, пористость которых составляла 35— 38 %. Шихтовой состав реакционных смесей и расчетные значения объемного содержания алюминиевой связки (при условии отсутствия в продуктах синтеза других фаз, кроме алюминия и карбида титана) приведены в табл. 1. Соотношение титана и углерода в реакционных смесях соответствовало карбиду титана эквиатомного состава.

Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Полученный спек дробили с рассевом на фракции.

Композиционные порошки исследовали на оборудовании центров коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН и Томского государственного университета методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-6000, CuK_{α} -излучение) и растровой электронной микроскопии (EVO 50 и Philips SEM 515). Фазовый состав и структурные параметры образцов изучали на дифрактометре XRD-6000 в CuK_{α} -излучении. Обработку первичных дифракционных данных проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа

Таблица 1. Состав реакционных смесей и продуктов синтеза

Целевой фазовый состав продуктов синтеза,	Содержание в смеси, мас.%		
мас.%	C	Ti	Al
TiC + 10A1	18	72	10
TiC + 20A1	16	64	20
TiC + 30A1	14	56	30
TiC + 40A1	12	48	40
TiC + 50A1	10	40	50
TiC + 60A1	8	32	60

POWDER CELL 2.4. Количественное определение фаз осуществляли по методу Ритвельда. Параметры ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов. Микронапряжения и области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по физическим уширениям рентгеновских пиков по формуле Шеррера. В качестве эталона для калибровки дифрактометра использовали кремний.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза

Синтез во всех прессовках из порошковых смесей (см. табл. 1) протекал в стационарном волновом режиме, кроме состава с целевым содержанием алюминиевой связки 60 мас.%, который не удалось поджечь при комнатной температуре. Рентгенограммы СВС-порошков приведены на рис. 1, а относительное содержание фаз в продуктах синтеза, определенное по сумме площадей под пиками отдельных фаз, — в табл. 2. По результатам обработки рентгенограмм определены также параметры решеток всех фаз, размер ОКР и микроискажения кристаллических решеток ($\Delta d/d$). Зависимости этих структурных характеристик фаз от состава





Таблица 2. Характеристики продуктов синтеза

Целевой фазовый состав продуктов	Фактическое содержание фаз, мас.%		ие фаз,
синтеза, мас.%	TiC (<i>a</i> , нм)	Al	TiAl ₃
TiC + 10Al	83 (0,4324)	12	5
TiC + 20Al	80 (0,4326)	15	5
TiC + 30Al	61 (0,4327)	35	4
TiC + 40Al	58 (0,4327)	38	4
TiC + 50Al	57 (0,4327)	40	3

реакционных смесей не обнаружены, они оставались постоянными в пределах разброса, поэтому здесь не приводятся.

Параметр решетки TiC оказался немного меньше, чем справочное значение для карбида титана эквиатомного состава (a = 0,4328 нм [24]). Явной зависимости параметра a от содержания алюминия в реакционных порошковых смесях не выявлено, в отличие от данных работы [24], согласно которым параметр решетки TiC в CBC-композитах TiC—Al оказался значительно меньше и монотонно уменьшался с 0,4322 нм при 10 % Al-связки до 0,4312 нм при ее содержании 40 %. Возможная причина снижения этого показателя в работе [24] — загрязнение металлических компонентов реакционных смесей кислородом во время длительной (5 ч) обработки смесей в планетарной мельнице.

Кроме дефицита углерода [26] и растворения в решетке кислорода и (или) азота [31] причиной изменения параметра решетки ТіС в металломатричных СВС-композитах может быть растворение в решетке компонентов металлической связки [27, 32]. Связь параметра решетки карбида титана в исследованных нами композитах и элементного состава карбида будет обсуждена ниже.

По мере увеличения количества алюминия в реакционных смесях его концентрация в продуктах синтеза монотонно увеличивается, а содержание карбида титана, соответственно, уменьшается. Из других фаз определяется интерметаллид TiAl₃, концентрация которого невелика и мало отличается для исследованных составов.

Морфология СВС-порошков и дисперсность карбидной фазы

Гранулы композиционного порошка (рис. 2) имеют преимущественно комковатую конфигура-

б



цию без острых углов и ребер. Такая форма гранул, образующихся при дроблении, обеспечивается структурой композита (рис. 3), в которой пластичная алюминиевая связка компенсирует нулевую пластичность карбидной фазы. Округлая и близкая к равноосной форма гранул способствует хорошей текучести, которая необходима для обеспечения стабильной, с постоянной скоростью подачи порошка из питателей, применяемых в технологиях наплавки и напыления покрытий.

По изображениям поверхности гранул при большом увеличении (рис. 3) был оценен размер карбидных частиц. Как и следовало ожидать, дисперсность карбидной фазы монотонно уменьшается по мере увеличения содержания инертного в тепловом отношении алюминиевого порошка в реакционных смесях (рис. 4). Такая зависимость типична для CBC-продуктов со структурой металломатричного композита на основе карбида титана [26, 27, 33], в том числе и с алюминиевой связкой [23, 24].

Элементный состав карбидной фазы

Элементный состав карбидных частиц в СВС-композитах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) по значениСамораспространяющийся высокотемпературный синтез



ям в отдельных точках на поверхности крупных карбидных включений, которые образуются в CBC-продуктах с 10 и 20 % Аl-связки (см. рис. 3, a, δ).

На составах с бо́льшим содержанием алюминия определить элементный состав мелких карбидных частиц не удалось по причине недостаточной локальности электронно-зондового метода. Усредненный по локальным измерениям (рис. 5) состав поверхностного слоя карбидных включений (толщиной несколько микрометров) приведен в табл. 3. Из ее данных следует, что концентрация титана в карбиде в пределах разброса совпадает с его содержанием в карбиде титана эквиатомного состава (80 мас.%). Содержание углерода при этом немного меньше, чем 20 мас.% для карбида эквиатомного состава. Кроме титана и углерода в карбиде присутствует алюминий, который дополняет суммарное содержание углерода и алюминия до 20 мас.%.

Оценка элементного состава карбида (см. табл. 3) согласуется с результатами определения параметра решетки ТіС (см. табл. 2), согласно которым значения *а* карбида титана в CBC-продуктах мало отличаются от справочных величин [24] для карбида эквиатомного состава. Возмож-



Рис. 4. Зависимость среднего размера карбидных включений в CBC-композитах от содержания алюминиевой связки в реакционных смесях



20 мкм



Рис. 5. Элементный состав карбидных включений в CBC-композитах *a* – TiC + 10%Al, *б* – TiC + 20%Al

Таблица 3.	. Результаты точечного элементного анализ	3a
карбиднь	ых включений в СВС-композитах	

Целевой состав СВС-композита,	Содержание элементов, мас.%		
мас.%	Ti	С	Al
TiC + 10Al	79,5±3,2	19,2±3,4	1,3±0,5
TiC + 20Al	80,0±3,0	17,5±1,4	2,5±1,7

но, что на параметр решетки карбида также влияет растворенный в небольшом количестве алюминий.

Выводы

1. Композиционный порошок, полученный дроблением CBC-спеков, синтезированных из реакционных смесей титана, углерода (сажи) и алюминия, имеет комковатую, преимущественно равноосную форму, благоприятную с точки зрения хорошей сыпучести.

2. Размер карбидных включений в алюминиевой матрице монотонно уменьшается с увеличением содержания инертного в тепловом отношении алюминия в порошковых смесях и достигает минимального значения 0,8 мкм.

3. Карбидные включения в структуре CBC-композита содержат растворенный алюминий в количестве до 2,5 мас.%, а параметр решетки карбида титана близок к значениям для карбида титана эквиатомного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01425).

Авторы благодарят В.П. Кривопалова за помощь при синтезе порошков.

Литература/References

- Yang Chen, Jin Songzhe, Liang Baoyan, Liu Guojun, Duan Lianfeng, Jia Shusheng. Synthesis of Ti₃AlC₂ by spark plasma sintering of mechanically milled 3Ti/xAl/2C powder mixtures. J. Alloys and Compd. 2009. Vol. 472. P. 79–83.
- Zhou Aiguo, Wang Chang-an, Ge Zhenbin, Wu Lifeng. Preparation of Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC by self-propagating hightemperature synthesis. J. Mater. Sci. Lett. 2001. Vol. 20. P. 1971–1973
- Birol Yucel. Grain refining efficiency of Al—Ti—C alloys. J. Alloys and Compd. 2006. Vol. 422. P.128—131.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Ding Haimin, Liu Xiangfa, Yu Lina, Zhao Guoqun. The influence of forming processes on the distribution and morphologies of TiC in Al—Ti—C master alloys. Scripta Mater. 2007. Vol. 57. P. 575—578.
- Gezer Berke Turgay, Toptan Fatih, Daglilar Sibel, Kerti Isil. Production of Al—Ti—C grain refiners with the addition of elemental carbon. *Mater. Design.* 2010. Vol. 31. P. 30—35.
- Nie Jinfeng, Ma Xiaoguang, Li Pengting, Liu Xiangfa. Effect of B/C ratio on the microstructure and grain refining efficiency of Al—Ti—C—B master alloy. J. Alloys and Compd. 2011. Vol. 509. P. 1119—1123.
- Wang Enzhao, Gao Tong, Nie Jinfeng, Liu Xiangfa. Grain refinement limit and mechanical properties of 6063 alloy inoculated by Al—Ti—C (B) master alloys. J. Alloys and Compd. 2014. Vol. 594. P. 7—11.
- Liu Xiaoteng, Hao Hai. The influence of carbon content on Al—Ti—C master alloy prepared by the self-propagating high-temperature synthesis in melt method and its refining effect on AZ31 alloy. J. Alloys and Compd. 2015. Vol. 623. P. 266–273.
- Yang Huabing, Gao Tong, Wang Haichao, Nie Jinfeng, Liu Xiangfa. Influence of C/Ti stoichiometry in TiCx on the grain refinement efficiency of Al—Ti—C master alloy. J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33. P. 616–622.
- Луц А.Р., Амосов А.П., Ермошкин Анд.А., Ермошкин Ант.А., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смеси порошков в расплаве алюминия. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 3. C. 28—35.

Luts A.R., Amosov A.P., Ermoshkin And. A., Ermoshkin Ant.A., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu. Self propagating high temperature synthesis of highly dispersed titanium carbide phase from powder mixtures in the aluminum melt. *Russ.* J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55. No. 6. P. 606–612.

- Shahin N., Kazemi Sh., Heidarpour A. Mechanochemical synthesis mechanism of Ti₃AlC₂ MAX phase from elemental powders of Ti, Al and C. Adv. Powd. Technol. 2016. Vol. 27. P. 1775–1780.
- Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytschev A.E. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti–Al–C System. Int. J. of SHS. 2009. Vol. 18. No. 3. P. 194–199.
- Hendaoui A., Vrel D., Amara A., Langlois P., Andasmas M., Guerioune M. Synthesis of high-purity polycrystalline MAX phases in Ti—Al—C system through mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis. J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. P. 1049–1057.
- Zhou Aiguo, Wang Chang-an, Huang Yong. A possible mechanism on synthesis of Ti₃AlC₂. Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 352. No. 1-2. P. 333–339.

- Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system. Int. J. of SHS. 2008. Vol. 17. No. 2. P. 129–135.
- Potanin A.Yu., Loginov P.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Patsera E.I., Kochetov N.A. Effect of mechanical activation on Ti₃AlC₂ MAX phase formation under self-propagating high-temperature synthesis. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2015. Vol. 17. P. 233–242.
- Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and Characterization of Ti₃AlC₂. J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83(4). P. 825–832.
- Yoshida Michiyuki, Hoshiyama Yasuhiro, Ommyoji Junji, Yamaguchi Akira. Microstructural evolution during the formation of Ti₃AlC₂. *Mater. Sci. Eng. B.* 2010. Vol. 173. No. 1-3. P. 126–129.
- Liu Zhiwei, Rakita Milan, Xu Wilson, Wang Xiaoming, Han Qingyou. Ultrasound assisted combustion synthesis of TiC in Al–Ti–C system. Ultrasonics Sonochemistry. 2015. Vol. 27. P. 631–637.
- Chaubey A.K., Prashanth K.G., Ray N., Wang Zhi. Study on in-situ synthesis of Al—TiC composite by self propagating high temperature synthesis process. *Mater. Sci.* 2015. Vol. 12. No. 12. P. 454—461.
- Li Y.X., Hu J.D., Liu Y.H., Yang Y., Guo Z.X. Effect of C/Ti ratio on the laser ignited self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al—Ti—C system for fabricating TiC/Al composites. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 4366–4369.
- Song M.S., Huang B., Huo Y.Q., Zhang S.G., Zhang M.X., Hu Q.D., Li J.G. Growth of TiC octahedron obtained by self-propagating reaction. J. Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 378–382.
- Li Y.X., Hu J.D., Liu S.Y., Wang H.Y., Yang Y., Guo Z.X. Laser igniting synthesis of powders with Al, Ti and C powders. J. Laser Appl. 2006. Vol. 18. No. 2. P. 113–116.
- Song M.S., Huang B., Zhang M.X., Li J.G. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from A1–Ti–C elemental powders. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 584–589.
- 25. Li Y.X., Hu J.D., Wang H.Y., Guo Z.X., Chumakov A.N. Thermodynamic and lattice parameter calculation of TiC_x produced from Al—Ti—C powders by laser igniting self-propagating high-temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 458. P. 235–239.
- 26. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана. Перспективные материалы. 2016. No. 5. C. 59—68. Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V. Investigation

of products of SHS in powder mixtures of titanium and carbon containing an excess of titanium. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 5. P. 59–68 (in Russ.).

- 27. Прибытков Г.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г. Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали P6M5, полученных методом CBC. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. C. 64—71. Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V., Krinitsyn M.G. Phase composition and structure of composite powders of titanium carbide with a bundle of P6M5 steel obtained by the SHS method. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2017. No. 2. P. 64—71 (In Russ.).
- 28. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Фирсина И.А., Дураков В.Г. Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий «карбид титана титановая связка», наплавленных синтезированными композиционными порошками. Вопросы материаловедения. 2017. No. 4. C. 52—61.

Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Firsina I.A., Durakov V.G. Hardness and abrasive wear resistance of electronbeam coatings «titanium carbide — titanium binder», cladded with synthesized composite powders. Voprosy materialovedeniya. 2017. No. 4. P. 52–61 (In Russ.).

 Pribytkov G.A., Kalita V.I., Komlev D.I., Korzhova V.V., Radyuk A.A., Baranovsky A.V., Ivannikov A.Yu., Krinitcyn M.G., Mikhailova A.B. Structure and wear resistance of plasma coatings sputtered using TiC + HSS binder composite powder. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. Vol. 9. No. 3. P. 442–450. Прибытков Г.А., Барановский А.В., Фирсина И.А., Дураков В.Г., Криницын М.Г. Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий, наплавленных СВС композиционными порошками «TiC + сталь P6M5». Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. No. 10. C. 446—452.

Pribytkov G.A., Baranovsky A.V., Firsina I.A., Durakov V.G., Krinitsyn M.G. Hardness and abrasive wear resistance of electron beam coatings deposited by SHS composite powders «TiC + steel P6M5». *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2017. No. 10. P. 446–452 (In Russ.).

 Зуев Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. Физика твердого тела. 1999. Т. 41. No. 4. С. 1134—1141.

Zuev L.V., Gusev A.I. Influence of nonstoichiometry and ordering on the period of the basic structure of cubic titanium carbide. *Fizika tverdogo tela.* 1999. Vol. 41. No. 4. P. 1134–1141 (In Russ.).

- Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C. Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr-Ti-C system. J. Alloys and Compd. 2008. Vol. 465. P. 127-131.
- Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.

Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Combustion for the synthesis of materials: an introduction to structural macrokinetics. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

УДК 537.311.3;621.315.5 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-36-41

Температурная зависимость электросопротивления композиционного материала TiN/TiAl₃/Ti₂AIN

© 2019 г. А.А. Кондаков, А.В. Карпов, В.В. Грачев, А.Е. Сычев

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

Статья поступила в редакцию 11.07.18 г., доработана 19.09.18 г., подписана в печать 29.09.18 г.

В режиме фильтрационного горения в азоте пористых образцов из консолидированного при термовакуумной обработке интерметаллидного порошка TiAl получен композиционный материал TiN/TiAl₃/Ti₂AlN. По данным рентгенофазового анализа продуктов горения было рассчитано массовое содержание каждой фазы, которое составило 42 % TiN, 35 % TiAl₃, 20 % Ti₂AlN и 3 % TiAl. Синтезированный композиционный материал, содержащий MAX-фазу Ti₂AlN, является хорошим электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости. По стандартной 4-точечной методике при постоянном токе проведены измерения удельного электросопротивления синтезированного материала в диапазоне температур 300–1300 К в вакууме 2·10⁻³ Па. Выявлено, что с увеличением температуры удельное электросопротивление линейно возрастает от 0,35 до 1,25 мкОм·м. Повторные измерения этого показателя при последующих циклах нагрева- охлаждения продемонстрировали полное совпадение результатов, что свидетельствует о стабильности электрофизиче-ских свойств данного материала в исследованном диапазоне температур.

Ключевые слова: электросопротивление, композиционный материал, МАХ-фаза, фильтрационное горение.

Кондаков А.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории макрокинетики процессов СВС в реакторах ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: kondakov@ism.ac.ru.

Карпов А.В. - науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: karpov av@ism.ac.ru.

Грачев В.В. – канд. физ.-мат. наук, зам. директора по научной работе ИСМАН. E-mail: grachev@ism.ac.ru.

Сычев А.Е. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.

Для цитирования: *Кондаков А.А., Карпов А.В., Грачев В.В., Сычев А.Е.* Температурная зависимость электросопротивления композиционного материала TiN/TiAl₃/Ti₂AlN. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 3. C. 36–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-36-41.

Kondakov A.A., Karpov A.V., Grachev V.V., Sytschev A.E. Temperature dependence of TiN/TiAl₃/Ti₂AIN composite material electric resistivity

The TiN/TiAl₃/Ti₂AlN composite material was obtained by filtration combustion of the porous TiAl intermetallic samples in gaseous nitrogen. *X*-ray phase analysis of combustion products provided data to calculate the weight content of each phase as follows: 42 wt.% TiN, 35 wt.% TiAl₃, 20 wt.% Ti₂AlN and 3 wt.% TiAl. The synthesized composite material containing Ti₂AlN MAX phase features good electrical conductivity of a metallic nature. Specific electrical resistance of the synthesized material was measured by a standard 4-point procedure at constant current in the temperature range 300–1300 K in vacuum 2·10⁻³ Pa. It was found that specific electrical resistance grows linearly from 0.35 to 1.25 $\mu\Omega$ ·m as temperature rises. Subsequent measurements of this indicator at the following heating/cooling cycles demonstrated full agreement of obtained results. This fact indicates that the material has stable electrophysical properties in the investigated temperature range.

Keywords: electrical resistivity, composite material, MAX phase, filtration combustion.

Kondakov A.A. – Research assistant, Laboratory of Macrokinetics of SHS in peactors, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science (ISMAN), Russian Academy of Sciences (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kondakov@ism.ac.ru.

Karpov A.V. - Research scientist, Materials science laboratory, ISMAN. E-mail: karpov_av@ism.ac.ru.

Grachev V.V. - Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy director for scientific work, ISMAN. E-mail: grachev@ism.ac.ru.

Sytschev A.E. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Head of Material science laboratory, ISMAN. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.

Citation: *Kondakov A.A., Karpov A.V., Grachev V.V., Sytschev A.E.* Temperature dependence of TiN/TiAl₃/Ti₂AlN composite material electric resistivity. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 36–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-36-41.

Введение

Электропроводящие композиционные материалы (КМ) широко применяются для получения проводящих покрытий тепловых и радиационных защитных экранов, электроконтактов, токосъемников и т.д. Электрофизические свойства КМ сильно зависят от фазового состава и определяют область и условия их использования. Тройные системы типа Me—Me¹—N (Ме и Me¹ — металлы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики [1]. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью.

Соединения на основе Ti₂AlN относятся к так называемым МАХ-фазам, обладающим слоистой наноламинатной структурой с чередованием слоев TiN_x и Al. В общем виде эти фазы описываются формулой М_{*n*+1}АХ, где М — переходной металл, А — элемент IIIА или IVА подгруппы Периодической системы, Х — углерод или азот. МАХ-фазы классифицируют в соответствии со значениями их числа *n*: «211» для M₂AX (*n* = 1), «312» для M₃AX₂ (*n* = 2) и «413» для M_4AX_3 (n = 3). Они имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [2]. Получение фазы Ti₂AlN может быть реализовано как из элементов (Ti, Al, N), так и их соединений TiN и AlN [2-4]. Поскольку связи Ті-N являются ковалентными, а Ті-Al - металлическими, фаза Ti₂AlN одновременно проявляет как металлические, так и керамические свойства [1-3].

К методам получения МАХ-фаз можно отнести реакционное спекание, горячее прессование, плазменно-искровое спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и механосинтез [5—8]. В синтезированных образцах обычно присутствуют вторичные фазы нитридов (TiN, AlN) и интерметаллидов (TiAl_x).

Ранее в работе [9] была показана принципиальная возможность получения MAX-фазы в тройной системе Ti—Al—N в режиме фильтрационного горения. В состав полученного материала помимо Ti₂AlN входили фазы TiN, AlN и TiAl₃. Также были определены оптимальные условия получения MAX-фазы с ее максимальным содержанием в конечных продуктах горения. Наибольшее ее количество наблюдалось в образцах, прошедших предварительную термовакуумную обработку.

Материалы на основе МАХ-фаз являются хорошими электрическими проводниками с металлическим типом проводимости, в которых определяющими являются *d*-состояния электронных орбиталей переходного металла (титана). Электросопротивление КМ является структурно-чувствительным параметром и зависит от их фазового состава. В работе [10] показано, что Ti₂AlN оказывается лучшим проводником по сравнению с Ti₂AlC. Следует заметить, что Ti₂AlN также имеет близкий с TiAl коэффициент термического расширения и, соответственно, находится в равновесии в матрице TiAl [11], которая, благодаря своим физическим свойствам, сохраняющимся при высоких температурах, имеет широкое применение в традиционных высокотемпературных структурных материалах.

Авторами [12] на основе квазигармонической модели Дебая проведены расчеты термических свойств Ti_2AIN и Ti_2AIC . Установлено, что при нормальных условиях Ti_2AIN кристаллизуется в гексагональную структуру. Проведенные расчеты электронных свойств для Ti_2AIN и Ti_2AIC выявили их металлический характер проводимости [12, 13].

В работе [14] были экспериментально получены значения электрической проводимости в диапазоне $T = 5 \div 300$ К для различных МАХ-фаз на основе Ti—Al. Также было показано, что в семействе тройных соединений Ti₂AlN и Ti₂AlC лучшей проводимостью обладает фаза Ti₂AlN. К сожалению, авторам данной статьи не удалось найти в литературе сведения о проводимости таких материалов при повышенных температурах.

В настоящей работе предпринята попытка синтезировать композиционный материал в тройной системе Ti—Al—N в режиме фильтрационного горения интерметаллида TiAl в азоте и исследовать его электрофизические свойства.

Методика эксперимента

Исходный порошок интерметаллида TiAl (марки ПТ65Ю35) засыпали в кварцевые трубки диаметром 22 мм, отжигали в вакуумной печи СНВЭ-16/16 при температуре 1100 °С в течение 60 мин для удаления примесных газов. В результате отжига получили спеченные пористые образцы высотой 49 мм, диаметром 22 мм и массой 27 г. Их плотность составляла 1,45 г/см³, что соответствует относительной плотности 0,38. Исходные образцы после отжига помещали в реактор объемом 3,5 л. Синтез продуктов проводили в режиме фильтрационного горения в атмосфере азота при давлении 2 МПа. В данных условиях горение пористого металлического образца из порошка интерметаллида TiAl протекало при фильтрации газового реагента (азота) в зону реакции. Процесс горения инициировали с помощью вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током. Температуру горения измеряли при помощи термопар BP5/BP20, установленных на боковой поверхности образца.

Фазовый состав продуктов горения исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М на медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Идентификацию фаз проводили с помощью следующих стандартов: TiN (CAS № 38-1420), TiAl (CAS № 5-678), Ti₃Al (CAS № 14-451), Ti₂AlN (PDF № 00-055-0434). Koличественное соотношение фаз определяли методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник» с использованием структурных данных фаз TiN, TiAl, Ti₃Al, Ti₂AlN. Микроструктуру синтезированных образцов и химический элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Ultra Plus («Carl Zeiss», Германия) на базе Ultra 55 с приставкой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT («Oxford Instruments», Великобритания).

Для проведения электрофизических экспериментов из синтезированных образцов вырезали прямоугольные заготовки размером $1,5\times1,5\times15,0$ мм. Для снятия остаточных напряжений перед проведением измерений исследуемые образцы подвергали термообработке в вакууме в течение 30 мин при температуре 1300 К. Измерения удельного электросопротивления осуществляли в диапазоне температур 300—1300 К в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па по стандартной 4-точечной методике [15] на постоянном токе. Скорость изменения температуры при цикле нагрев/охлаждение составляла 10 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Максимальная измеренная температура в процессе горения составила 1873 К. Проведенный рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что синтезированные продукты содержат в своем составе следующие фазы: MAX-фазу Ti₂AlN (20 мас.%), нитридную TiN (42 мас.%), а также интерметал-



Рис. 1. Дифрактограмма синтезированных продуктов после фильтрационного горения

лидные TiAl₃ (35 мас.%) и TiAl (3 мас.%). Ошибка в определении их содержания составляет не более 2 %. Дифракционные линии, соответствующие MAX-фазе Ti₂AlN, очень узкие (см. рис. 1), что указывает на высокую степень совершенства ее кристаллической решетки и однородность состава. Все обнаруженные фазы являются проводящими.

Микроструктурный анализ синтезированных образцов (рис. 2) показал наличие особо крупных по размеру структурных составляющих в виде характерных ламинатных зерен Ti₂AlN длиной до 30 мкм и толщиной до 2 мкм. Энергодисперсионный анализ, проведенный на отдельных зернах, выявил структурные составляющие Ti—Al (серая фаза), Ti—Al—N (светлая) и Ti—N (черная). Соотношение элементов зерен на основе Ti—Al—N соответствует по составу MAX-фазе Ti₂AlN.

Для подтверждения полученного результата было проведено картирование этих зерен, которое показало, что они состоят из трех элементов — Ті, Al и N. В структуре материала присутствуют также иглообразные и пластинчатые выделения интерметаллида TiAl₃ размером до 10 мкм. Размер зерен TiN составляет 1—2 мкм. Зерна TiAl₃ и TiAl заполняют объем, создавая интерметаллидную матрицу. Синтезированные образцы имеют незначительную остаточную пористость. Конечная плотность полученного материала составила 78 %.

Измерения удельного электросопротивления (р), проведенные на нескольких образцах, показали совпадение результатов в пределах точности эксперимента (2 %), что свидетельствует об одно-



Рис. 2. Микроструктура синтезированного материала a – общий вид, δ – характерная морфология основных фаз

родности полученного КМ. Величина электропроводности композитов определяется вкладом границ раздела в сопротивление, наличием дефектов в кристаллической структуре фаз (Ti₂AlN, TiN, TiAl₃ и TiAl), а также межфазовым химическим взаимодействием. Для синтезированного материала значение ρ при комнатной температуре составило 0,35 мкОм·м, что несколько превышает этот показатель для TiN (0,25 мкОм·м) и соответствует величине электросопротивления для Ti₂AlN [14].

Полученный КМ, содержащий МАХ-фазу Ti₂AlN, является хорошим электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости. Поскольку измеренные зависимости удельного электросопротивления от температуры при нагреве и охлаждении совпадают, то на рис. 3 нанесены только точки, полученные в режиме нагрева образца. Повторные измерения р при последующих циклах нагрев/охлаждение продемонстрировали полное совпадение результатов, что свидетельствует о стабильности электрофизических свойств данного материала в исследованном диапазоне температур. Полученные значения удельного электросопротивления при комнатной температуре хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в работе [14].

Композиты со смешанной проводимостью представляют как теоретический, так и практический интерес [15, 16]. МАХ-фазы в тройной системе Ti—Al—N: Ti₂AlN (211) и Ti₄AlN₃ (413), формируются в результате интеркаляции монослоев Al в матрицу TiN. Сильные связи Ti—N разрушаются и заменяются более слабыми связями Ti—Al. Таким образом, в MAX-фазе Ti₂AlN каждый второй оди-

ночный монослой атомов азота в TiN заполняется слоем атомов Al, что фактически приводит к получению нестехиометрического TiN_x [17]. Синтезированный материал плотно упакован структурными составляющими и практически беспористый. Разноориентированные в объеме зерна MAX-фазы Ti₂AlN, несмотря на явную анизотропию наноламинатов внутри каждого зерна, создают непрерывный каркас, находящийся в матрице на основе интерметаллидной фазы TiAl₃ с включениями TiN.

Многофазовый состав образцов существенно затрудняет анализ факторов, влияющих на проводимость полученного КМ, поскольку она определяется свойствами и концентрацией фазовых составляющих, наличием межфазных границ и



Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления от температуры при нагреве

Фаза	ρ, мкОм∙м	Лит. источник
	0,31	[10]
Ti ₂ AlN	0,39	[18]
	0,25-0,31	[14]
TIN	0,13	[19]
111N	0,25	[20]
TiAl	0,31	[21]
TiAl ₃ (тонкая пленка)	0,10	[22]
TiN/TiAl ₃ /Ti ₂ AlN	0,35	Наст. работа

Удельное электросопротивление отдельных фаз	
при комнатной температуре	

природой их контактов. В таблице представлены значения удельного электросопротивления отдельных фаз при комнатной температуре. Видно, что значение ρ композиционного материала TiN/ TiAl₃/Ti₂AlN, исследованного в данной работе, близко к удельному электросопротивлению МАХ-фазы Ti₂AlN, измеренному в работах [10, 14, 18-22]. Этот результат указывает на определяющий вклад фазы Ti₂AlN в электросопротивление синтезированного КМ, что может быть связано с образованием в процессе синтеза цепочек из контактирующих наноламинатных зерен Ti₂AlN, создающих непрерывный каркас в объеме материала. Полученная величина удельного электросопротивления КМ (0,35 мкОм·м) на порядок превосходит таковую для Al (0,027 мкОм·м), но ниже, чем у Ті (0,58 мкОм⋅м) [23].

Заключение

Композиционный материал TiN/TiAl₃/Ti₂AlN был получен в режиме фильтрационного горения в азоте пористых образцов из предварительно прошедшего термовакуумную обработку порошка интерметаллида TiAl. Методом Ритвельда по данным рентгенофазового анализа продуктов горения было рассчитано массовое содержание каждой фазы: TiN — 42 %, TiAl₃ — 35 %, Ti₂AlN — 20 % и TiAl — 3 %.

Синтезированный KM, содержащий MAX-фазу Ti₂AlN, в диапазоне $T = 300 \div 1300$ К показывает металлический характер проводимости. Его удельное электросопротивление линейно возрастает от 0,35 мкОм·м (при 290 K) до 1,25 мкОм·м (1300 K). Измерения удельного электросопротивления при нескольких циклах нагрева/охлаждения демонстрируют полное совпадение результатов, что свидетельствует о стабильности электрофизических свойств в исследуемом диапазоне температур.

Для выполнения исследований было привлечено оборудование распределенного Центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература/References

- Ивановский А.Л. Тройные карбиды и нитриды на основе переходных металлов и элементов IIIB и IVB подгрупп: Электронное строение и химическая связь. *Успехи химии*. 1996. Т. 65. No. 6. С. 499—518. *Ivanovskii A.L.* Ternary carbides and nitrides based on transition metals and subgroup IIIB, IVB elements: Electronic structure and chemical bonding. *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. No. 6. P. 461—478. DOI: 10.1070/ RC1996v065n06ABEH000299.
- Barsoum M., Brodkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. Scripta Mater. 1997. Vol. 36. No. 5. P. 535–541. DOI: 10.1016/ S1359-6462(96)00418-6.
- Lin Z., Zhuo M., Li M., Wang J., Zhou Y. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 56. No. 12. P. 1115–1118. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.049.
- Low I.M., Sakka Y., Hu C.F. MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments. USA: IGI Global, 2013. DOI: 10.13140/RG.2.1.1176.5601.
- Ковалев Д.Ю., Лугинина М.А., Сычев А.Е. Реакционный синтез МАХ-фазы Ti₂AlN. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. C. 41—46. DOI: 10.17073/1997-308Х-2016-2-41-46.

Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Sytschev A.E. Reaction synthesis of the Ti₂AlN MAX-phase. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 3. P. 303–307. DOI: 10.3103/S1067821217030087.

- Barsoum M., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}. Metal. Mater. Trans. A. 2000. Vol. 31. No. 7. P. 1857–1865. DOI: 10.1007/s11661-006-0243-3.
- Liu Y., Shi Z., Wang J., Qiao G., Jin Z., Shen Z. Reactive consolidation of layered-ternary Ti₂AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture. J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. No. 5. P. 863–868. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.018.
- Yembadi Rajkumar, Bharat B. Panigrahi. Thermodynamic assessments and mechanically activated synthesis of ultrafine Cr₂AlC MAX phase powders. *Adv. Powder Technol.* 2017. Vol. 28. No. 3. P. 732–739. DOI: 10.1016/j.apt. 2016.11.020.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

 Колесников С.И., Кондаков А.А., Милосердов П.А., Новицкий И.М., Бардин М.А. Определение оптимальных условий синтеза в тройной системе Ti—Al—N для получения продуктов, содержащих наибольшее количество МАХ-фаз. Башкир. хим. журн. 2012. Т. 19. No. 4. C. 162—165.

Kolesnikov S.I., Kondakov A.A., Miloserdov P.A., Novitsky I.M., Bardin M.A. Optimization of synthesis conditions in Ti–Al–N ternary system to obtain products with the most containment of MAX-phases. Bashkir. khimicheskiy zhurnal. 2012. Vol. 19. No. 4. P. 162–165 (In Russ.).

- Haddad N., Garcia-Caurel E., Hultman L., Barsoum M.W., Hug G. Dielectric properties of Ti₂AlC and Ti₂AlN MAX phases: The conductivity anisotropy. J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. No. 023531. DOI: 10.1063/1.2960340.
- Dongli Sun, Tao Sun, Qing Wang, Xiuli Han, Qiang Guo, Gaohui Wu. Fabrication of in situ Ti₂AlN/TiAl composites by reaction hot pressing and their properties. J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. 2014. Vol. 29. Iss. 1. P.126–130. DOI: 10.1007/s11595-014-0879-6.
- Djedid A., Mecabih S., Abbes O., Abba B. Theoretical investigations of structural, electronic and thermal properties of Ti₂AlX (X = C, N). *Physica B: Condensed Mater.* 2009. Vol. 404. No. 20. P. 3475–3482. DOI: 10.1016/j. physb.2009.05.048.
- Borysiewicz M.A., Kaminska E., Piotrowska A., Pasternak I., Jakiela R., Dynowska E. Ti-Al-N MAX phase, a candidate for ohmic contacts to n-GaN. Acta Phys. Polonica A. 2008. Vol. 114. No. 5. P. 1061–1066. DOI: 10.12693/APhysPolA.114.1061.
- Scabarozi T., Ganguly A., Hettinger J.D., Lofland S.E., Amini S., Finkel P., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electronic and thermal properties of Ti₃Al(C_{0.5},N_{0.5})₂, Ti₃Al(C_{0.5},N_{0.5})₂, Ti₂Al(C_{0.5},N_{0.5}), Ti₂Al(C_{0.5},N_{0.5}) and Ti₂AlN. J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. No. 073713. DOI: 10.1063/1.2979326.
- Карпов А.В., Морозов Ю.Г., Бунин В.А., Боровинская И.П. Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики. *Неорган. матер.* 2002. Т. 38. No. 6. C. 762—766.

Karpov A.V., Morozov Yu.G., Bunin V.A., Borovinskaya I.P. Effect of yttrium oxide on electric conductivity of SHS nitrogen ceramics. *Neorganicheskie materially.* 2002. Vol. 38. No. 6. P. 762–766 (In Russ.).

- Borovinskaya I.P., Bunin V.A., Vishnyakova G.A., Karpov A.V. Some specific features of synthesis and characteristics of (TiB₂—AIN—BN)-based ceramic materials. *Int. J. SHS.* 1999. Vol. 8. No. 4. P. 451–457.
- Liu Wulong, Qiu Changjun, Zhou Jie, Ding Zhihui, Zhou Xiaobing, Du Shiyu, Han Young-Hwan, Huang Qing. Fabrication of Ti₂AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method. J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. No. 5. P. 1385–1391. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.020.
- Joelsson T., Horling A., Birch J., Hultman L. Single-crystal Ti₂AlN thin films. *Appl. Phys.* 2005. Vol. 86. No. 111913. DOI: 10.1063/1.1882752.
- Sundgren J.E., Johansson B.O., Rockett A., Barnett S.A., Greene J.E. Physics and chemistry of protective coatings. *AIP Conf. Proc.* (New York). 1986. No. 149. P. 95.
- 20. Андриевский Р.А., Калинников Г.В., Кобелев Н.П., Сойфер Я.М., Штанский Д.В. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боронитридных пленок. ФТТ. 1997. Т. 39. No. 10. С. 1859—1864. Andrievsky R.A., Kalinnikov G.V., Kobelev N.P., Soyfer Ya.M., Shtansky D.V. Structure and physicomechanical properties of boron nitride nanostructured films. Fizika tverdogo tela. 1997. Vol. 39. No. 10. P. 1859—1864 (In Russ.).
- Veeraraghavan D., Pilchowski U., Natarajan B., Vasudevan V.K. Phase equilibria and transformations in Ti-(25-52) at.% Al alloys studied by electrical resistivity measurements. Acta Mater. 1998. Vol. 46. No. 2. P. 405-421. DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00274-7.
- 22. Григорян А.Э., Елистратов Н.Г., Ковалев Д.Ю., Мержанов А.Г., Носырев А.Н., Пономарев В.И., Рогачев А.С., Хвескок В.И., Цыганков П.А. Автоволновое распространение экзотермических реакций в тонких многослойных пленках системы Ti—Al. Докл. АН. 2001. Т. 381. No. 3. C. 368—372.

Grigoryan A.E., Elistratov N.G., Kovalev D. Yu., Merzhanov A.G., Nosyrev A.N., Ponomarev V.I., Rogachev A.S., Khvesyuk V.I., Tsygankov P.A. Autowave propogation of exothermic reactions in the thin multilayer films of Ti—Al system. Doklady AN. 2001. Vol. 381. No. 3. P. 368–372 (In Russ.).

 Bel'skaya E.A., Kulyamina E.Y. Electrical resistivity of titanium in the temperature range from 290 to 1800 K. *High Temp.* 2007. Vol. 45. No. 785. DOI: 10.1134/ S0018151X07060090. **УДК** 536.46; 543.21; 544.3-971.2 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-42-48

Исследование химической стойкости в среде минеральных кислот эвтектического сплава TiB₂—TiN, полученного в режиме горения

© 2019 г. Т.И. Игнатьева, А.Г. Тарасов, В.Н. Семенова, И.А. Студеникин, Ю.А. Карозина

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

Статья поступила в редакцию 07.06.18 г., доработана 26.11.18 г., подписана в печать 01.12.18 г.

Представлены результаты исследования коррозионной стойкости порошка эвтектического сплава TiB₂–TiN в среде минеральных кислот HCl и HNO₃. Опыты проводились на синтезированных в режиме горения и впоследствии измельченных в агатовой ступке образцах. В полученных порошках были определены морфология частиц, их распределение по размерам и удельная поверхность. В экспериментах по изучению коррозионной стойкости варьировали концентрации кислот в интервале от 0,2 до 6,0 M и температуру процесса от 25 до 80 °C. Химический анализ исследуемых продуктов взаимодействия с агрессивной средой проводили на определение содержания основных элементов (титана, бора, азота) по методикам, разработанным для тугоплавких соединений. В результате было показано, что наибольшей стойкостью обладают образцы при взаимодействии с растворами разбавленных кислот при комнатной температуре, а при увеличении концентрации кислоты и/или температуры процесса их стойкость снижается. Было обнаружено, что во всех рассмотренных в работе случаях взаимодействие с кислотой происходит как с фазой TiB₂, так и с TiN. При этом быстрее протекала реакция с участием фазы TiB₂. Впервые при комнатной температуре и концентрации кислот 1,0 M определены глубинные показатели коррозии и оценена коррозионная устойчивость сплава в среде HCl и HNO₃. На основании полученных данных исследуемый сплав был отнесен к группе «стойких» материалов. Коррозионная устойчивость по 10-балльной шкале в средах HCl и HNO₃ составила 4 и 5 баллов соответственно.

Ключевые слова: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC), эвтектический сплав TiB₂–TiN, минеральные кислоты HCl и HNO₃, растворимость, концентрационная и температурная зависимости, закономерности.

Игнатьева Т.И. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: itian@ism.ac.ru.

Тарасов А.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории горения дисперсных систем ИСМАН. E-mail: aleksei_tarasov@mail.ru.

Семенова В.Н. – науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН. E-mail: victorina.semenova@mail.ru.

Студеникин И.А. – науч. сотрудник лаборатории макрокинетики процессов СВС в реакторах ИСМАН. E-mail: studenikin@ism.ac.ru.

Карозина Ю.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИСМАН. E-mail: juliay686@mail.ru.

Для цитирования: Игнатьева Т.И., Тарасов А.Г., Семенова В.Н., Студеникин И.А., Карозина Ю.А. Исследование химической стойкости в среде минеральных кислот эвтектического сплава TiB₂–TiN, полученного в режиме горения. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 3. C. 42–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-42-48.

Ignatieva T.I., Tarasov A.G., Semenova V.N., Studenikin I.A., Karozina Yu.A. Investigation of TiB₂–TiN eutectic alloy obtained by combustion synthesis for chemical resistance in mineral acid media

The article presents the results obtained in the corrosion resistance study of TiB_2/TiN eutectic alloy powder in HCl and HNO_3 mineral acids. Experiments were carried out on samples synthesized in the combustion mode and then ground in an agate vessel. The morphology, size distribution and specific surface area of particles were determined in the obtained powder samples. Corrosion resistance experiments were conducted with varying acid concentration from 0.2 to 6.0 M and process temperature from 25 to 80 °C. Chemical analysis of the studied products of interaction with an aggressive medium was carried out to determine the content of main elements in them (titanium, boron, nitrogen) using methods developed for refractory compounds. As a result of the work carried out, it was shown that samples have the greatest resistance when interacting with solutions of diluted acids at room temperature, and their resistance decreases as acid concentration and/or process temperature rises. It was found that interaction with the acid occurs with both TiB₂ and TiN phases in all cases considered in the paper. At the same time, the reaction involving the TiB₂ phase was faster. For the first time deep corrosion and corrosion resistance of the alloy in HCl and HNO₃ media were measured

at room temperature and 1.0 M acid concentration. Based on the obtained data, the investigated alloy was classified as a «resistant» material. Corrosion resistance by a ten-point scale in HCl and HNO₃ media was «4» and «5», respectively.

Keywords: combustion, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), TiB2/TiN eutectic alloy, HCI and HNO3 mineral acids, solubility, concentration and temperature dependences, regularities.

Ignatieva T.I. – Cand. Sci. (Chem.), Leading scientist, Laboratory of chemical analysis, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: itian@ism.ac.ru.

Tarasov A.G. – Cand. Sci. (Tech.), Senior research officer, Laboratory of combustion of dispersed systems, ISMAN. E-mail: aleksei_tarasov@mail.ru.

Semenova V.N. - Research scientist, Laboratory of chemical analysis, ISMAN. E-mail: victorina.semenova@mail.ru.

Studenikin I.A. - Research scientist, Laboratory of macrokinetics of SHS in reactors, ISMAN. E-mail: studenikin@ism.ac.ru.

Karozina Yu.A. – Junior researcher, Laboratory of chemical analysis, ISMAN. E-mail: juliay686@mail.ru.

Citation: *Ignatieva T.I., Tarasov A.G., Semenova V.N., Studenikin I.A., Karozina Yu.A.* Investigation of TiB₂–TiN eutectic alloy obtained by combustion synthesis for chemical resistance in mineral acid media. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 42–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-42-48.

Введение

Композиты TiN—TiB₂ являются важными технологическими материалами благодаря их прекрасной высокотемпературной стойкости к окислению (за счет фазы TiB₂), большим температурам плавления ($t_{пл_эвт} = 2600 \,^{\circ}C$ [1]) и высоким значениям твердости (до 25 ГПа [2—4]). В настоящее время данные сплавы применяются для создания защитных покрытий [4—6]. Основные трудности в получении этих материалов связаны как с быстрой потерей азота из нитридов при высоких температурах (>1800 $^{\circ}C$), так и с межфазным диффузионным взаимодействием компонентов, приводящих к образованию BN [5].

В этой связи для получения подобных материалов целесообразно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), отличительной чертой которого являются значительные скорости протекания процесса синтеза [7, 8]. В настоящее время известно несколько химических схем получения композиций TiB2-TiN с использованием СВС (иногда в сочетании с механоактивацией) [3, 9-12]. Оригинальность применяемой нами схемы СВС состоит в том, что для получения целевого продукта сжигание смесей проводится в проточном реакторе при давлении менее 0,1 МПа. Отметим, что низкое давление исключает возможность образования BN из элементов в режиме горения [13].

Цель настоящей работы — синтез эвтектического сплава TiB_2 —TiN в режиме горения и исследование его химического разрушения в среде минеральных кислот для оценки коррозионных свойств.

Экспериментальная часть

Материалы, оборудование и методики исследований

Для приготовления смеси применяли следующие порошки: титан марки ПТОМ (ТУ 14-22-57-92), бор Б-99А (ТУ 1-92-154-90) и дигидрид титана производства ИСМАН. Взвешивание порошков осуществляли на электронных весах Acom Jw-1. Для сжигания использовали навески массой 10,00± ±0,01 г. Эксперименты проводили в среде азота чистотой 99,6 % (ГОСТ 9293-74).

Особенность горения данной системы состоит в том, что горячие продукты взаимодействия Ti + B способны самостоятельно реагировать с азотом в режиме горения [9]. На процесс синтеза влияли с помощью добавки в смесь дигидрида титана. Данный способ управления процессом был выбран с учетом работы [14], согласно которой можно воздействовать на процесс горения твердых компонентов с помощью варьирования теплового вклада от реакций, протекающих в газовой фазе. Массовую долю дигидрида титана в составе смеси рассчитывали как отношение массы TiH₂ к общей массе полученной смеси Ti + B + TiH₂.

Перед сжиганием порошковую засыпку помещали в вертикально установленную кварцевую форму. Размеры пробирки следующие: внешний диаметр — 20 мм, высота — 70 мм, толщина стенок — 2 мм. Далее форму с засыпкой устанавливали в реакционную камеру, имеющую прозрачные окна. Продув газа через образец осуществляли с помощью форвакуумного насоса. Перед экспериментом камеру заполняли подаваемым из баллона азотом, избыток которого удаляли в окружающую среду. Это позволяло поддерживать давление внутри камеры 0,1 МПа. Зажигание смеси осуществляли с помощью локального нагрева электрической спирали, расположенной с верхнего торца образца. Более подробное описание методики экспериментов приведено в работах [9, 14].

Полученные в ходе синтеза конденсированные продукты (спеки) измельчали в агатовой ступке. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М с применением Си K_{α} -излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Микроструктуру материала и морфологию частиц порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (LEO-1450). Распределение размера частиц определяли на анализаторе Microsizer 201. Удельную поверхность измеряли по методике низкотемпературной адсорбции азота на газохроматографической установке Sorbi-M.

Химический анализ исследуемых продуктов на содержание основных элементов (титана, бора, азота) проводили по методикам, ранее разработанным для тугоплавких соединений. Титан выявляли дифференциальным спектрофотометрическим методом в виде комплексного соединения титана с диантипирилметаном, бор — потенциометрическим титрованием маннит-борной кислоты, а азот по методу Кьельдаля.

В опытах по определению коррозионной (химической) стойкости использовали навески порошка массой 0,05 г. Для приготовления водных кислотных растворов выбраны кислоты HCl (ГОСТ 3118-77) и HNO₃ (ГОСТ 4461-77). Объем растворов составлял 50 мл. В опытах варьировали молярную концентрацию кислот (моль/л) от 0,2 до 6,0 М и температуру процесса от 25 до 80 °C. Продолжительность выщелачивания составляла 2 ч. По истечении этого времени твердую и жидкую фазы разделяли с помощью фильтра (сорт — синяя лента). Осадки и фильтраты исследовали по отдельности.

Синтез эвтектического сплава

В предварительных опытах рентгенофазовым анализом было установлено, что при содержании в смеси 10 мас.% дигидрида титана образующийся продукт состоит только из целевых фаз — TiB₂ и TiN. Дальнейшее исследование проводилось с этим составом.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что горение смеси в среде азота протекает в 2 стадии. Форма с помещенной внутрь шихтой представлена на рис. 1, *а*. Сначала на видеозаписях процесса горения наблюдалось распро-



Рис. 1. Фотографии, полученные в различные моменты времени процесса горения
 a – форма с засыпкой, *δ* – распространение фронта горения по образцу, *в* – фронт достигает нижнего торца образца,
 г – начало азотирования продукта, *∂* – формирование фронта азотирования, *e* – фронт достигает нижнего торца образца Стрелкой обозначено направление потока азота. Δ*P* ≈ 0,09 МПа



Рис. 2. Микроструктура излома (*a*) и данные по распределению частиц по размерам (*б*) в порошке, полученном после измельчения продукта горения

странение фронта (рис. 1, δ , θ), затем — повышение яркости всего образца (рис. 1, ϵ), а после этого распространение еще одного фронта горения. Покадровый анализ видеозаписей процесса показал, что после инициирования формируется яркая зона, которая затем со скоростью $U_1 = 11 \div 12,5$ мм/с начинает распространяться вдоль засыпки. После достижения фронтом нижнего торца засыпки (рис. 1, θ) в центре образца появляется еще одна ярко светящаяся область (рис. 1, ϵ), яркость свечения образца возрастает. После этого вдоль засыпки начинает распространяться яркая зона ($U_2 = 1,5 \div$ $\div 2,0$ мм/с) (рис. 1, d, e), и далее свечение всего образца убывает.

Таким образом были синтезированы образцы сплава общей массой 100 г. После измельчения спеков в агатовой ступке площадь удельной поверхности порошка была равна 0,23 м²/г. По данным РФА в составе продукта присутствуют только две фазы — TiB2 и TiN. Химический анализ определил содержание Ti — 74 мас.%, B — 15 мас.% и N — 9,2 мас.%. Следует отметить, что, согласно [1], в эвтектическом сплаве TiB₂—TiN расчетное содержание азота должно составлять от 11,3 до 9,0 мас.%. Полученные результаты однозначно свидетельствуют об образовании в процессе СВС эвтектического сплава ТіВ₂—ТіN. Фотография микроструктуры излома продукта и данные по распределению частиц (d = 0,2.45 мкм) представлены на рис. 2. Как следует из его данных, образец сплава представляет собой оплавленный поликристаллический материал с отчетливо видимыми границами кристаллитов.

Исследование химической стойкости сплава

Применяемые в работе конденсированные продукты синтеза представляли собой плотные спеки, вследствие чего для получения из них порошка требовалось механическое измельчение. Исходя из нашего предыдущего опыта, измельчение спеков также возможно проводить с помощью термохимической обработки. В общем случае, согласно имеющимся в литературе данным [15-17], при такой обработке СВС-продукта соответствующими растворами в оптимальных условиях происходят растворение дефектных слоев на границе кристаллитов и удаление примесей, в результате чего агломераты распадаются на монокристаллические частицы, размеры которых соответствуют размерам первичных кристаллитов. При этом появляется возможность управления как размерами частиц посредством их частичного растворения, так и их фазовым и химическим составами.

Выщелачивание сплава соляной кислотой

Термохимическая обработка порошка TiB₂— TiN растворами соляной кислоты сопровождалась выделением газа. Схема реакции представлена ниже [18]:

$$TiB_2 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow TiOCl_2 + 2HBO_2 + 5H_2\uparrow.$$
(1)

При этом, согласно [19, 20], предполагалось, что реакция между TiN и HCl не протекает.

В результате проведенных экспериментов бы-

ло установлено, что данный сплав обладает низкой растворимостью в водных растворах HCl при комнатной температуре. Степень растворимости оценивалась по убыли массы образца после его взаимодействия с агрессивной средой. В частности, при обработке 3 г сплава 1 М HCl при t = 25 °C в течение 24 ч убыль массы составила 4,5 мас.%. Эти данные позволили оценить значения глубинного показателя коррозии ($K_{\rm п}$, мм/год), или проницаемости [21], по известному соотношению

$$K_{\pi} = (K_m \cdot 8,76)/\rho,$$
 (2)

где $K_m = \Delta m/(S\tau)$ — массовый показатель коррозии, показывающий, насколько изменилась в результате коррозионного процесса масса исследуемого образца (Δm), отнесенная к единице времени (τ) и площади поверхности (S); ρ — плотность (для TiB₂—TiN величина $\rho \approx 5,0$ г/см³ [22]).

Полученное расчетное значение $K_{\rm fr} \approx 0,014$ мм/год соответствует, согласно [23], группе «стойких» материалов и равно 4 по 10-балльной шкале коррозионной стойкости.

На рис. 3 представлена зависимость содержания титана и бора в фильтратах от концентрации HCl и температуры процесса. Как видно, увеличение содержаний Ті и В в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с повышением концентрации кислоты и температуры процесса.

Сопоставление данных о количестве титана и бора, перешедших в раствор, указывает на избы-



Рис. 3. Зависимости содержания титана (*1*) и бора (*2*) в фильтратах от концентрации соляной кислоты и температуры процесса

ток Ті в фильтрате по сравнению с TiB_2 и, соответственно, на возможное протекание реакции между TiN и HCl. Предполагаемая схема реакции в этом случае выглядит следующим образом:

$$2\text{TiN} + 4\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{TiOCl}_2 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\uparrow.$$
 (3)

Эти данные подтверждают общеизвестный факт, что химические свойства сплава отличаются от свойств индивидуальных фаз, его составляющих.

Выщелачивание сплава азотной кислотой

Термохимическая обработка порошка TiB_2 — TiN растворами азотной кислоты сопровождалась выделением бурого газа (NO₂) при концентрации HNO₃ 2M и более. Предполагаемая схема реакций, согласно [18, 23], представлена ниже:

$$3\text{TiB}_2 + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
$$\rightarrow 3\text{TiO}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_3\text{BO}_3 + 10\text{NO}^{\uparrow}, \qquad (4)$$
$$4\text{TiN} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 4\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2\uparrow + 2\text{NO}\uparrow.$$
(5)

Отметим, что согласно предложенной схеме образование NO₂ происходило при окислении NO кислородом воздуха:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \uparrow. \tag{6}$$

При обработке 3 г сплава 1 М HNO₃ при t = 25 °C в течение 24 ч убыль массы была равна 23,2 %. Расчетное значение $K_{\rm II}$ по формуле (2) составило 0,07 мм/год, что соответствует, согласно [21], группе «стойких» материалов и равно 5 по 10-балльной шкале коррозионной стойкости.

Данные о зависимости содержания титана и бора в фильтратах для различных условий растворения в HNO_3 представлены на рис. 4. Как видно, увеличение их концентраций в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с повышением концентрации кислоты и температуры процесса (аналогично растворению в среде HCl). Сопоставление данных о количествах титана и бора, перешедших в раствор, указывает на избыток титана по сравнению с TiB₂ и, соответственно, на протекание реакции между TiN и HNO₃.

Отметим, однако, что реакция $TiB_2 c HNO_3$ протекает более интенсивно, о чем также свидетельствует рентгенофазовый анализ осадков. В частности, пики, принадлежащие фазе TiB_2 , на рентгенограммах осадков уменьшаются вплоть до пол-



Рис. 4. Зависимости содержания титана (1) и бора (2) в фильтратах от концентрации азотной кислоты и температуры процесса



Рис. 5. Рентгенограммы осадков,

выделенных выщелачиванием сплава $\mathrm{TiB}_2\mathrm{-TiN}$ в азотной кислоте

а – исходный образец, *б*–*е* – порошки, выделенные из 1М (*б*), 3М (*в*) и 6М (*г*) HNO₃

ного исчезновения при увеличении концентрации азотной кислоты. Зависимость фазового состава осадка на фильтре от концентрации HNO₃ при обработке сплава в течение 2 ч при температуре 60 °C представлена на рис. 5.

Выводы

1. В режиме горения были синтезированы лабораторные образцы порошка эвтектического сплава TiB_2 —TiN массой 100 г. Изучение взаимодействия сплава с минеральными кислотами (HCl и HNO₃) показало, что оно происходит как с фазой TiB_2 , так и с TiN. При этом во всех случаях быстрее протекает реакция с участием фазы TiB_2 .

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

2. Показано, что наибольшей стойкостью исследованные образцы обладают при взаимодействии с растворами разбавленных кислот при комнатной температуре, а при увеличении концентрации кислоты и температуры процесса их стойкость снижается.

3. Впервые при комнатной температуре и концентрации кислот 1М определены глубинные показатели коррозии и оценена коррозионная устойчивость сплава TiB_2 —TiN в средах HCl и HNO₃ по 10-балльной шкале стойкости, которая составила 4 и 5 баллов соответственно. На основании этих данных исследуемый сплав был отнесен к группе «стойких» материалов.

Литература/References

- Чупов В.Д., Орданьян С.С., Козловский Л.В. Исследование взаимодействия в системе TiN_x—TiB₂. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. No. 9. С. 1618—1622.
 Chupov V.D., Ordan'yan S.S., Kozlovskii L.V. Investigation of the interaction in the TiN_x—TiB₂ system. Neorgan. materialy. 1981. Vol. 17. No. 9. P. 1618—1622 (In Russ.).
- Lee J.W., Munir Z.A., Shibuya M., Ohyanagi M. Synthesis of dense TiB₂—TiN nanocrystalline composites through mechanical and field activation. J. Amer. Cer. Soc. 2001. Vol. 84. No. 6. P. 1209—1216. DOI: 10.1111/j.1151-2916. 2001.tb00818.x.
- Shibuya M., Ohyanagi M., Munir Z.A. Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride/titanium diboride composites by high nitrogen pressure combustion. J. Amer. Ceram. Soc. 2002. Vol. 12. P. 2965–2970. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00564.x.
- Holleck, H., Schulz H. Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB₂, TiN/TiB₂ and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries. Surf. Coat. Technol. 1988. Vol. 36. No. 3-4. P. 707–714. DOI: 10.1016/0257-8972(88)90011-4.
- Kitiwan M., Ito A., Goto T. Spark plasma sintering of TiN— TiB₂ composites. J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34. No. 2. P. 197–203. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.034.
- Gissler W. Structure and properties of Ti-B-N coatings. Surf. Coat. Technol. 1994. Vol. 68-69. P. 556–563. DOI:10.1016/0257-8972(94)90217-8.
- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203–239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
- Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. Int. J. SHS. 2017. No. 26. P. 145–165. DOI: 10.3103/S1061386217030049.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Тарасов А.Г., Студеникин И.А., Карозина Ю.А. Последовательность превращений при горении порошковых смесей титана с бором в среде азота. Хим. физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. No. 4. С. 507—512. Тагаsov A.G., Studenikin I.A., Karozina Yu.A. Sequence of transformation during combustion of powder mixtures of titanium and boron in nitrogen. Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. 2017. Vol. 19. No. 4. P. 507—512 (In Russ.).
- Григорян А.Э., Рогачев А.С. Горение титана с неметаллическими нитридами. Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. No. 2. С. 51–56.
 - *Grigoryan A.E., Rogachev A.S.* Combustion of titanium with nonmetal nitrides. *Combustion, explosion, and shock waves.* 2001. Vol. 37. No. 2. P.202–206.
- Yeh C.L., Teng G.S. Combustion synthesis of TiN—TiB₂ composites in Ti/BN/N₂ and Ti/BN/B reaction systems. J. Alloys and Compd. 2006. Vol. 424. P. 152—158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.12.086.
- Tomoshige R., Murayama A., Matsushita T. Production of TiB₂—TiN composites by combustion synthesis and their properties. J. Amer. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. No. 3. P. 761— 764. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02894.x.
- Рогачев А.С, Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2014. Rogachev A.S, Mukas'yan A.S. Combustion for material synthesis. 1-st ed. N. Y.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
- Tarasov A.G., Studenikin I.A., Barinov Yu.N. Combustion of Ti—B mixtures in Ar coflow: Influence of hydrogen impurity in titanium. *Int. J. SHS*. 2017. Vol. 26. No. 2. P. 140—141. DOI: 10.3103/S1061386217020121.
- Borovinskaya I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials. *Pure Appl. Chem.* 1992. Vol. 64. No. 7. P. 919–940.
- Игнатьева Т.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н., Боровинская И.П. Химическое диспергирование как метод выделения ультрадисперсных и наноразмерных порошков ТіС. Перспект. матер. 2009. No. 3. C. 82—87.

Ignat'eva T.I., Miloserdova O.M., Semenova V.N., Borovin-skaya I.P. Chemical dispersion, as a method of separation of ultradisperse and nanosized TiC. *Perspekt. materialy.* 2009. No. 3. P. 82–87 (In Russ.).

 Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Емельянова О.М., Вершинников В.И., Семенова В.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра- и нанодисперсного порошка ТіС. Неорган. материалы. 2007. Т. 43. No. 11. С. 1343—1350. *Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Emel'yanova O.M., Vershinnikov V.I., Semenova V.N.* Self-propagating hightemperature synthesis of ultrafine and nanometer-sized TiC particles. *Inorganic Mater.* 2007. Vol. 43. No. 11. P. 1206— 1214. DOI: 10.1134/S002016850711009X.

- Коробов И.И., Калинников Г.В., Иванов А.В., Дремова Н.Н., Андриевский Р.А., Шилкин С.П. Коррозионная стойкость наноструктурных пленок диборида титана в растворах минеральных кислот. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. No. 4. С. 382—385. DOI: 10.7868/S0044185616040173. Korobov I.I., Kalinnikov G.V., Ivanov A.V., Dremova N.N., Andrievski R.A., Shilkin S.P. Corrosion resistance of nanostructured films of titanium diboride in mineral acid solutions. Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. Vol. 52. No. 4. P. 618—621. DOI: 10.1134/S2070205116040171.
- Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. К.: Наук. думка, 1978. Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S. Obtaining and methods for the analysis of nitrides. Kiev: Naukova Dumka, 1978 (In Russ.).
- Косолапова Т.Я. (ред.). Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Спр. изд. М.: Металлургия, 1986.

Kosolapova T.Ya. (ed.). Properties, production and application of refractory compounds: Ref. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).

- Пахомов В.С. Коррозия металлов и сплавов: Справочник. М.: Наука и технологии, 2013.
 Pakhomov V.S. Corrosion of metals and alloys: A reference book. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013 (In Russ.).
- Никольский Б.П. (ред.) Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Изд. 2-е. Л.: Химия, 1964. Nikolsky B.P. (Ed.) Handbook of the chemist. Main properties of inorganic and organic compounds. Leningrad: Khimiya, 1964 (In Russ.).
- 23. Жиляев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч.П. Природа химической и электрохимической активности тугоплавких фаз внедрения в минеральных кислотах. Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. 2012. Т. 14. No. 4. С. 61—72.

Zhilyaev V.A. Interrelation of composition, structure and chemical properties of refractory implantation phases. Part II. The nature of the chemical and electrochemical activity of refractory interstitial phases in mineral acids. *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie. Materialovedenie.* 2012. Vol. 14. No. 4. P. 61–72 (In Russ.).

УДК 54.06:546.831.4 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56

Воздействие высоких давлений при прессовании нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры материала

© 2019 г. С.Е. Порозова, Л.Д. Сиротенко, В.О. Шоков

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 16.05.18 г., доработана 10.03.19 г., подписана в печать 18.03.19 г.

Изучено влияние давления прессования при полусухом прессовании в стальной пресс-форме нанопорошка диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, на фазовый состав и микроструктуру получаемых прессовок, а также спеченных при температуре 1400 °C в течение 2 ч образцов. В качестве временной технологической связки выбран водный раствор поливинилового спирта. Содержание оксида иттрия в синтезированном по золь-гель-технологии (осаждение водно-аммиачным раствором из водно-этанольных растворов соответствующих реагентов с добавкой агар-агара) порошке, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составило 3,2 мол.%. Представлены результаты исследования прессовок и спеченных образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптической и атомносиловой микроскопии. Установлено, что рост их плотности не является монотонным процессом. Существует критический интервал давлений прессования P = 400+450 МПа, в котором происходит резкое изменение пористости, формы и размеров пор, микроструктуры и фазового состава материала. В прессованных образцах наряду с тетрагональным диоксидом циркония зафиксирована моноклинная фаза, содержание которой изменяется при варьировании значений Р. Измельчение зерен материала связано с процессом разрушения агломератов и активно происходит в интервале P = 350+550 МПа. Аналогичный эффект при исследовании процесса прессования нанопорошков диоксида циркония отмечали и другие исследователи, высказавшие предположение, что отклик нанопорошковой системы на воздействие давления связан с влиянием на водную компоненту (в данном случае временную технологическую связку) и обусловлен переходом одной формы воды в другую при температуре 10-25 °С и давлении 400-700 МПа.

Ключевые слова: давление прессования, нанопорошок, диоксид циркония, пористость, микроструктура, фазовый состав.

Порозова С.Е. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» (МТиКМ) ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Сиротенко Л.Д. – докт. техн. наук, профессор кафедры МТиКМ ПНИПУ. E-mail: detali@pstu.ru.

Шоков В.О. – аспирант кафедры МТиКМ ПНИПУ. E-mail: dbnei@mail.ru.

Для цитирования: *Порозова С.Е., Сиротенко Л.Д., Шоков В.О.* Воздействие высоких давлений при прессовании нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры материала. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 3. C. 49–56. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56.

Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O.

Impact of high pressures during compaction of zirconia nanopowder on material structure formation

The study covers the effect of compaction pressure during semi-dry pressing of zirconia nanopowder partially stabilized with yttria in a steel mold on the phase composition and microstructure of compacts and samples sintered at 1400 °C for 2 hours. An aqueous solution of polyvinyl alcohol was used as a temporary process binder. According to X-ray fluorescence analysis, the content of yttria in the powder synthesized by sol-gel technology (precipitation with aqueous ammonia solution from water-ethanol solutions of the corresponding reagents with the agar-agar additive) was 3.2 mol.%. The paper provides the results obtained when studying compacts and sintered samples by Raman spectroscopy, optical and atomic force microscopy. It was found that the increase in their density is not a monotonous process. There is a critical compaction pressure interval of $P = 400 \div 450$ MPa where a sharp change in the material porosity, pore shape and size, microstructure and phase composition occurs. A monoclinic phase was observed in compacted samples along with tetragonal zirconia. Its content varies with a variation in P values. The grinding of material grains is associated with the agglomerate destruction process and actively occurs in the interval of $P = 350 \div 550$ MPa. A similar effect was observed by other researchers during zirconia nanopowder compaction who suggested that the nanopowder system response to the effect of pressure is related to the influence on the water component (in this case, the temporary process binder) and is due to the transition of one water form to another at 10–25 °C and 400–700 MPa.

Keywords: compaction pressure, nanopowder, zirconia, porosity, microstructure, phase composition.

Porozova S.E. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of materials, technology and design of machines (MTDM), Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Sirotenko L.D. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MTDM, PNRPU. E-mail: detali@pstu.ru.

Shokov V.O. - Postgraduate student, Department of MTDM, PNRPU. E-mail: dbnei@mail.ru.

Citation: *Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O.* Impact of high pressures during compaction of zirconia nanopowder on material structure formation. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 49–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56.

Введение

В настоящее время разработано значительное количество методов получения как металлических, так и керамических нанопорошков [1-3]. Однако в подавляющем большинстве случаев интерес представляет не сам нанопорошок, а объемное пористое или компактное изделие на его основе, при создании которого, по возможности, сохранены преимущества наноструктурированного состояния материала. Формование изделий из нанопорошков является достаточно сложной задачей, поскольку компактная или пористая заготовка всегда наследует особенности структуры исходного порошка [4, 5]. Для достижения оптимальных характеристик материалов нанопорошки, полученные разными методами, требуют различных условий компактирования.

В работах [4—7] исследовано сухое прессование нанопорошков с применением ультразвукового воздействия. Разработанная технология позволяет получать изделия сложной формы с высокими физико-механическими характеристиками. При этом нанопорошки, используемые для прессования, должны обладать хорошей текучестью, свойственной, например, плазмохимическим порошкам [8].

Полученные химическими методами порошки имеют низкую текучесть, склонны к плохо контролируемому агрегированию, а высокое межчастичное трение значительно затрудняет их компактирование [9]. Тем не менее синтез, например с использованием различных вариантов зольгель-технологии, используется достаточно часто, поскольку позволяет существенно варьировать свойства порошков. Так, разработанный в Научном центре порошкового материаловедения (ПНИПУ, г. Пермь) способ получения нанопорошков обратным осаждением аммиаком из водно-спиртовых растворов солей с добавками полимеров [10] позволяет не только получать порошки с узким распределением по размерам частиц, но и, изменяя полимерную добавку, варьировать размеры частиц. Компактирование таких порошков может быть осуществлено методом полусухого одноосного прессования с использованием временной технологической связки и предварительного агломерирования [11].

Цель настоящей работы — изучение влияния давления прессования на фазовый состав и микроструктуру образцов из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. В качестве основного объекта исследования использован порошок диоксида циркония, стабилизированный 3,5 мол.% Y₂O₃ (расчетное количество при синтезе).

Методика исследований

Порошок получали в лабораторных условиях по золь-гель-технологии. Приготовление золя и его коагуляцию проводили по разработанной ранее методике из водно-этанольных растворов солей с добавкой водорастворимого полимера — агар-агара [10]. Для синтеза использовали реактивы марок ХЧ и ЧДА: ZrOCl₂·8H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O, 25 %-ный водный раствор аммиака, природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт (C₂H₅OH) и дистиллированную воду. Полученный осадок прокаливали при 550 °С. Удельная поверхность порошка, определенная по методу тепловой десорбции азота, составила 67 м²/г, а рассчитанный по удельной поверхности размер частиц — 15 нм.

Для улучшения компактирования [11] проводили механообработку порошка на планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин в течение 30 мин. Активацию выполняли в водной среде с добавкой 0,5 мас.% агар-агара (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1).

Формование осуществляли методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной

пресс-форме при давлении $P = 200 \div 800$ МПа с интервалом 50 МПа. Использование более узкого интервала из-за недостаточной точности прессового оборудования снижает достоверность результатов. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта. Технологическую связку удаляли при нагреве образцов до 800 °C без выдержки. Спекание проводили в воздушной среде при температуре 1400 °C с выдержкой 2 ч.

Содержание оксида иттрия определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS («Shimadzu», Япония). Кажущуюся плотность прессовок оценивали по соотношению массы и геометрически определенного объема образцов. Открытую пористость спеченных образцов исследовали согласно ГОСТ 2409-2014.

Анализ изображений прессованных образцов после отжига временной технологической связки [12], полученных на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Axiovert 40MAT («Carl Zeiss», Германия), проводили с использованием программы «ВидеоТесТ-Мастер: Структура». Определяли общую пористость, изучали распределение пор по размерам, среднему и эквивалентному диаметрам, фактору формы.

Фазовый состав полученных образцов оценивали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на многофункциональном спектрометре Senterra («Bruker», Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм [13]. Содержание моноклинной модификации определяли косвенным методом по соотношению интенсивностей пиков моноклинной и тетрагональной модификаций [14, 15] по следующей формуле:

$$f_m = [I_m^{181} + I_m^{192}] / [k(I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}],$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а нижние, соответственно, показывают принадлежность пика к моноклинной (*m*) или тетрагональной (*t*) фазе; коэффициент k = 0.97.

Для выявления микроструктуры поверхности микрошлифы спеченных образцов подвергали высокотемпературному травлению при 1250 °С в течение 30 мин в воздушной атмосфере [16].

Микроструктуру поверхности микрошлифов спеченных образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (НТ-МДТ, Россия). Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения Gwyddion. Микроструктуру поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 («TESCAN», Чехия).

Испытания образцов на трещиностойкость проводили методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидкой Виккерса на твердомере ТУ-2137 при нагрузке 98,1 Н. Длину диагоналей отпечатка и трещин, формирующихся в его углах, измеряли на цифровом инвертированном микроскопе Axiovert 40MAT («Carl Zeiss», Германия) с системой визуализации и фотодокументирования. Коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) определяли по формуле Ниихары [17, 18].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость кажущейся плотности прессованных образцов от давления прессования. Доверительные интервалы измеренных величин $\pm 0,03 \div 0,04$. Обращает на себя внимание то, что результаты хорошо аппроксимируются двумя прямыми линиями, значительное изменение плотности зафиксировано в интервале давлений прессования $P = 400 \div 450$ МПа.

Аналогичные результаты получены на нескольких сериях образцов с содержанием стабилизирующей добавки диоксида циркония 3—4 мол.%. Отклонения от прямой линии плотности прессовок при P = 300 и 550 МПа не учитывали, поскольку их доверительные интервалы перекрываются с таковыми соседних точек.

На прессованных образцах $I (P = 350 \text{ M}\Pi a)$ и $II (P = 550 \text{ M}\Pi a)$, как на типичных представите-



Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности прессованных образцов от давления прессования

			Содержание пор, %					
$\mathbb{N}_{\mathbb{P}}$ obp. P , MIIa	П _{общ} , %	$d_{\rm cp} = 0.3 \div 3.0$ мкм	$d_{_{ m 3KB}} = 0,7{\div}2,3$ мкм	Фактор формы 0,91÷1,00, отн.ед.				
Ι	350	18	58	53	72			
II	550	16	72	64	81			
* После отжига временной технологической связки.								

Таблица 1. Результаты анализа изображений поверхности прессованных образцов*

лях своих групп, исследовали пористость и фазовый состав. Предварительно проводили отжиг временной технологической связки при 800 °C. Результаты анализа изображений, полученных на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Ахіоvетt 40МАТ, представлены в табл. 1. Анализ выполнен с использованием программы «ВидеоТесТ-Мастер: Структура». Несмотря на незначительное уменьшение общей пористости ($\Pi_{\text{общ}}$) с увеличением давления прессования, можно отметить повышение содержания мелких пор ($d_{cp} = 0,7 \div 3,0$ мкм) с 58 до 72% от их общего количества, уменьшение эквивалентного диаметра пор ($d_{3кB}$), а также увеличение количества пор, форма которых близка к сферической.

Эксперименты проводили на неспеченных образцах. Существенная разница в результатах измерения кажущейся плотности (рис. 1) и, соответственно, кажущейся пористости геометрическим методом¹ и пористости (просвета) (см. табл. 1) указывает на то, что поры прессовок в основном очень мелкие (<0,3 мкм) и не определяются на металлографическом микроскопе.

Фазовый состав оценивали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРспектроскопии). Поскольку основными фазами в материалах на основе диоксида циркония являются моноклинная, тетрагональная превращаемая, тетрагональная непревращаемая и кубическая [19], контроль содержания моноклинной фазы очень важен. Возможность ее сохранения и/или образования в изделиях обусловливает как снижение прочности вплоть до разрушения, так и эффект трансформационного упрочнения, который, согласно общепринятому мнению [20], является причиной повышенной трещиностойкости материалов из диоксида циркония. Содержание моноклинной фазы в исходном порошке, по данным КР-спектроскопии, составило 23 %. На КР-спектрах обоих прессованных образцов *I* и *II* идентифицируются пики тетрагональной и моноклинной модификаций, причем последние наиболее интенсивные. При этом сдвиг на 3-4 см⁻¹ волновых чисел (v) [14], характеризующих наибольшую интенсивность пиков, может быть обусловлен различиями в подготовке и съемке образцов.

На рис. 2 представлены фрагменты полученных КР-спектров прессованных образцов. На рис. 2, *а* приведены пики в области $v = 120 \div 350 \text{ см}^{-1}$, соотношение абсолютных интенсивностей которых используется при определении содержания моноклинной модификации [14]. В обр. *I* количество моноклинной модификации составило 22 % (практически столько же, как и в исходном порошке), а в обр. *II* — 16 %.

Наличие кубической модификации, которая на КР-спектрах представлена одной линией [13], может быть зафиксировано только косвенно при разложении по алгоритму Левенберга—Марквардта. На рис. 2, *б* и *в* показано разложение спектров образцов в интервале $v = 580 \div 680$ см⁻¹ по алгоритму Левенберга—Марквардта с использованием функции Гаусса. Разложение проводилось в полуавтоматическом режиме, когда количество пиков обычно мало зависит от оператора, основную роль играет программное обеспечение прибора.

В первом случае в результате разложения получены 2 пика с волновыми числами 614 и 639 см⁻¹, во втором — 3 пика с v = 604, 630 и 640 см⁻¹. Интегральная интенсивность пиков составила 35 и 65 % для обр. *I* и 9, 49 и 42 % для обр. *II*.

Тетрагональную форму поликристаллического диоксида циркония характеризуют пики с v = 641, 473, 260 и 146 см⁻¹ [13], кубическую — с 620÷ ÷630 см⁻¹. Ближе к 600 см⁻¹, по данным различных исследователей, фиксируется пик моноклинной модификации [13].

¹ Метод гидростатического взвешивания для прессованных образцов непригоден.



Рис. 2. Фрагменты КР-спектров прессованных образцов *I* и *II* после удаления временной связки

а – пики, использованные при подсчете содержания моноклинной модификации; *б* и *в* – разложение спектров образцов *I* и *II* соответственно Пунктирными линиями отмечены пики, полученные при разложении спектра, сплошной – суммарная кривая

Таким образом, фазовый состав образцов *I* и *II* при исследуемых давлениях прессования отличается. Содержание моноклинной модификации, по данным КР-спектроскопии, при повышении величины *P* снижается, по-видимому, за счет появления кубической или тетрагональной непре-

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

вращаемой (*t*') фаз, константы кристаллической решетки которых почти идентичны [19, 21, 22].

Содержание оксида иттрия в обеих заготовках, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составило 3,2—3,3 мол.%.

Дальнейшие исследования проводили на спеченных образцах. По данным КР-спектроскопии, в них отсутствует моноклинная фаза вне зависимости от давления прессования заготовок.

В табл. 2 представлены результаты анализа изображений микрошлифов спеченных образцов, проведенного с использованием программы «ВидеоТесТ-Мастер:Структура». Изменение общей пористости немонотонно, и ее минимум при давлении прессования 500 МПа соответствует также максимальному содержанию пор с $d_{\rm cp} < 4,0$ мкм и пор с формой, близкой к сферической.

На рис. 3 приведена зависимость открытой пористости спеченных образцов (по ГОСТ 2409-2014) от давления прессования. В обоих случаях (см. табл. 2, рис. 3) в интервале $P = 400 \div 450$ МПа отмечено снижение пористости практически вдвое, хотя речь идет о ее разных видах, определенных различными методами. В этом же диапазоне давлений зафиксированы существенные изменения величины и формы пор. По данным анализа изображений микрошлифов, образцы, спрессованные при 350 и 500 МПа, также попадают в зону нестабильности.

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения поверхности микрошлифов спеченных образцов (P = 350 и 700 МПа), полученные на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN при увеличении 50000[×]. Съемка проводилась после высокотемпературного травления при температуре 1250 °C в течение 30 мин. Зафиксировано уменьшение размеров зерна при увеличении давления прессования. Очевидно также, что P = 700 МПа не



Рис. 3. Зависимость открытой пористости спеченных образцов от давления прессования

	П _{общ} , %	Содержание пор, %						
P, MIIa		$d_{\rm cp} = 0,3{\div}4,0$ мкм	$d_{_{9KB}} = 0,3 \div 4,0$ мкм	Фактор формы 0,91÷1,00, отн.ед.				
250	24	66	70	72				
300	28	63	64	70				
350	16	74	79	79				
400	26	62	65	70				
450	12	74	75	84				
500	9	76	79	86				
550	16	69	71	81				
600	16	70	71	83				

Таблица 2. Результаты анализа изображений микрошлифов спеченных образцов



Рис. 4. Фрагменты СЭМ-изображений микрошлифов диоксида циркония *a* – *P* = 350 МПа; *б* – 700 МПа Увеличение 50000[×]

обеспечивает полного разрушения агломератов в диоксиде циркония.

Размер зерна рассчитывали по профилограммам ACM-изображений с использованием программного обеспечения Gwyddion. Средний размер зерна образцов, спрессованных при 400 МПа, составил 307 \pm 22 нм, при 500 МПа — 204 \pm 47 нм. Измельчение зерен материала связано с процессом разрушения агломератов и активно происходит в интервале *P* = 350÷550 МПа. При давлении прессования 650 МПа минимальный размер зерна уже практически соответствует размеру частиц исходного порошка.

Отметившие аналогичный эффект авторы [9] считают, что отклик нанопорошковой системы на воздействие давления связан с влиянием на водную компоненту (в данном случае — временную технологическую связку) и обусловлен переходом одной формы воды в другую [23, 24]. Этот переход в температурном интервале 10—25 °С зафиксирован при давлении 400—700 МПа и приводит к существенному изменению поведения водородных связей, способных оказывать активное воздействие на нанопорошки [9]. Микроразмерные порошки не столь чувствительны к таким воздействиям.

В качестве одной из основных эксплуатационных характеристик керамики на основе диоксида циркония рассматривают коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}). На рис. 5 приведен график его зависимости от давления прессования нанопорошка диоксида циркония. Отмечено увеличение значений K_{Ic} при возрастании давления прессования.



Рис. 5. Зависимость трещиностойкости спеченных образцов от давления прессования

Наибольший их разброс зафиксирован в интервале $P = 400 \div 450 \text{ M}\Pi a$.

Заключение

Исследовано влияние давления при полусухом прессовании в стальной пресс-форме нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного 3,2 мол.% оксида иттрия, на ряд характеристик прессовок и спеченных материалов. Установлено, что рост плотности прессовок и спеченных образцов не является монотонным процессом. Существует критический интервал $P = 400 \div 450$ МПа, в котором происходит значительное изменение пористости, формы и размеров пор материала.

Выявлено, что фазовый состав зависит от давления прессования только у прессовок. После спекания все образцы, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, содержат исключительно тетрагональную фазу. При увеличении давления прессования происходит уменьшение размеров зерна за счет разрушения агломератов при прессовании, а также наблюдается увеличение коэффициента трещиностойкости керамики.

Литература/References

- Mondal A., Ram S. Reconstructive phase formation of ZrO₂ nanoparticles in a new orthorhombic crystal structure from an energized porous ZrO(OH)₂·H₂O precursor. *Ceram. Inter.* 2004. Vol. 30. P. 239–249. DOI: 10.1016/ S0272-8842(03)00095-6.
- Иванов Ю.Ф., Туманов Ю.Н., Дедов Н.В., Хасанов О.Л. Структура и фазовый состав наноструктурного порошка на основе диоксида циркония, изготовлен-

ного методами плазмохимического синтеза. Физика и химия обраб. матер. 2012. No. 5. C. 37—45.

Ivanov Yu.F., Tumanov Yu.N., Dedov N.V., Khasanov O.L. Structure and phase composition of nanostructural powder on the basis of dioxide of the zirconium made by methods of plasmochemical synthesis. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 2012. No. 5. P. 37–45 (In Russ.).

- Thakare Vaishali. Progress in synthesis and applications of zirconia. Int. J. Eng. Res. Devel. 2012. Vol. 5. No. 1. P. 25–28.
- Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л., Саламатов Е.И., Гончаров О.Ю. Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO₂ в процессе изготовления. Перспективные материалы. 2010. No. 6. C. 76—85.

Karban' O.V., Khazanov E.N., Khasanov O.L., Salamatov E.I., Goncharov O.Yu. Heredity and modification of nanostructural ceramics of ZrO₂ in the course of production. *Perspektivnye materialy.* 2010. No. 6. P. 76–85 (In Russ.).

 Попов В.В., Петрунин В.Ф., Чжу Х., Хасанов О.Л., Двилис Э.С. Исследование закономерностей прессования порошков ZrO₂ под ультразвуковым воздействием. Огнеупоры и техн. керамика. 2007. No. 11. C. 17-23.

Popov V.V., Petrunin V.F., Chzhu Kh., Khasanov O.L., Dvilis E.S. Research of regularities of pressing of the powders ZrO₂ under ultrasonic influence. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2007. No. 11. P. 17–23 (In Russ.).

 Двилис Э.С., Чартпук П., Хасанов О.Л., Соколов В.М., Ешетов Б.А. Аналитическая и модельная оптимизация кинематических схем равномерноплотного прессования порошковых материалов. Изв. Томского политех. ун-та. 2013. Т. 323. No. 2. C. 49–55.

Dvilis E.S., Chartpuk P., Khasanov O.L., Sokolov V.M., Eshetov B.A. Analytical and model optimization of kinematic schemes of ravnomernoplotny pressing of powder materials. *Izv. Tomskogo politekh. univ.* 2013. Vol. 323. No. 2. P. 49–55 (In Russ.).

 Хасанов О.Л. Структура и свойства циркониевой керамики, изготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков. Конструкции из композиционных материалов. 2007. No. 1. C. 60–72.

Khasanov O.L. Structure and properties of the zirconium ceramics made by ultrasonic compaction of nanopowders. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov.* 2007. No. 1. P. 60–72 (In Russ.).

- Matsumoto R.L.K. Analysis of powder compaction using a compaction rate diagram. J. Amer. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. No. 2. P. 465–468. DOI: 10.1111/j.1151-2916. 1990.tb06539.x.
- 9. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Горбань О.А. Эф-

фекты влияния высоких давлений в наноразмерных порошковых системах на основе диоксида циркония. *Физика и техника высоких давлений*. 2014. Т. 24. No. 2. C. 67—85.

Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Gorban' O.A. Effects of influence of high pressures in nanodimensional powder systems on the basis of zirconium dioxide. *Fizika i tekh-nika vysokikh davlenii.* 2014. Vol. 24. No. 2. P. 67–85 (In Russ.).

Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Кульметьева В.Б. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей. Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. No. 3. C. 402—408.

Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions. *Glass Physics and Chemistry.* 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322–326.

 Зиганьшин И.Р., Порозова С.Е., Карманов В.И., Торсунов М.Ф., Хафизова Р.М. Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. No. 4. C. 11–15.

Zigan'shin I.R., Porozova S.E., Karmanov V.I., Torsunov M.F., Hafizova R.M. Change in the characteristics of the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation. *Russ. J. Non_Ferr. Met.* 2010. Vol. 51. No. 4. P. 337–341.

- Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б., Омаров А.Ю. Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМизображения. Новые огнеупоры. 2013. No. 8. С. 40—44. Krasnyi B.L., Tarasovskii V.P., Krasnyi A.B., Omarov A.Yu. Quantitative analysis of ceramics pore structure by means of SEM-image computer analysis. Refract. Industr. Ceram. 2013. Vol. 54. No. 4. P. 331—335. DOI: 10.1007/s11148-013-9604-9.
- Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Rama Mohan T.R., Rao B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 1170–1173.
- Liang B., Ding C., Liao H., Coddet C. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 2267–2273.
- 15. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Зиганьшин И.Р., Торсунов М.Ф. Сравнительная характеристика результа-

тов определения содержания моноклинной фазы в диоксиде циркония. *Вопросы материаловедения*. 2010. No. 1(61). C. 46—52.

Porozova S.E., Kul'met'eva V.B., Zigan'shin I.R., Torsunov M.F. Comparative characteristic of results of determination of content of a monoklinny phase in zirconium dioxide. *Voprosy materialovedeniya.* 2010. No. 1(61). P. 46— 52 (In Russ.).

- Kurogi Y. Recent trends in dry etching. *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92. No. 1-2. P. 33–40. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90185-7.
- Гогоци Г.А., Башта А.В. Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса. Проблемы прочности. 1990. No. 9. С. 49—54.
 Gogoci G.A., Bashta A.V. Study of ceramics in the implementation of the Vickers diamond pyramid. Problemy prochnosti. 1990. No. 9. P. 49—54 (In Russ.).
- Gogotsi G.A., Dub S.N., Lomonova E.E., Ozersky B.I. Vickers and knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilised zirconia crystals. J. Eur. Ceram. Soc. 1995. Vol. 15. P. 405–413.
- Viazzi C., Bonino J.-P., Ansart F., Barnabé A. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel rout. J. Alloys and Compd. 2008. Vol. 452. No. 2. P. 377383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.10.155.
- Kim Sung-Dai, Hwang Kyu-Seog Crystallinity, microstructure and mechanical strength of yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics for optical ferrule. *Mater. Sci. Appl.* 2011. No. 2. P. 1–5. DOI: 10.4236/msa.2011.21001.
- Sobol A.A., Voronko Yu.K. Stress-induced cubic—tetragonal transformation in partially stabilized ZrO₂: Raman spectroscopy study. J. Phys. Chem. Sol. 2004. Vol. 65 (6). P. 1103–1112. DOI: 10.1016/j.jpcs.2003.11.038.
- Hemberger Y., Wichtner N., Berthold C., Nickel K.G. Quantification of yttria in stabilized zirconia by raman spectroscopy. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2016. Vol. 13 (1). P. 116–124. DOI: 10.1111/ijac.12434.
- Kawamoto T., Ochiai S., Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency. J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. No. 13. P. 5867-5870. DOI: 10.1063/1.1689639.
- Першин С.М. Эффект Коновалова в водных растворах низких концентраций: Роль спиновых орто-параизомеров H₂O. Доклады AH. 2014. Т. 455. No. 1. C.44—47. Pershin S.M. Konovalov effect in aqueous solutions in lowconcentration aqueous solutions: The role of ortho/para spin isomers of water. Doklady Physical Chemistry. 2014. Vol. 455(1). P. 37—40. DOI: 10.7868/S0869565214070123.

УДК 621.791 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-57-64

Структурно-технологическая модель изнашивания наплавочных материалов на основе Fe-Cr-Ni-Mo и Fe-Co-Ni-Mo

© 2019 г. Н.Б. Фомичева, Л.М. Нечаев, Е.В. Маркова, Г.В. Сержантова

Тульский государственный университет (ТулГУ)

Статья поступила в редакцию 16.04.18 г., доработана 15.06.18 г., подписана в печать 17.09.18 г.

Представлены результаты исследования структуры наплавочных материалов на основе мартенситно-стареющих сплавов систем Fe–Cr–Ni–Mo и Fe–Co–Ni–Mo, полученных методом плазменной порошковой наплавки. В качестве легирующего элемента был выбран кремний, что позволило значительно повысить технико-экономические показатели таких материалов. Сравнение мартенситно-стареющих сталей с высокоуглеродистыми показало преимущество первых в качестве износоустойчивого материала вследствие повышенного сопротивления развитию трещины. В ходе исследований использованы микроскопический, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный методы анализа. Проведены испытания наплавочных материалов на изнашивание и внутреннее трение. В результате экспериментов в их составе обнаружены частицы оксида кремния, а также силициды хрома и модибдена, которые участвуют в процессе упрочнения наплавочных материалов. Определена плотность силицидных частиц, которая изменяется в зависимости от количества кремния в материале. Рассмотрено влияние содержания кремния на твердость материала. На основе полученных данных о структуре и фазовом составе композиций Fe–Cr–Ni–Mo и Fe–Co–Ni–Mo, легированных кремнием, как в исходном, так и в состаренном состояниях предложена структурно-физическая модель их упрочнения в процессе старения. Результаты экспериментов показали, что процесс термической обработки активно влияет на интенсивность изнашивания и весовой износ, снижая их значения, что характерно для сплавов на основе как Fe–Cr–Ni–Mo, так и Fe–Co–Ni–Mo. С учетом этих данных была получена на структурно-технологическая модель изнашивания исследуемых наплавочных материалов.

Ключевые слова: плазменная порошковая наплавка, структурно-фазовый состав, модель, упрочнение, интенсивность изнашивания.

Фомичева Н.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики металлов и материаловедения Тульского государственного университета (300000, г. Тула, пр-т Ленина, 84). E-mail: nbf62@yandex.ru.

Нечаев Л.М. – канд. физ-мат. наук, профессор кафедры теоретической механики ТулГУ. E-mail: nech47@yandex.ru.

Маркова Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии машиностроения ТулГУ. E-mail: marta06@yandex.ru.

Сержантова Г.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики металлов и материаловедения ТулГУ. E-mail: serzhantovag@rambler.ru.

Для цитирования: Фомичева Н.Б., Нечаев Л.М., Маркова Е.В., Сержантова Г.В. Структурно-технологическая модель изнашивания наплавочных материалов на основе Fe–Cr–Ni–Mo и Fe–Co–Ni–Mo. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 3. C. 57–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-57-64.

Fomicheva N.B., Nechaev L.M., Markova E.V., Serzhantova G.V.

Structural-technological model of wear for surfacing materials based on Fe-Cr-Ni-Mo and Fe-Co-Ni-Mo

The paper presents the results obtained when studying the structure of surfacing materials based on martensitic-aging Fe-Cr-Ni-Mo μ Fe-Co-Ni-Mo alloys obtained by plasma powder surfacing. Silicon was chosen as an alloying element, which made it possible to significantly improve the technical and economic performance of martensitic-aging materials. A comparison of martensitic-aging steels with high-carbon steels showed that the former provide an advantage as a wear-resistant material due to their increased resistance to crack propagation. Microscopic analysis, X-ray diffraction analysis and electron microprobe analysis were used for the research. Surfacing materials were tested for wear and internal friction. Silicon oxide particles and chromium and molybdene silicides involved in the process of alloying material strengthening were found during the experiments. Silicide particle density was determined that varies depending on the amount of silicon in the material. The effect of the silicon content on the material hardness was considered. The data obtained on the structure and phase composition of Fe-Cr-Ni-Mo μ Fe-Co-Ni-Mo compounds doped with silicon in both the initial and aged states made it possible to suggest a structural-physical model of their hardening in the course of aging. Results of the experiments showed that the heat treatment process actively influences the wear

rate and weight wear reducing their values that is typical for both Fe–Cr–Ni–Mo and Fe–Co–Ni–Mo alloys. Based on these data, a structural-technological model of wear was obtained for the surfacing materials studied.

Keywords: plasma-powder surfacing, structural-phase composition, model, hardening, wear rate.

Fomicheva N.B. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of metal physics and materials science, Tula State University (300000, Russia, Tula, pr. Lenina, 84). E-mail: nbf62@yandex.ru.

Nechaev L.M. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of theoretical mechanics, Tula State University. E-mail: nech47@yandex.ru.

Markova E.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of engineering technology, Tula State University. E-mail: marta06@yandex.ru.

Serzhantova G.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of metal physics and materials science, Tula State University. E-mail: serzhantovag@rambler.ru.

Citation: Fomicheva N.B., Nechaev L.M., Markova E.V., Serzhantova G.V. Structural-technological model of wear for surfacing materials based on Fe–Cr–Ni–Mo and Fe–Co–Ni–Mo. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 57–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-57-64.

Введение

Плазменная порошковая наплавка является одним из видов упрочнения поверхности детали для повышения стойкости к коррозионному и эрозионному разрушениям, образованию окалины и абразивному изнашиванию. Структура наплавочных слоев представляет собой сложную систему с многочисленными включениями различной морфологической природы, которые и определяют физико-механические свойства наплавки.

В последнее время для наплавки применяют порошки мартенситно-стареющих экономнолегированных сплавов, которые имеют существенные технологические преимущества: высокую размерную стабильность в процессе последующей термической обработки, простоту и малую трудоемкость механической обработки в наплавленном состоянии, достаточное сопротивление хрупкому разрушению и высокую теплостойкость. Сравнение мартенситно-стареющих сталей (МСС) с высокоуглеродистыми показало их превосходство по сопротивлению развитию трещины на 20 % [1—4], что обуславливает перспективность их применения в качестве износоустойчивого материала.

Среди мартенситно-стареющих сталей особое положение занимают экономнолегированные, в том числе систем Fe—Cr—Ni—Mo и Fe—Co—Ni—Mo, которые не склонны к трещинообразованию и прижогам. Для этих сплавов характерна наиболее высокая износостойкость, что объясняется их значительной твердостью, теплостойкостью, а также способностью образовывать на поверхности прочные оксидные пленки, препятствующие схватыванию [5—7].

Однако в связи со склонностью МСС к форми-

рованию ликвационной неоднородности рекомендуется их дополнительное легирование. Применение кремния в качестве легирующего элемента позволяет значительно повышать технико-экономические показатели этих материалов. Тем не менее данные о влиянии Si на структурообразование и свойства материалов в литом состоянии противоречивы. Также в литературе недостаточно освещены и вопросы износостойкости МСС, которые получены методом плазменной порошковой наплавки [8—13].

В связи с этим цель настоящей работы состояла в создании структурной модели изнашивания порошковых мартенситно-стареющих наплавочных материалов на основе систем Fe—Cr—Ni—Mo и Fe—Co—Ni—Mo при легировании кремнием.

Материалы и методы исследования

В качестве базовых были выбраны порошковые мартенситно-стареющие экономнолегированные стали на основе композиций Fe—Cr—Ni—Mo и Fe—Co—Ni—Mo с добавками 1—9 мас.% Si (табл.1).

Для наплавки использовали порошки с размерами частиц от 40 до 400 мкм, получаемые в НПО «Тулачермет». Плазменную наплавку проводили с помощью установки УПН-303 (ток наплавки 200±10 A, расход порошка 2,5—3 кг/ч, скорость наплавки 4,5—5 м/ч, расход плазмообразующего газа 10—12 л/мин).

Для исследования структуры наплавочных материалов применяли микроскопический анализ с помощью микроскопа Axio Observer. D1m

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Основа		Содержание, мас.%										
	Cr	Ni	Мо	Ti	С	Si	Co	V	Mn	N	0	
Fe-Cr-Ni-Mo	10,8-11,7	10,1-11,1	2,0-2,5	0,4–0,5	0,017-0,02	1–9	_	0,1-0,3	0,9–1,1	0,05-0,06	0,021-0,023	
Fe-Co-Ni-Mo	_	17,6–18,5	4,8-5,5	0,45-0,7	0,017-0,02	1–9	8,7–9,8	0,3-0,32	0,3–0,8	0,05-0,06	0,021-0,023	

T C				
		10 1 1 1 1 1 1 1 0 0 T	<u> </u>	
ганиина	состав исспел	иемых матте	-нситно=стас	еклиих стапеи
I UUUUUUUU				

(«Carl Zeiss», Германия) в диапазоне увеличений от 100[×]—1000[×].

Испытания на изнашивание наплавленных слоев из порошковых МСС осуществляли на лабораторной установке по схеме «диск — палец» в режиме сухого трения в присутствии абразивной карборундовой пыли при контактных давлениях ~0,5 МПа и скорости скольжения ~20 м/мин. Анализировали потерю массы (Q) цилиндрического пальца через каждые 5 или 10 мин изнашивания (или через 100 и 200 м пути соответственно). Точность измерения Q составляла 0,001 г, а погрешность для 5 выборок при уровне значимости 0,05 — не более 25 %.

Температурные зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) образцов в диапазоне частот 0,7— 1,0 кГц определяли на резонансной установке внутреннего трения и модуля упругости (РУВТМУ, Тульский политехнический институт) [14] при изгибных колебаниях на цилиндрических образцах диаметром 8 мм и длиной 200 мм, полученных из наплавленного слоя на изделиях из низкоуглеродистой стали.

Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического Си K_{α} -излучения с длиной волны $\lambda = 1,54178$ Å. Съемку осуществляли по точкам в режиме шагового сканирования в интервале $2\theta = 10 \div 100^{\circ}$ (шаг съемки $0,1^{\circ}$, экспозиция на точку съемки 4 с). Для монохроматизации излучения использовали графитовый монохроматор.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (FEJ, Голландия) марки INSPECTS, оснащенном микродисперсионным анализатором EDAX, а также на микроанализаторе MAP-2.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые наплавочные материалы относятся к классу мартенситно-стареющих, одним из основных методов упрочняющей обработки для которых является закалка с последующим старением [2, 3, 12]. Образование мартенситной фазы в ходе наплавки является естественным процессом и предполагает возможность повышения их эксплуатационных характеристик за счет последующей температурно-временной обработки [9—10]. Обобщение полученных данных о структуре и фазовом составе наплавочных материалов как в исходном, так и в состаренном состояниях [11, 15— 22] позволяет предложить феноменологическую модель упрочнения в ходе старения наплавочных материалов на основе систем Fe—Cr—Ni—Mo и Fe—Co—Ni—Mo, легированных кремнием (рис. 1).



Рис. 1. Влияние температуры старения на диффузионные перестановки легирующих элементов

I – диффузия элементов на дислокациях; 2 – образование когерентных частиц Ni₃Ti и CrNiMoTi; 3 – потеря их когерентности; 4 – растворение мелких частиц и диффузия Ni, Mo, Ti к крупным частицам; 5 – коагуляция и рост частиц Ni₃Ti и CrNiMoTi

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 3 • 2019



Рис. 2. Влияние кремния на структурные изменения в наплавках

I – наличие мартенситной α-фазы и остаточного аустенита $(A_{oct} \le 15\%)$; *2* – наличие $A_{oct} \le 5\%$; *3* – диффузия кремния из решетки на границы зерен; *4* – снижение степени пересыщения α-фазы; *5* – повышение плотности силицидных частиц; *6* – расслоение аустенита с образованием FeNi; 7 – развитие оксидной сетки и коагуляция силицидных частиц

Модель учитывает беззакалочную обработку наплавок. Изменение концентрации кремния влияет на их структуру (рис. 2). Для низколегированных (до 4 мас.% Si) наплавок в исходном состоянии формируется мартенситно-аустенитная структура — до 15 % остаточного аустенита (A_{oct}). Других структурных составляющих и фаз при указанном содержании кремния не выявлено. Увеличение концентрации кремния от 4 до 9 мас.% способствует образованию таких фаз, как CrSiO₂, CrSi₂, MoSi_{0,65} и SiO₂, зарождающихся в процессе наплавки. Указанные материалы имеют ферритную структуру (количество $A_{oct} \le 5$ %). В наплавках с 4 мас.% Si отмечено расслоение высокотемпературного аустенита с образованием никелида железа. Упрочнение наплавочных материалов достигается за счет формирования дисперсных частиц силицидов молибдена, хрома, а также оксидов кремния (рис. 3).

В отличие от оксидов кремния, которые располагаются по границам зерен, включения силицидов хрома и молибдена образуются в объеме зерна, имеют размеры 5—8 мкм и формируются как гексагоны (рис. 3, δ). Плотность силицидных частиц (N) изменяется в зависимости от содержания кремния в материале. Как видно из данных табл. 2, при увеличении концентрации кремния до 6 мас.% количество силицидных частиц возрастает, однако при более 6 мас.% Si происходит его снижение, что связано с перераспределением кремния в структуре: образуются оболочковые формы SiO₂, что уменьшает содержание кремния, который взаимодействует с хромом и молибденом.

Из табл. 2 также следует, что введение кремния оказывает влияние на твердость материала: между ними выявлена линейная зависимость.

Процессы диффузии легирующих элементов наплавочных материалов протекают при старении



Рис. 3. Образование дисперсных частиц оксидов кремния (*a*) и силицидов молибдена (*б*) в процессе термической обработки наплавочных материалов Увеличение 5000[×]

Si, мас.%	<i>N</i> , шт./см ²	HRC
1	20	25
2	22	27
3	36	28
4	44	33
5	48	34
6	42	36
7	30	38
8	22	41

Таблица 2.	Влияние	кремния	на п	ілотнос ⁻	ΓЬ
силицидн	ых части	ц и тверд	ость	MCC	

в диапазоне 400—500 °С на дислокациях с образованием сегрегаций и завершаются формированием в γ -фазе когерентных частиц Ni₃Ti, а в α -фазе — CrNiMoTi. Рост этих включений при дальнейшем увеличении температуры старения ведет к потере когерентности с матрицей и снижению степени пересыщения мартенсита.

Повышение температуры старения до 550 °С и выше приводит к коагуляции и частичной диссоциации интерметаллидных соединений, причем как для материалов с кремнием, так и без него. Оболочка, созданная формируемыми в материале наплавки оксидами кремния [16, 17, 22], препятствует образованию дендритной структуры. В процессе старения в интервале $t = 500 \div 600$ °C повышается плотность силицидных частиц и происходит их коагуляция.

Температурный диапазон формирования некогерентных интерметаллидных соединений совпадает с появлением на кривой ТЗВТ максимума, обусловленного фазовым превращением при образовании интерметаллидных частиц.

Проведенные исследования относительной износостойкости (I_h) материала наплавки показали следующее. Зависимость весового износа (Q) от содержания кремния имеет экстремальный характер, минимум приходится на образцы наплавок с содержанием ~6 мас.% Si (рис. 4, a).

Наиболее интенсивно процесс износа протекает в наплавочных материалах с дендритной структурой. Для наплавок, легированных ~2 мас.% Si, получены значения потери массы $Q = 3 \div 45$ мг. Несмотря на высокую твердость наплавочных слоев, содержащих ~8 мас.% Si, они также обладают достаточно большой величиной $Q \sim 30$ мг, по значению близкой к потере массы для безкремнистого материала.

Как отмечалось выше, легирование в интервале концентраций от 4 до 9 мас.% Si способствует при наплавке формированию оболочковой структуры из SiO₂, которая препятствует образованию силицидных соединений типа CrSi₂, CrSiO₂ и MoSi_{0,65}. Твердые дисперсные частицы силицидов и SiO₂ приводят к упрочнению и, соответственно, повы-



Рис. 4. Влияние содержания кремния на величину потери массы в процессе абразивного износа до (*a*) и после (*б*) старения

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 3 • 2019

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Рис. 5. Изменение интенсивности изнашивания (1, 1') и весового износа (2, 2') в зависимости от времени испытания для MCC на основе Fe–Cr–Ni–Mo (сплав X11H10M2T) (*a*) и Fe–Co–Ni–Mo (H18K9M5T) ($\boldsymbol{\delta}$) Сплошные кривые – до старения, штриховые – после него

шению твердости материалов уже в исходном после наплавки состоянии.

Результаты экспериментов показали, что процесс термической обработки существенно влияет на характеристики интенсивности изнашивания (I_h) и весового износа (Q), снижая их значения. Это характерно для сплавов на основе как Fe-Cr-Ni-Mo, так и Fe-Co-Ni-Mo. Нагрев наплавочных материалов в значительной степени изменяет параметр *Q*. Если для наплавок, легированных 6 % Si, потеря массы при износе составила около 16 мг, то последующие нагрев и выдержка (старение при температуре 500 °С в течение 1,5 ч) позволили уменьшить этот показатель почти в 15 раз. Для образцов, содержащих 4 мас.% Si, величина износа после соответствующей температурно-временной обработки снизилась в 10 раз, а для безкремнистого образца — в 4 раза.

На рис. 5 представлены временны́е зависимости интенсивности изнашивания, из которых видно, что в начальный момент испытания происходит интенсивное изнашивание наплавочных материалов. С течением времени его величина стабилизируется. В диапазоне $\tau = 240 \div 480$ мин для Fe—Co— Ni—Mo-наплавок значения $I_h = (0,75 \div 0,65) \cdot 10^{-8}$.

Аналогичным образом ведут себя кривые $I_h(\tau)$ для Fe—Cr—Ni—Mo-сплавов. Потеря массы с увеличением времени испытания увеличивается, но не так резко, как у MCC на основе Fe—Co—Ni—Mo.

Таким образом, проведенная термообработка повышает износостойкость наплавочных материа-

лов. Кривая интенсивности изнашивания МСС после старения при температуре 550 °С расположена ниже таковой для материала в исходном состоянии.

Комплексную оценку взаимообусловленности процесса изнашивания и структурных факторов для наплавленной стали можно сделать по значениям относительной износостойкости:

$$\varepsilon = Q_0 / Q_i$$

где Q_i — текущее значение потери массы, а Q_0 — значение износа наплавок, не содержащих дисперсных включений силицидной фазы (т.е. базовый состав MCC без добавок кремния).

На рис. 6 представлена зависимость относительной износостойкости наплавочного материа-



Рис. 6. Влияние добавок кремния на относительную износостойкость наплавочного материала системы Fe–Cr–Ni–Mo

ла от содержания кремния. Видно, что максимальная величина є достигается у МСС с ~4+4,5 мас.% Si. В этом случае «работают» основные структурные процессы, такие как интерметаллидное упрочнение при старении, силицидное упрочнение и создание оболочковой структуры из оксидов кремния. Таким образом, наибольшей износостойкостью (2,4—2,2) обладают наплавочные материалы, содержащие 4—6 мас.% Si, а наименьшей (~1,5) — МСС с 8 мас.% Si.

Структурные исследования Fe-Cr-Ni-Si-coдержащих наплавочных МСС позволили сделать вывод, что упрочнение и повышение твердости в исходном состоянии достигается за счет образования дисперсных частиц силицидов (CrSi₂, MoSi_{0 65}), а также оксида кремния (SiO₂) при легировании ~4 мас.% Si. В процессе старения как в Si-содержащих, так и в безкремнистых материалах происходит образование интерметаллидных соединений типа Ni₃Ti и CrNiMoTi, также повышающих твердость наплавленного слоя. На основании изложенного можно заключить, что твердость наплавок напрямую связана с количеством дисперсных частиц избыточных фаз. Кроме того, ее величина увеличивается при измельчении матрицы и возрастании количества дисперсных частиц второй фазы, т.е. твердость, согласно экспериментальным данным, связана с диаметром зерна обратно пропорциональной экспоненциальной зависимостью.

Для получения конкретной связи износостойкости материала со структурой, параметрами упрочнения и составом (в данном случае — изменением концентрации кремния в наплавочных MCC) была построена структурно-технологическая модель изнашивания, которая обобщает комплекс полученных структурных изменений при изучении взаимосвязи между износостойкостью, температурой старения (t), диаметром зерна (D_3) α -фазы и плотностью частиц второй фазы (N).

Регрессионное уравнение модели, связывающее все перечисленные параметры, имеет вид

$$\varepsilon = -2,44 \cdot 10^{-2} + 0,884t + 1,68 \cdot 10^{-3}t^2 - -7,52 \cdot 10^{-6}t^3 + 5,8 \cdot 10^{-9}t^4 - 2,35N + +0,217 \cdot 10^{-6}N^2 - 7,45 \cdot 10^{-3}N^3 + 8,1 \cdot 10^{-5}N^4 - -23,69D_2 + 0,728D_2^2 - 9,08 \cdot 10^{-3}D_2^3 + 3,97 \cdot 10^{-4}D_2^4$$

С его помощью можно решить задачу оптимизации по критерию износостойкости, т.е. оценить абразивную износостойкость материала на основе данных по температуре старения и структурного микроанализа.

Заключение

На основании проведенного регрессионного анализа предложена и обоснована структурно-технологическая модель изнашивания изучаемых наплавочных материалов на основе Fe—Cr—Ni—Mo и Fe—Co—Ni—Mo. Она имеет практическую значимость, так как может определить уровень изменения износостойкости наплавочных материалов при варьировании некоторых структурных (диаметр зерна α-фазы и плотность частиц второй фазы) и технологических (температура старения) параметров.

Для условий абразивного износа основными структурными показателями, определяющими эксплуатационную стойкость, являются количество дисперсных частиц второй фазы и размер зерна. Структурная особенность наплавочных материалов, легированных кремнием, заключается в создании оболочковой структуры, препятствующей образованию дендритов при содержании кремния выше 4 мас.%, и формировании гетерогенной структуры за счет выделения дисперсных силицидов хрома и молибдена в α-фазе.

Литература/References

 Апаев Б.А., Мадянов С.А., Вороненко Б.Н. Исследование химической микронеоднородности твердых растворов хрома и никеля в железе. Физика и электроника твердого тела. 1981. Вып. IV. С. 64—70.

Apaev B.A., Madyanov S.A., Voronenko B.N. Investigation of chemical microenvironement of solid solutions of chromium and nickel in iron. *Fizika i elektronika tverdogo tela.* 1981. Vol. IV. P. 64–70 (In Russ.).

 Новиков И.И. Теория термической обработки. М.: Металлургия, 1986. Novikov I.I. Theory of heat treatment. Moscow: Me-

tallurgiya, 1986 (In Russ.).

- Ondracek G. Zurquantitativen gefъge-feldeigenschaftskorrelation mehrhasiger werkstoffe teil I, II, III. Metall. 1982. Vol. 36. No. 12. P. 1288–1290.
- Шлямнев А.П., Филиппов Г.А., Науменко В.В. Свойства аустенитных хромоникелевых сталей, легированных азотом и кремнием. MuTOM. 2011. No.2. C. 22—26. Shlyamnev A.P., Filippov G.A., Naumenko V.V. Properties of austenitic chromium-nickel steels alloyed with nitrogen and silicon. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2011. No.2. P. 22—26 (In Russ.).

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Фельдгандлер Э.Г., Савкина Л.Я. Влияние легирования на упрочнение мартенситно-стареющих сталей систем Fe-Cr-Ni и Fe-Cr-Co. *MuTOM*. 1985. No. 9. C. 30-35.

Feldgandler E.G., Savkina L.Ya. Influence of alloying on hardening of martensitic steels of Fe–Cr–Ni and Fe–Cr–Co systems. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 1985. No. 9. P. 30–35 (In Russ.).

- Liujie Xu, Jiandong Xing, Shizhong Wei, Yongzhen Zhang, Rui Long. Study on relative wear resistance and wear stability of highspeed steel with high vanadium content. Wear. 2007. Vol. 262. P. 253–261.
- Grachov S.V., Baras V.R. Thermomechanical treatment of age hardening austenitic steels. *Ind. Heat.* 1980. Vol. 47. No. 10. P. 20–23.
- Тарасенко Л.В., Шалькевич А.Б. Фазовый состав и упрочнение сталей системы Fe—Cr—Ni—Co—Mo с мартенситно-аустенитной структурой. *MuTOM*. 2007. No. 4. C. 32—37.

Tarasenko L.V., Shalkevich A.B. Phase composition and hardening of steels of Fe–Cr–NiCo–Mo system with martensitic-austenitic structure. *Metallovedenie i ter-micheskaya obrabotka metallov.* 2007. No. 4. P. 32–37 (In Russ.).

- Гладкий П.В., Переплетчиков Е.Ф., Рябцев И.А. Плазменная наплавка. Киев: Экотехнология, 2007. Gladkiy P.V., Perepletchikov E.F., Ryabtsev I.A. Plasma surfacing. Kiev: Ekotekhnologiya, 2007 (In Russ.).
- Zuchowski R.S. Culbertson R.P. Plasma arc weld surfacing. Weld. J. 1962. Vol. 41. No. 6. P. 548–555.
- Pampillo C.A., Paxton H.W. The effect of reverted austenite on the mechanical properties and toughness of 12 Ni and 18 Ni mara ging steels. *Metal. Trans.* 1972. Vol. 3. No. 11. P. 2895–2903.
- Smars E. Backstrom. Gas-metal-plasma arc welding, a new method for weld cladding. In: Exploiting Welding in Production Technology. Abington, 1975. Vol. 1. P. 179–187.
- Swarf J.D. Plasma-MIG suited to cladding oil delivery system. Weld. Metal Fabric. 1982. Vol. 50. No. 10. P. 477-480.

- Петрушин Г.Д. Температурные зависимости внутреннего трения и модуля Юнга чугуна. Вопросы металловедения и физики металлов. 1975. No. 2. C. 98—100. Petrushin G.D. Temperature dependences of internal friction and young's modulus of cast iron. Voprosi metallovedeniya i fiziki metallov. 1975. No. 2. P. 98—100 (In Russ.).
- Пантелеенко Ф.И., Ворошин Л.Г., Любецкий С.Н. Влияние структуры защитных покрытий на их износостойкость. Трение и износ. 1991. Т. 12. No. 2. С. 310—314.

Panteleenko F.I., Voroshin L.G., Lyubetskii S.N. The influence of the structure of protective coatings on their wear resistance. *Trenie i iznos.* 1991. Vol. 12. No. 2. P. 310–314 (In Russ.).

- Bratberg J., Frisk K. An experimental and theoretical analysis of the phase equilibria in the Fe-Cr-V-C system. Metal. Mater. Trans. 2004. Vol. 35A. P. 3649-3663.
- 17. Lavigne D., Have P.V.D., Maksymovwicz M. Automatic plasma ark welding. Joining Mater. 1988. Vol. 7. P. 19–25.
- Grain E. The plasma ark process-rewiew. Weld. J. 1988. Vol. 2. P. 19–25.
- Bouaifî B. Achutzscichten mit beanspruchungs gererechter Hartstoffeinlagerung. Schweiben und Schneiden. In: Vortrange der gleichnamigen Groben Schweibtechnischen Tagung in Essen. DVS 237. Dusserldorf, 2005. S. 332–337.
- Kawabata Y., Nishimura T., Wakamiya T., Vamaoka Y. The effect of strength and work hardening characteristics on the head-ability of austenitic stainless steel wires. *Iron* and Steel Inst. Jap. 1975. Vol. 61. No. 8. P. 2028–2037.
- Wang L., Subramanian S.V., Liu C., Ma X. Studies on Nb microalloying of 13Cr super martensitic stainless steel. *Miner., Met. Mater. Soc. ASM Int.* 2012. Vol. 43A. P. 4475– 4484.
- Фомичева Н.Б., Нечаев Л.М., Маркова Е.В. Особенности влияния кремния на структуру наплавочных материалов. Чер. металлы. 2017. No. 12. С. 45—50. Fomicheva N.B., Nechaev L.M., Markova E.V. Effects of silicon on facing material structure. Chernie metalli. 2017. No. 12. P. 45—50 (In Russ.).

УДК 621.793 : 539.23 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-65-72

Гипоаллергенные покрытия системы Zr—O–N для ювелирных изделий из недрагоценных сплавов

© 2019 г. В.Е. Баженов, Е.С. Храмченкова, А.В. Колтыгин, С.В. Прищепов, И.В. Шкалей

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 31.10.18 г., доработана 31.03.19 г., подписана впечать 12.04.19 г.

В последние десятилетия производители ювелирных изделий начали применять недрагоценные сплавы с целью снижения производственных затрат. Однако при этом у большого числа потребителей возникает аллергическая (сенсибилизирующая) реакция организма на украшения из таких материалов. Нанесение на них гипоаллергенного покрытия может снизить негативное влияние ювелирного изделия на организм. Одним из материалов, биологически инертных по отношению к тканями организма человека, является цирконий. В работе рассмотрены покрытия на основе циркония, наносимые методом магнетронного напыления. Было изучено 11 режимов нанесения покрытий из оксинитрида циркония на подложку из стали 12Х17 и проведены испытания их твердости и коррозионной стойкости в растворе Хенкса, а также определены их цветовые характеристики в цветовых системах CIE 1976 L*a*b* и RGB. Толщина покрытий составляла 0,4-1,2 мкм. Установлено, что покрытия имеют микротвердость 2,5–3,0 ГПа и могут имитировать цвет ювелирных изделий. С помощью микрорентгеноспектрального анализа было определено что покрытия состоят из Zr, N и О. Были подобраны режимы нанесения, при которых получались покрытия металлического типа с высокой отражающей способностью в области, близкой к инфракрасному спектру (<1,7 эВ), имеющие золотистый оттенок и высокое значение яркости. Экспериментально показано, что покрытия практически не корродируют в растворе Хенкса. Опытные испытания ювелирных изделий с покрытием из оксинитрида циркония, проведенные на респонденте с выраженной аллергической реакцией на бижутерию, показали положительный результат – отсутствие признаков кожной аллергии. Полученные данные позволяют рекомендовать магнетронный способ нанесения покрытий на основе циркония для применения при изготовлении бижутерии.

Ключевые слова: гипоаллергенные покрытия, магнетронное распыление, нитрид циркония, украшения из недрагоценных сплавов, цветовые характеристики покрытий.

Баженов В.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Храмченкова Е.С. – магистрант кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: hramchenkovaes@yandex.ru.

Колтыгин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: misistlp@mail.ru.

Прищепов С.В. – инженер кафедры технологий и систем автоматизированного проектирования металлургических процессов МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4). E-mail: sergey prishepov@mail.ru.

Шкалей И.В. – инженер лаборатории трибологии Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (119526, г. Москва, пр-т Вернадского, 101, кор. 1). E-mail: ioann_shiva@list.ru.

Для цитирования: Баженов В.Е., Храмченкова Е.С., Колтыгин А.В., Прищепов С.В., Шкалей И.В. Гипоаллергенные покрытия системы Zr–O–N для ювелирных изделий из недрагоценных сплавов. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 3. C. 65–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-65-72.

Bazhenov V.E., Khramchenkova E.S., Koltygin A.V., Prishepov S.V., Shkalei I.V. Non-sensitizing Zr–O–N coatings for jewelry made of non-precious alloys

Recent decades jewelry manufacturers put into practice using of non-precious alloys in order to decrease the production costs. Nevertheless, the large number of customers has allergic (sensitizing) body reaction on jewelries. Applying of non-sensitizing coating is able to decrease negative influence of jewelry material on human body. One of the biologically inert materials toward to human body tissues is zirconium. In the present work we examined the zirconium-based coatings applied by magnetron sputtering. Eleven coating regimes of AISI 430 steel substrates by zirconium oxynitride were investigated. Coatings corrosion test in Hank's solution, microhardness measurements, color performance in CIE 1976 $L^*a^*b^*$ and RGB color spaces were carried out. The coating width was 0.4–1.2 µm. It was established that coatings have microhardness 2.5–3.0 GPa and can simulate jewelries colors. Using energy dispersive X-ray spectroscopy, it was evaluated that coatings consist of Zr, N and O. We select the sputtering regimes which provides metallic type coatings with the high optical reflectivity in the energy range near the infrared part of spectrum (<1.7 eV) and has golden color with a high lightness. It was experimentally proved that coatings are not corroding in Hank's solution. The

allergy patch test of jewelry with zirconium oxynitride coating demonstrate a good result on respondents with sensitizing reaction to non-precious alloys jewelry. The obtained results allow us to recommend the application of a zirconium-based coating magnetron sputtering in manufacturing of the non-precious alloys jewelry.

Keywords: non-sensitizing coatings, magnetron sputtering, zirconium nitride, non-precious alloys jewelry, coatings color performance.

Bazhenov V.E. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Khramchenkova E.S. - Graduate student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: hramchenkovaes@yandex.ru.

Koltygin A.V. - Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

Prishepov S.V. – Engineer, Department of metallurgical processes computer-aided design technologies and systems, Moscow Aviation Institute (National Research University) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: sergey_prishepov@mail.ru.

Shkalei I.V. – Engineer, Tribology laboratory, Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences (119526, Russia, Moscow, pr. Vernadskogo, 101-1). E-mail: ioann_shiva@list.ru.

Citation: Bazhenov V.E., Khramchenkova E.S., Koltygin A.V., Prishepov S.V., Shkalei I.V. Non-sensitizing Zr–O–N coatings for jewelry made of non-precious alloys. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 3. P. 65–72 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-65-72.

Введение

В последние десятилетия производители ювелирных изделий применяют недрагоценные сплавы с целью снижения производственных затрат. Известно, что у ~20 % людей наблюдаются аллергические (сенсибилизирующие) реакции организма на украшения из драгоценных и недрагоценных сплавов. При этом в организме человека вырабатываются антитела, увеличиваются лимфоузлы, а также наблюдаются изменения в работе нервной системы [1]. К металлам, способным вызвать аллергию, относятся алюминий, кобальт, хром, никель, медь, серебро, золото, платина, титан [2—15].

Главной причиной возникновения аллергической реакции на металлические изделия является биокоррозия при контакте изделия с жидкостями организма, такими как пот и слюна. Процесс биологической коррозии происходит при непосредственном участии бактерий, что значительно увеличивает его скорость [16—19].

Нанесение биосовместимого (гипоаллергенного) покрытия способно свести к минимуму негативное влияние материала изделия на организм [20]. Одним из материалов, не вступающих с течением времени в реакцию с биологическими тканями человека, является цирконий. Наиболее часто он применяется в качестве основы в составе покрытий, которые наносятся на оправы очков, корпуса и браслеты наручных часов. При этом могут использоваться диоксид циркония (ZrO_2), стабилизированный иттрием, и оксинитрид циркония (ZrO_xN_y) [21—24] Для нанесения циркониевых покрытий используются следующие методы: электронно-лучевое напыление (EB-PVD), термическое распыление, магнетронное напыление, микродуговое оксидирование (MAO) [22—26]. Цирконийсодержащие покрытия имеют хорошую адгезию к основному материалу, что значительно увеличивает их коррозионную стойкость [27—29]. Для получения оптимальных защитных свойств покрытия необходимо оптимизировать параметры нанесения и регулировать толщину покрытия [30].

Покрытия на основе оксинитрида циркония имеют ряд преимуществ: они легко наносятся, обладают приемлемым спектром цветового разнообразия за счет варьирования доли оксида и нитрида в покрытии, имеют достаточные для декоративного покрытия механические свойства и высокую биосовместимость [21, 31].

Целью данной работы являлось изучение цвета, твердости, коррозионной стойкости покрытий из оксинитрида циркония, нанесенных методом магнетронного распыления на подложку из стали марки 12Х17, для оценки возможности последующего их использования в качестве гипоаллергенных покрытий для ювелирных изделий из недрагоценных сплавов.

Материалы и методики исследования

Микрорентгеноспектральный анализ состава образцов бижутерии, вызывающих аллергическую реакцию, показал, что наиболее часто для их изготовления применяется сталь марки 12Х17. По этой причине для нанесения покрытия использовали квадратные пластины размерами 20×20 мм и толщиной 1 мм из этого материала. Первоначальную очистку поверхности пластин проводили ультразвуковой мойкой в бензине и затем в изопропиловом спирте. Далее наносили покрытие методом магнетронного напыления с помощью установки МЭШ-4М.

После размещения образцов камеру вакуумировали до остаточного давления $4 \cdot 10^{-4}$ Па и нагревали пластины до температуры 170 °C, после чего в течение 10 мин проводили ионное травление их поверхности.

Для нанесения покрытия использовали мишени из йодидного циркония и сплава Zr—25мас.%Ү. Напыление выполнялось в 2 этапа. Сначала заготовки покрывали цирконием и сплавом Zr-25мас.%Ү для увеличения адгезии основного покрытия с подложкой [31]. Значения тока и напряжения составляли 4 А и 400 В соответственно. Напыление осуществляли в течение 2 мин. При этом давление аргона равнялось $P_{\rm Ar} = 8,7.10^{-2}$ Па. Далее в камеру подавали азот или его смесь с кислородом для реакционного получения нитрида (оксинитрида) циркония (табл. 1, обр. 1-6) и нитрида циркония-иттрия (обр. 7—11). Параметры напыления: ток (I), напряжение (U), время процесса (т), давления аргона, азота, кислорода и общее давление (*P*_{реак}), представлены в табл. 1.

Гипоаллергенность *in vivo* оценивали с помощью элиминационного теста, который часто используется при диагностике контактного дерматита. Для этого на штифт бижутерного изделия из стали 12Х17 наносили покрытие по режиму 5 (см. табл. 1). При ношении этого изделия у респондента (женщины в возрасте 23 лет) наблюдалась аллергическая реакция. В мочку одного уха респондента было вставлено изделие с циркониевым покрытием, в мочку другого — без покрытия. Изделия оставались в контакте с кожей человека в течение 12 ч, после чего анализировали его состояние.

Микроструктуру и содержание элементов в покрытиях исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBH3 (Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford.

Микротвердость покрытия определяли согласно ГОСТ 21318-75 путем нанесения царапин с помощью нанотвердомера НаноСкан-4D (Россия). На испытуемую поверхность образца с помощью

	-			
1	DOWNALL	U10000UM	HOVOL	1 1 1 4 1 4
	ГСЛИМЫ	папесения	IIUKUD	
 •••				

№ обр.	TA	ИD	τ,	τ, <i>P</i> ·10 ² , Па			$P_{\text{peak}} \cdot 10^2$,
(режима)	<i>I</i> , A	0, в	МИН	Ar	N ₂	0 ₂	Па
1	4	360	2	8,0	5,2	0,29	40
2	5	360	5	8,7	3,2	_	12
3	4	360	5	8,0	7,1	_	83
4	4	360	5	8,3	8,3	_	19
5	4	360	5	8,0	16,0	0,29	29
6	4	360	5	8,0	14,7	0,29	28
7	5	427	10	9,3	5,2	_	113
8	5	427	0,5	9,3	-	_	13
9	5	427	10	9,3	-	_	13
10	5	427	10	9,3	_	_	93
11	5	427	10	9,3	5,2	0,29	16

алмазного индентора (четырехгранной пирамидки) наносили царапины длиной 1 мм с одновременной записью значений силы, приложенной к индентору. В момент разрушения покрытия фиксировали нагрузку и измеряли ширину царапины. Микротвердость оценивали делением приложенной к алмазному наконечнику нагрузки на условную площадь контакта пирамидки с испытуемой поверхностью:

$$H_P = 0,3782 P/b^2$$

где H_P — микротвердость, МПа; P — нормальная нагрузка, H; b — ширина канавки в месте разрыва покрытия, мм.

Для определения спектров общего отражения в диапазоне длин волн 200—2000 нм использовали спектрофотометр Cary-5000 с приставкой DRA фирмы «Agilent Technologies» (США). Измерения проводили в режиме двухлучевой схемы работы спектрофотометра при угле падения луча частично поляризованного света на поверхность образца, равном 8°.

Цветовые характеристики образцов определяли с помощью спектрофотометра Lambda 1050 («Perkin Elmer», США) в диапазоне длин волн 380-780 нм с шагом поворота монохроматора 10 нм (размер щели 3 нм, время регистрации на детекторе 0,52 с). Далее с помощью программы UV WinLab Software фирмы «Perkin Elmer» были получены цветовые характеристики покрытий в цветовой системе CIE 1976 *L***a***b**, которые для удобства воспроизведения также были переведены в цветовую систему RGB.

Коррозионные испытания осуществляли в растворе Хэнкса (без фенолового красного) производства компании «ПанЭко» (Россия) при комнатной температуре в течение 1 недели. Образцы предварительно промывали в этиловом спирте. Обратную сторону образца, на которой не было покрытия, и боковые участки заклеивали скотчем и покрывали инертным лаком. Контактирующая с раствором поверхность образца была квадратной размером 7×7 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *а* показаны цветовые характеристики образцов в системе CIE 1976, в которой цвет выражается в виде 3 параметров:

 L^* — яркости (светлоты), изменяющейся от 0 (черный) до 100 % (белый);

*a** — зелено-красного компонента, изменяющегося от –128 (зеленый) до +128 (красный);

 b^* — желто-голубого компонента, изменяющегося от —128 (голубой) до +128 (желтый).

Видно, что величина a^* практически для всех образцов положительна, а b^* меняется в широких пределах от -24 до +28. Яркость L^* почти для всех образцов лежит в диапазоне 45-60 % и лишь для обр. 3 и 5 она составляет ~75 %. На рис. 1, δ показан цвет образцов в координатах a^* и b^* . Видно, что цвета большинства образцов находятся в красно-желтой зоне $(+a^*, +b^*)$, что говорит о возмож-



ности имитации оттенков сплавов драгоценных металлов путем нанесения покрытия. Цвета образцов, покрытых по режимам l и 8, находятся в зелено-голубой ($-a^*$, $-b^*$) и красно-голубой ($+a^*$, $-b^*$) областях, и эти режимы вряд ли можно использовать для получения покрытий, имитирующих традиционные ювелирные изделия. Цветовые характеристики покрытий в системах СІЕ и RGB представлены в табл. 2.

Полученные покрытия можно разделить на 3 типа: металлические, переходные (реакционные) и оксидные (отравленные) [21]. Переход от первого

Таблица 2. Цветовые характеристики покрытий

N⁰	Шкала	CIE 1976	L*a*b*	Шк	кала R	Unom	
обр.	<i>a</i> *	<i>b</i> *	L*	R	G	В	цвет
1	-1,87	-23,96	44,77	70	108	145	Синий
2	4,67	4,95	52,67	139	123	118	Белый
3	-0,02	5,65	74,50	189	181	173	Белый
4	8,75	10,98	60,12	168	138	127	Золотой
5	-0,41	18,00	76,89	205	187	157	Золотой
6	3,12	4,95	48,80	125	112	110	Золотой
7	8,42	16,20	53,45	152	120	100	Золотой
8	4,59	-14,53	51,81	119	122	148	Синий
9	-0,65	-3,16	54,82	121	134	137	Синий
10	9,21	28,38	57,69	172	132	89	Золотой
11	7,24	18,32	52,27	151	117	93	Золотой



Рис. 1. Цветовые характеристики покрытий *a* – в трехмерном пространстве CIE 1976 *L***a***b**; *б* – на цветовой палитре в координатах *a** и *b**

типа к последнему осуществляется по мере увеличения давления реакционных газов (N₂ и O₂).

Спектры общего отражения покрытий представлены на рис. 2. Высокая отражательная способность в области, близкой к инфракрасному спектру (<1,7 эВ), наблюдается у образцов, полученных по режимам 3, 5, 7, 10 и 11 (из них покрытия 3 и 5 наиболее яркие ($L^* \approx 75$ %)). Они имеют золотистый цвет, кроме белого обр. 3. Минимум отражательной способности покрытий этой груп-



Рис. 2. Спектры общего отражения для образцов с покрытиями, нанесенными по режимам *1—11* (см. табл. 1)

пы находится в ультрафиолетовом (>3,1 эВ) и близком к нему диапазонах, и их можно отнести к металлическому типу.

Совершенно другое поведение демонстрируют покрытия, полученные по режимам 1, 4, 8 и 9. Для них характерно смещение минимума отражательной способности в область, близкую к инфракрасной. Эти образцы (кроме 4) имеют синюю окраску. В работе [27] указывается, что увеличение неметаллической составляющей в покрытиях приводит к смещению минимума отражательной способности к более низким энергиям. По-видимому, золотой цвет обр. 4 определяется тем, что минимум его отражательной способности находится в области видимого света. Покрытия 1, 4, 8 и 9 можно отнести ко второму типу — переходному. В них преобладают неметаллические составляющие, и оптические свойства этих образцов значительно отличаются от покрытий первого (металлического) типа.

Элементный состав покрытий, определенный методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), представлен в табл. 3 и на рис. 3. Видно, что в покрытиях присутствуют азот, кислород и цирконий. В ряде работ [21, 30] с помощью рентгенофазового анализа было показано что в структуре покрытий Zr—O—N могут наблюдаться соединения ZrN, ZrO₂ и Zr₂ON₂. Практически во всех образцах содержание кислорода составляет 2— 5 ат.%, а в покрытиях *1* и *11* оно повышено (25 и 10 ат.% соответственно), так как при их нанесении в камере присутствовал кислород. Кислород также присутствовал при нанесении покрытия на обр. *5*

Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытий

No offic	Содержание элементов, ат.%									
J№ 00p.	N	0	Zr	Fe	Cr					
1	14,7	25,5	31,3	22,9	5,6					
2	41,6	2,6	32,0	19,1	4,7					
3	24,4	4,6	65,9	4,1	1,1					
4	36,5	2,0	27,9	27,1	6,5					
5	38,6	2,8	37,8	16,7	4,1					
6	43,1	3,5	34,5	15,2	3,8					
7	56,8	4,5	31,6	5,7	1,5					
8	26,5	3,3	22,1	39,0	9,1					
9	54,2	3,4	31,3	8,8	2,2					
10	53,6	3,5	35,4	6,0	1,5					
11	48,3	10,1	33,9	6,1	1,6					



Рис. 3. Содержание элементов в покрытиях в зависимости от режима нанесения (см. табл. 1)

и *6*, но его концентрация в них не увеличилась, так как для ее повышения необходимо малое давление азота, а при получении покрытий *5* и *6* оно было в 3 раза выше, чем при нанесении на обр. *1* и *11*.

Содержание циркония практически во всех покрытиях составляет 28—38 ат.%, а максимальное его количество (66 ат.%) наблюдается в обр. 3. Режим нанесения этого покрытия отличается высоким давлением в реакционной камере. Однако в случае обр. 7 и 10 высокое давление не привело к увеличению концентрации циркония в покрытиях. Содержание азота в обр. 7 достигает 57 ат.%, что обусловлено повышением давления азота и общего давления в реакционной камере. Присутствие железа и хрома в составе покрытий, определенное МРСА, связано с тем, что глубина анализа больше, чем толщина покрытия, а значит, помимо самого покрытия анализируется и стальная подложка.

На рис. 4 представлена микроструктура образца (поперечный шлиф), покрытого по режиму 8. Видно, что покрытие (светлая область) однородное. На поперечных шлифах всех исследуемых образцов была измерена толщина покрытий при различных режимах нанесения. Из данных рис. 5 следует, что она изменяется в пределах от 0,4 до 1,2 мкм. Наибольшие ее значения (более 1 мкм) имеют покрытия, нанесенные по режимам 1, 4 и 8, а наименьшую (менее 0,6 мкм) — обр. 3, 7, 9 и 10. То есть покрытия металлического типа имеют мень-



Рис. 4. Микроструктура покрытия на образце, полученном по режиму *8*



Рис. 5. Толщины покрытий на образцах при различных режимах нанесения

шую толщину, чем покрытия переходного типа (с большей долей неметаллической составляющей).

Визуальный анализ поверхности образцов после коррозионных испытаний показал отсутствие каких-либо изменений. Цвет не изменился, продуктов коррозии также не наблюдалось. Для обр. 4 и 7 методом МРСА был определен состав покрытий после коррозионных испытаний. В обоих случаях было обнаружено увеличение концентрации кислорода на 1,3 и 2 ат. % в обр. 4 и 7 соответственно. Концентрации основных элементов в покрытиях после коррозионных испытаний не изменились.



Рис. 6. Микротвердость покрытий на образцах при различных режимах нанесения



Рис. 7. Внешний вид ушей после ношения украшений без покрытия (*a*) и с покрытием на основе циркония (*б*)

Значения микротвердости некоторых покрытий, определенные методом царапания, представлены на рис. 6. Видно, что с учетом доверительного интервала они примерно одинаковы — 2,5—3,0 ГПа. В работе [31] было показано, что увеличение содержания кислорода в покрытии приводит к снижению его твердости. В настоящей работе корреляции между этими показателями не обнаружено.

На рис. 7 показан внешний вид ушей респондента после ношения сережек с покрытием и без него. Уже после 7 ч использования украшения без покрытия у респондента появлялись легкий зуд и покраснение в области мочки левого уха (опухший участок показан стрелкой на рис. 7, *a*). В конце эксперимента после извлечения сережек на мочке левого уха наблюдалось покраснение с тыльной стороны — в месте контакта штифта и застежки. В случае серьги с покрытием на основе циркония негативных изменений на коже не обнаружено (рис. 7, δ), что свидетельствует об отсутствии аллергической реакции организма.

Выводы

1. Показано, что изменение режима нанесения позволяет получить покрытия в широком цветовом диапазоне. У образцов с металлическим типом покрытия наблюдается высокая отражательная способность в области, близкой к инфракрасному спектру (<1,7 эВ). Такие покрытия, как правило, имеют золотистый цвет и высокое значение яркости (L^*), что позволяет использовать их для имитации ювелирных изделий.

2. Покрытия содержат цирконий, азот и кислород. В зависимости от режима нанесения концентрации элементов значительно изменяются. По всей видимости, полученные покрытия представляют собой смесь ZrN и Zr₂ON₂ и имеют микротвердость в диапазоне 2,5—3,0 ГПа.

3. Толщина покрытий в зависимости от режима нанесения изменялась в пределах от 0,4 до 1,2 мкм. Наименьшие ее значения соответствуют покрытиям металлического типа, а наибольшие — переходного типа.

4. Опытные испытания образцов изделий с покрытием на респонденте с выраженной непереносимостью бижутерии показали положительный результат. Наличие покрытия на основе циркония сокращает возможность возникновения сенсибилизирующей реакции, что делает образцы биосовместимыми. Таким образом, исследованный метод магнетронного нанесения покрытий является перспективным для ювелирной и бижутерной промышленности.

Литература/References

- Siemund I., Mowitz M., Zimerson E., Bruze M., Hindsén M. Variation in aluminium patch test reactivity over time. Contact Dermatitis. 2017. Vol. 77. No. 5. P. 288–296.
- McDougall S.A., Heath M.D., Kramer M.F., Skinner M.A. Analysis of aluminium in rat following administration of allergen immunotherapy using either aluminium or microcrystalline-tyrosine-based adjuvants. *Bioanalysis.* 2016. Vol. 8. No. 6. P. 547–556.
- Jensen-Jarolim E. Aluminium in allergies and allergen immunotherapy. World Allergy Organization Journal. 2015. Vol. 8. P. 1–7.
Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

- Yoshihisa Y., Shimizu T. Metal allergy and systemic contact dermatitis: An overview. *Derm. Res. Pract.* 2012. Vol. 2012. No. 749561.
- Uter W., Schmid M., Schmidt O., Bock C., Wolter J. Cobalt release from earrings and piercing jewellery – analytical results of a German survey. Contact Dermatitis. 2014. Vol. 70. No. 6. P. 369–375.
- Lucchetti M.C., Fratto G., Valeriani F., De Vittori E., Giampaoli S., Papetti P., Spica V.R., Manzon L. Cobalt-chromium alloys in dentistry: An evaluation of metal ion release. J. Prosthetic Dentistry. 2015. Vol. 114. No. 4. P. 602–608.
- Hedberg Y.S., Erfani B., Matura M., Lidén C. Chromium (III) release from chromium-tanned leather elicits allergic contact dermatitis: A use test study. *Contact Dermatitis*. 2018. Vol. 78. No. 5. P. 307–314.
- Bregnbak D., Johansen J.D., Jellesen M.S., Zachariae C., Menné T., Thyssen J.P. Chromium allergy and dermatitis: prevalence and main findings. *Contact Dermatitis*. 2015. Vol. 73. No. 5. P. 261–280.
- Gabe D.R., Larson C. Electrodeposited nickel (and other metal) allergenic effects: some further thoughts. *Trans. IMF.* 2017. Vol. 95. No. 2. P. 71–72.
- Schnuch A., Wolter J., Geier J., Uter W. Nickel allergy is still frequent in young German females — probably because of insufficient protection from nickel-releasing objects. Contact Dermatitis. 2011. Vol. 64. No. 3. P. 142–150.
- Thyssen J.P., Menné T., Johansen J.D. Nickel release from inexpensive jewelry and hair clasps purchased in an EU country — Are consumers sufficiently protected from nickel exposure? Sci. Total Environment. 2009. Vol. 407. No. 20. P. 5315—5318.
- Tillman C., Engfeldt M., Hindsén M., Bruze M. Usage test with palladium-coated earrings in patients with contact allergy to palladium and nickel. *Contact Dermatitis*. 2013. Vol. 69. No. 5. P. 288–295.
- Setiyorini Y., Pintowantoro S. Biocompatibility improvement of NiTi orthodontic wire from various coatings. Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 789. P. 225–231.
- Okamoto H., Tsutsumi Y., Watanabe M., Yamakage K., Ashida M., Chen P., Doi H., Miura H., Matsumura M., Hanawa T. Evaluation of release and accumulation of metal ions from titanium and nickel by accelerated dissolution test in simulated body environments. *Electrochemistry*. 2015. Vol. 83. No. 12. P. 1048-1052.
- Chen J.K., Lampel H.P. Gold contact allergy: Clues and controversies. *Dermatitis*. 2015. Vol. 26. No. 2. P. 69–77.
- Asri R.I.M., Harun W.S.W., Samykano M., Lah N.A.C., Ghani S.A.C., Tarlochan F., Raza M.R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. Mater. Sci. Eng. C. 2017. Vol. 77. P. 1261–1274.
- Sella C., Martin J.C., Lecoeur J., Bellier J.P., Harmand M.F., Naji A., Davidas J.P., Le Chanu A. Corrosion protection of metal implants by hard biocompatible ceramic coatings deposited by radio-frequency sputtering. *Clinical Mater.* 1990. Vol. 5. No. 2-4. P. 297–307.
- Cionca N., Hashim D., Mombelli A. Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading? *Periodontology* 2000. 2017. Vol. 73. No. 1. P. 241–258.

- Gutmanas E.Y., Gotman I. Protective coatings on medical implants by reactive diffusion. *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1623. P. 203–208.
- Chen C., Kleverlaan C.J., Feilzer A.J. Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. *Dental Mater.* 2012. Vol. 28. No. 8. P. 127–134.
- da Silva Oliveira C.I., Martinez-Martinez D., Cunha L., Rodrigues M.S., Borges J., Lopes C., Alves E., Barradas N.P., Apreutesei M. Zr–O–N coatings for decorative purposes: Study of the system stability by exploration of the deposition parameter space. Surf. Coat. Technol. 2018. Vol. 343. P. 30–37.
- Cengiz S., Azakli Y., Tarakci M., Stanciu L., Gencer Y. Microarc oxidation discharge types and bio properties of the coating synthesized on zirconium. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. Vol. 77. P. 374–383.
- Durdu S., Aktug S.L., Aktas S., Yalcin E., Cavusoglu K., Altinkok A., Usta M. Characterization and in vitro properties of anti-bacterial Ag-based bioceramic coatings formed on zirconium by micro arc oxidation and thermal evaporation. Surf. Coat. Technol. 2017. Vol. 331. P. 107–115.
- Ivanova A.A., Surmeneva M.A., Shugurov V.V., Koval N.N., Shulepov I.A., Surmenev R.A. Physical and mechanical properties of Ti-Zr coatings fabricated via ion-assisted arc-plasma deposition. Vacuum. 2018. Vol. 149. P. 129–133.
- Лысенок Л.Н. Биоматериаловедение: Вклад в прогресс современных медицинских технологий. Клеточная трансплантология и клеточная инженерия. 2005. No. 2. C. 56-61.

Lysenok L.N. Biomaterial science: Contribution to the progress of modern medical technologies. *Kletochnaya transplantologiya i kletochnaya inzheneriya*. 2005. No. 2. P. 56–61 (In Russ.).

- Thomas P., Weik T., Roider G., Summer B., Thomsen M. Influence of surface coating on metal ion release: evaluation in patients with metal allergy. *Orthopedics*. 2016. Vol. 39. No. 3. P. 24–30.
- Carvalho P., Borges J., Rodrigues M.S., Barradas N.P., Alves E., Espinós J.P., González-Elipe A.R., Cunha L., Marques L., Vasilevskiy M.I., Vaz F. Optical properties of zirconium oxynitride films: The effect of composition, electronic and crystalline structures. Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 358B. P. 660–669.
- Duan Z., Yang H., Kano S., Murakami K., Satoh Y., Takeda Y., Abe H. Oxidation and electrochemical behaviors of Al₂O₃ and ZrO₂ coatings on Zircaloy-2 cladding by thermal spraying. Surf. Coat. Technol. 2018. Vol. 334. P. 319–327.
- Patel S.N., Jayaram V., Banerjee D. Thick coatings of porous zirconia by anodization of zirconium in an organic electrolyte. Surf. Coat. Technol. 2017. Vol. 323. P. 2–9.
- Cubillos G.I., Mendoza M.E., Alfonso J.E., Blanco G., Bethencourt M. Chemical composition and microstructure of zirconium oxynitride thin layers from the surface to the substrate-coating interface. Mater. Characterization. 2017. Vol. 131. P. 450-458.
- Carvalho P., Vaz F., Rebouta L., Carvalho S., Cunha L., Goudeau Ph., Rivière J.P., Alves E., Cavaleiro A. Structural stability of decorative ZrN_xO_y thin films. Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 200. No. 1-4. P. 748–752.



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

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

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

ALLERTON PRESS, IN

Distributed by

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

BETHAN

ETAULUYPTUS

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис» В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии. полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

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

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

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

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

Администрация изд-ва "Калвис" Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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

МиФП ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

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

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

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

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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

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

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

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

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

Администрация изд-ва "Калвис" Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru Научно-технический журнал

Name of Academy

Порошковая

еталлургия

Порошковая nerannyprus

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

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