

Подписные индексы:

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

44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2019, № 4



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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

4
2019

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

4 - 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>

ООО «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Редакция журнала

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

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

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://powder.misis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» – индекс 80752

Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 44337

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,75

Подписано в печать 13.12.2019 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 10.06.2016

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

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

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

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

Альмов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара

Баглюк Г.А. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, Киев

Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск

Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria

Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск

Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia

Ильющенко А.Ф. – докт. техн. наук, чл.-кор. НАН Беларуси, проф., ГНПО ПМ НАН Беларуси, Минск

Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород

Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва

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

Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия», Москва

Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва

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

Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва

Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва

Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф. ВолгГТУ, Волгоград

Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск

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

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

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь

Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул

Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург

Rustichelli F. – Prof., Dr., Univ. of Marches, Ancona, Italy

Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск

Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

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

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

4 - 2019

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

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

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

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

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 Russia

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,75

Signed print 13.12.2019 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration 10.06.2016

© ПИИ ФП, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

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

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

Editor-in-Chief

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

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia

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

Bagliuk G.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine

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

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

Danninger H. – Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria

Dorofeyev V.Yu. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia

Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

Estrin Yu.Z. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy

Shlyapin S.D. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

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

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

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

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

Содержание

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Свистун Л.И.

Влияние микролегирования натрием на контактную выносливость и механические свойства горячедеформированных порошковых сталей 4

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В.

Получение литых материалов на основе MAX-фазы Cr_2AlC методом СВС-металлургии с использованием химически сопряженных реакций 14

Богатов Ю.В.

Получение твердосплавного материала методом СВС-прессования в открытой матрице 21

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Лаптев И.Н., Канушкин А.И., Еремеева Ж.В., Иванов А.В., Ашмарин А.А., Высотина Е.А., Иванов Б.С.

Получение и исследование металлокерамических композитов системы Ni–Al–O с малой добавкой наночастиц $MgAl_2O_4$ 30

Тарасов В.П., Криволапова О.Н., Кутепов А.В., Гореликов Е.С.

Исследование возможности получения композиционных материалов $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe методом окисления сплава Pr–Fe–B в струйной мельнице с псевдооживленным слоем 38

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Гасанов Б.Г., Тамадаев В.Г., Богачев В.О., Махмудова Е.Р.

Кинетика формирования диэлектрического покрытия на порошки железа для получения композиционных магнитно-мягких материалов 44

Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П., Копырин М.М., Кузьмин С.А., Попов В.И., Никифоров Л.А.

Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза 55

Сергеев В.С., Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С.

Влияние никеля на структуру и свойства адаптивных износостойких arc-PVD покрытий Ti–Al–Mo–N 68

Хроника

Суякясу Семеновичу Орданьяну – 85 лет 78

Contents

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Svistun L.I.

The effect of sodium microalloying on the rolling contact fatigue and mechanical properties of hot-deformed powder steels 4

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Yu., Sachkova N.V.

Production of cast materials based on Cr_2AlC MAX phase by SHS metallurgy using coupled chemical reactions 14

Bogatov Yu.V.

Hard alloy production by SHS compaction in an open die 21

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Agureev L.E., Kostikov V.I., Laptev I.N., Kanushkin A.I., Eremeeva Zh.V., Ivanov A.V., Ashmarin A.A., Vysotina E.A., Ivanov B.S.

Preparation and study of Ni–Al–O system cermet composites with a small addition of $MgAl_2O_4$ nanoparticles 30

Tarasov V.P., Krivolapova O.N., Kutepov A.V., Gorelikov E.S.

Investigation of the possibility of $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe composite obtaining by Pr–Fe–B alloy oxidation in a fluidized bed jet mill 38

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Gasarov B.G., Tamadaev V.G., Bogachev V.O., Makhmudova E.R.

Kinetics of dielectric coating formation on iron powders to obtain soft magnetic composite materials 44

Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuzmin S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A.

Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles obtained by natural diamond grinding and detonation synthesis 55

Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S.

Nickel effect on the structure and properties of adaptive wear-resistant arc-PVD Ti–Al–Mo–N coatings 68

Chronicle

Sukyasya Semenovich Ordaniyan celebrates his 85th anniversary 78

УДК 621.762.016

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-4-13

Влияние микролегирования натрием на контактную выносливость и механические свойства горячедеформированных порошковых сталей

© 2019 г. В.Ю. Дорофеев, А.Н. Свиридова, Л.И. Свистун

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

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ), г. Краснодар

Статья поступила в редакцию 14.08.19 г., доработана 01.09.19 г., подписана в печать 03.09.19 г.

Кольца подшипников качения представляют собой большой резерв для расширения объемов производства продукции порошковой металлургии. В настоящее время этот резерв реализован не в полной мере. Горячая штамповка пористых заготовок обеспечивает возможность получения высокоплотных материалов для изготовления тяжело нагруженных изделий, в частности колец подшипников качения. Проблема изготовления горячештампованных колец подшипников связана с присутствием большого количества примесей в исходных порошках, а также наличием остаточных тупиковых пор и микротрещин в поверхностном слое деталей, что обусловлено подстуживанием нагретой пористой заготовки при выполнении технологических операций горячей допрессовки. Рассмотрена возможность повышения механических свойств и контактной выносливости горячедеформированных сталей эвтектоидного состава, полученных на основе хромомолибденового железного порошка, а также нелегированных железных порошков с различным содержанием примесей, за счет микролегирования натрием. Натрий вводили в виде бикарбоната. С целью снижения вероятности окисления нагретой пористой заготовки при горячей штамповке (ГШ) использовали предложенный ранее способ получения высокоплотного порошкового хромсодержащего материала на основе железа. Способ предусматривает получение холоднопрессованных заготовок с пористостью 10–12 %, их спекание в вакуумной печи и последующую ГШ. Для определения механических свойств и проведения структурного анализа получали призматические образцы размером 10×10×55 мм. Контактную выносливость исследовали с применением цилиндрических образцов $\varnothing 26 \times 6$ мм. Испытания проводили путем обкатки плоских поверхностей цилиндрических образцов шариками. Введение микродобавок Na позволяет существенно повысить контактную долговечность порошковых сталей по сравнению с нелегированными образцами, а также по отношению к образцам-свидетелям из термообработанной стали ШХ15, что обусловлено уменьшением размера зерна аустенита, повышением качества межчастичного сращивания и снижением величины поверхностной пористости. Углеродистые порошковые стали, содержащие оптимальное количество микродобавки натрия (0,2 мас.%), могут быть использованы при изготовлении конструктивных изделий, работающих в условиях воздействия контактных нагрузок.

Ключевые слова: горячая штамповка, пористые заготовки, контактная выносливость, хрупкое и вязкое разрушение, межчастичное сращивание, когезия, контактное взаимодействие, поверхность частиц, легирование, микролегирование, бикарбонат натрия, окисление, хромомолибденовые железные порошки.

Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Технология машиностроения, технологические машины и оборудование», ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: dvuyu56.56@mail.ru.

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

Свистун Л.И. – докт. техн. наук, проф. кафедры систем управления и технологических комплексов КубГТУ (350072, Краснодарский кр., г. Краснодар, ул. Московская, 2). E-mail: saas25@mail.ru.

Для цитирования: Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Свистун Л.И. Влияние микролегирования натрием на контактную выносливость и механические свойства горячедеформированных порошковых сталей. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. № 4. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-4-13.

Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Svistun L.I.

The effect of sodium microalloying on the rolling contact fatigue and mechanical properties of hot-deformed powder steels

Rolling bearing rings offer great opportunities for expanding the powder metallurgy production. At present, these opportunities are not fully realized. Hot forging of porous preforms makes it possible to obtain high-density materials for the manufacture of heavy-duty products, in particular rolling bearing rings. The problem of hot-forged bearing ring manufacturing is associated with a large

amount of impurities in initial powders, as well as residual one-side open pores and microcracks in the surface layer of parts caused by cooling down of heated porous blanks in such process operations as hot repressing. The paper considers a potential improvement of mechanical properties and rolling contact endurance of hot-deformed steels with eutectoid composition obtained on the basis of chrome-molybdenum iron powder, as well as unalloyed iron powders with various impurity contents due to microalloying by sodium. Sodium was doped as bicarbonate. The method proposed previously for producing high-density iron-based chromium-bearing powder material was used in order to reduce the probability of heated porous preform oxidation during hot forging (HF). The method involves obtaining cold-pressed blanks with a porosity of 10–12 % with their sintering in a vacuum furnace and subsequent HF. 10×10×55 mm prismatic samples were obtained for mechanical test and structural analysis. Rolling contact endurance was studied using Ø 26×6 mm cylindrical samples. The tests were carried out by running the flat surfaces of cylindrical samples with balls. Doping Na microadditives can significantly increase the rolling contact endurance of powder steels compared to unalloyed samples, as well as with respect to check test pieces made of ShKh15 heat-treated steel due to a decrease in austenite grain size, an increase in the quality of interparticle jointing and a decrease in surface porosity. Carbonaceous powder steels containing the optimum amount of sodium microadditive (0.2 wt.%) can be used to manufacture structural products operating under contact loads.

Keywords: hot forging, porous preforms, rolling contact endurance, brittle and ductile fracture, interparticle jointing, cohesion, contact interaction, particle surface, alloying, microalloying, sodium bicarbonate, oxidation, chromium-molybdenum iron powders.

Dorofeyev V.Yu. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Engineering technology, technological machines and equipment», Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (346428, Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132). E-mail: dvyu56.56@mail.ru.

Sviridova A.N. – assistant of the Department «Automobiles and transport-technological complexes», Platov South Russian State Polytechnic University (NPI). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

Svistun L.I. – Dr. Sci. (Tech.) prof. of the Department «Management systems and technological complexes», Kuban State Technological University (350072, Russia, Krasnodar region, Krasnodar, Moskovskaya str., 2). E-mail: saas25@mail.ru.

Citation: Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Svistun L.I. The effect of sodium microalloying on the rolling contact fatigue and mechanical properties of hot-deformed powder steels. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 4–13 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-4-13.

Введение

Горячая штамповка пористых заготовок (ГШПЗ) хорошо зарекомендовала себя при производстве тяжело нагруженных конструктивных деталей, испытывающих при эксплуатации значительные статические, динамические, усталостные и контактные нагрузки [1]. К числу таких деталей относятся кольца подшипников качения и шестерни. В 70-е годы прошлого столетия фирма «Federal Mogul» (США) разработала технологию ГШПЗ наружных и внутренних колец конических подшипников грузовиков для трансконтинентальных перевозок. Несколько позже в Словакии была создана опытная полуавтоматическая линия ГШ колец подшипников для концерна ZVL (Словакия) [2]. Примерно в то же время специалистами Новочеркасского политехнического института для цеха порошковой металлургии завода «Ростсельмаш» (г. Ростов-на-Дону) была разработана автоматизированная установка ГШ деталей зерноуборочного комбайна. Однако проведенные исследования по изучению возможности получения колец подшипников качения методом ГШПЗ не были доведены до промышленного внедрения [3].

Проблема изготовления горячештампованных колец подшипников связана, прежде всего, с на-

личием большого количества примесей в исходных порошках. Крупные неметаллические включения вызывают возникновение усталостных трещин в закаленных сталях при воздействии контактных нагрузок [4]. Следует учитывать также, что поверхностный слой горячедетформированных порошковых материалов (ГДПМ) и изделий характеризуется наличием остаточных тупиковых пор, микротрещин, повышенным содержанием неметаллических включений [1, 2, 5]. Это обусловлено подстуживанием и окислением поверхности пористых заготовок при их технологической транспортировке из печи в матрицу и в самой матрице при контакте с ее относительно холодными стенками [6]. В процессе испытаний порошковых сталей на контактную выносливость в поверхностном слое образцов формируются белые нетравящиеся зоны с высокой микротвердостью (~1470 НВ) и так называемые «бабочки», по форме напоминающие крылья и образования в виде лепестков [2, 4, 7]. «Бабочки» локализуются вблизи неметаллических включений и являются местом зарождения усталостных трещин. Усталостная долговечность рассматривается как функция среднего расстояния между включениями [8]. Образование усталост-

ных микротрещин в припоровых областях материала связано с протеканием малых пластических деформаций [9].

Подстуживание нагретой пористой заготовки в процессе ее горячей допрессовки (до ~ 880 °С) обуславливает формирование интеркристаллитного излома в поверхностном слое при ударных испытаниях. Неудовлетворительное качество межчастичного сращивания в поверхностном слое образцов отражается и на результатах испытаний на контактную выносливость, значения которой снижаются на 32 % [2]. Повысить качество межчастичного сращивания в поверхностном слое ГДПМ можно за счет оптимизации технологических условий проведения ГШ. Эффективным способом снижения подстуживания поверхности заготовки является подогрев пресс-инструмента [1, 6]. Оптимизация технологических условий ГШПЗ позволила повысить контактную выносливость как самих колец подшипника, так и сопряженных деталей [10]. Положительные результаты получены при ГШ спеченных в вакууме заготовок из распыленного никель-молибденового железного порошка 4600 [11]. Контактная выносливость такого материала находится на уровне компактной подшипниковой стали после дегазации в вакууме, используемой при изготовлении тяжелонагруженных деталей.

Для улучшения условий протекания контактного взаимодействия между частицами порошка как в объеме заготовки, так и в ее поверхностных слоях целесообразно применять микролегирование соединениями щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, Ca, Li) [12, 13]. Щелочные металлы способны восстанавливать легирующие элементы сталей из оксидов. Адсорбируясь по границам раздела элементов структуры, они оттесняют гетерофобные элементы в глубь частиц и зерен, что способствует протеканию гомогенизации. При микролегировании порошковых сталей большое значение имеет выбор типа соединения, содержащего легирующий элемент. В частности, активация спекания порошковых сталей при введении микродобавок бикарбоната натрия связана с образованием жидкой фазы при плавлении карбоната натрия при температуре выше 850 °С, что способствует сфероидизации пор. Пары воды, возникающие в результате реакции разложения, вызывают появление оксидных пленок на поверхности частиц железа. В дальнейшем под воздействием восстановительной среды пленки восста-

навливаются, образуя металлический контакт [14]. Следует, однако, учитывать, что при наличии в составе стали элементов, образующих трудновосстановимые оксиды, необходимо предусматривать создание соответствующих технологических условий, обеспечивающих возможность восстановления таких оксидов. Показательно в этом плане, что при микролегировании бикарбонатом натрия высокохромистой порошковой стали положительные результаты получены при проведении спекания в вакууме [15].

В соответствии с кривой окисления-восстановления оксид хрома восстанавливается в водородсодержащей атмосфере с температурой точки росы (-23 °С) при 1100 °С [16]. Тем не менее даже применение остроосушенной атмосферы с температурой точки росы (-60 °С) не позволяет предотвратить окисление хрома при низких температурах зоны охлаждения печи (<700 °С).

Образование трудновосстановимых оксидов хрома является серьезной проблемой при получении порошковых колец подшипников качения. За редким исключением хромосодержащие железные порошки ведущих мировых производителей содержат 0,5–1,0 мас.% кислорода [2]. В этой связи особого внимания заслуживают распыленные хромомолибденовые железные порошки, поставляемые на мировой рынок фирмой «Höganäs AB» (Швеция) с конца 1990-х гг. [17]. Содержание кислорода в этих порошках не превышает 0,20 мас.% [18].

По данным Оже-электронной спектроскопии частицы порошка покрыты тонким слоем оксидов железа толщиной 70–90 Å с отдельными хаотично локализованными вкраплениями дисперсных частиц оксидов хрома. Считается, что такая структура поверхностного слоя должна обеспечивать беспрепятственное формирование шеек при спекании за счет преимущественного восстановления оксидов железа [19]. Изучение поверхности частиц порошка Astaloy CrM при помощи оптико-эмиссионной спектроскопии в тлеющем разряде (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) позволило уточнить толщину оксидного слоя, которая составляет ~ 5 нм [20].

Хромомолибденовые железные порошки перспективны при изготовлении конструкционных деталей сложной формы по технологии спекание-закалка (sinter-hardening). Предел текучести спеченных среднеуглеродистых сталей на основе этих порошков составляет 890 МПа, а при добавлении 2 мас.% Cu — 986 МПа [21]. Оптимальные

условия восстановления оксидов обеспечивает применение остроосушенных водородсодержащих защитных сред в сочетании с использованием дисперсных порошков графита в качестве углеродсодержащего компонента шихты [22].

Проведение высокотемпературного спекания в среде водорода или диссоциированного аммиака с температурой точки росы ($-48\text{ }^{\circ}\text{C}$) обуславливает восстановление оксидов, содержащихся в исходных порошках, что приводит к повышению механических свойств и контактной выносливости горячештампованных порошковых сталей [2]. Однако при выполнении технологических операций ГШПЗ следует учитывать возможность повторного окисления хрома. В этом плане перспективным является применение способа получения высокоплотного порошкового хромсодержащего материала на основе железа [23], который предусматривает получение холоднопрессованных заготовок с пористостью 10–12 %, их спекание в вакуумной печи и последующую ГШ. Преимуществом способа является обеспечение технологической возможности эвакуации газов из порового пространства заготовки, восстановления оксидов на поверхностях частиц порошка железа, а также герметизации пор на заключительных этапах вакуумного спекания, что предотвращает их окисление при последующей ГШ.

Цель работы — изучение возможности повышения механических свойств и контактной выносливости горячедеформированных порошковых сталей (ГДПС) за счет введения натрийсодержащих микродобавок.

Методика исследования

В качестве основы использовали железные порошки ПЖВ 2.160.26 производства Сулинского металлургического завода (г. Красный Сулин), а также ABC 100.30 и Astaloy CrM производства фирмы «Höganäs AB» (см. таблицу). На рис. 1 приведена технологическая схема получения ГДПС, при назначении операций которой были учтены ре-

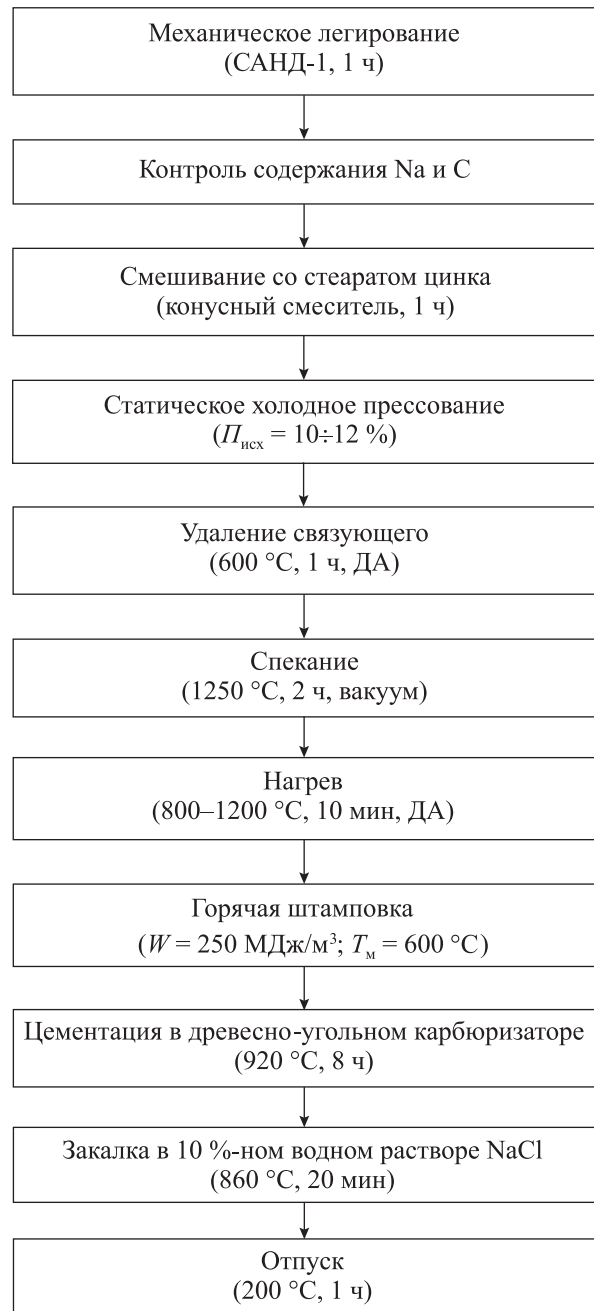


Рис. 1. Технологическая схема получения образцов
 $P_{исх}$ — исходная пористость холоднопрессованных заготовок;
 ДА — диссоциированный аммиак; W — приведенная работа уплотнения; T_m — температура подогрева матрицы пресс-формы для ГШ

Химический состав железных порошков, мас. %

Марка порошка	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	O	C	Fe
ПЖВ 2.160.26	0,36	0,13	—	—	0,01	0,02	0,33	0,03	Ост.
ABC 100.30	—	—	—	—	—	—	0,04	< 0,01	Ост.
Astaloy CrM	—	—	3,0	0,5	—	—	0,21	< 0,01	Ост.

комендации [23]. Углерод вводили в виде порошка карандашного графита ГК-1 (ГОСТ 4404-78). При микролегировании натрием применяли его бикарбонат NaHCO_3 (ГОСТ 2156-76). Смешивание проводили в 2 этапа. На 1-м этапе порошки железа смешивали с бикарбонатом натрия и графитом в планетарной центробежной мельнице САНД-1 (Опытно-экспериментальный завод, г. Ереван) в режиме механического легирования. На 2-м этапе для повышения прессуемости в шихты добавляли 1,0 мас.% стеарата цинка. Содержание углерода не варьировали, оно составляло 1,0 мас.%. Это обеспечило (с учетом выгорания при выполнении операций, связанных с нагревом) получение сталей эвтектоидного состава. С целью компенсации обезуглероживания поверхностного слоя горячештампованные образцы подвергали цементации.

Для определения механических свойств и проведения структурного анализа получали призматические образцы размером $10 \times 10 \times 55$ мм. Контактную выносливость исследовали с применением цилиндрических образцов $\varnothing 26 \times 6$ мм. Изготавливали по 10 образцов из шихты данного состава. Испытания проводили на машине ЛТМ (ВНИПП, г. Москва) путем обкатки плоских поверхностей цилиндрических образцов шариками при контактных напряжениях $\sigma_{z_{\max}} = 5000$ МПа. Испытания длились до появления усталостного выкрашивания. Характеристикой контактной выносливости служила долговечность N_{90} , выраженная в часах и соответствующая вероятности выхода из строя 90 % образцов [4]. Предел прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) и ударную вязкость (KC) определяли по стандартным методикам.

Металлографический анализ проводили с использованием оптического микроскопа «Altami MET-1M» (ООО «Альтами», г. Санкт-Петербург) на травленных и нетравленных шлифах. Травление проводили в 3 %-ном нитале. Изломы образцов изучали на растровом микроскопе-микроанализаторе «Quanta 200 i 3D» (FEI Company, США). Размер зерна аустенита в поверхностном слое определяли по сетке цементита на образцах в состоянии после цементации.

Поверхностную пористость ($P_{\text{пов}}$) горячештампованных образцов определяли с помощью оптического микроскопа «Altami MET-1M» на нетравленных шлифах. Выборочную проверку поверхностной пористости проводили методом гидростатического взвешивания. При этом осуществляли послойное удаление (шлифованием) материала с шагом 0,1 мм. Расхождение результатов измерений $P_{\text{пов}}$ не превышало 11 %.

Результаты и их обсуждение

Структура поверхностного слоя образцов исследованных порошковых сталей с микродобавками Na представляет собой мелкоигольчатый мартенсит (балл 3—4 по шкале № 3 ГОСТ 8233-56) с отдельными разрозненными включениями избыточного цементита округлой формы (рис. 2, а). Такая форма частиц цементита не оказывает существенного разупрочняющего воздействия на материал и в этом отношении является желательной.

Целесообразным представляется проведение оценки характеристик структуры порошковых сталей в соответствии с требованиями ГОСТ 801-78

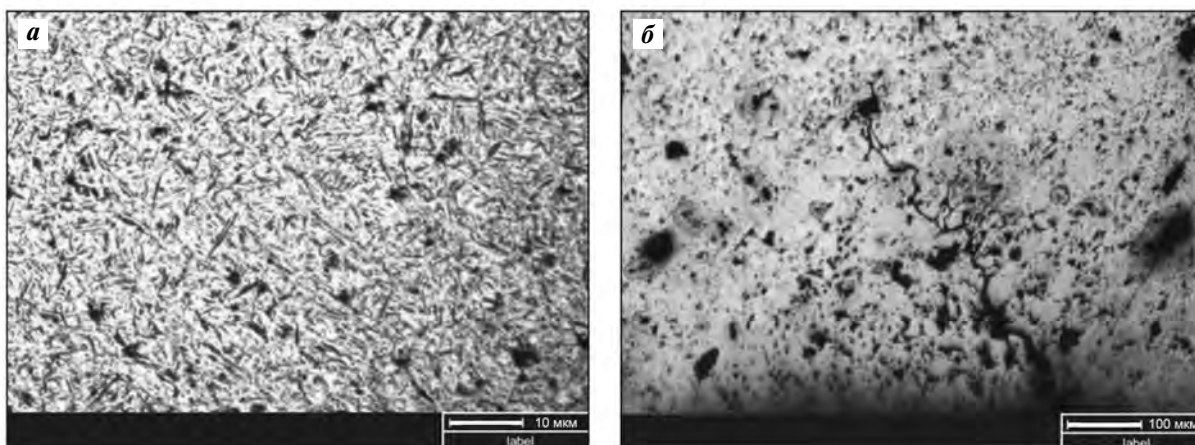


Рис. 2. Микроструктуры эвтектоидных ГДПС
а – Astaloy CrM, $C_{\text{Na}} = 0,2$ мас.%; б – образец-свидетель

на компактный аналог — сталь ШХ15. Остатки карбидной сетки соответствуют баллам 1–2 по шкале № 4, что удовлетворяет требованиям стандарта (в литой стали остатки карбидной сетки не должны превышать балла 3). В структуре поверхностного слоя образцов-свидетелей без микродобавок Na карбидная сетка наблюдается (балл 4–5). Отсутствие карбидной сетки в структуре поверхностного слоя микролегированных образцов связано с уменьшением размера зерна аустенита, что обусловлено торможением их роста под воздействием натрия, который адсорбируется на границах [14]. При увеличении содержания Na (C_{Na}) средний размер зерна аустенита (d_{cp}) снижается монотонно до минимальных значений ~3 мкм при $C_{Na} > 0,2$ мас. % (рис. 3).

По показателю структурной полосчатости сердцевины образцов микролегированных сталей и образцов-свидетелей существенных отличий не наблюдается: структура всех типов исследованных образцов соответствует баллам 2–3 по шкале № 5 ГОСТ 801-78, что удовлетворяет требованиям на горячекатаную отожженную сталь ШХ15 (допускается балл 3).

Одним из главных факторов, определяющих условия формирования материала при ГШ, является температура предварительного нагрева пористой заготовки ($T_{ГШ}$). На рис. 4 приведены зависимости механических свойств эвтектоидных порошковых сталей от $T_{ГШ}$, которые имеют немонотонный характер. При увеличении $T_{ГШ}$ в интервале 800–

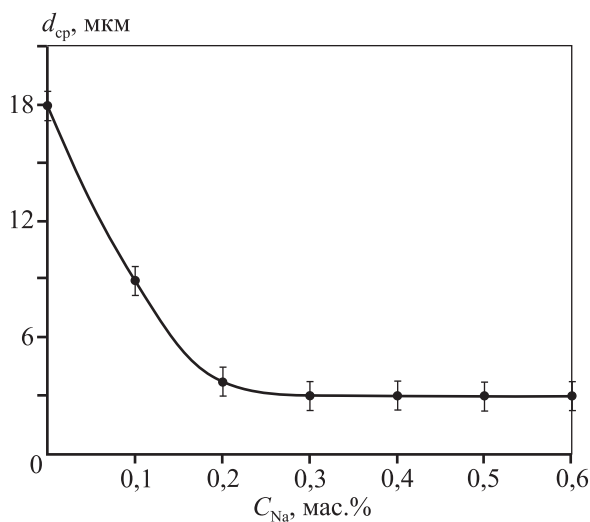


Рис. 3. Средний размер зерна аустенита в цементированном слое ГДПС в зависимости от C_{Na}
Основа – порошок Astaloy CrM

900 °С наблюдается рост значений $\sigma_{изг}$ и KC , что обусловлено улучшением деформируемости порошковой стали в α -фазе. Дальнейшее повышение $T_{ГШ}$ в интервале 900–1000 °С вызывает их снижение в связи с протеканием фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения и ухудшением деформируемости материала в результате этого. Полученный результат коррелирует с фундаментальными положениями горячей обработки давлением порошковых и компактных материалов [5, 24, 25]. Некоторое несоответствие установленных температурных интервалов наблюдаемых процессов изменения деформируемости порошковых сталей температурам фазовых превращений на диаграмме состояния Fe–Fe₃C связано с подстуживанием пористой заготовки при выполнении ГШ. При $T_{ГШ} > 1000$ °С значения $\sigma_{изг}$ и KC возрастают в связи с улучшени-

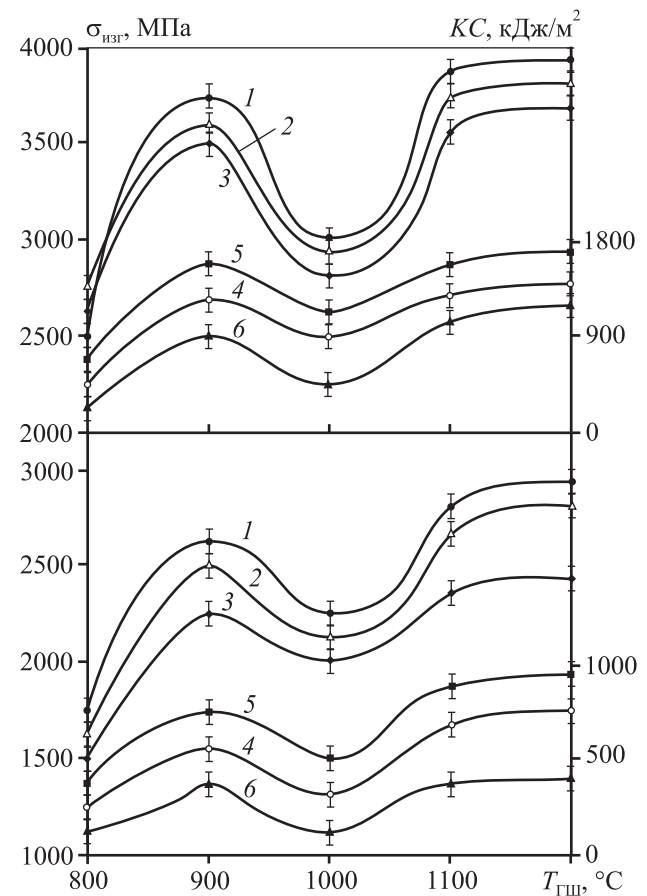


Рис. 4. Влияние температуры ГШ на механические свойства эвтектоидных порошковых сталей — $\sigma_{изг}$ (1–3) и KC (4–6)
1, 4 — Astaloy CrM; 2, 5 — ABC 100.30; 3, 6 — ПЖВ 2.160.26
а — $C_{Na} = 0,2$ мас. %
б — образцы-свидетели без микродобавок Na

ем деформируемости материала в аустенитном состоянии.

Введение микродобавок Na в порошковые стали позволило существенно повысить прочность и ударную вязкость (ср. значения на рис. 4, а и 4, б). Максимальные значения $\sigma_{изг}$ наблюдаются на микролегированных образцах, полученных из хромомолибденового железного порошка, минимальные — на образцах из порошка ПЖВ 2.160.26 с относительно высоким содержанием примесей (рис. 4, а, кр. 1 и 3). Наибольшую ударную вязкость продемонстрировали образцы из порошка АВС 100.30 с низким содержанием примесей (рис. 4, а, кр. 5).

Позитивный эффект микродобавок Na обусловлен улучшением условий протекания контактного взаимодействия на межчастичных поверхностях порошка основы [14]. Реализация этого эффекта в приповерхностных слоях пористой заготовки, деформация которых протекает при пониженных температурах в связи с подстуживанием, обеспечила возможность уменьшения поверхностной пористости. Представленные на рис. 5 зависимости $\Pi_{пов}(T_{ГШ})$ имеют немонотонный характер, аналогичный описанному выше для $\sigma_{изг}, KС(T_{ГШ})$. Минимальные значения $\Pi_{пов}$ наблюдаются на образцах с микродобавками Na, полученных из порошка АВС 100.30 (кр. б) с высокой прессуемостью. Микролегирование позволило существенно снизить $\Pi_{пов}$ порошковых сталей в сравнении с образцами-свидетелями (ср. кр. 1–3 и 4–6). Поверхностная пористость образцов с микродобавками Na, полученных при $T_{ГШ} = 1200^\circ\text{C}$, со-

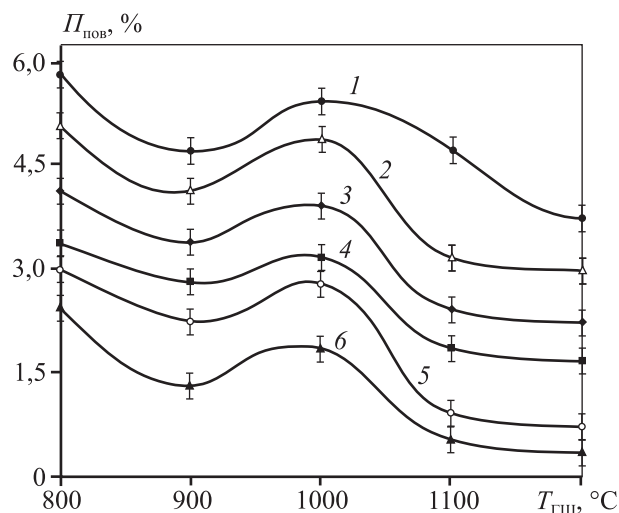


Рис. 5. Влияние температуры ГШ на поверхностную пористость образцов эвтектоидных порошковых сталей
1, 4 – ПЖВ 2.160.26; 2, 5 – Aсталой CrM; 3, 6 – АВС 100.30
а – $C_{Na} = 0,2$ мас. % (4–6)
б – образцы-свидетели без микродобавок Na (1–3)

ответствует баллам 2–3 по шкале № 7 ГОСТ 801-78, что удовлетворяет требованиям на горячекатаную сталь ШХ15 в отожженном и неотожженном состоянии. Поверхностная пористость образцов-свидетелей (баллы 4–5) требованиям стандарта не соответствует.

Высокие требования к качеству материала поверхностного слоя связаны с высокой вероятностью зарождения трещин в процессе проведения механических испытаний при наличии в нем де-

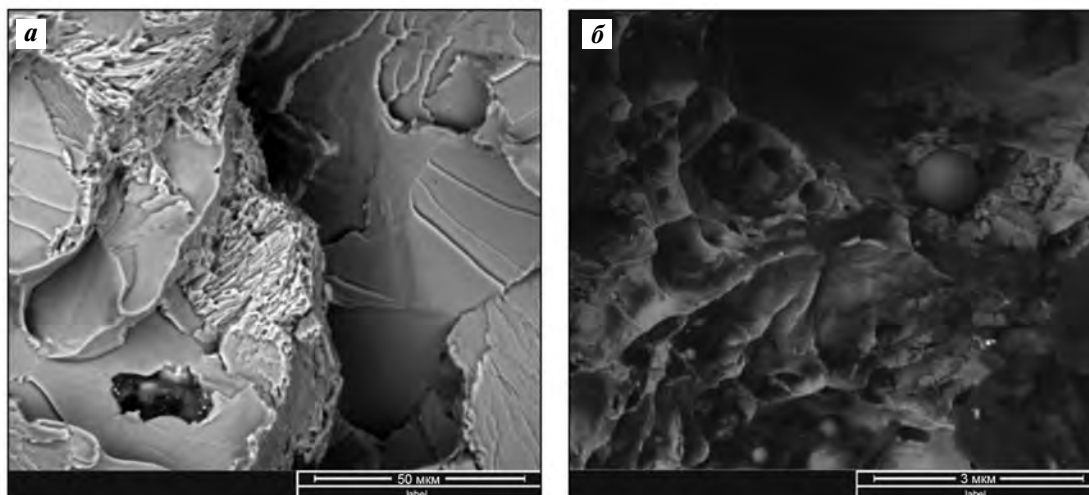


Рис. 6. Контактно-усталостное разрушение в поверхностном слое порошковой стали с микродобавкой 0,2 мас. % Na (Aсталой CrM)

фектов. На рис. 2, б представлена структура поверхностного слоя образца-свидетеля после испытаний на контактную выносливость с трещиной, очаг зарождения которой расположен вблизи поры, а траектория распространения связана с локализацией неметаллических включений. В микролегированных образцах трещины усталостного выкрашивания зарождаются в зоне действия максимальных касательных напряжений Герца на глубине 0,5–0,6 мм. Наблюдаются участки транскристаллитного скола и вязкого отрыва (рис. 6, а), а также дисперсные выделения частиц второй фазы глобулярной формы (рис. 6, б).

Зависимости механических свойств порошковых сталей от содержания микролегирующей добавки, представленные на рис. 7, носят немонотонный характер. Повышение механических свойств обеспечивает увеличение C_{Na} от 0 до 0,2 мас.%. В этом интервале превалирует позитивное воздействие микролегирующей добавки на качество межчастичного сращивания, что обуславливает увеличение сил когезионного взаимодействия. В дальнейшем, при $C_{Na} > 0,2$ мас.%, наблюдается снижение значений $\sigma_{изг}$ и KC в результате разупрочняющего воздействия частиц второй фазы, размеры которых увеличиваются в процессе коагуляции.

Наибольшую прочность имеют образцы на основе порошка Astaloy CrM (кр. 1 на рис. 7), наи-

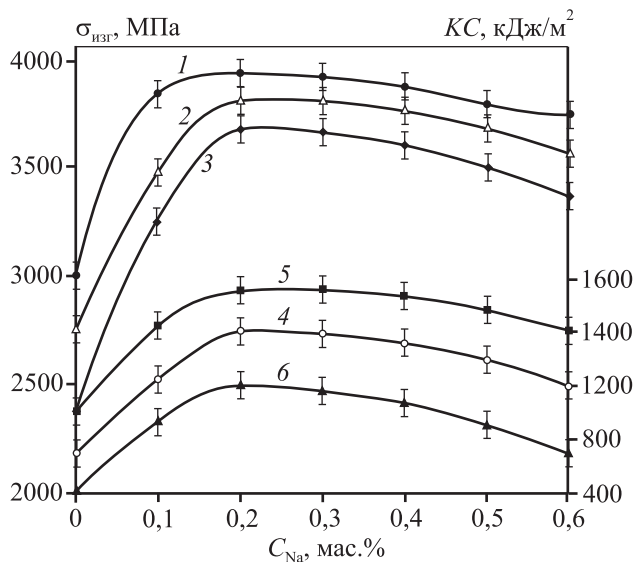


Рис. 7. Влияние микродобавок натрия на механические свойства эвтектоидных ГДПС — $\sigma_{изг}$ (1–3) и KC (4–6)
1, 4 — Astaloy CrM; 2, 5 — ABC 100.30; 3, 6 — ПЖВ 2.160.26

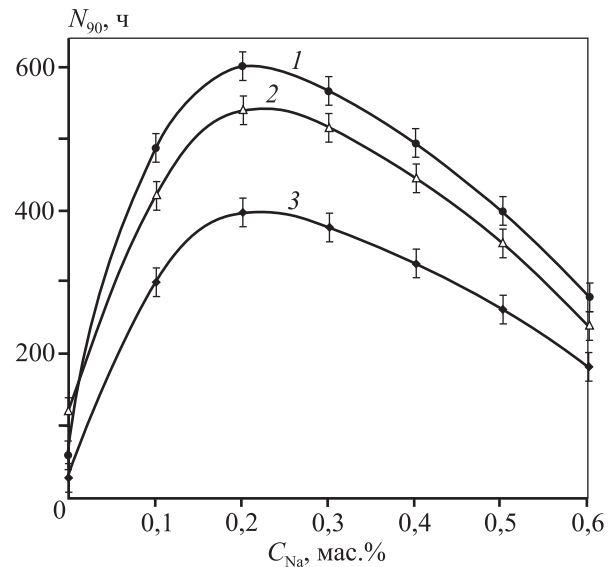


Рис. 8. Влияние микродобавок натрия на контактную долговечность эвтектоидных ГДПС
1 — Astaloy CrM; 2 — ABC 100.30; 3 — ПЖВ 2.160.26

меньшую — образцы, полученные из порошка ПЖВ 2.160.26. Ударная вязкость оказывается в большей степени чувствительна к наличию примесей в составе исходных порошков: наибольшие значения KC наблюдаются на образцах из порошка ABC 100.30 с низким их содержанием (кр. 5 на рис. 7).

Зависимости контактной выносливости порошковых сталей от содержания Na в целом аналогичны описанному выше для $\sigma_{изг}$ (C_{Na}) (рис. 8). Максимальные значения контактной долговечности N_{90} для образцов на основе порошков Astaloy CrM, ABC 100.30 и ПЖВ 2.160.26 с микродобавкой 0,2 мас.% Na составили соответственно 598,7; 539,6 и 398,4 ч. Долговечность испытанных в идентичных условиях образцов-свидетелей из литой стали ШХ15 после термообработки составила 172,2 ч.

Выводы

1. Введение микродобавок Na позволяет существенно повысить контактную долговечность порошковых сталей по сравнению с нелегированными образцами, а также по отношению к образцам-свидетелям из термообработанной стали ШХ15.

2. Повышение показателей механических свойств и контактной долговечности порошковых сталей

в результате микролегирования натрием связано с уменьшением размера зерна аустенита, повышением качества межчастичного сращивания и снижением величины поверхностной пористости.

3. Оптимальное содержание микродобавки натрия составляет 0,2 мас.%. Максимальные значения изгибной прочности и контактной долговечности наблюдаются на образцах, полученных из распыленного хромомолибденового порошка железа Astaloy CrM. Образцы сталей на основе порошка ABC 100.30 с низким содержанием примесей продемонстрировали наибольшие значения ударной вязкости.

4. Углеродистые порошковые стали с микродобавкой 0,2 мас.% Na могут быть использованы при изготовлении конструкционных изделий, работающих в условиях воздействия контактных нагрузок (кольца подшипников качения, втулки, шестерни и др.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00107 А). Снимки на растровом микроскопе-микроанализаторе «Quanta 200 i 3D» получены в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

Авторы выражают благодарность компании «Хёганес Восточная Европа» за предоставленные железные порошки производства фирмы «Höganäs AB».

Литература/References

1. Kuhn H.A., Ferguson B.L. Powder forging. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990.
2. Selecká M., Šalák A. Durability and failure of powder forged rolling bearing rings. *Wear*. 1999. Vol. 236. No. 1. P. 47–54.
3. Дорофеев Б.Ю., Дорофеев В.Ю., Атрап А.Н. Порошковые детали из шламовых отходов подшипникового производства. *Автомоб. пром-сть*. 1988. No. 4. С. 32–34.
Dorofeyev B.Yu., Dorofeyev V.Yu., Atras A.N. Powder parts from waste sludge of bearing production. *Avtomobil'naya promyshlennost'*. 1988. No. 4. P. 32–34 (In Russ.).
4. Орлов А.В., Черменский О.Н., Нестеров В.М. Испытания конструкционных материалов на контактную усталость. М.: Машиностроение, 1980.
Orlov A.V., Chermenskii O.N., Nesterov V.M. Tests of structural materials for rolling contact fatigue. Moscow: Mashinostroenie, 1980 (In Russ.).
5. Huppmann W.J., Hirschvogel M. Powder forging. *Int. Met. Rev.* 1978. No. 5. P. 209–239.
6. Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г., Дорофеев В.Ю., Мищенко В.Н., Мирошников В.И. Промышленная технология горячего прессования порошковых изделий. М.: Metallurgiya, 1990.
Dorofeyev Yu.G., Gasanov B.G., Dorofeyev V.Yu., Mishchenko V.N., Miroshnikov V.I. Industrial technology of hot pressing of powder products. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
7. Moghaddam S.M., Sadeghi F. A review of microstructural alterations around nonmetallic inclusions in bearing steel during rolling contact fatigue. *Tribol. Trans.* 2016. Vol. 59. No. 6. P. 1142–1156.
8. Prucher T. Fatigue life as a function of the mean free path between inclusions. In: *Modern developments in P/M: Proc. Int. Conf. (Orlando, Florida, 5–10 June 1988)*. MPIF, 1988. Vol. 18. P. 143–154.
9. Strafellini G., Marcu Puscas T., Molinari A. Identification of rolling-sliding damage mechanisms in porous alloys. *Metall. Mater. Trans. A*. 2000. Vol. 31. No. 12. P. 3091–3099.
10. Chernenkoff R., Lani G. Rolling contact fatigue evaluation of high strength powder forgings for roller bearing applications. In: *Intern. World PM-2010: Congress and exhibition guide (Florence, Italy, 10–14 Oct. 2010)*. EPMA, 2010. P. 86–87.
11. Kawai N., Notomi K., Furuta S. Rolling contact fatigue property of powder forged parts. *Met. Powder Rep.* 1987. Vol. 42. No. 11. P. 798–800.
12. Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Маркова Л.В. Порошковые материалы на основе железа. Минск: Тонпик, 2004.
D'yachkova L.N., Kerzhentseva L.F., Markova L.V. Iron based powder materials. Minsk: Tonpik, 2004 (In Russ.).
13. Звонарев Е.В., Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Шидловская С.И. Микролегирование щелочными металлами порошковых материалов на основе железа. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 1991. No. 8. С. 29–32.
Zvonarev E.V., D'yachkova L.N., Kerzhentseva L.F., Shidlovskaya S.I. Microalloying with alkali metals of powder materials based on iron. *Met. Sci. Heat Treat.* 1991. Vol. 33. No. 8. P. 612–616.
14. Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф. Активирование процесса спекания порошковых углеродистых сталей. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2012. No. 4. С. 32–37.
D'yachkova L.N., Kerzhentseva L.F. Activating the sintering process of powder carbon steels. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2012. No. 4. P. 32–37 (In Russ.).
15. Дьячкова Л.Н., Дечко М.М. Влияние дисперсных микродобавок на структуру и свойства порошковых

- углеродистой и высокохромистой сталей. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2015. No. 2. С. 8—14.
- Dyachkova L.N., Dechko M.M.* Influence of dispersed microadditives on the structure and properties of powder carbon and high-chromium steels. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 5. P. 477—483.
16. Powder metallurgy. Applications, advantages and limitations. Ed. E. Klar. Metals Park, Ohio: Amer. Society for Metals, 1983.
17. *Lindqvist B.* Chromium alloyed steels — a new powder generation. In: *EURO PM-2001: Proc. Eur. Congr. and exhibition on powder metallurgy* (Nice, France, 22—24 Oct. 2001). EPMA, 2001. Vol. 1. P. 13—21.
18. Höganäs iron and steel powders for sintered components. Höganäs AB, 2002.
19. *Karlsson H., Nyborg L., Berg S., Yu.Y.* Surface product formation on chromium alloyed steel powder particles. In: *EURO PM-2001: Proc. Eur. Congr. and exhibition on powder metallurgy* (Nice, France, 22—24 Oct. 2001). EPMA, 2001. Vol. 1. P. 22—27.
20. *Heikkilä I., Eggertson C., Randelius M., Caddeo-Johansson S., Chasoglou D.* First experiences on characterization of surface oxide films in powder particles by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES). *Met. Powder Rep.* 2016. Vol. 71. No. 4. P. 261—264.
21. *Larsson C., Engström U.* High performance sinter-hardening materials for synchronizing hubs. *Powder Metall.* 2012. Vol. 55. No. 2. P. 88—91.
22. *Hryha E., Nyborg L.* Effectiveness of reducing agents during sintering of Cr-prealloyed PM steels. *Powder Metall.* 2014. Vol. 57. No. 4. P. 245—250.
23. *Свистун Л.И., Свиридова А.Н.* Способ получения высокоплотного порошкового хромсодержащего материала на основе железа: Пат. 2588979 (РФ). 2016. *Svistun L.I., Sviridova A.N.* A method of obtaining high-density powder chromium-bearing iron based material: Pat. 2588979 (RF). 2016 (In Russ.).
24. *Дорофеев Ю.Г.* Работа уплотнения пористых материалов при прессовании. *Порошк. металлургия*. 1967. No. 3. С. 11—16. *Dorofeev Yu.G.* Work of densification of porous materials during compaction. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. Vol. 6. No. 3. P. 178—182.
25. *Бернштейн М.Л., Добаткин С.В., Капуткина Л.М., Прокошкин С.Д.* Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей: Справ. изд. М.: Металлургия, 1989. *Bernshtein M.L., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M., Prokoshkin S.D.* Diagrams of hot deformation, structure and properties of steel. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).

УДК 621.74

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-14-20

Получение литых материалов на основе МАХ-фазы Cr_2AlC методом СВС-металлургии с использованием химически сопряженных реакций

© 2019 г. В.А. Горшков, П.А. Милосердов, Н.Ю. Хоменко, Н.В. Сачкова

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

Статья поступила в редакцию 31.05.19 г., доработана 13.08.19 г., подписана в печать 16.08.19 г.

Известно, что материалы на основе МАХ-фаз обладают большим потенциалом для использования в аэрокосмической, автомобильной и индустриальной сферах, поскольку имеют уникальное сочетание особенностей как металлов, так и керамики с высокими механическими, химическими, тепловыми и электрическими свойствами. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты получения методом СВС-металлургии литых материалов в системе Cr–Al–C с различным соотношением между МАХ-фазой Cr_2AlC , карбидами и алюминидами хрома. Опыты проводили в СВС-реакторе объемом 3 л при начальном давлении инертного газа (аргона) 5 МПа. Процесс синтеза осуществляли на основе химически сопряженных реакций: слабо экзотермической (акцептор тепла) – $\text{Cr}_2\text{O}_3/3\text{Al}/\text{C}$ и сильно экзотермической (донора тепла) – $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$. Полученные экспериментальные результаты имеют хорошую корреляцию с предварительно проведенными термодинамическими расчетами. Показано, что, варьируя состав исходных смесей, можно существенно влиять на расчетные и экспериментальные параметры синтеза, а также на фазовый состав и микроструктуру конечных продуктов. Установлены оптимальные условия синтеза материала, обеспечивающие максимальный выход МАХ-фазы Cr_2AlC в составе слитка. Определяющим фактором, влияющим на содержание Cr_2AlC в конечном продукте, является время существования жидкой фазы в условиях синтеза. Показано, что максимальное содержание МАХ-фазы Cr_2AlC и выход целевого продукта достигаются при 30 %-ном содержании сильно экзотермической добавки ($3\text{CaO}_2/2\text{Al}$) в исходной шихте.

Ключевые слова: МАХ-фаза Cr_2AlC , СВС-металлургия, СВС-реактор, давление газа, литые материалы.

Горшков В.А. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы» ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8). E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Милосердов П.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы» ИСМАН. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Хоменко Н.Ю. – мл. науч. сотр. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: natashayrievna@gmail.com.

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

Для цитирования: Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В. Получение литых материалов на основе МАХ-фазы Cr_2AlC методом СВС-металлургии с использованием химически сопряженных реакций. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 4. С. 14–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-14-20.

Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Yu., Sachkova N.V.

Production of cast materials based on Cr_2AlC MAX phase by SHS metallurgy using coupled chemical reactions

It is known that materials based on MAX phases have great potential for aerospace, automotive and industrial applications due to a unique combination of features offered by both metals and ceramics with high mechanical, chemical, thermal and electrical properties. This paper provides the results obtained by the SHS metallurgy of Cr–Al–C materials with different ratios between the MAX- Cr_2AlC phase, carbides and chromium aluminides. Experiments were carried out in a 3-liter SHS reactor at an initial pressure of inert gas (Ar) of 5 MPa. The synthesis process was carried out based on coupled chemical reactions: weakly exothermic (heat acceptor) – $\text{Cr}_2\text{O}_3/3\text{Al}/\text{C}$ and strongly exothermic (heat donor) – $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$. The obtained experimental results have a good correlation with previously performed thermodynamic calculations. It is shown that varying the composition of the initial mixtures can significantly influence the calculated and experimental synthesis parameters as well as the phase composition and microstructure of final products. The paper establishes optimal conditions for material synthesis providing a maximum output of the Cr_2AlC MAX phase in the ingot composition. A determining factor influencing the Cr_2AlC content in the final product is the time of liquid phase presence under synthesis conditions. It is shown that the maximum content of the Cr_2AlC MAX phase and the target product yield is achieved at the highly exothermic additive ($3\text{CaO}_2/2\text{Al}$) content of 30 % in the initial mixture.

Keywords: Cr_2AlC MAX phase, SHS metallurgy, SHS reactor, gas pressure, cast materials.

Gorshkov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), leading researcher of Laboratory «SHS melts and cast materials», Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

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

Khomenko N.Yu. – junior researcher of Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: natashayrievna@gmail.com.

Sachkova N.V. – researcher of Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Citation: Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Yu., Sachkova N.V. Production of cast materials based on Cr₂AlC MAX phase by SHS metallurgy using coupled chemical reactions. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 14–20 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-14-20.

Введение

МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой P_6/mmc и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены моно-слоями атомов элементов IIIA–VIA групп [1]. Интерес к подобным соединениям обусловлен необычной комбинацией физико-химических свойств, связанных со слоистостью на уровне кристаллической структуры. МАХ-фазы сочетают свойства керамики и металлов, что делает их перспективными материалами для использования в условиях высоких температур и окислительных сред [2–4]. Подобно металлам они характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, легко обрабатываются, не чувствительны к термоударам. Подобно керамике они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью [5–7].

В литературе описаны способы получения МАХ-фазы Cr₂AlC методами горячего прессования, плазменно-искрового спекания, безпористого спекания (PLS) элементарных порошков с последующим плазменно-искровым спеканием (SPS) и т.д. [8–12]. Эти процессы проводят при высоких температурах (1400 °С), высоких давлениях прессования (до 20 МПа) и сложном оборудовании. Они малопроизводительны и энергозатратны. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является наиболее перспективным способом получения таких материалов в одну стадию. Этот метод практически не требует затрат электро-энергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [13, 14].

Методом СВС из элементов были получены МАХ-фазы Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Ti₃SiC₂ [15–17]. Одним из направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является СВС-металлургия [18, 19]. В этом способе в качестве исходных

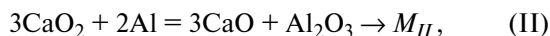
смесей используют шихты, состоящие из оксидов металлов, металла-восстановителя (алюминия) и неметалла (углерод, бор, кремний). Температуры горения таких смесей, как правило, превышают температуры плавления исходных реагентов и конечных продуктов, получаемых в волне горения в жидкофазном («литом») состоянии. Ранее авторы [20–22] при синтезе материалов с различным содержанием МАХ-фазы Cr₂AlC в исходных смесях применяли хромовый ангидрид (CrO₃), который имеет высокую гигроскопичность и термическую нестабильность, что ограничивает практическую реализацию метода. В настоящей работе для повышения температуры горения базовой смеси (Cr₂O₃/Al/C) использовали высокоэкзотермическую смесь на основе пероксида кальция (CaO₂), который имеет более высокую термическую стабильность и малую гигроскопичность по сравнению с CrO₃. Процесс синтеза проводили на основе химически сопряженных реакций: слабо экзотермической (акцептор тепла) — Cr₂O₃/3Al/C и сильно экзотермической (донора тепла) — 3CaO₂/2Al.

Целью работы являлось исследование закономерностей высокотемпературного синтеза литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC с использованием исходных смесей из порошков пероксида кальция (CaO₂), оксида хрома (Cr₂O₃), алюминия и углерода.

Методики исследований

В опытах были использованы смеси порошков пероксида кальция марки ЧДА, оксида хрома (III) марки ОСЧ, алюминия АСД-1 и графита марки ГМЗ с размером частиц менее 100 мкм. Исходные смеси готовили в фарфоровой ступке. В экспериментах в качестве базовых применяли стехиоме-

трические смеси, состав которых рассчитывали из следующих химических реакций:



а также их комбинации в различных соотношениях $\alpha = [M_{II}/(M_I + M_{II})] \cdot 100\%$, где M_I , M_{II} — соответственно массы смесей I и II. Эти реакции можно рассматривать как химически сопряженные процессы. Термин «сопряженные реакции» используется для обозначения такой системы двух протекающих в одной среде реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой. Следует отметить, что «чисто» химическое сопряжение осуществляется в изотермических условиях, когда перенос химической энергии от реакции, дающей эту энергию, к реакции, ее акцептирующую, возможен только при наличии общего промежуточного продукта. Применительно к СВС идея организации сопряженных процессов принадлежит акад. А.Г. Мержанову. Он дал следующее определение сопряженных СВС-процессов: «...это процессы, в которых основная слабо экзотермическая реакция (акцептор тепла) протекает одновременно с другой сильно экзотермической (донор тепла)» [23, 24].

Готовые шихты помещали в прозрачные кварцевые стаканчики диаметром 15–25 мм и высотой 50–60 мм. Масса смеси во всех экспериментах составляла 20 г. Синтезы проводили в СВС-реакторе объемом 3 л при начальном избыточном давлении аргона 5 МПа. В экспериментах определяли скорость горения $U = h/t$, прирост давления в реакторе $\Delta P = (P_K - P_H)/P_H$, относительный выход целевой фазы в слиток $\eta_1 = (M_{\text{сл}}/M_{\text{см}}) \cdot 100\%$, выход целевой фазы в слиток относительно расчетного значения $\eta_2 = (M_{\text{сл}}/M_{\text{сл}}^{\text{расч}}) \cdot 100\%$, потерю массы при горении $\eta_3 = (\Delta M/M_{\text{см}}) \cdot 100\%$, где h — высота слоя смеси в кварцевом стаканчике; t — время горения; P_H , P_K — соответственно начальное и конечное давление в реакторе; $M_{\text{сл}}$ — масса слитка целевого продукта; $M_{\text{сл}}^{\text{расч}}$ — расчетная масса слитка; $M_{\text{см}}$ — масса исходной смеси; ΔM — потеря (диспергирование) массы при горении.

Время горения смеси замеряли с помощью секундомера и по видеозаписи. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифрактометрии на установке ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария). Для идентификации фазового состава продуктов горения применяли банк данных Powder Diffraction File (PDF2). Регистрация

рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\div 90^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Количественное соотношение фаз определяли методом Ритвельда в программном пакете PDWin 6.0 с использованием известных структурных данных полученных фаз. Проводилось уточнение фона, профильных параметров дифракционных линий и параметров элементарной ячейки. Рассчитанные в процессе уточнения взвешенный и профильный R -факторы лежат в интервалах $R_w = 8\div 10\%$, $R_p = 6\div 7\%$. Для исследования микроструктуры, структурных составляющих продуктов синтеза применяли автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» на базе «Ultra 55» (Carl Zeiss, Германия) с приставкой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» (Oxford Instruments Co., Великобритания). Расчет адиабатической температуры горения и соотношения фаз конечных продуктов осуществляли с помощью программы THERMO [25].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Расчеты показали, что увеличение содержания (α) в шихте сильно экзотермической смеси II (донора тепла) от 0 до 100 % приводит к росту адиабатической температуры горения от 2320 до 4250 К (рис. 1). Установлено, что температура горения превышает температуры плавления конечных продуктов (Cr_2AlC и Al_2O_3) при $\alpha \geq 10\%$. На всем

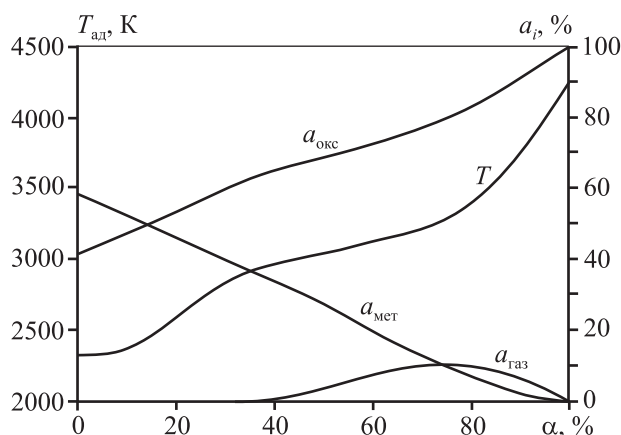


Рис. 1. Влияние соотношения реагентов (α) на расчетные параметры синтеза: адиабатическую температуру горения ($T_{\text{ад}}$), целевую ($a_{\text{мет}}$), оксидную ($a_{\text{окс}}$) и газообразную ($a_{\text{газ}}$) фазы конечных продуктов

интервале изменения α выход целевой фазы ($a_{мет}$) уменьшается, а оксидной ($a_{окс}$) — растет. При этом заметное количество газообразной фазы ($a_{газ}$) образуется при $\alpha > 40\%$, что может привести к увеличению диспергирования массы продуктов горения из реакционной формы.

Анализ результатов термодинамических расчетов показал, что для получения конечных продуктов в литом (жидкофазном) состоянии при незначительном разбросе массы оптимальным интервалом изменения α являются значения от 10 до 40 %.

На рис. 2 представлены зависимости скорости горения (U) и прироста давления (ΔP) в реакторе от α . Видно, что кривые этих зависимостей с увеличением α растут.

Влияние соотношения реагентов на выход целевого продукта относительно массы смеси (η_1), относительно расчетного значения (η_2) и на потерю массы при горении (η_3) показано на рис. 3. Рост кривых η_1 и η_2 наблюдается в интервале изменения α от 0 до 30 %, после чего происходит их спад. Диспергирование массы (η_3) при этом незначительное и не превышает 6 %.

Рентгенофазовый анализ целевых продуктов показал, что основой материала является МАХ-фаза Cr_2AlC , присутствуют также вторичные фазы — карбиды Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и алюминид хрома Al_8Cr_5 (рис. 4). Наличие оксидов Al_2O_3 и CaO в продукте не обнаружено, что свидетельствует о полном фазоразделении «металлической» и оксидной составляющих слитка. Дифракционные линии фазы Cr_2AlC узкие, что указывает на высокую степень совершенства ее структуры, сформированной в условиях кристаллизации из жидкой фазы. Содержание фазы Cr_2AlC изменяется в пределах 53—66 мас.% и зависит от соотношения реагентов в исходной смеси, т.е. от параметра α (см. таблицу). При увеличении α от 10 до 30 % наблюдается рост содержания в материале МАХ-фазы Cr_2AlC . Максимальное ее количество достигается

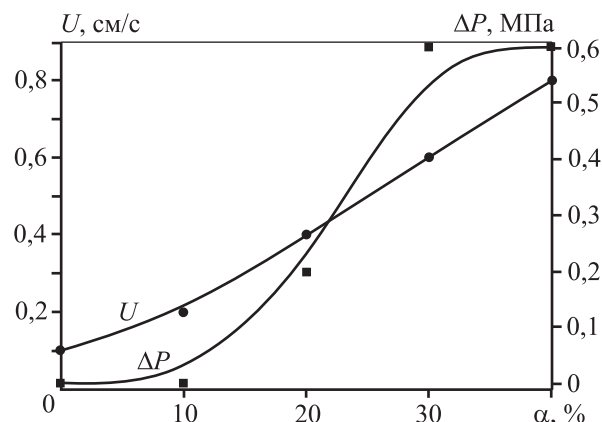


Рис. 2. Влияние соотношения реагентов (α) на скорость горения (U) и прирост давления (ΔP) в реакторе

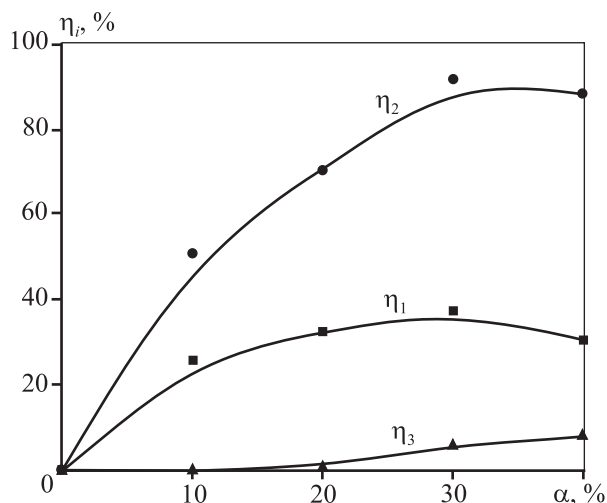


Рис. 3. Влияние соотношения реагентов (α) на выход целевого продукта относительно массы смеси (η_1), относительно расчетного значения (η_2) и на потерю массы (диспергирование) при горении (η_3)

при $\alpha = 30\%$, после чего происходит уменьшение (рис. 5).

На рис. 6 представлена микроструктура целевого продукта, полученного при $\alpha = 30\%$. Видно, что продукт состоит из зерен МАХ-фазы Cr_2AlC

Содержание фаз, мас.%, в целевом продукте

$\alpha, \%$	Cr_2AlC P6 ₃ /mmc Card № 65-3492	Cr_3C_2 Pnma Card № 65-2427	Cr_7C_3 Pmcn Card № 36-1482	Al_8Cr_5 R3m:R Card № 29-0015
10	53	20	8	19
20	57	13	8	22
30	66	8	8	18
40	58	5	22	15

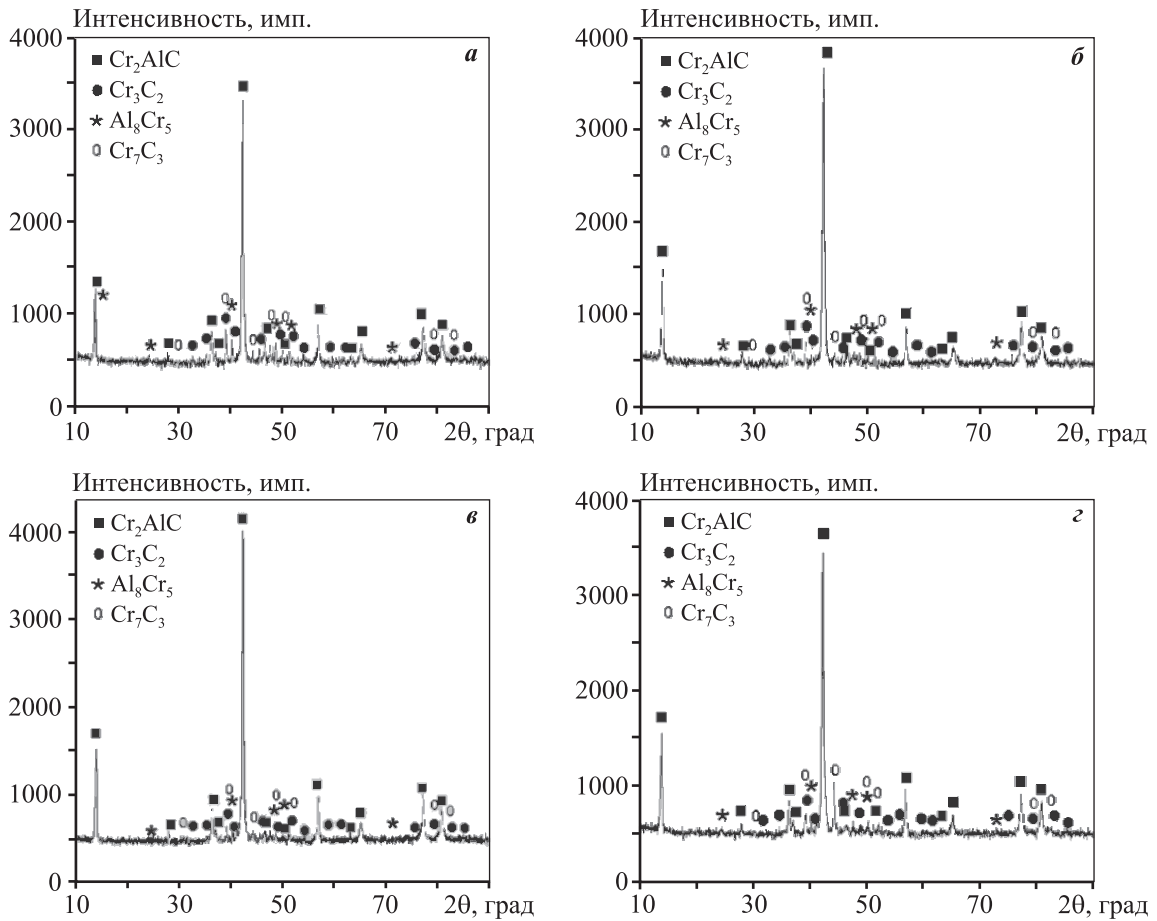


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных при различных значениях α
 α , %: а – 10, б – 20, в – 30, г – 40

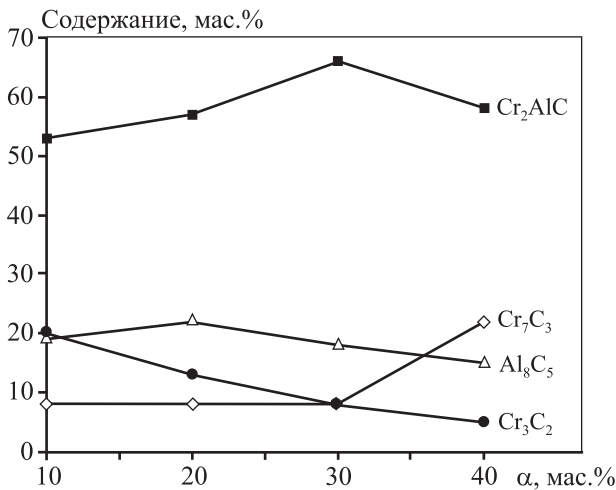


Рис. 5. Влияние α на соотношение фаз в конечных продуктах

(серый цвет), светло-серых зерен карбидов хрома (Cr₃C₂) и темно-серых зерен алюминидов хрома (Al₈Cr₅). Типичные микрофотографии поперечного сечения и разрушения образца

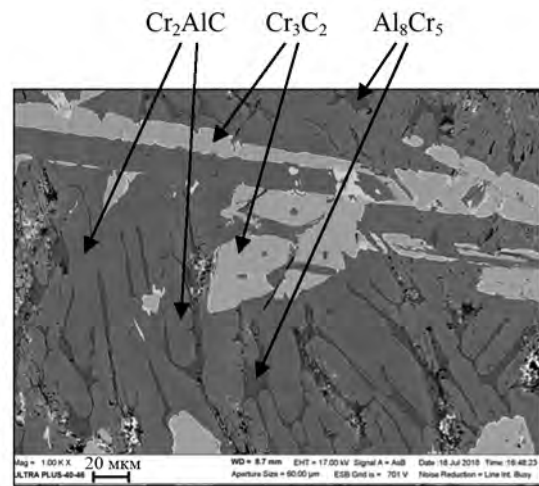


Рис. 6. Микроструктура целевого продукта, полученного при $\alpha = 30$ %

показаны на рис. 7. Видно, что материал имеет слоистую наноламинантную структуру, характерную для МАХ-фаз.

Анализ полученных результатов показал, что,

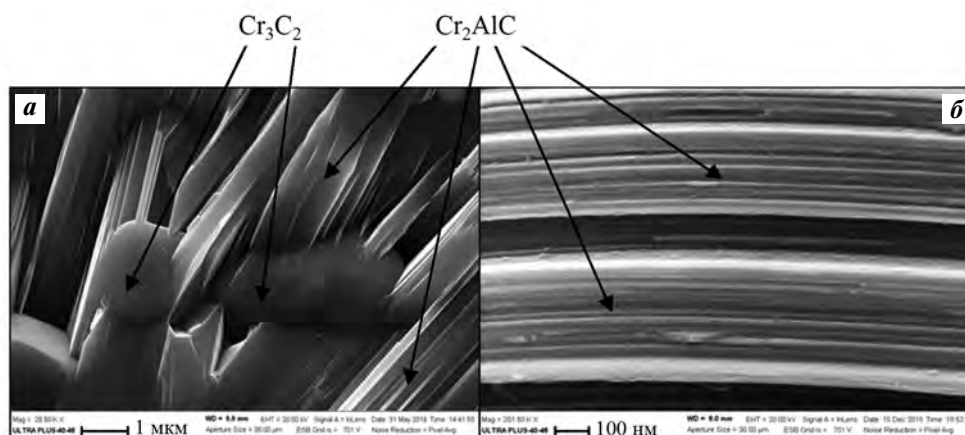


Рис. 7. Характерная микроструктура поверхности излома (а) и вид зерен МАХ-фазы Cr_2AlC (б)

варьируя состав исходных смесей, можно существенным образом влиять как на параметры синтеза (U , ΔP , η_1 , η_2 , η_3), так и на фазовый состав и микроструктуру целевых продуктов. Наблюдается корреляция экспериментальной зависимости скорости горения (U) и расчетной адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) от α , что соответствует представлениям теории горения. Величина $T_{ад}$ растет при изменении α от 0 до 100 % (см. рис. 1), а повышение выхода целевого продукта в слиток (η_1 и η_2) наблюдается в интервале $\alpha = 0-30$ % (см. рис. 3). Следует отметить, что при увеличении α одновременно с температурой горения растет доля оксидной фазы в исходной смеси, что и приводит в дальнейшем (при $\alpha > 30$ %) к падению выхода целевого продукта. В результате максимальный выход целевого продукта из смеси и наибольшее содержание МАХ-фазы Cr_2AlC в конечном продукте получены при $\alpha = 30$ %.

Анализируя полученные результаты и литературные данные [12, 16], можно предположить, что МАХ-фаза Cr_2AlC образуется при взаимодействии расплава хрома с углеродом по известному механизму растворения первоначально образовавшегося карбида в окружающем расплаве. В результате происходит насыщение расплава углеродом и создаются концентрационные условия для кристаллизации фазы Cr_2AlC . Определяющим фактором является время существования жидкой фазы в условиях синтеза, которое влияет и на фазоразделение, и на содержание Cr_2AlC в конечном продукте. Очевидно, что чем выше температура синтеза, тем более длительное время материал находится в жидкофазном состоянии, приводя к большему выходу МАХ-фазы. На время «жизни» расплава также большое влияние оказывает геометрический

(масса смеси) фактор [21, 22]. Во всех экспериментах масса смеси составляла 20 г. В результате происходило быстрое охлаждение материала, приводящее к кристаллизации слитка, что не позволяло установиться равновесию в системе и образоваться монофазе Cr_2AlC . В итоге конечный продукт синтеза содержит набор фаз. Эксперименты показали, что шихты, состоящие из различного сочетания «горячей» ($3CaO_2/2Al$) и «холодной» ($Cr_2O_3/3Al/C$) смесей, горят в широком интервале соотношений реагентов.

Заключение

Показано, что, варьируя состав исходных смесей, можно существенным образом влиять на расчетные и экспериментальные параметры синтеза, а также на фазовый состав и микроструктуру конечных продуктов. Установлены оптимальные условия синтеза материала, обеспечивающие максимальный выход МАХ-фазы Cr_2AlC в составе слитка. Определяющим фактором, влияющим на содержание Cr_2AlC в конечном продукте, является время существования жидкой фазы в условиях синтеза. Показано, что максимальное содержание МАХ-фазы Cr_2AlC и выход целевого продукта достигаются при 30 %-ном содержании сильно экзотермической добавки ($3CaO_2/2Al$) в исходной шихте.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013.
2. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap

- between metals and ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. No. 1. P. 195–227.
 4. Barsoum M., El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials. *Am. Sci.* 2001. Vol. 89. No. 4. P. 336–345.
 5. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solids.* 2011. Vol. 59. No. 10. P. 2238–2257.
 6. Atikur Rahman M. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications: Review. *Am. J. Mod. Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75–91.
 7. Li H., Li S., Zhou Y. Cyclic thermal shock behaviour of a Cr₂AlC ceramic. *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. Vol. 607. P. 525–529.
 8. Tian W.B., Wang P.L., Kan Y.M., Zhang G.J., Li Y.X., Yan D.S. Phase formation sequence of Cr₂AlC ceramics starting from Cr–Al–C powders. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 443. No. 1–2. P. 229–234.
 9. Xiao L.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and thermal stability of Cr₂AlC. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. No. 8. P. 1497–1502.
 10. Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., van der Zwaag S., Sloof W.G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr₂AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. No. 5. P. 1393–1400.
 11. Panigrahi B.B., Chu M.C., Kim Y. Il, Cho S.J., Gracio J.J. Reaction synthesis and pressureless sintering of Cr₂AlC powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. No. 6. P. 1530–1533.
 12. Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Van der Biest O. Synthesis and characterization of Cr₂AlC ceramics prepared by spark plasma sintering. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. No. 22. P. 4442–4445.
 13. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. No. 12. P. 1779–1786.
 14. 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.
 15. Łopaciński M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 12. P. 3051–3053.
 16. Zhu C.-C., Zhu J., Wu H., Lin H. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles. *Rare Met.* 2015. Vol. 34. No. 2. P. 107–110.
 17. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Y., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: A crystallochemical study. *Int. J. SHS.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 217–221.
 18. Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: Новые направления и задачи. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2006. No. 5. С. 62–78. Yukhvid V.I. High-temperature liquid-phase SHS processes: New trends and tasks. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2006. Vol. 5. P. 62–78 (In Russ.).
 19. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Promising materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
 20. Горшков В.А., Милосердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr₂AlC. *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. No. 3. С. 260–266. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr₂AlC. *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 3. P. 271–277.
 21. Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2017. No. 2. С. 47–54. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yukhvid V.I. SHS Metallurgy of Cr₂AlC MAX Phase-based cast materials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 570–575.
 22. Горшков В.А., Милосердов П.А., Карпов А.В., Щукин А.С., Сычев А.Е. Исследование состава и свойств материала на основе МАХ-фазы Cr₂AlC, полученного методом СВС-металлургии. *Физика металлов и металловедение.* 2019. Т. 120. No. 5. С. 512–517. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Karpov A.V., Shchukin A.S., Sytshev A.E. Investigation of the composition and properties of a Cr₂AlC MAX phase-based material prepared by metallothermic SHS. *Phys. Met. Metallogr.* 2019. Vol. 120. No. 5. P. 471–475.
 23. Merzhanov A.G., Khaikin B.I. Theory of combustion waves in homogeneous media. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1988. Vol. 14. No. 1. P. 1–98.
 24. Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis. *Dokl. Phys. Chem.* 2010. Vol. 434. No. 2. P. 159–162.
 25. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. No. 4. P. 351–362.

УДК 621.762 : 621.777

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-21-29

Получение твердосплавного материала методом СВС-прессования в открытой матрице

© 2019 г. Ю.В. Богатов

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

Статья поступила в редакцию 03.05.19 г., доработана 11.09.19 г., подписана в печать 16.09.19 г.

Исследовалась возможность проведения СВС для состава (мас.%) 81,5Ti + 18,5В на воздухе с последующим прессованием продуктов горения в открытой стальной матрице, стенки которой ограничивают их радиальное течение, в условиях жесткого теплоотвода без использования промежуточной сыпучей среды теплоизолятора. Проведена оптимизация режимов подготовки реакционных порошковых смесей к синтезу. Для исходных порошков и реакционных смесей определены такие технологические характеристики, как насыпная плотность, уплотняемость, упругое последствие, оценивалась прочность прессовок. Показано, что в условиях интенсивного газоотделения при горении существует взаимосвязь между прочностью шихтовых прессовок, скоростью горения и изменением их объема после сгорания на воздухе. Установлена оптимальная плотность шихтовых прессовок, равная 0,75, соответствующая максимальной скорости горения без выбросов шихты при минимальном изменении объема. В результате проведенной оптимизации показана возможность эффективного и безопасного проведения процесса синтеза без использования промежуточной сыпучей среды теплоизолятора. В условиях СВС-компактирования в открытой стальной матрице получены твердосплавные пластины диаметром 60 мм и толщиной 11 мм. Структура полученного твердого сплава является уникальной с пористостью менее 0,5 % и состоит из диборида титана (~ 60 мас.%) и связующей фазы на основе титана (~ 40 мас. %). Такую структуру, полученную вследствие ускоренного охлаждения, можно определить как неравновесную, поскольку в соответствии с диаграммой состояния Ti–В основной фазой для исследуемого состава должен быть моноборид титана (TiB). Микротвердость изготовленного твердого сплава составляет $HV = 18000$ МПа.

Ключевые слова: шихтовые прессовки, технологические характеристики порошков, уплотняемость, прочность, скорость горения, СВС-компактирование в открытой матрице, твердый сплав, диборид титана.

Богатов Ю.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: xxbroddy@gmail.com.

Для цитирования: Богатов Ю.В. Получение твердосплавного материала методом СВС-прессования в открытой матрице. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 4. С. 21–29.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-21-29.

Bogatov Yu.V.

Hard alloy production by SHS compaction in an open die

The paper investigates the possibility of carrying out SHS for the Ti (81.5 wt.%) + B (18.5 wt.%) composition in the air followed by pressing combustion products in an open steel die with walls limiting their radial flow under tough heat dissipation conditions without the use of an intermediate loose medium of the heat insulator. Modes of reaction powder mixture preparation for synthesis were optimized. Such process characteristics as bulk density, compaction, elastic aftereffect were determined for initial powders and reaction mixtures, and the strength of compactions was estimated. It is shown that there is a relationship between the strength of charge compacts, combustion rate and changes in their volume after combustion in the air under intensive gas liberation during combustion. The optimal charge compact density was found equal to 0.75 corresponding to the maximum combustion rate without charge emissions with a minimum change in volume. As a result of the optimization, the possibility of effective and safe conduct synthesis process without the use of an intermediate loose medium of the heat insulator is shown. Hard-alloy plates with a diameter of 60 mm and a thickness of 11 mm were obtained in the open steel die under SHS compaction conditions. The structure of the resulting hard alloy is unique with a porosity of less than 0.5 %. It consists of titanium diboride (~60 wt.%) and titanium-based binder phase (~ 40 wt.%). Such a structure obtained as a result of accelerated cooling can be defined as nonequilibrium, since the main phase for the studied composition should be titanium monoboride (TiB) in accordance with the Ti–B state diagram. The microhardness of the fabricated hard alloy is $HV = 18000$ MPa.

Keywords: charge compacts, process characteristics of powders, compactability, strength, combustion rate, SHS compaction in an open die, hard alloy, titanium diboride.

Bogatov Yu.V. – Cand. Sci. (Tech.), researcher of the laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Akad. Osip'yan str., 8). E-mail: xxbroddy@gmail.com.

Citation: Bogatov Yu.V. Hard alloy production by SHS compaction in an open die. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2019. No. 4. P. 21–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-21-29.

Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из перспективных способов получения новых твердосплавных материалов с минимальной пористостью. Наибольшее количество исследований посвящено методу СВС-компактирования в песчаной пресс-форме [1, 2]. Также известно о работах по прессованию продуктов синтеза в жесткой пресс-форме [3] и «свободным сжатием» [4–6].

Метод СВС-компактирования с использованием песчаной пресс-формы получил заслуженное признание как новое технологическое направление, поскольку позволял решать ряд вопросов, связанных с безопасностью и эффективностью изготовления твердосплавных пластин. Применением промежуточной песчаной среды между продуктами синтеза и элементами пресс-оснастки предотвращалось разбрасывание шихты при горении, ограничивался рост «объема» шихтовых прессовок в процессе горения, обеспечивались относительно спокойный газоотвод, теплоизоляция и последующее прессование с возможностью достаточно простого извлечения горячих продуктов синтеза без повреждения самой пресс-оснастки. Однако, несмотря на очевидные преимущества этого метода, существует и ряд недостатков, присутствующих только этой технологической схеме: достаточно большой дефектный слой на твердосплавных пластинах, для удаления которого требуется существенная механическая обработка алмазным инструментом; краевые эффекты, связанные с неравномерным распределением давления внутри песчаной пресс-формы при горячем прессовании; определенная зависимость свойств твердого сплава от характеристик песчаной среды [7]. Поэтому если минимизировать рост «объема» прессованных образцов при синтезе, решить проблему разбрасывания шихты при горении на воздухе и обеспечить достаточно спокойный процесс газоотвода, то можно проводить синтез и компактирование без использования промежуточной сыпучей среды.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности проведения СВС для системы Ti—V на воздухе с последующим прессованием продуктов горения в открытой матрице в условиях жесткого теплоотвода без использования промежуточной сыпучей среды теплоизолятора. Схема прессования представлена на рис. 1.

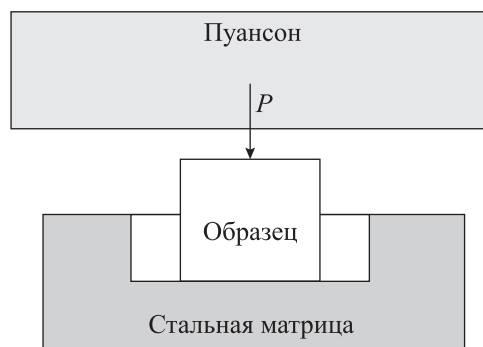


Рис. 1. Схема СВС-прессования в открытой матрице

Методика эксперимента

В работе для приготовления реакционной шихты были использованы порошки титана марки ПТС и порошок аморфного технического бора (ТУ 113-12-132-83) с содержанием бора не менее 93 %. Составы шихтовых смесей соответствовали монобориду титана: 81,5 мас.% Ti + 18,5 мас.% В. Исходные порошки смешивали в цилиндрических шаровых мельницах при соотношении шихты и шаров 1 : 6 в течение 18 ч. Спрессованные образцы диаметром 50 мм и весом 125 г помещали на дно цилиндрической стальной матрицы, стенки которой ограничивали радиальное течение продуктов синтеза после приложения давления сверху (см. рис. 1). Инициирование процесса горения проводили с помощью вольфрамовой спирали.

Из практики порошковой металлургии известно [8], что помимо химических и физических свойств порошков принято определять их технологические показатели: насыпную плотность, плотность утряски, угол естественного откоса, текучесть, уплотняемость, прессуемость, формуемость. В рамках поставленной задачи определяли насыпную плотность для порошков исходных и после смешения, уплотняемость полученных порошковых смесей, а также проводили анализ применительно к особенностям горения шихтового состава Ti + 18,5 мас.% В.

Определение насыпной плотности проводили с помощью стеклянного цилиндрического сосуда с известным объемом 270 см³, в который с расстояния 50 мм через воронку диаметром 10 мм сыпались используемые порошки титана, бора и их смеси. Полученные значения по результатам 3–5 проб усредняли. Для титанового порошка марки ПТС насыпная плотность составляла 0,82 г/см³, в относительных единицах — $\theta_{Ti} = 0,18$, для бора

аморфного коричневого — $0,30 \text{ г/см}^3$ и $\theta_B = 0,17$ соответственно. Для расчетов применяли значения плотностей компактных титана ($4,5 \text{ г/см}^3$) и аморфного бора ($1,73 \text{ г/см}^3$).

Фазовый состав твердосплавных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Микроструктуру образцов и химический элементный состав изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra Plus» (Carl Zeiss, Германия) с системой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» (Oxford Instruments Co., Великобритания).

Исследование свойств порошковых смесей

После смешения шихтовые смеси выгружали и определяли их насыпную плотность по результатам усреднения 3 проб, которая составила $1,07 \text{ г/см}^3$, в относительных единицах — $0,31$ с учетом того, что расчетная теоретическая плотность компактной смеси для исследуемого состава — $3,4 \text{ г/см}^3$. Прессование 5 образцов (табл. 1) из порошковой смеси проводили в пресс-форме диаметром 50 мм в интервале давлений $P = 5 \div 80 \text{ МПа}$. Фиксировали разницу между положениями пуансона пресс-формы под нагрузкой и после снятия давления, которая определяла величину упругого последствия — $\varepsilon = (h_1 - h_0)/h_0$. После извлечения из пресс-формы у шихтовых брикетов измеряли высоту (h) и диаметр (d) и рассчитывали относительную плотность (θ). Результаты измерений представлены в табл. 1.

Упругое последствие при $P = 5 \div 25 \text{ МПа}$ практически отсутствует, что можно связать с 1-й стадией уплотнения — структурной деформацией [8, 9]. При давлениях выше 25 МПа происходит

переход к следующим двум стадиям уплотнения — упругой и пластической деформациям, которые на практике часто протекают одновременно [8, 9]. Прессование выше 80 МПа сопровождается экстремальным ростом величины упругого последствия и резким снижением удельного электросопротивления (ρ), что, вероятно, связано со значительным увеличением контактной поверхности между частицами титана. Это также подтверждается торможением роста плотности с повышением давления прессования на кривой уплотнения до 80 МПа (рис. 2). В предпоследней колонке табл. 1 представлены данные по коэффициенту обжата прессовок ($K_{\text{обж}}$), рассчитанному как отношение плотности прессованных образцов к насыпной плотности шихты [8].

Кривая уплотнения в логарифмических координатах (рис. 3) также подтверждает смену механизма уплотнения выше давления прессования 25 МПа ($\lg P = 0,4$), о чем свидетельствует изменение угла наклона кривой прессования к оси абсцисс.

Относительный объем прессовки ($V_{\text{отн}}$ на рис. 3) представляет из себя безразмерную величину, обратную относительной плотности. В отличие от

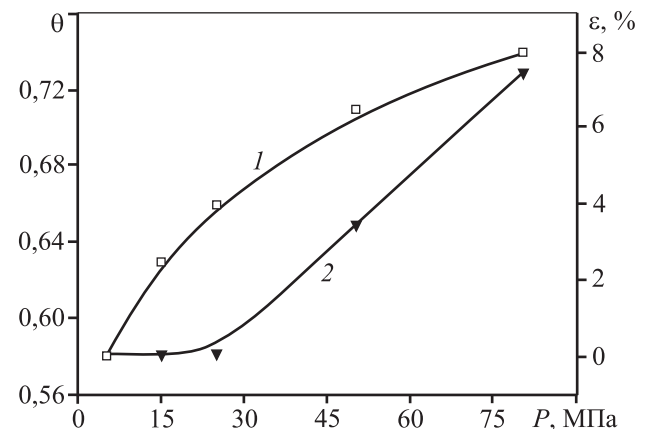


Рис. 2. Зависимости относительной плотности прессовок (1) и их упругого последствия (2) от давления прессования

Таблица 1. Характеристики шихтовых прессовок

№ образца	P , МПа	ε , %	h , мм	d , мм	θ	$K_{\text{обж}}$	ρ , Ом·см
1	5,0	0,5	28,0	50,2	0,60	1,93	$8,5 \cdot 10^6$
2	13	0,5	26,5	50,2	0,63	2,03	$2,5 \cdot 10^6$
3	25	1,2	25,5	50,5	0,65	2,10	$8,5 \cdot 10^5$
4	50	3,5	23,5	50,6	0,71	2,29	$7,5 \cdot 10^3$
5	78	7,3	22,0	51,0	0,75	2,39	$1,5 \cdot 10^3$

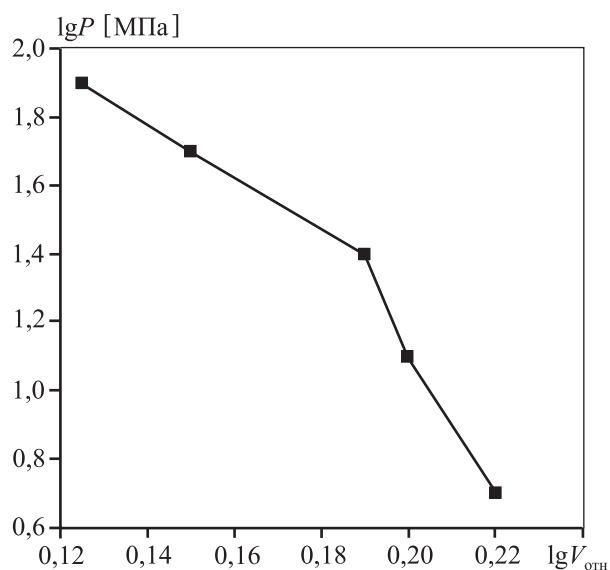


Рис. 3. Зависимость относительного объема (плотности) прессовок от давления в логарифмических координатах

прессования монопорошков, зависимость плотности от давления в логарифмических координатах не является прямой линией, что может свидетельствовать о том, что классическая теория [9] плохо описывает прессование двухкомпонентной смеси с сильно различающимися по плотностям компонентами. Однако следует отметить, что из практики прессования монопорошков [8] известно, что логарифмическая кривая с выпуклостью вверх свидетельствует о более твердой наружной поверхности частиц порошка по сравнению с внутренней [8]. В нашем случае, поскольку частицы титана по размерам отличаются от частиц бора на порядок, такую форму кривой можно связать с упрочнением поверхности Ti-частиц за счет увеличения площади контакта с B-частицами при прессовании.

Коэффициент обжатия ($K_{обж}$) — еще одна технологическая характеристика прессовок, используемая для оценки их прочности (рис. 4). Прочность прессовок в нашем случае напрямую связана с величиной контактной поверхности между частицами титана и хорошо описывается зависимостью удельного электросопротивления прессовок (ρ) от плотности и давления прессования (см. табл. 1). Поскольку зависимости ρ и $K_{обж}$ от P аналогичны (обе характеристики увеличиваются с ростом давления прессования), то в нашем случае $K_{обж}$ можно использовать для оценки прочности прессовок. Чем больше $K_{обж}$, тем выше прочность. Как будет показано ниже, в условиях интенсивно-

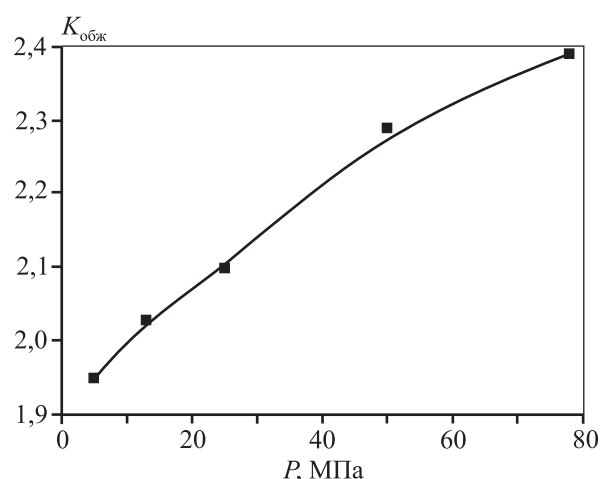


Рис. 4. Зависимость коэффициента обжатия от давления прессования

го газовыделения прочность прессовок — одна из важнейших характеристик, определяющая скорость горения, от которой, в свою очередь, зависят теплофизические параметры горячего прессования, а в конечном счете — свойства твердосплавных материалов.

Исследование процесса горения

Все прессованные брикеты поджигали в свободном состоянии с помощью вольфрамовой спирали и термопарным методом определяли скорости горения (U_r). Результаты их измерений, а также количественная оценка увеличения объемов образцов после сгорания относительно начального объема шихтовых прессовок ($\Delta V/V_0$), масса образцов после сгорания в зависимости от плотности (θ) и характеристик прочности ($K_{обж}$) представлены в табл. 2. Все образцы в разной степени увеличивались в размерах с искажением первоначальной формы. У образцов 4 и 5 с большей начальной плотностью наблюдались более высокие скорости горения и меньшее изменение в размерах.

Объем сгоревших на воздухе шихтовых брикетов определяли методом гидростатического взвешивания после помещения их в расплавленный парафин с целью образования на поверхности пленки, защищающей от проникновения внутрь воды из-за наличия открытой пористости. Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что в условиях интенсивного газоотделения существует взаимосвязь между увеличением объема образцов после сгорания на воздухе, скоростью горения и проч-

Таблица 2. Характеристики сгоревших на воздухе образцов

№ образца	θ	$\Delta V/V_0, \%$	$U_r, \text{см/с}$	Масса, г	$K_{\text{обж}}$
1	0,60	53	1,8	120	1,93
2	0,63	39	2,2	123	2,03
3	0,65	37	2,5	126	2,10
4	0,71	30	2,8	126	2,29
5	0,75	10	3,1	129	2,39

ностью прессовок. Поэтому целесообразно построить графики зависимостей скорости горения и изменения объемов шихтовых прессовок от показателя их прочности (рис. 5).

Образцы после сгорания взвешивали (см. табл. 2) — на их конечную массу влияли, во-первых, степень их разбрасывания в процессе горения (потеря массы), а во-вторых, поглощение кислорода и азота из воздуха (прибавка массы). В результате масса всех образцов увеличилась (начальная масса шихты 115 г). Оба описанных процесса негативны для получения компактных изделий, что в условиях горения на воздухе с последующим прессованием ставит задачу сведения их влияния к минимуму.

Из представленных результатов следует, что скорость горения шихтовых брикетов возрастает приблизительно на 70 % с повышением их плотности и прочности, что является следствием увеличения контактной поверхности частиц. Аналогичным образом ведет себя характеристика $\Delta V/V_0$, что

указывает на тесную взаимосвязь между временем сгорания образцов и их ростом: шихтовые брикеты, сгорающие с большей скоростью, увеличивают свой объем в меньшей степени.

Анализируя полученные результаты, можно прийти к выводу, что поскольку образец 1 имел минимальную из всех скорость горения, максимальную потерю массы (максимальный выброс горячей шихты за пределы прессовки), минимальную прочность и, как следствие, наибольшее увеличение объема после сгорания, то он наименее перспективен для использования в данной технологической схеме синтеза.

И напротив, образец 5 при максимальных значениях плотности и прочности, наибольшей скорости горения и минимальном изменении в объеме после сгорания является более технологичным (по сравнению с остальными) для СВС-компактирования в открытой стальной матрице.

Обсуждение результатов по горению и прессованию

Увеличение скорости горения с ростом плотности прессовок для нашего состава хорошо объясняется в рамках модели плавления, капиллярного растекания частиц титана по частицам сажи, бора с последующим реакционным взаимодействием [10]. Повышение плотности и площади контактов частиц прессовок оказывает влияние на скорость горения через изменение теплопроводности шихты и сокращение общей протяженности капилляров, увеличивая U_r . В работе [11] отмечалась прямая зависимость скорости горения шихтовых смесей с титановыми порошками от электропроводности прессовок, которая, в свою очередь, определяется площадью контактной поверхности между титановыми частицами и напрямую связана с прочностью шихтовых брикетов. Фактором, снижающим U_r в прессованном брикете, является

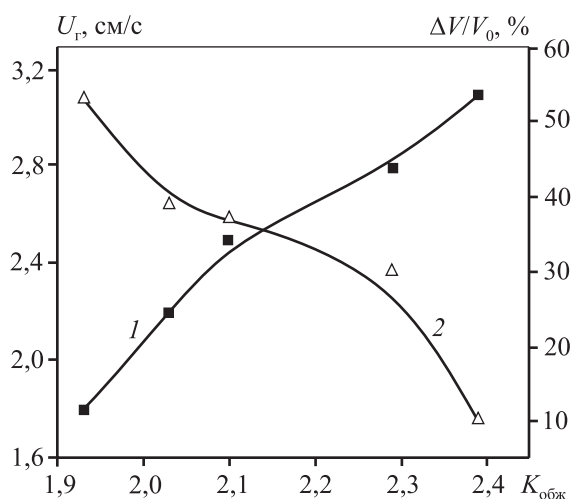


Рис. 5. Зависимости скорости горения (1) и изменения объема прессовок (2) от их прочности

ся интенсивное газоотделение, сопровождающее движение фронта горения. Каркас прессованных брикетов оказывает в разной степени (в зависимости от прочности) сопротивление выбросу из их объемов при горении газов. В условиях интенсивного газовойделения с повышением прочности прессовок увеличивается скорость горения.

Еще одним фактором, влияющим на скорость горения, является соотношение объема участвующего в капиллярном растекании титанового расплава и объема пор — капилляров из порошка бора. Реакционное взаимодействие во фронте горения протекает наиболее полно в случае равенства объемов пор и титанового расплава. Именно это условие, по данным работы [12], обеспечивает максимум на кривой зависимости скорости горения от плотности.

По данным [13], именно образование TiB_2 является ведущей реакцией в процессе взаимодействия титана и бора. Принимая во внимание эти результаты, рассчитаем для нашего исследуемого состава объем пор, равный объему расплавленного титана, необходимому для образования TiB_2 . Учитывая, что после плавления титан увеличивает свой объем на 10 %, получим, что условия, при которых образуется максимальная реакционная поверхность во фронте горения, соответствуют пористости ~25 %.

Результаты по скорости горения образцов, представленные выше, хорошо соответствуют расчетной величине оптимальной пористости. Минимальное время сгорания соответствует прессованному брикету с плотностью 0,75. Такое значение оптимальной пористости (25 %) объясняет отсутствие максимума на графике скорости горения от плотности. Получение более плотных шихтовых брикетов (более 75 %) не представляется технически возможным, поскольку используемое давление прессования сопровождалось резким увеличением упругого последействия. Это указывает на достижение максимально возможной плотности в данных условиях предварительного прессования.

Синтез твердосплавных заготовок и исследование их структуры

Проведенные исследования по оптимизации параметров горения и свойств шихтовых брикетов показали, что образец 5 является наиболее технологичным для проведения СВС с последующим компактированием в жесткой стальной матрице. Шихтовые прессовки, соответствующие режиму

приговления 5, помещенные на дно стальной матрицы (см. рис. 1), спокойно сгорали без выбросов шихты за 2,0—2,5 с, после чего через 1—2 с к ним прикладывалось давление ~100 МПа с выдержкой 2,0 с. Затем горячепрессованные образцы, представляющие в итоге пластины диаметром 60 мм и толщиной 11 мм, извлекали из матрицы и охлаждали. Взвешивание образцов после охлаждения показало, что потери их массы составляют 10—12 % от начальной. Сравнивая их свойства с характеристиками образцов, сгоревших на воздухе без компактирования (см. табл. 2), можно сделать вывод, что уплотнение и деформация продуктов синтеза предотвращают их насыщение кислородом и азотом из воздуха.

Полученные таким образом твердосплавные заготовки шлифовали и резали алмазным инструментом, после чего готовили шлифы для рентгенофазового и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ показал, что состав синтезированных сплавов в основном определяется TiB_2 (~60 %) и титановой связкой (~40 %) с растворенным в ней бором. Также присутствуют следы фазы TiB , содержание которой не превышает 5 мас. %.

Исследование микроструктуры верхней и нижней части образцов не выявило характерных различий, что может быть связано с уплотнением и деформацией образцов при достаточно большом количестве жидкой фазы на основе титана.

Микроструктура компактных образцов приведена на рис. 6. Общая пористость не превышала 0,5 %. Количественный анализ показал, что темная фаза (см. 1 и 2 на рис. 6) размером 1—2 мкм, по составу соответствующая дибориду титана, находится в окружении более светлой фазы (4, 5) с меньшим содержанием бора, представляющей из себя твердый раствор бора в титане. Светлая фаза, являющаяся связующей между диборидными зернами, также неоднородна. Внутри нее кристаллизуются в небольшом количестве (~3 мас. %) включения игольчатой формы (3, 6), по составу близкие к монобориду титана. Избыточное содержание титана в исходной композиции ($TiB_2 + 40 \text{ мас. \% B}$) привело к тому, что в конечном продукте отсутствует непрерывный каркас из боридных зерен. При такой микроструктуре, содержащей пластичную матрицу, облегчаются условия деформации материала, включающего хрупкие боридные фазы TiB_2 и TiB .

Известно немного исследовательских и технологических работ, посвященных горению и по-

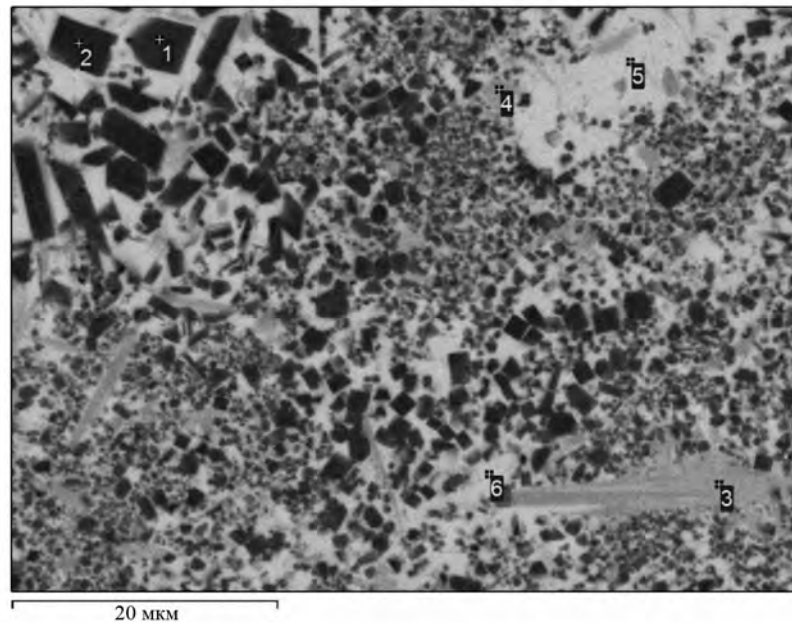


Рис. 6. Характерная микроструктура твердосплавных образцов после синтеза

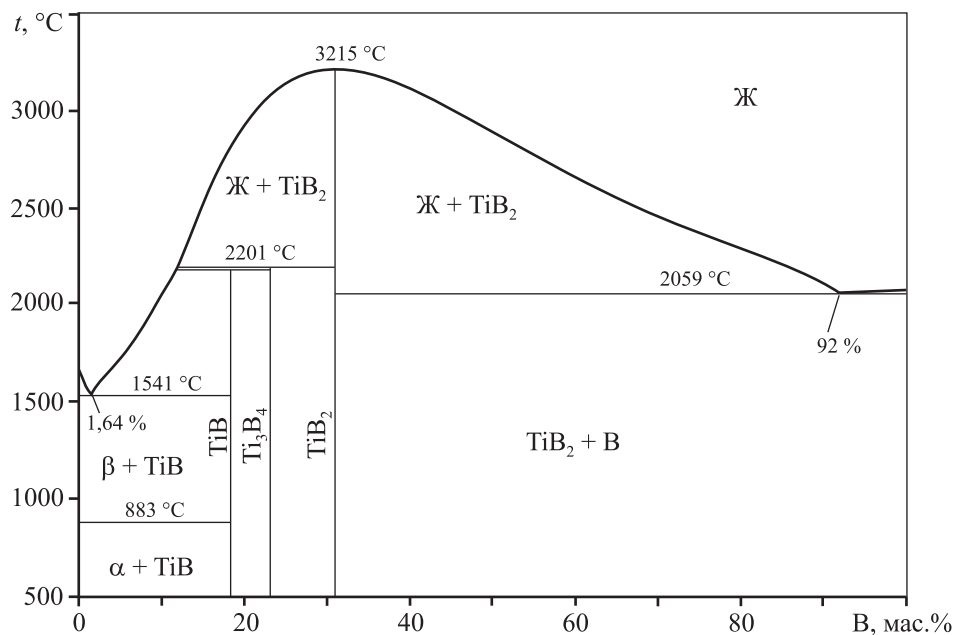


Рис. 7. Диаграмма состояния Ti–B

лучению компактных материалов в системе титан–бор [14–22]. Наиболее близкие по тематике исследования приведены в [15–17]. В них измерялись параметры горения и изучались вопросы структурообразования в зависимости от содержания бора в шихтовых брикетах составов Ti–B при СВС-компактировании. По данным [16], основной фазой в компактных материалах, аналогичных на-

шему составу (Ti + 18,5 мас.% B), являлся моноборид титана (TiB), что полностью соответствовало равновесной диаграмме состояния Ti–B (рис. 7).

В условиях использования новой технологической схемы синтеза для шихтового состава Ti + 18,5 мас.% B получены твердосплавные образцы, структура которых определялась в основном диборидом титана (~60 %) и титановой связкой

(~40 мас.%). Поскольку этот результат не согласуется с диаграммой состояния Ti—B, а также с ранее полученными результатами [15—17], структуру полученного в нашем случае сплава можно считать неравновесной.

Микротвердость полученного сплава, определенная по стандартной методике [23], составила $HV = 18000$ МПа.

Заключение

В результате оптимизации параметров синтеза и режимов подготовки реакционных порошковых смесей показана возможность проведения эффективного и безопасного процесса СВС-компактирования в открытой стальной матрице. Показано, что основным параметром, обеспечивающим возможность технологического использования новой схемы, является максимальная прочность шихтовых прессовок. Получен компактный твердосплавный материал с минимальной пористостью (<0,5 %) и уникальным фазовым составом (60TiB₂—40Ti), не соответствующим равновесной диаграмме состояния Ti—B, что, вероятно, связано с условиями ускоренного охлаждения.

Автор выражает благодарность проф. А.М. Столину за постановку задачи и предоставление возможности использования ресурсов своей лаборатории при проведении работы, а также А.П. Чижикову и А.С. Константинову за непосредственное участие при изготовлении образцов для исследований.

Литература/References

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: ИСМАН РАН, 1989.
Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of searches and finds. Chernogolovka: ISMAN RAS, 1989 (In Russ.).
2. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В кн.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333—353.
Pityulin A.N. Power compaction in SHS processes. In: Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333—353 (In Russ.).
3. Епишин К.Л., Питюлин А.Н., Мержанов А.Г. Уплотнение материалов, образующихся при СВС. *Порошк. металлургия*. 1992. No. 6. С. 14—19.
Epishin K.L., Pityulin A.N., Merzhanov A.G. Compaction of materials formed during SHS. Poroshkovaya metallurgiya. 1992. No. 6. P. 14—19 (In Russ.).
4. Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С., Алымов М.И. Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия. *Докл. Академии наук*. 2018. Т. 480. No. 6. С. 681—683.
Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Alymov M.I. Production of large compact plates of ceramic powder materials by free SHS-compression. Doklady Akademii nauk. 2018. Vol. 480. No. 6. P. 681—683 (In Russ.).
5. Бажин П.М., Столин А.М., Константинов А.С., Коститсына Е.В., Игнатов А.С. Ceramic Ti—B composites synthesized by combustion followed by high-temperature deformation. *Materials*. 2016. Vol. 9. Iss. 12. No. 1027. DOI: 10.3390/ma9121027.
6. Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М., Коститсына Е.В., Игнатов А.С. Ti—B-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review). *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2018. Vol. 108. P. 79—88.
7. Федотов А.Ф. Закономерности уплотнения и формообразования при СВС-прессовании с сыпучей оболочкой. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2008. No. 1. P. 16—23.
Fedotov A.F. Regularities of compaction and forming during SHS-pressing with a loose shell. Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2008. No. 1. P. 16—23 (In Russ.).
8. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
9. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
Balshin M.Yu. Scientific basis of fiber powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
10. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis: Introduction to structural macrokinetics. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).
11. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Емельянов А.Н., Илларионова Е.В., Шкиро В.М. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения. *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40. No. 5. С. 74—80.
Kochetov N.A. Rogachev A.S., Emelyanov A.N., Illarionova E.V., Shkiro V.M. Microstructure of heterogeneous

- mixtures for gas-free combustion. *Fizika goreniya i vzryva*. 2004. Vol. 40. No. 5. P. 74—80 (In Russ.).
12. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мерзжанов А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1981. No. 6. С. 10—15.
Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G. On the influence of capillary spreading on the combustion process of gas-free systems. *Fizika goreniya i vzryva*. 1981. No. 6. P. 10—15 (In Russ.).
 13. Вадченко С.Г., Мухина Н.И., Шукин А.С. Исследование кинетики взаимодействия бора с расплавленным титаном.
Vadchenko S.G., Mukhina N.I., Shchukin A.S. Investigation of the kinetics of the interaction of boron with molten titanium (In Russ.). http://www.ism.ac.ru/events/isman2016/pdf/Vadchenko_2.pdf.
 14. Акоюн А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. *Физика горения и взрыва*. 1978. No. 3. С. 70—75.
Akopyan A.G., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion mode. *Fizika goreniya i vzryva*. 1978. No. 3. P. 70—75 (In Russ.).
 15. Tavadze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, 2013. Vol. XIX. DOI10.1007/978-3-642-35205-8
 16. Tavadze G., Khantadze J. The impact of fractional difference of components on the properties of hard alloys produced by the SHS method. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.* 2010. Vol. 4. P. 70—73.
 17. Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, V.L. Kvanin. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. Vol. 348. Iss. 1—2. P. 41—46.
 18. Щербakov В.А., Грядунов А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома. *Письма о материалах*. 2015. Т. 5. No. 1. С. 20—23. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>.
Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V. SHS-compaction of ceramic composites based on titanium and chrome borides. *Pisma o materialakh*. 2015. Vol. 5. No. 1. P. 20—23 (In Russ.).
 19. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B₄C—TiB₂ composite. *Adv. Mater. Technol.* 2016. Iss. 4. P. 16—21. <https://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>.
 20. Hamza Cheloui, Zhaohui Zhang, Xiangbo Shen. Microstructure and mechanical properties of TiB—TiB₂ Ceramic matrix composites fabricated by spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528. No. 10—11. P. 3849—3853. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.096.
 21. Hu J., Dong X., Tosto S. Microstructure of face centered cubic (fcc) TiB powder synthesized by boronizing of Ti powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. Iss. 7. P. 1—4. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05229.x.
 22. Hu Y.B., Zhao B., Ning F.D., Wang H., Cong W.L. In-situ ultrafine three-dimensional quasi-continuous network microstructural TiB reinforced titanium matrix composites fabrication using laser engineered net shaping. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 195. P. 116—119. DOI: 10.1166/sam.2018.2853.
 23. ГОСТ Р ИСО 6507-1 2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу.
GOST R ISO 6507-1 2007. Metals and alloys. Measurement of Vickers hardness (In Russ.).

Получение и исследование металлокерамических композитов системы Ni–Al–O с малой добавкой наночастиц MgAl₂O₄

© 2019 г. Л.Е. Агуреев, В.И. Костиков, И.Н. Лаптев, А.И. Канушкин, Ж.В. Еремеева, А.В. Иванов, А.А. Ашмарин, Е.А. Высотина, Б.С. Иванов

ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 21.08.19 г., доработана 16.09.19 г., подписана в печать 18.09.19 г.

Приводятся результаты получения и исследования структуры и свойств керметов на основе порошков оксида алюминия и никель-алюминиевого сплава с добавкой 0,1 мас.% наночастиц алюмомагниевого шпинели, спеченных электроискровым методом на установке FCT-HP D 25 в среде аргона при температуре $t = 1470$ °С в течение 30 мин. Представлены результаты ТГ- и ДСК-анализа шихты NiAl–65Al₂O₃ при температурах до 1300 °С. Установлено, что шпинель MgAl₂O₄ в виде отдельных наночастиц (60 нм) или агрегатов (менее 700 нм) присутствует по границам зерен композита. Для описания механизмов деградации прочностных свойств разрабатываемых материалов были проведены исследования внутреннего трения при $t = 20$ –900 °С и высокотемпературный рентгенофазовый анализ при $t = 700$, 800 и 900 °С. Показано влияние наночастиц на внутреннее трение композита в интервале $\Delta t = 20$ –900 °С в системе NiAl–65Al₂O₃–0,1MgAl₂O₄. Обсуждены возможные механизмы деградации прочностных свойств керметов при повышении температуры. Выдвинуто предположение о том, что появление при высоких температурах экстремумов на кривых внутреннего трения может быть вызвано смещением границ фаз интерметаллидов и оксидной составляющей из-за разных коэффициентов термического расширения (КТР). Обнаружено положительное влияние добавок наночастиц шпинели на кратковременную жаропрочность керметов при $t = 750$ °С. Исследование кратковременной жаропрочности при $t = 750$ °С показало, что образец с наночастицами более стабилен, чем немодифицированный образец, что, согласно теории Образцова–Лурье–Белова и ряду проведенных на металлических матрицах исследований, можно связать с влиянием сформировавшихся межфазных зон упрочнения вокруг наночастиц.

Ключевые слова: кермет, никель-алюминий, оксид алюминия, шпинель, внутреннее трение, высокотемпературный рентгенофазовый анализ, жаропрочность.

Агуреев Л.Е. – канд. техн. наук, науч. сотр. отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» (125438, г. Москва, ул. Онежская, 8). E-mail: trynano@gmail.com.

Костиков В.И. – докт. техн. наук, проф. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).

Лаптев И.Н. – инженер отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша». E-mail: rvah@mail.ru.

Канушкин А.И. – инженер отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша». E-mail: kanushkin.andrey@icloud.com.

Еремеева Ж.В. – докт. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСиС». E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Иванов А.В. – инженер отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Ашмарин А.А. – канд. техн. наук, инженер отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша». E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Высотина Е.А. – инженер отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Иванов Б.С. – инженер отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша». E-mail: ibs@live.ru.

Для цитирования: Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Лаптев И.Н., Канушкин А.И., Еремеева Ж.В., Иванов А.В., Ашмарин А.А., Высотина Е.А., Иванов Б.С. Получение и исследование металлокерамических композитов системы Ni–Al–O с малой добавкой наночастиц MgAl₂O₄. Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 4. С. 30–37. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-30-37.

Agureev L.E., Kostikov V.I., Laptev I.N., Kanushkin A.I., Ereemeeva Zh.V., Ivanov A.V., Ashmarin A.A., Vysotina E.A., Ivanov B.S.

Preparation and study of Ni–Al–O system cermet composites with a small addition of MgAl₂O₄ nanoparticles

The paper presents the results of obtaining and studying the structure and properties of cermets based on powders of aluminum oxide and nickel-aluminum alloy doped with 0.1 wt.% of aluminum-magnesium spinel nanoparticles sintered by the electrospark method on the FCT-HP D 25 unit in argon at $t = 1470$ °С for 30 min. The results of the NiAl–65Al₂O₃ charge TG and DSC analysis at

up to 1300 °C are presented. It is found that $MgAl_2O_4$ spinel in the form of individual nanoparticles (60 nm) or aggregates (less than 700 nm) are present along the grain boundaries of the composite. Internal friction studies at $t = 20+900$ °C and high-temperature X-ray phase analysis at $t = 700, 800$ and 900 °C were carried out to describe strength properties degradation mechanisms of the developed materials. The effect of nanoparticles on the internal friction of the composite within $\Delta t = 20+900$ °C in the $NiAl-65Al_2O_3-0.1MgAl_2O_4$ system is shown. Potential mechanisms for cermet strength properties degradation with increasing temperature are discussed. It is suggested that the appearance of extrema on internal friction curves at high temperatures can be caused by shifted phase boundaries of intermetallic compounds and the oxide component due to different coefficients of thermal expansion (CTE). A positive effect of doping with spinel nanoparticles on the short-term heat resistance of cermets at $t = 750$ °C is found. The study of short-term heat resistance at $t = 750$ °C showed that the sample with nanoparticles is more stable than the unmodified sample, which can be associated with the influence of interfacial hardening zones formed around nanoparticles according to the Obraztsov-Lurie-Belov theory and a number of studies carried out on metal matrices.

Keywords: cermet, nickel-aluminum, alumina, spinel, internal friction, high-temperature X-ray phase analysis, high temperature strength.

Agureev L.E. – Cand. Sci. (Tech.), scientific researcher of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center» (125438, Russia, Moscow, Onezhskaya str., 8). E-mail: trynano@gmail.com.

Kostikov V.I. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

Laptev I.N. – engineer of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center». E-mail: rvah@mail.ru.

Kanushkin A.I. – engineer of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center». Email: kanushkin.andrey@icloud.com.

Eremeeva Zh.V. – Dr. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Ivanov A.V. – engineer of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center».

Ashmarin A.A. – Cand. Sci. (Tech.), engineer of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center». E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Vysotina E.A. – engineer of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center».

Ivanov B.S. – engineer of the Nanotechnology Department, State Research Center «Keldysh Center». E-mail: ibs@live.ru.

Citation: Agureev L.E., Kostikov V.I., Laptev I.N., Kanushkin A.I., Eremeeva Zh.V., Ivanov A.V., Ashmarin A.A., Vysotina E.A., Ivanov B.S. Preparation and study of Ni–Al–O system cermet composites with a small addition of $MgAl_2O_4$ nanoparticles. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 30–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-30-37.

Введение

Металлокерамические материалы на основе никеля с добавлением различных тугоплавких оксидов обладают высокими прочностными и антикоррозионными свойствами при повышенных температурах [1–5]. Они могут использоваться для изготовления конструкций энергетических установок, работающих на расплавленных солях [6–9]. Такие материалы обладают необходимой пластичностью, обеспечиваемой металлическими составляющими. Кроме того, ряд исследований показал, что ввод в металл малых добавок тугоплавких наночастиц способствует существенному повышению его механических свойств [10–12]. Согласно целой плеяде работ [13–19], посвященных исследованию влияния на металлы или керамику наночастиц тугоплавких соединений, находящихся на границе зерен матрицы, они оказывают следующие воздействия:

— измельчают зерно, не давая расти и перемещаться границам, увеличивая предел текучести

и разрушающее напряжение, сохраняя расстояние между собой и стабилизируя приобретенную структуру на стадии холодного прессования. Являются препятствием для движения фронта дислокаций, так как сохраняют некогерентность на границе зерен [13, 15–17];

— способствуют упрочнению по механизму двойных границ зерен [16, 18];

— тормозят ползучесть по границам зерен, вдавливаясь в матрицу и поворачиваясь при распространении трещины [15, 19];

— ограничивают зарождение и способствуют аннигиляции вакансий, повышая сопротивление ползучести по границам зерен [14];

— препятствуют диффузии молекул окислителя, адсорбируя его на своей поверхности [13].

В данной работе были получены образцы металлокерамики на основе никель-алюминиевого сплава и оксида алюминия с малой добавкой алюмомагниевого шпинели.

Цель работы — получение образцов керметов системы NiAl—65Al₂O₃ с добавкой наночастиц алюмомагниевого шпинели, исследование их структуры, особенностей фазообразования и физико-механических свойств в широком интервале температур.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов керметов различного состава (см. таблицу) применяли следующие порошки: ПВ-Н70Ю30 (20—63 мкм, Ni — 69 %, Al — 30,5 %, АО «Полема», г. Тула), оксид алюминия ЧДА (20 мкм, 97 %, Донецкий завод химических реактивов), нанопорошок шпинели (10 нм, 100 м²/г, > 99 %, РХТУ, г. Москва). Для смешения использовали планетарную центробежную мельницу «Активатор-2 SL» (ООО «Завод химического машиностроения», р.п. Дорогино, Новосибирская обл.) со стальными стаканами и шарами диаметром 5 мм и соотношением порошок : шары = 1 : 3, скорость вращения диска 700 об/мин. Ввод наночастиц шпинели в количестве 0,1 мас.% проводили в изопропиловом спирте с добавлением 0,1 мас.% олеиновой кислоты под воздействием ультразвука и непрерывного перемешивания лопастной мешалкой. Прессование и спекание осуществляли электроискровым методом на установке FCT-HP D 25 (FCT Systeme GmbH, Германия) в среде аргона при температуре 1470 °С в течение 30 мин и давлении прессования 50 МПа. Образцы получали в виде цилиндров с параметрами Ø 30×3 мм. Предел прочности определяли при комнатной и повышенной (750 °С) температурах методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине «TestSystems-ВакЭто» (ГНЦ ФГУП Центр Келдыша, г. Москва). Модуль упругости и внутреннее трение оценивали с помощью ультразвуковой установки «Муза» при $t = 20$ и 750 °С. Микроструктуру изучали на сканирующем электронном микроскопе «FEI Quanta 600 FEG» (FEI, Нидерланды). Термогравиметрический анализ и дифференциальную калориметрию порошка шихты проводили при температу-

Состав образцов, мас. %

Образец	NiAl	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
1	35,0	65	0
2	34,9	65	0,1

рах 20—1300 °С на термоанализаторе «STA 449 F1 Jupiter» (NETZSCH, Германия) с блоком «QMS 403 Aeolos» для масс-спектрометрических измерений. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на установке «Empyrean» (PANalytical, Нидерланды) с высокотемпературной приставкой.

Результаты и их обсуждение

Спрессованную шихту составов NiAl—65Al₂O₃ и NiAl—65Al₂O₃—0,1MgAl₂O₄ подвергли ТГ- и ДСК-анализу до $t = 1300$ °С (рис. 1), результаты которых подтвердили ее стабильность на всем температурном промежутке (кривые для шихт обоих составов идентичны). Незначительное изменение массы до 600 °С связано с испарением влаги, выгоранием растворителя (изопропиловый спирт) и ПАВ.

На рис. 2 представлена микроструктура смеси порошков NiAl и Al₂O₃, полученной в планетарной мельнице. Зерна имеют различный размер, в основном менее 15 мкм, а также субмикронные масштабы (менее 1 мкм).

Рис. 3 иллюстрирует микроструктуру образца NiAl—65Al₂O₃—0,1MgAl₂O₄. Зерна (менее 10 мкм) или конгломераты зерен (20—200 мкм) никелевого сплава расположены по границам зерен матрицы из оксида алюминия, размер которых находится в пределах 10—50 мкм. Шпинель MgAl₂O₄ в виде отдельных наночастиц (60 нм) или агрегатов (менее 700 нм) присутствует по границам зерен композита.

Для описания механизмов деградации прочностных свойств разрабатываемых материалов были проведены исследования внутреннего тре-

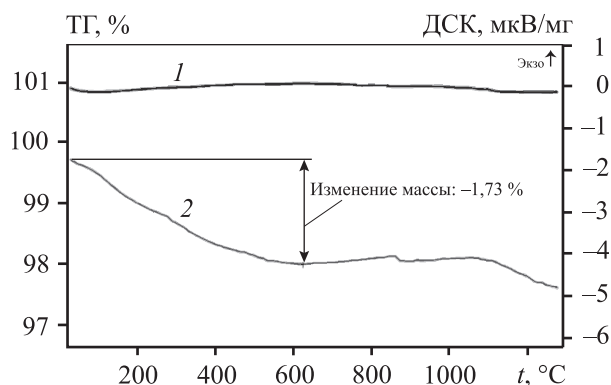


Рис. 1. Результаты термических анализов образцов керметов
1 — ДСК, 2 — ТГ

ния при $t = 20\div 900$ °С и высокотемпературный рентгенофазовый анализ при $t = 700, 800$ и 900 °С, результаты которых представлены на рис. 4 и 5.

До температуры 700 °С структуры фаз становятся более совершенными, о чем свидетельствуют узкие четкие рефлексы на рентгенограммах до 800 °С,

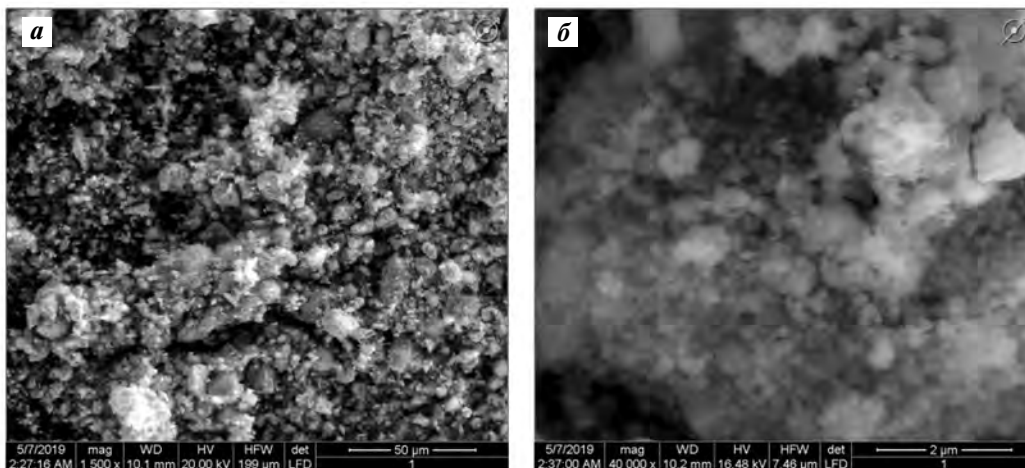


Рис. 2. Смесь порошков NiAl и Al₂O₃ после обработки в планетарной мельнице при увеличениях $1500\times$ (а) и $40\,000\times$ (б)

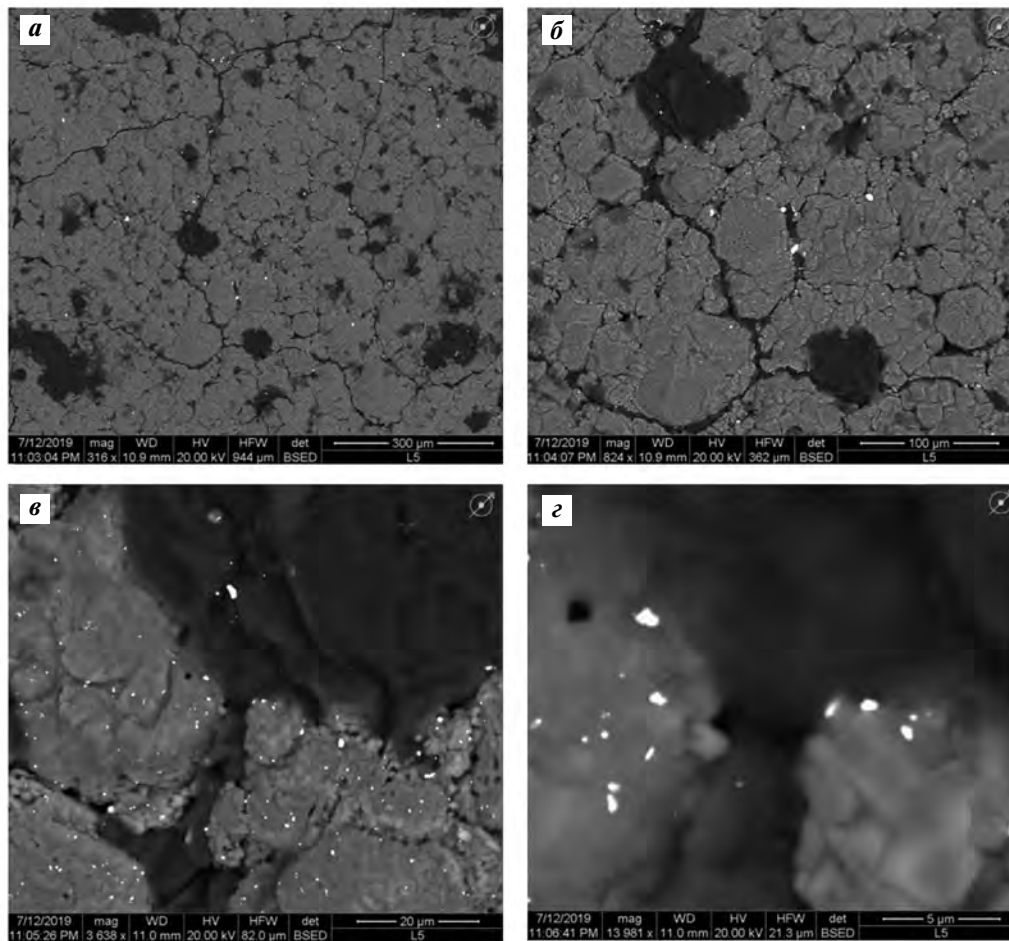


Рис. 3. СЭМ-изображения микроструктуры образца NiAl–65Al₂O₃–0,1MgAl₂O₄
Увеличение: а – $316\times$, б – $824\times$, в – $3638\times$, г – $13981\times$

идет процесс рекристаллизации и роста зерен, оксид алюминия присутствует в виде аморфной составляющей. Затем происходит выделение но-

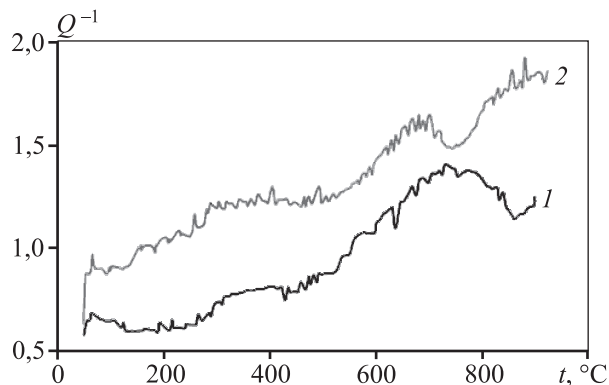


Рис. 4. Внутреннее трение образцов $\text{NiAl}-65\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{NiAl}-65\text{Al}_2\text{O}_3-0,1\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (2)

Резонансная частота 194–205 Гц (1) и 158–165 Гц (2)

вых фаз, например NiO , Ni_3Al , а также различных модификаций оксида алюминия [20]. Постоянное демпфирование на кривой зависимости внутреннего трения от температуры наблюдается у образца без наночастиц до 300 °С, а у образца с наночастицами — при $t = 300\div 550$ °С. Затухание начинается для обоих образцов в районе 700 °С и завершается для образца с наночастицами при 800 °С, а без наночастиц — при 870 °С. Затухание, наступающее при $t = 700\div 750$ °С, скорее всего, связано с выпадением фаз Ni_3Al и Ni_2Al_3 и возможным движением границы раздела, связывающей их с матрицей, вызванным упругим смещением или дополнительным растворением Al в Ni [21, 22]. Особенно оно заметно для образца без наночастиц, что подтверждается проведенным высокотемпературным рентгеновским анализом. В интервале $t = 800\div 900$ °С возникает фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая представляет собой искаженную шпинельную структуру

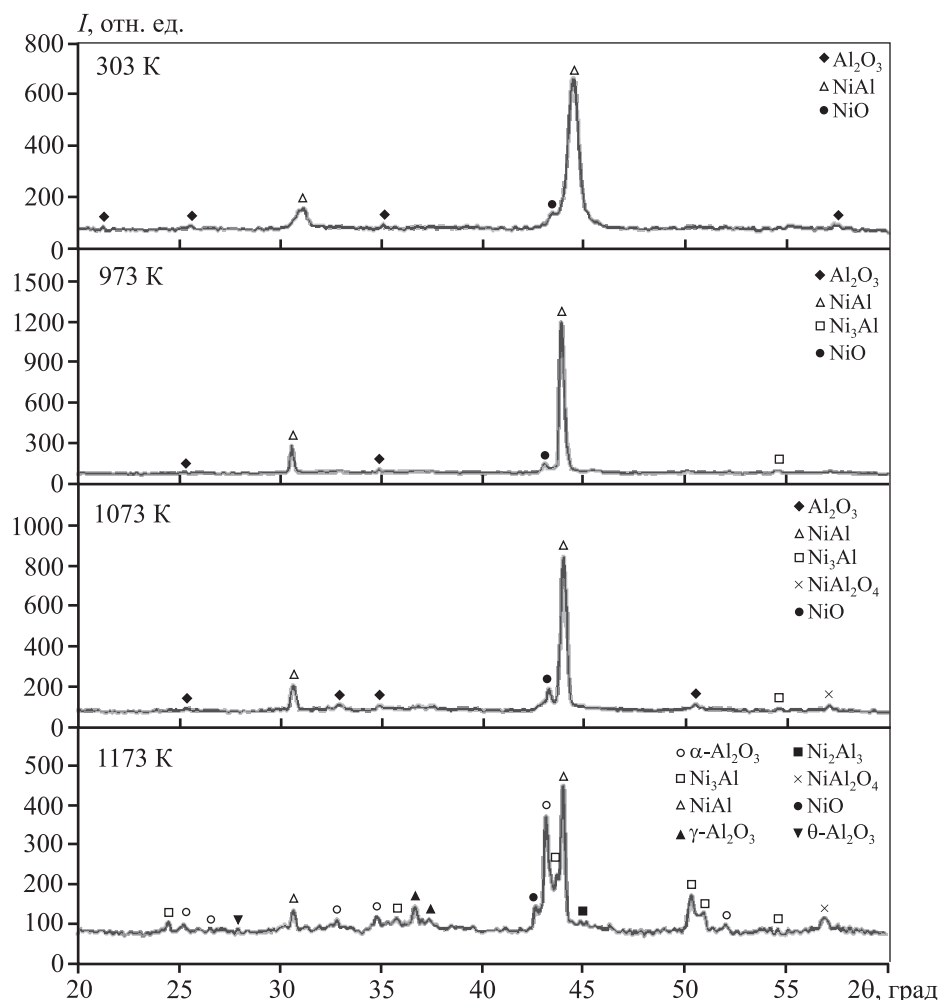


Рис. 5. Результаты высокотемпературного рентгеновского исследования образца, модифицированного наночастицами

[23, 24], образуется шпинель NiAl_2O_4 , формируются фазы Ni_2Al_3 и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25–27].

Кроме того, появление при высоких температурах экстремумов на кривых внутреннего трения может быть вызвано смещением границ фаз интерметаллидов и оксидной составляющей из-за разных коэффициентов термического расширения ($\text{КТР} = (7\div 9)\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для Al_2O_3 [28], $\text{КТР} = (8\div 15)\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для системы Ni–Al [29]).

Исследование кратковременной жаропрочности (рис. 6) при $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ показало, что образец с наночастицами более стабилен, чем немодифицированный образец, что, согласно теории Образ-

цова—Лурье—Белова [30, 31] и результатам ряда проведенных на металлических матрицах исследований [32, 33], можно связать с влиянием сформировавшихся межфазных зон упрочнения вокруг наночастиц (рис. 7) [34].

Предел прочности при изгибе материала без шпинели при $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ существенно ниже (на 42 %), чем при комнатной температуре. Композит с добавками наночастиц алюмомагниевого шпинели потерял в прочности лишь 13 % при $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, что говорит о положительном влиянии наноконпонента.

Выводы

1. Методом электроискрового спекания получены образцы керметов $\text{NiAl-65Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiAl-65Al}_2\text{O}_3\text{-0,1MgAl}_2\text{O}_4$. Установлено, что наночастицы алюмомагниевого шпинели располагаются по границам зерен отдельно или в виде агрегатов.

2. В результате исследования внутреннего трения и фазового состава композитов при температурах до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ описаны возможные механизмы разупрочнения керметов в процессе термообработки.

3. При изучении кратковременной жаропрочности при $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ отмечено, что ввод наночастиц в кермет способствует его упрочнению.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00350 А «Разработка методов повышения прочностных и функциональных свойств керметных материалов на основе никеля».

Литература/References

1. Karayannis V.G., Moutsatsou A.K. Synthesis and characterization of nickel-alumina composites from recycled nickel powder. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 2012. P. 1–9. DOI: dx.doi.org/10.1155/2012/395612.
2. Mileiko S.T. Oxide-fibre/Ni-based matrix composites—III: a creep model and analysis of experimental data. *Compos. Sci. Technol.* 2002. Vol. 62. P. 195–204. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00162-2.
3. Sánchez-Herencia A.J., Hernández N., Moreno R. Fracture behaviour of pressureless sintered nickel-reinforced alumina composites. *Key Eng. Mater.* 2005. Vol. 290. P. 324–327.
4. Burkovskaya N.P., Yefimochkin I.Yu., Sevostyanov N.V., Rodionov A.I. A composite material based on Al_2O_3 dispersion strengthened nickel aluminide. *Inorg. Mater: Appl. Res.* 2016. Vol. 7. No. 1. P. 91–96. DOI: dx.doi.org/10.1134/S2075113316010044.

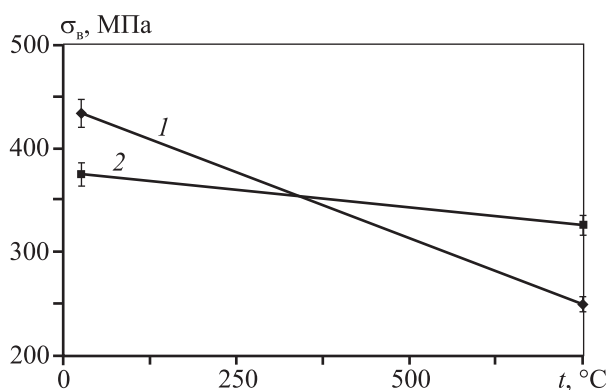


Рис. 6. Зависимость предела прочности керметов от температуры и состава

1 – $\text{NiAl-65Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{NiAl-65Al}_2\text{O}_3\text{-0,1MgAl}_2\text{O}_4$

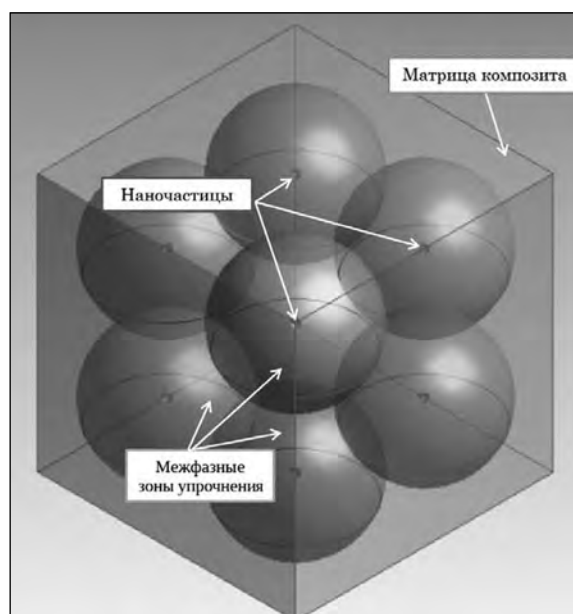


Рис. 7. Схема равномерного распределения твердых наночастиц и межфазных зон упрочнения в матрице [34]

5. Pham H.V., Maruoka D., Nanko M. Influences of Al₂O₃ grain size on high-temperature oxidation of nano-Ni/Al₂O₃ composites. *J. Asian Ceram. Soc.* 2016. Vol. 4. No. 1. P. 120–123. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.003.
6. Emme E.M., Dryden H.L. Aeronautics and astronautics: An american chronology of science and technology in the exploration of space, 1915–1960. Washington DC: Literary Licensing, LLC, 2012. P. 49–63.
7. Bettis E.S., Cottrell W.B., Mann E.R., Meem J.L., Whittman G.D. The aircraft reactor experiment-operation. *Nucl. Sci. Eng.* 1957. Vol. 2. P. 841–853.
8. Ignatiev V., Zakirov R., Grebenkine K. Molten salts as possible fuel fluids for TRU fuelled systems: ISTC #1606 Approach. In: *Actinide and fission product partitioning and transmutation: 6th Information Exchange Meeting (Madrid, Spain, 11–13 Dec. 2000)*. 2000. P. 841–851.
9. Ignatiev V., Surenkov A., Abalin S., Gnidoy I., Kulakov A., Uglov V. Nickel based alloys compatibility with fuel salts for molten salt reactor with thorium and uranium support. In: *Structural materials for innovative nuclear systems (SMINS-3): Workshop Proc. (United States, Idaho National Laboratory, Idaho Falls, 7–10 Oct. 2013)*. Idaho Falls: Idaho National Laboratory, 2013. P. 71–80.
10. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1969.
Aizenkol'b F. Advances in powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1969 (In Russ.).
11. Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Агеев Е.В., Лантев И.Н., Савушкина С.В., Рудштейн Р.И., Бармин А.А., Канушкин А.И., Ашмарин А.А. Разработка алюмокомпозитов, легированных микропорошками меди или магния, с малыми добавками оксидных наночастиц. *Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер.: Техника и технологии*. 2016. Т. 20. No. 3. С. 9–20.
Agureev L.E., Ivanov B.S., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V., Ageev E.V., Laptev I.N., Savushkina S.V., Rudshstein R.I., Barmin A.A., Kanushkin A.I., Ashmarin A.A. Development of aluminum composites alloyed with micropowders of copper or magnesium, with small additives of oxide nanoparticles. *Izvestiya Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Tekhnika i tekhnologii*. 2016. Vol. 20. No. 3. P. 9–20 (In Russ.).
12. Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Ашмарин А.А., Рудштейн Р.И. Разработка алюмокомпозитов с малыми добавками наночастиц керамик. *Металлург*. 2016. No. 4. С. 92–99.
Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V., Ashmarin A.A., Rudshstein R.I. Development of aluminum composites with small additions of ceramic nanoparticles. *Metallurg*. 2016. Vol. 60. No. 3–4. P. 447–455. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11015-016-0312-9.
13. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004.
Chuvil'deev V.N. Nonequilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications. Moscow: Fizmatlit, 2004 (In Russ.).
14. Тайра С., Отани Р. Теория высокотемпературной прочности материалов. М.: Металлургия, 1986.
Taira S., Otani R. Theory of high temperature strength of materials. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
15. Ohji T., Hirano T., Nakahira A., Niihara K. Particle/Matrix interface and its role in creep inhibition in alumina-silicon carbide nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. No. 79. P. 33–45. DOI: dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07877.x.
16. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука, 1980.
Grigorovich V.K., Sheftel' E.N. Dispersion hardening of refractory metals. Moscow: Nauka, 1980 (In Russ.).
17. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
Gottshstein G. Physicochemical fundamentals of materials science. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2009 (In Russ.).
18. Thompson A.W. Substructure strengthening mechanisms. *Met. Trans.* 1977. 8A. No. 6. P. 833–842. DOI: dx.doi.org/10.1007/BF02661564.
19. Фирстов С.А., Луговской Ю.Ф. Особенности влияния микроструктуры на прочность композиционных материалов при статическом и циклическом нагружении. *Электрон. микроскопия и прочность материалов*. 2008. No. 15. С. 83–88.
Firstov S.A., Lugovskoi Yu.F. Features of the influence of the microstructure on the strength of composite materials under static and cyclic loading. *Elektronnaya mikroskopiya i prochnost' materialov*. 2008. No. 15. P. 83–88 (In Russ.).
20. Shved O.V., Mudry S.I., Kulyk Yu.O. High-temperature X-ray diffraction studies of Al–Ni–Hf ternary alloys. *Phys. Chem. Solid State*. 2017. Vol. 18. No. 3. P. 324–327. DOI: dx.doi.org/10.15330/pcss.18.3.324-327.
21. Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhäuser H., Sinning H.-R. Internal friction in metallic materials: A Handbook. N.Y.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. DOI: dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68758-0.
22. Schaller R., Benoit W. Internal friction associated with precipitation in Al–Ag alloys. In: *Proc. 3-rd Europ. Conf. on IFUAS (University of Manchester, England, 18–20 July 1980)*. Manchester: Pergamon, 1980. P. 311–316.

23. Cava S., Tebcherani S.M., Souza L.A., Pianaro S.A., Paskocimas C.A., Longo E., Varela J.A. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 103. P. 394–399. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.046.
24. Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Thermal structure determination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 65. P. 101–105. DOI: dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.012101.
25. Blas L., Dutournie P., Dorge S., Josien L., Kehrl D., Lambert A. Thermal stability study of NiAl_2O_4 binders for chemical looping combustion application. *Fuel.* 2016. Vol. 182. P. 50–56. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.080.
26. Zygmuntowicz J., Wiecińska P., Miazga A., Konopka K. Characterization of composites containing NiAl_2O_4 spinel phase from $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ systems. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. Vol. 125. No. 3. P. 1079–1086. DOI: dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6232-5.
27. Nguyen K.N., Dang K.C. Synthesis, characterization and catalytic activity of CoAl_2O_4 and NiAl_2O_4 spinel — type oxides for NO_x selective reduction. *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.* (ATM). 2004. Vol. 6. No. 2. P. 336–343. DOI: dx.doi.org/10.2240/azojomo0129.
28. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Справочник. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992.
Sheludyak Yu.E., Kashporov L.Ja., Malinin L.A., Calkov V.N. Thermophysical properties of components of combustible systems. Moscow: NPO Inform TEI, 1992 (In Russ.).
29. Косицын С.В., Косицына И.И. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля. *Успехи физики металлов.* 2008. Т. 9. No. 2. С. 195–258.
Kositsyn S.V., Kositsyna I.I. Phase and structural transformations in alloys based on nickel monoaluminide. *Uspekhi fiziki metallov.* 2008. Vol. 9. No. 2. P. 195–258. DOI: dx.doi.org/10.15407/ufm.09.02.195 (In Russ.).
30. Образцов И.Ф., Лурье С.А., Белов П.А., Волков-Богородский Д.Б., Яновский Ю.Г., Кочемасова Е.И., Дудченко А.А., Потупчик Е.М., Шумова Н.П. Основы теории межфазного слоя. *Механика композ. материалов и конструкций.* 2004. Т. 10. No. 4. С. 596–612.
Obraztsov I.F., Lur'e S.A., Belov P.A., Volkov-Bogorodskii D.B., Yanovskii Yu.G., Kochemasova E.I., Dudchenko A.A., Potupchik E.M., Shumova N.P. Fundamentals of the theory of an interphase layer. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii.* 2004. Vol. 10. No. 4. P. 596–612 (In Russ.).
31. Lurie S., Belov P., Solyaev Yu., Aifantis E.C. On one class of applied gradient models with simplified boundary problems. *Mater. Phys. Mech.* 2017. No. 32 (3). P. 353–369.
32. Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Бармин А.А., Ризаханов Р.Н., Иванов Б.С., Ашмарин А.А., Лантев И.Н., Рудштейн Р.И. Порошковые алюмокомпозиционные системы Al—Cu с микродобавками оксидных наночастиц. *Перспект. материалы.* 2016. No. 5. С. 18–24.
Agureev L.E., Kostikov V.I., Ereemeeva Zh.V., Barmin A.A., Rizakhanov R.N., Ivanov B.S., Ashmarin A.A., Laptev I.N., Rudshstein R.I. Powder aluminum composites of Al—Cu system with micro-additions of oxide nanoparticles. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7. No. 6. P. 507–510. DOI: dx.doi.org/10.1134/S2075113316050026.
33. Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Еремеева Ж.В. Разработка упрочненных наночастицами алюмокомпозиционных для ракетно-космической техники. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 1. С. 35–38.
Kostikov V.I., Agureev L.E., Ereemeeva Zh.V. Development of nanoparticle-reinforced alumocomposites for rocket-space engineering. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. No. 56 (3). P. 325–328. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1067821215030104.
34. Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D., Solyaev Y., Rizakhanov R., Agureev L. Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions. *Comput. Mater. Sci.* 2016. Vol. 116. P. 62–73. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.12.034.

УДК 669.85/86.620.22 – 419.8 : 621.762
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-38-43

Исследование возможности получения композиционных материалов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ методом окисления сплава Pr-Fe-B в струйной мельнице с псевдоожженным слоем

© 2019 г. В.П. Тарасов, О.Н. Криволапова, А.В. Кутепов, Е.С. Гореликов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
АО НПО «Магнетон», г. Владимир

Статья поступила в редакцию 23.10.19 г., доработана 07.11.19 г., подписана в печать 08.11.19 г.

Представлены результаты исследований по возможности получения композиционных материалов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ методом окисления сплава Pr-Fe-B в струйной мельнице с псевдоожженным слоем. Показано, что для редкоземельных магнитотвердых материалов (МТМ) использование стандартной технологии порошковой металлургии, дополненной методом окисления сплава Pr-Fe-B в струйной мельнице с псевдоожженным слоем, позволяет получать композиты $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ с высокими магнитными характеристиками. Установлено, что при получении мелкодисперсных порошков по предложенной технологии в среде аргона, содержащей до 0,2 об.% кислорода, происходит рост остаточной магнитной индукции (B_r) при незначительном падении коэрцитивной силы (jH_c). Данный эффект вызывает увеличение максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ на 5 %. При дальнейшем повышении концентрации кислорода происходит практически полное окисление высокопразеоимовой фазы Pr_xFe , которое приводит к резкому падению коэрцитивной силы и, как следствие, снижению $(BH)_{\text{max}}$. Образующиеся в результате окисления магнитного материала частицы фазы $\alpha\text{-Fe}$ формируются на границах между зернами фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. При этом наивысшие магнитные характеристики реализуются в том случае, когда частицы $\alpha\text{-Fe}$ отделены от зерен основной магнитной фазы тонкими прослойками немагнитных фаз, что и позволяет поддерживать высокий уровень jH_c у спеченных образцов МТМ. При этом оптимальная толщина слоев $\alpha\text{-Fe}$ составляет 0,2–0,3 мкм. На образцах, полученных при содержании кислорода 0,3 об.%, толщина слоев $\alpha\text{-Fe}$ оказалась значительно больше (от 0,8 до 1,1 мкм), что привело к снижению коэрцитивной силы образцов почти на 10 %, а остальных магнитных параметров (B_r , $(BH)_{\text{max}}$) – на 3–7 %. Таким образом, регулируя содержание кислорода в рабочей среде струйной мельницы, можно изменять толщину прослойки образующейся фазы $\alpha\text{-Fe}$ в композиционном материале $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ и контролировать его магнитные параметры.

Ключевые слова: магнитотвердые композиционные материалы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, струйная мельница, магнитные свойства.

Тарасов В.П. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: vptar@misis.ru.

Криволапова О.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС». E-mail: Onk@misis.ru.

Кутепов А.В. – зам. ген. директора по научной работе АО НПО «Магнетон» (600026, г. Владимир, ул. Куйбышева, 26). E-mail: ya.kutepov@yandex.ru.

Гореликов Е.С. – канд. пед. наук, зам. директора Центра инжиниринга промышленных технологий НИТУ «МИСиС». E-mail: gorelikoves@misis.ru.

Для цитирования: Тарасов В.П., Криволапова О.Н., Кутепов А.В., Гореликов Е.С. Исследование возможности получения композиционных материалов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ методом окисления сплава Pr-Fe-B в струйной мельнице с псевдоожженным слоем. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 4. С. 38–43.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-38-43.

Tarasov V.P., Krivolapova O.N., Kutepov A.V., Gorelikov E.V.

Investigation of the possibility of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ composite obtaining by Pr-Fe-B alloy oxidation in a fluidized bed jet mill

The paper presents the results of studies into the possibility of obtaining $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ composites by Pr-Fe-B alloy oxidation in a fluidized bed jet mill. It is shown that $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ composites with high magnetic characteristics can be obtained using the standard powder metallurgy technology supplemented by Pr-Fe-B alloy oxidation in a fluidized bed jet mill for rare earth hard magnetic materials. It is found that there is an increase in residual induction (B_r) with a slight drop in the coercive force (jH_c) during the fine powder production according to the proposed technology in argon containing up to 0.2 vol.% of oxygen. This effect causes the maximum energy product $(BH)_{\text{max}}$ to increase by 5 %. With further increase in the oxygen concentration, the Pr_xFe , high-praseodymium phase almost completely oxidizes. This leads to a sharp drop in the coercive force and, as a consequence, to a drop in $(BH)_{\text{max}}$. $\alpha\text{-Fe}$ particles resulting from magnetic material oxidation form at the boundaries between the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase grains. Maximum magnetic characteristics are achieved when $\alpha\text{-Fe}$ particles are separated from the main magnetic phase grains by thin

layers of non-magnetic phases. This allows maintaining a high coercive force jH_c for sintered hard magnetic material samples. The optimal thickness of α -Fe layers is 0.2–0.3 μm . α -Fe layers were significantly thicker (0.8 to 1.1 μm) for samples obtained at an oxygen content of 0.3 vol.%. As a result, the coercive force of samples reduced by almost 10 %, while other magnetic parameters (B_r , $(BH)_{\text{max}}$) decreased by 3–7 %. Therefore, it is possible to change the thickness of the α -Fe phase layer formed in the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe composite and control its magnetic parameters by adjusting the oxygen content in the jet mill medium.

Keywords: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe hard magnetic composites, jet mill, magnetic properties.

Tarasov V.P. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: vptar@isis.ru.

Krivolapova O.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: Onk@isis.ru.

Kutepov A.V. – deputy general director for science research of JSC «Research and production association «Magnetron» (600026, Vladimir, Kuibysheva str., 26). E-mail: ya.kutepow@yandex.ru.

Gorelikov E.S. – Cand. Sci. (Ped.), deputy director of the Centre of engineering of industrial technology, NUST «MISIS». E-mail: gorelikoves@isis.ru.

Citation: Tarasov V.P., Krivolapova O.N., Kutepov A.V., Gorelikov E.S. Investigation of the possibility of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe composite obtaining by Pr–Fe–B alloy oxidation in a fluidized bed jet mill. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 38–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-38-43.

Введение

Среди магнитотвердых материалов (МТМ) особое место занимают сплавы (Nd, Pr)—Fe—В ввиду их высокой спонтанной намагниченности и одноосной кристаллической анизотропии, что позволило в серийном производстве получать на их основе постоянные магниты с величиной максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ до 400 кДж/м³. Однако экспериментально достигнутая в настоящее время величина $(BH)_{\text{max}} = 476,8$ кДж/м³ очень близка к теоретическому пределу для данных материалов (512 кДж/м³) [1, 2]. Дальнейшее увеличение $(BH)_{\text{max}}$ возможно только путем создания так называемых магнитотвердых композитов.

Свойства указанных МТМ определяются обменным взаимодействием между магнитотвердыми зёрнами высокоанизотропной фазы (Nd, Pr)₂Fe₁₄B и тонкими прослойками магнитомягких фаз (α -Fe, Fe₃B), приводящим к сохранению ориентировки магнитных моментов в зёрнах магнитомягкой фазы параллельно намагниченности соседних магнитотвердых зёрен, что теоретически допускает создание на их основе МТМ с величиной $(BH)_{\text{max}} > 560$ кДж/м³ [3]. Такая структура позволяет повысить остаточную индукцию МТМ за счет очень высокой намагниченности насыщения фаз α -Fe и Fe₃B и при этом сохранить высокую коэрцитивную силу фазы (Nd, Pr)₂Fe₁₄B.

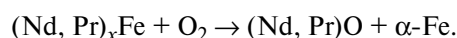
Можно отметить ряд работ, в которых были рассмотрены различные способы получения композитов (Nd, Pr)₂Fe₁₄B/ α -Fe: быстрая закалка, механическое сплавление, метод смесей и т.д. [4–9].

Однако изготовленные материалы содержали частицы α -Fe микронного уровня [10], которые благодаря своей низкой коэрцитивной силе значительно снижали ее и у образующегося композита.

Особое значение имеют магнитотвердые композиты на основе сплавов Pr—Fe—В ввиду их высоких гистерезисных характеристик при низких и сверхнизких температурах, что делает такие МТМ незаменимыми при использовании в криогенной и космической технике [11–14].

Весьма интересно получение композитов (Nd, Pr)₂Fe₁₄B/ α -Fe за счет регулируемого окисления порошков сплавов (Nd, Pr)—Fe—В. Данный метод основан на особенностях микроструктуры сплавов (Nd, Pr)—Fe—В, основу которой составляют зёрна основной магнитной фазы (Nd, Pr)₂Fe₁₄B, разделенные прослойками немагнитных фаз, в первую очередь обогащенной РЗМ (Nd, Pr) фазы состава (Nd, Pr)_xFe (где $x = 2+17$) [11]. Аналогичную структуру имеют и тонкие однодоменные порошки сплавов (Nd, Pr)—Fe—В, которые применяются при изготовлении постоянных магнитов по технологии порошковой металлургии, поскольку разрушение сплава при механическом измельчении происходит в основном по прослойкам немагнитных фаз.

При окислении в условиях недостатка кислорода фаза (Nd, Pr)_xFe распадается по схеме [15, 16]:



Таким образом, контролируя процесс окисления тонких порошков сплавов Pr—Fe—В, можно

в принципе получить композиты $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ с прослойками фазы $\alpha\text{-Fe}$ субмикронных размеров.

Цель работы состояла в исследовании возможности получения композитов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ принципиально новым методом окисления сплава Pr-Fe-B в струйной мельнице с псевдооживленным слоем.

Материалы и методика исследований

В качестве исследуемого МТМ был выбран сплав, химический состав которого соответствует формуле $\text{Pr}_{15}\text{B}_{7,2}\text{Fe}_{\text{ост}}$. Выплавку сплава осуществляли в вакуумной индукционной печи ИСВ-0,4 (ВНИИЭТО, г. Москва) с использованием тигля из нитрида бора.

Гомогенизацию сплава проводили в вакуумных печах СНВЭ-1.3.1 (ВНИИЭТО, г. Москва) в течение 12 ч при температуре 1100 °С и остаточном давлении не более 0,001 Па.

После зачистки сплав подвергался водородному охрупчиванию в двухколпаковой вакуумной печи СГВ-2.4.2/15ИЗ (ВНИИЭТО, г. Москва) по режиму, рекомендованному в [17, 18].

Измельчение выполняли в среде аргона (марка А, высший сорт, ГОСТ 10157-79) в струйной мельнице с псевдооживленным слоем AFG (Nosokawa Micron Group, Япония) с встроенным динамическим классификатором, который обеспечивал получение порошков МТМ со средним размером частиц 2,5 мкм ($d_{97} < 2,7$ мкм). Данный размер частиц является оптимальным с точки зрения получения максимальных магнитных характеристик, поскольку в этом диапазоне соответствует среднему размеру доменов МТМ на основе фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [5, 19].

Средний размер частиц порошка и его гранулометрический состав определяли на лазерном анализаторе «Микросайзер 201» (АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург). При измельчении в струйную мельницу в качестве рабочего газа подавали смесь аргона со сжатым воздухом, содержание которого варьировали от 0 до 2 об.%. Необходимое соотношение аргона и воздуха устанавливали ротаметрами «Swagelok M2» (фирма «Swagelok», США) с погрешностью 1,6 %. Газы смешивались в трубопроводе непосредственно перед входом в рабочую камеру мельницы. Благодаря этому, а также эффекту псевдооживленного слоя воздействие кислорода воздуха на каждую частицу порошка происходило в мельнице более равномер-

но, чем при выдержке порошка МТМ на открытом воздухе.

При получении смеси аргона с воздухом исходное (примесное) содержание кислорода в аргоне в расчетах не учитывалось, поскольку по сертификату производителя оно составляло менее 0,0007 об.%. Фактическое содержание кислорода на входе и выходе струйной мельницы контролировали газоанализатором GPR-1000 (Advanced Instruments Inc., США) с относительной погрешностью 6 %.

В полученный порошок в качестве сухой смазки добавлялся стеарат натрия в количестве 0,1 мас.%, после чего смесь перемешивалась в смесителе FTLMV-01 (Filtira Vibracion S.L., Испания) в атмосфере аргона в течение 30 мин.

Прессование заготовок осуществляли в титановой пресс-форме при скорости движения пуансона 2,5 мм/с при удельном давлении 40 МПа. Процесс прессования порошковых заготовок происходил в среде аргона в магнитном (текстурующем) поле с напряженностью более 2500 кА/м, направление индукции которого было перпендикулярно направлению прессования. Измерение усилия прессования проводили тензодатчиком НЗГ (ООО «Земик-Рус», г. Казань).

Спрессованные образцы спекались в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1 при остаточном давлении не более 0,1 Па и температуре 1020 °С в течение 40 мин. После спекания у всех образцов методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 18898-89) на весах типа ВЛКТ-500М (НПП «Госметр», г. Санкт-Петербург) контролировалась плотность. Если измеренная плотность образца составляла менее 7,5 г/см³, спекание образца повторяли при температуре, увеличенной на 5 °С.

Далее проводили термообработку образцов в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1 при остаточном давлении не более 0,1 Па при температуре 560 °С в течение 1 ч. Изготовленные образцы имели форму, близкую к кубической, с размерами 10×10×12 мм.

Снятие кривых размагничивания спеченных образцов МТМ осуществляли на гистерезисграфе «Permagraph C-300» (фирма «Magnet-Physik», Германия).

Локальный микрорентгеноспектральный анализ образцов выполняли с помощью сканирующих электронных микроскопов «Tescan Vega 3 SBH» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного анализа (EDS) «Oxford» (Oxford Instruments Analytical, Великобритания).

Результаты исследований

На рис. 1 приведены полученные зависимости основных магнитных параметров — коэрцитивной силы (jH_c), остаточной индукции (B_r), максимального энергетического произведения ($(BH)_{\max}$) — от содержания кислорода в струйной мельнице в процессе измельчения МТМ. Как видно из представленных данных, при получении мелкодисперсных порошков в среде аргона, содержащей до 0,2 об.% кислорода, происходит рост остаточной индукции при незначительном падении коэрцитивной силы. Данный эффект вызывает увеличение $(BH)_{\max}$ (почти на 5 %).

При дальнейшем повышении концентрации кислорода наблюдается почти полное окисление

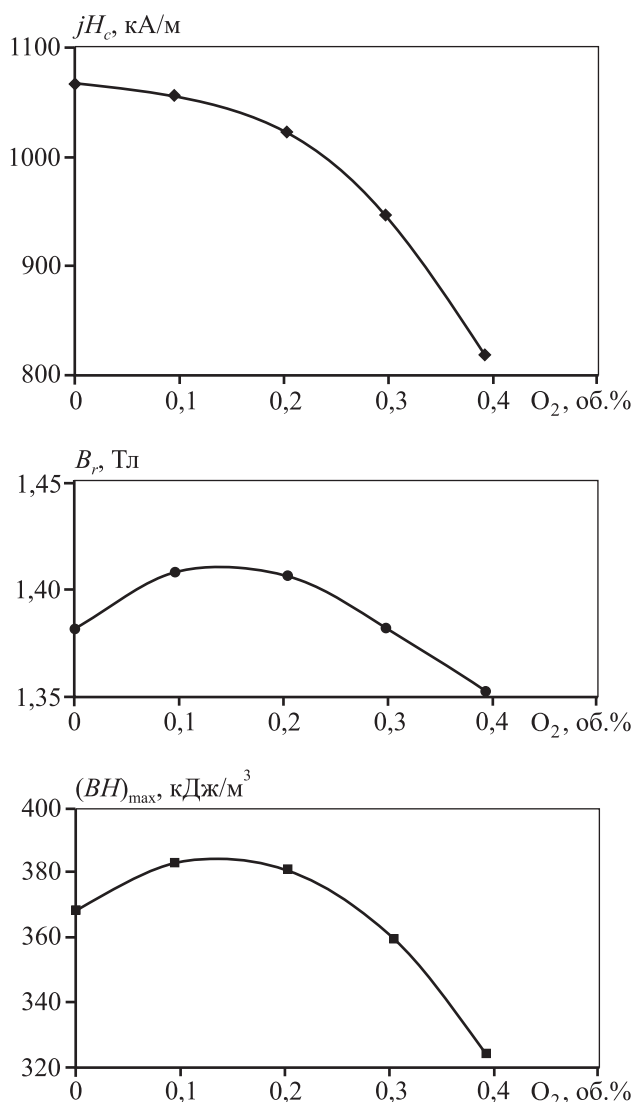


Рис. 1. Зависимость основных магнитных параметров образцов МТМ от содержания кислорода

высокопроедидимовой фазы, которое приводит к резкому снижению коэрцитивной силы и, как следствие, уменьшению $(BH)_{\max}$, поскольку именно прослойки данной фазы отвечают за стабильность доменных границ в МТМ Pr—Fe—В и величину jH_c [20—22]. При концентрации кислорода более 0,2 об.% начинается и частичное окисление зерен основной магнитной фазы, которое обуславливает снижение остаточной индукции B_r . Необходимо отметить, что содержание кислорода на выходе из струйной мельницы составляло менее 100 ppm, независимо от его первоначальной концентрации, — это свидетельствует о том, что практически весь вводимый кислород взаимодействовал с частицами порошка МТМ.

На рис. 2 приведены изображения образца МТМ, полученного при содержании кислорода 0,3 об.% в характеристическом излучении железа Fe $K_{\alpha 1}$. Видно, что микрочастицы фазы α -Fe (яркие точки на рис. 2) концентрируются по границам зерен основной магнитной фазы Pr₂Fe₁₄В (темные области), что и приводит к ухудшению коэрцитивной силы образцов.

На рис. 3 представлены результаты EDS-анализа распределения железа между двумя зернами фазы Pr₂Fe₁₄В для образца, полученного при содержании кислорода 0,1 об.% и показавшего наилучшие магнитные характеристики. Видно, что формирование частиц фазы α -Fe происходит на границе между двумя зернами фазы Pr₂Fe₁₄В, при-

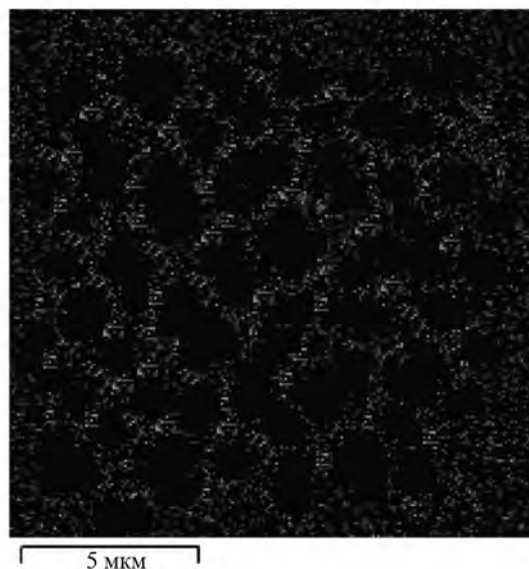


Рис. 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца, полученного при содержании кислорода 0,3 об.%

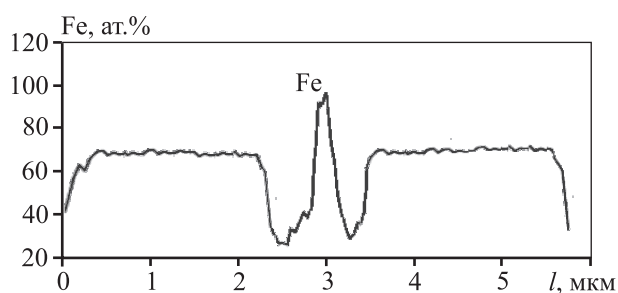


Рис. 3. Результаты EDS-анализа распределения железа между двумя зернами фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

чем наивысшие магнитные характеристики реализуются в том случае, когда частицы α -Fe отделены от зерен основной магнитной фазы тонкими прослойками немагнитных фаз, что и позволяет поддерживать высокую коэрцитивную силу у образцов МТМ. При этом оптимальная толщина слоев α -Fe составляет 0,2—0,3 мкм. На образцах, полученных при содержании кислорода 0,3 об.%, толщина слоев α -Fe оказалась значительно больше (0,8—1,1 мкм), что приводило к снижению коэрцитивной силы образцов почти на 10 %, а остальных магнитных параметров (B_r , $(BH)_{\max}$) — на 3—7 %.

Необходимо отметить, что все эксперименты проводились при температуре окружающей среды 18—22 °С. При этом вследствие небольших партий измельчаемого материала и кратковременности процесса измельчения (3—4 мин) не наблюдалось какого-либо нагрева измельченного порошка МТМ в результате окисления.

В случае проведения более масштабных экспериментов или промышленного освоения данной технологии получения композиционных материалов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe, вероятнее всего, понадобится установка системы дополнительного охлаждения корпуса струйной мельницы для снижения температуры в ее рабочем пространстве.

Выводы

1. Использование стандартной для редкоземельных МТМ технологии порошковой металлургии, дополненной методом окисления сплава $\text{Pr}-\text{Fe}-\text{B}$ в струйной мельнице с псевдооживленным слоем, позволяет получать композиты $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe с высокими магнитными характеристиками.

2. Регулируя содержание кислорода в рабочей среде струйной мельницы, можно изменять толщину прослойки образующейся фазы α -Fe.

3. Введение кислорода в рабочую среду струй-

ной мельницы в количестве 0,1—0,2 об.%, позволяет повысить максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ образцов МТМ почти на 5 %.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения обязательств по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.578.21.0255 от 26.09.2017 г. (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57817X0255).

Литература / References

1. Matsuura Y. Recent development of Nd—Fe—B sintered magnets and their applications. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 303. P. 344—347.
2. Шумкин С.С., Прокофьев П.А., Семенов М.Ю. Производство постоянных магнитов из магнитотвердых сплавов с использованием редкоземельных металлов. *Металлург.* 2019. No. 5. С. 37—42.
Shumkin S.S., Prokofiev P.A., Semenov M.Yu. Manufacture of permanent magnets of hard magnetic alloys using rare earth metals. *Metallurgist.* 2019. No. 5. P. 37—42 (In Russ.).
3. Alymov M.I., Milyaev I.M., Yusupov V.S., Milyaev A.I. Nanocrystalline hard magnetic materials. *Adv. Mater. Technol.* 2017. No. 2. P. 10—18.
4. Gutfleisch O., Bollero A., Handstein A., Hinz D., Kirchner A., Yan A., Müller K.-H., Schultz L. Nanocrystalline high performance permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 242—245. P. 1277—1283.
5. Wang C., Yan M., Zhang W.Y. Effects of Nb and Zr additions on crystallization behavior, microstructure and magnetic properties of melt-spun $(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 306. No. 2. P. 195—198.
6. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Пластинин А.Ю., Щетинин И.В., Рафальский А.И., Бордюжин И.Г., Рязанцев В.А., Вербецкий В.Н. Фазовый состав и магнитные свойства нанокompозитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe, полученных методом механического сплавления. *Деформация и разрушение материалов.* 2017. No. 10. С. 30—34.
Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Plastinin A.Yu., Shchetinin I.V., Rafalskii A.I., Bordyuzhin I.G., Ryzantsev V.A., Verbetskii V.N. Phase composition and magnetic properties of nanocomposites $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe, obtained by mechanical fusion. *Deformatsiya i razrushenie materialov.* 2017. No. 10. P. 30—34 (In Russ.).
7. Sheng H., Zeng X., Jin C., Qian H. Microstructure and magnetic properties of directly quenched $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe nanocomposite materials at different temperatures. *J. Central South Univ.* 2014. Vol. 21. Iss. 4. P. 1275—1278.
8. Li H., Li W., Zhang Y., Zhang X., Gunderov D.V. Phase evolution, microstructure and magnetic properties of

- bulk α -Fe/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnets prepared by severe plastic deformation and thermal annealing. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 651. P. 434–439.
9. Zeng X., Sheng H., Jin C., Qian H. Magnetic properties and microstructure of melt-spun Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets with a perpendicular anisotropy. *J. Magn. Mater.* 2016. Vol. 401. P. 1155–1158.
 10. Daisuke Ogawa, Kunihiko Koike, Shigemi Mizukami, Takamichi Miyazaki, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, Hiroaki Kato. Negative exchange coupling in Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe interface. *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 107. P. 102406.
 11. Praseodymium and neodymium-based nanocrystalline hard magnetic alloys. URL: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/praseodymium-and-neodymiumbased-nanocrystalline-hard-magnetic-alloys/FA6BBB993817B26F7B-051308C6ECB099> (дата обращения: 24.10.2019 г.)
 12. Besley L., Garitaonandia J.S., Molotnikov A., Kishimoto H., Kato A., Davies C., Suzuki K. Low temperature texture development in Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets via equal channel angular pressing. *AIP Advances*. 2018. Vol. 8. Iss. 5. P. 219–226.
 13. Benabderrahmane C., Berteaud P. Nd₂Fe₁₄B and Pr₂Fe₁₄B magnets characterisation and modelling for cryogenic permanent magnet undulator applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*. 2012. Vol. 669. P. 1–6.
 14. Neznakhin D.S., Politova G.A., Ivanov L.A., Volegov A.S., Gorbunov D.S., Tereshina I.S., Kudrevatykh N.V. Low-temperature magnetic hysteresis in Nd(Pr)–Fe–B nanostructured alloys with Nd₂Fe₁₄B type main phase composition. *Defect Diffus. Forum*. 2018. Vol. 386. P. 125–130.
 15. Tang W., Zhou S., Wang R., Graham C.D. An investigation of the Nd-rich phases of the Nd–Fe–B system. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. No. 10. P. 5516–5518.
 16. Hao Z., Zhang S., Bao D., Han X. Investigation of high coercivity Dy/Tb-free sintered NdFeB magnet microstructure and mass production. In: *Proc. 24th Intern. workshop on rare earth and future permanent magnets and their applications (REPM 2016)* (Darmstadt, Germany, 28 Aug. – 1 Sept. 2016). P. 56–62.
 17. Rybalka S.B., Goltsov V.A., Didus V.A., Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of Nd₂Fe₁₄B type alloys. *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 356–357. P. 390–394.
 18. Kim Tae-Hoon, Kang Min-Chul, Lee Junggoo, Kwon Hae-Woong, Kim Dong, Yang Cheol-Woong. Crystallographic alignment of Fe₂B and Nd₂Fe₁₄B for texture memory in hydrogenation–disproportionation–desorption–recombination-processed Nd–Fe–B powders. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 732. P. 32–42.
 19. Нагата Х., Сагава М. Идеальная технология получения спеченных магнитов NdFeB. В сб.: *Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование: Матер. Росс.-Япон. сем. МИСиС–ULVAC Inc.*, 2003. С. 105–113.
Nagata Kh., Sagava M. Perfect the technology of obtaining sintered magnets. In: *Materials science and metallurgy. Promising technologies and equipment: Mater. Russ.-Jap. sem. MISIS–ULVAC Inc.*, 2003. P. 105–113 (In Russ.).
 20. Goll D., Seeger M., Kronmuller H. Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets. *J. Magn. Mater.* 1998. Vol. 185. P. 49–60.
 21. Fan X.D., Tian N., You C.Y. Influence of Nd doping on the magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets. *Mater. Sci. Forum*. 2015. Vol. 809–810. P. 88–92.
 22. Manta E., Cekić B., Ivanovski V., Umičević A., Ćirić K. Mössbauer spectroscopic analysis of (Nd,Pr,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B/ α -Fe permanent magnetic nanocomposites. *Powder Metall. Adv. Mater.* 2018. Vol. 8. P. 70–79.

УДК 621.762 : 546.54 : 537.62

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-44-54

Кинетика формирования диэлектрического покрытия на порошки железа для получения композиционных магнитно-мягких материалов

© 2019 г. **Б.Г. Гасанов, В.Г. Тамадаев, В.О. Богачев, Е.Р. Махмудова**

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

Статья поступила в редакцию 19.03.19 г., доработана 17.08.19 г., подписана в печать 19.08.19 г.

Обоснованы актуальность и эффективность применения силикатсодержащего неорганического покрытия в качестве электроизолирующего при производстве магнитно-мягких композиционных материалов (ММКМ) из порошков железа. Показано влияние концентрации силиката натрия ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) в водном растворе на кинетику формирования диэлектрического покрытия на железных порошках разных марок, а также на прирост их массы, среднюю толщину покрытия, физические и технологические характеристики. Экспериментально установлено, что влияние морфологии частиц порошков железа и коэффициента поверхностного натяжения на границе жидкой и твердой фаз на толщину покрытия можно оценить косвенно по показателям смачиваемости, в частности по краевому углу. Рассмотрены особенности структурообразования межслойных границ ММКМ. Элементное картирование с использованием энергодисперсионного микроанализатора показывает, что после прессования образцов при давлении 600 МПа и последующего нагрева в интервале 400–600 °С изменяется толщина покрытия и протекает частичное перераспределение кремния в диэлектрическом слое. Это обусловлено тем, что кремний, отличающийся более высоким сродством к кислороду, чем железо, активно реагирует с адсорбированным на поверхности частиц железа кислородом и (или) восстанавливает оксиды железа, образуя диоксид SiO_2 в виде плотной пленки, которая, с одной стороны, защищает частицы железа от окисления, а с другой – в зоне контакта частиц железа образует диэлектрический слой, влияющий на удельные магнитные потери. Установлено, что отличительной особенностью уплотнения порошков железа с покрытием является преобладание структурной деформации при прессовании, поскольку покрытие снижает внутренний коэффициент трения. Показано, что по своим магнитным характеристикам разработанный ММКМ отвечает современным требованиям, предъявляемым к магнитно-мягким композиционным материалам.

Ключевые слова: магнитно-мягкий композиционный материал, диэлектрик, структурообразование, покрытие, силикат натрия, морфология поверхности частиц, межчастичные контакты.

Гасанов Б.Г. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: gasanov.bg@gmail.com.

Тамадаев В.Г. – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Технология машиностроения, технологических машин и оборудования» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова. E-mail: TamadaevVG@yandex.ru.

Богачев В.О. – инженер ООО «Криотех» (346410, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Комитетская, 48). E-mail: valentin161@yandex.ru.

Махмудова Е.Р. – аспирант кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

Для цитирования: Гасанов Б.Г., Тамадаев В.Г., Богачев В.О., Махмудова Е.Р. Кинетика формирования диэлектрического покрытия на порошки железа для получения композиционных магнитно-мягких материалов. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 4. С. 44–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-44-54.

Gasanov B.G., Tamadaev V.G., Bogachev V.O., Makhmudova E.R.

Kinetics of dielectric coating formation on iron powders to obtain soft magnetic composite materials

The paper justifies the significance and effectiveness of silicate-containing inorganic coating usage as an electric insulator in the production of soft magnetic composite materials (SMCM) from iron powders. The study demonstrates the effect of sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) concentration in the water solution on the kinetics of dielectric coating formation on different iron powder grades, as well as on their weight gain, average coating thickness, as well as physical and process characteristics. It is experimentally established that the influence of iron powder particle morphology and surface tension coefficient at solid-liquid interface on the coating thickness can be assessed indirectly by the wettability indicators, in particular, by the contact angle. The features of SMCM interlayer boundary structure formation are described. Elemental mapping using the energy dispersive X-ray spectrometer shows that after sample pressing at 600 МПа and their subsequent heating within 400–600 °С, the coating thickness changes and silicon is

partially redistributed in the dielectric layer. This is determined by the fact that silicon featuring higher oxophilicity than iron actively reacts with oxygen adsorbed on the iron particle surface and/or reduces iron oxides forming SiO_2 in the form of a dense film, which on the one hand protects iron particles from oxidation, and on the other hand forms a dielectric layer in the zone of iron particle contact that affects specific magnetic losses. It is determined that the distinctive feature of coated iron powder compaction is the structural deformation predominance during pressing since the coating reduces the internal friction coefficient. It is shown that according to its magnetic characteristics, the developed SMCM meets essential contemporary requirements for soft magnetic composite materials.

Keywords: soft magnetic composite material, dielectric, structure formation, coating, sodium silicate, particle surface morphology, interparticle contacts.

Gasanov B.G. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Automobiles and transport-technological complexes», Platov South Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute) (NPI) (346428, Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosheshcheniya str., 132). E-mail: gasanov.bg@gmail.com.

Tamadaev V.G. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., head of the Department «Engineering technology, technological machines and equipment», Platov South Russian State Polytechnic University (NPI). E-mail: tamadaevVG@yandex.ru.

Bogachev V.O. – engineer of LLC «Kriotech» (346410, Russia, Rostov region, Novocherkassk, Komitetskaya str., 48). E-mail: valentin161@yandex.ru.

Makhmudova E.R. – graduate student of the Department «International logistics systems and complexes», Platov South Russian State Polytechnic University (NPI).

Citation: Gasanov B.G., Tamadaev V.G., Bogachev V.O., Makhmudova E.R. Kinetics of dielectric coating formation on iron powders to obtain soft magnetic composite materials. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 44–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-44-54.

Введение

При производстве сердечников электрических машин и других устройств малой мощности применяют магнитно-мягкие композиционные материалы (ММКМ), представляющие собой изделия из порошков ферро- или ферромагнетиков, частицы которых отделены друг от друга органическими или неорганическими диэлектриками [1–4]. Разработаны различные методы нанесения диэлектрических покрытий на частицы ферромагнитных материалов [5–8]. В большинстве случаев основными требованиями, предъявляемыми к ММКМ, являются: высокая магнитная проницаемость, минимальная коэрцитивная сила и минимальные удельные потери, временная и температурная стабильность электромагнитных параметров [9, 10]. Для получения требуемых свойств частицы порошков ММКМ должны иметь гомогенную структуру с минимальным содержанием примесей и высоким электрическим сопротивлением [11]. Поэтому для получения изделий из ММКМ в основном используют распыленные, электролитические и карбонильные порошки железа, пермаллоя и других сплавов [8, 12–15].

Анализ указанных и других публикаций [16–23] показывает, что недостаточно изучено влияние технологических параметров нанесения силикат-содержащих покрытий на порошки ферромагнитных материалов и режима термомеханического

воздействия на структурообразование и магнитные свойства ММКМ. Цель данной работы — исследование кинетики формирования силикатных покрытий на порошках железа разных марок и изучение влияния режимов прессования и отжига образцов из них на основные магнитные и механические характеристики.

Методика исследований

Для исследований использовали порошки железа марок ПЖРВ 2.200.28 (МЦ «ССМ-Тяжмаш», г. Череповец), АВС 100.30 и NC 100.24 (фирма «Hoganäs», Швеция), силикат натрия $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (модуль 2,8) в виде щелочного раствора в воде, полученного автоклавным методом в соотношении силиката к воде в диапазоне 1:2 – 1:4. Массу компонентов ММКМ определяли на аналитических весах с точностью 0,002 г. Железный порошок с водным раствором силиката натрия смешивали вручную в ступе или электромеханической мешалке. Полученную смесь сушили в муфельной печи марки E5CN (SNOL, Литва) при температуре 110 °С в течение 5 мин.

Краевой угол смачивания водного раствора с различной концентрацией силиката натрия определяли на плоской поверхности прессовок методом, описанным в работе [24]. Высоту (h) и диаметр

основания (d) капли измеряли на микроскопе МБС-10 (АО «ЛЗЭС», г. Лыткарино). Для оценки $\cos\theta$ по формуле

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (1)$$

на торец цилиндрического образца капельницей наносили раствор силиката натрия и определяли диаметр и толщину каждой капли.

Для изучения магнитных свойств изготавливали кольцевые образцы $35 \times 25 \times 5$ мм. Испытания на растяжение проводили на разрывной машине ТМЭ-10 (Россия) со скоростью нагружения 1 мм/мин. Для этого из приготовленной шихты ММКМ прессовали фигурные образцы в соответствии с ГОСТ 18227-98 [25]. Для рентгенографических исследований изготавливали цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 7 мм. Холодное прессование проводили на гидравлическом прессе НРМ-60L (MESSER, Германия) в стальных пресс-формах. Давление прессования выбирали таким образом, чтобы пористость образцов не превышала 12–16 %.

Микроструктуру образцов исследовали на металлографическом микроскопе «Neophot-21» (Carl Zeiss Jena, Германия) и на растровом электронном микроскопе фирмы «EDAX» (США). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) в ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ). Качественный фазовый анализ выполняли путем сравнения полученных дифрактограмм с эталонами из базы данных ICDD PDF-2 2012, а расчет характеристик пиков — при помощи программного комплекса WinXRD 2.0.8.

Удельную поверхность порошков железа без покрытия и с покрытием определяли методом БЭТ на адсорбционном анализаторе «ChemiSorb 2750» (Micromeritics, США). Сущность метода БЭТ заключается в том, что образец порошка помещается в проточную кварцевую адсорбционную ячейку, где он охлаждается жидким азотом до температуры 77 К, при этом через ячейку пропускается смесь газов, состоящая из 10 % аргона и 90 % гелия. Аргон при охлаждении адсорбируется на твердой поверхности образца, а затем при нагревании ячейки до комнатной температуры полностью удаляется с его поверхности. Объем адсорбированного и десорбированного аргона фиксируется сигналом детектора по теплопроводности (ТCD) и рассчи-

тывается с помощью программного комплекса «Micromeritics ChemiSoft TPx V1.03».

Химический и фазовый составы поверхности частиц порошка железа с диэлектрическим покрытием определяли в ЦКП «ЦИМС» Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону) на растровом электронном микроскопе «Vega LMU» (Tescan, Чехия). Для элементного картирования образцов из порошков железа с покрытием использовали энергодисперсионный микроанализатор «INCA Energy 450» (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 1 показаны результаты измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков железа разных марок по методике, описанной выше. Для порошка ABC 100.30 получили $S_{уд} = 1,3472$ м²/г, что значительно больше, чем у порошка ПЖРВ 2.200.28 [26]. Это связано с тем, что порошок ABC 100.30 не только мельче, но и имеет более развитую поверхность (рис. 1, а).

По-видимому, в процессе нанесения покрытия в электромеханической мешалке конгломераты частиц порошка ПЖРВ 2.200.28, которые показаны на рис. 1, б, частично разрушаются. Поэтому их удельная поверхность увеличилась с 0,6453 до 0,7575 м²/г, тогда как у порошка ABC 100.30 она уменьшилась с 1,3472 до 0,8490 м²/г (табл. 1).

Поскольку сигнал теплопроводности образцов из частиц сферической формы изменяется относительно плавно (рис. 2), то, сравнивая характер изменения сигнала детектора теплопроводности (ТCD-сигнала) прессовок из порошков железа разных марок, можно сделать заключение, что в процессе нанесения покрытия в электромеханической мешалке под воздействием лапласовских сил их частицы приобретают форму, близкую к сферичес-

Таблица 1. Удельная поверхность порошков железа без покрытия и с диэлектрическим покрытием силикатом натрия

Марка порошка	$S_{уд}$, м ² /г	
	Без покрытия	С покрытием
ABC 100.30	1,3472	0,8490
NC 100.24	0,7574	0,6431
ПЖРВ 2.200.28	0,6453	0,7575

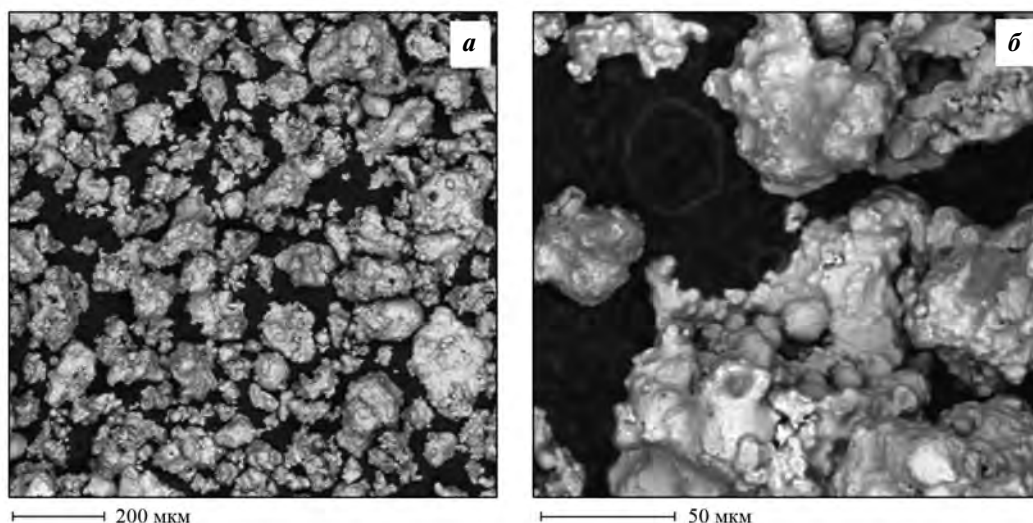


Рис. 1. Морфология поверхности частиц порошков ABC 100.30 (а) и ПЖРВ 2.200.28 (б)

Таблица 2. Влияние концентрации силиката натрия в растворе на массу и толщину покрытия

Отношение силиката натрия к воде	Марка порошка железа	Масса навески порошка, г	Масса покрытия до сушки, г	Масса навески с покрытием после сушки, г	Масса сухого силиката натрия, г	Толщина покрытия, нм
1/2	ABC 100.30	19,832	0,415	20,039	0,207	31,75
	ПЖРВ 2.200.28	19,843	0,407	20,046	0,203	65,07
	NC 100.24	19,823	0,432	20,039	0,216	58,96
1/3	ABC 100.30	19,815	0,421	19,955	0,140	21,49
	ПЖРВ 2.200.28	19,801	0,425	19,942	0,141	45,23
	NC 100.24	19,835	0,417	19,974	0,139	37,92
1/4	ABC 100.30	19,824	0,438	19,933	0,109	16,73
	ПЖРВ 2.200.28	19,837	0,423	19,942	0,105	33,62
	NC 100.24	19,834	0,416	19,938	0,104	28,37

кой. Особенно это относится к частицам порошка ПЖРВ 2.200.28 (см. рис. 2, в и з).

По изменению массы навески порошков железа разных марок до и после обработки можно оценить влияние концентрации силиката натрия в растворе на среднюю толщину покрытия (табл. 2). Для этого допустим, что толщина покрытия (δ_n) по всей поверхности частиц порошка железа примерно одинакова. Тогда

$$\delta_n = M_1 / (\gamma S_{уд}), \quad (2)$$

где M_1 — масса сухого $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, приходящаяся на 1 г порошка Fe (из табл. 2); γ — плотность $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($2,44 \text{ г/см}^3$); $S_{уд}$ — удельная поверхность порошков железа.

Поскольку градиент химического потенциала

атомов в поверхностном слое определяется градиентом кривизны профиля контактного перешейка и поверхности частиц, то очевидно, что в вогнутой части поверхности частиц толщина силикатного слоя будет больше, чем на выпуклой. Теоретически или экспериментально оценить кривизну поверхности каждой частицы распыленных порошков железа, морфология которых показана на рис. 1, практически невозможно. Влияние конфигурации поверхности частиц порошков и коэффициента поверхностного натяжения на границе жидкой и твердой фаз на толщину покрытия можно оценить косвенно по показателям смачиваемости, в частности по краевому углу [24]. Результаты расчета экспериментальных данных показаны в табл. 3.

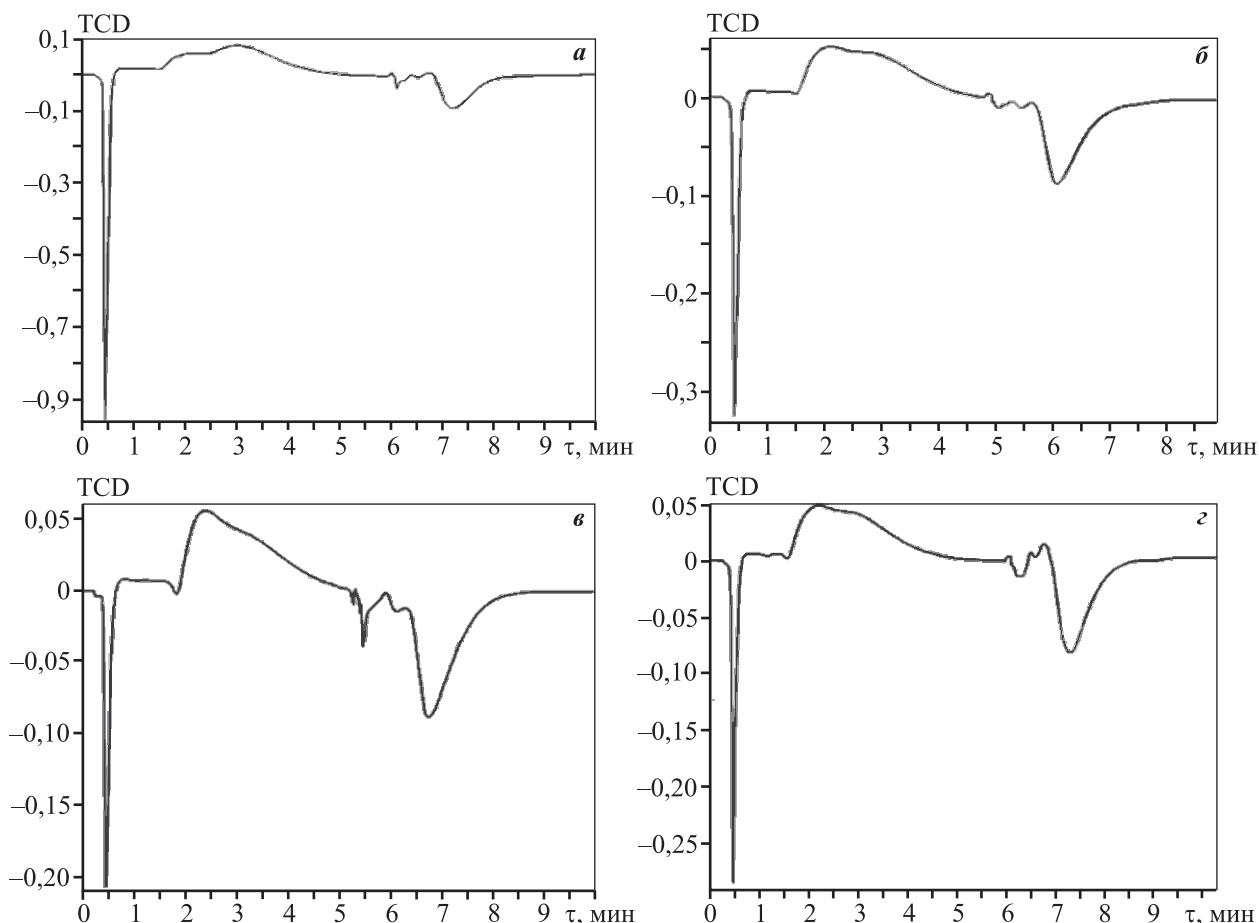


Рис. 2. Временная зависимость сигнала теплопроводности порошков железа разных марок до (*а, в*) и после (*б, г*) обработки в водном растворе силиката натрия
а, б – порошок АВС 100.30; *в, г* – порошок ПЖРВ 2.200.28

Таблица 3. Результаты эксперимента и расчетные значения краевого угла смачивания поверхности прессовки из порошка АВС 100.30

Концентрация диэлектрика в растворе	Материал подложки	h , мм	$d_{\text{осн}}$, мм	$\cos\theta$	$\cos\theta_{\text{ср}}$	θ , град
1/4	Образцы из порошка АВС 100.30	0,70	2,70	0,576216	0,592072	53,7
		0,80	3,20	0,6		
		0,70	2,80	0,6		
1/3		0,80	2,80	0,507692	0,494914	60,3
		0,80	2,90	0,533273		
		0,90	2,90	0,443777		
1/2		0,90	2,50	0,317176	0,348024	69,6
		0,80	2,40	0,384615		
		0,70	2,00	0,342282		

С повышением содержания силиката натрия в растворе $\cos\theta$ снижается, а угол смачивания увеличивается (табл. 3), соответственно, возрастает и работа адгезии на границе «твердое тело—жид-

кость», т.е. порошка железа и водного раствора $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Рентгенофлуоресцентный микроанализ частиц порошков железа с покрытием проводили после

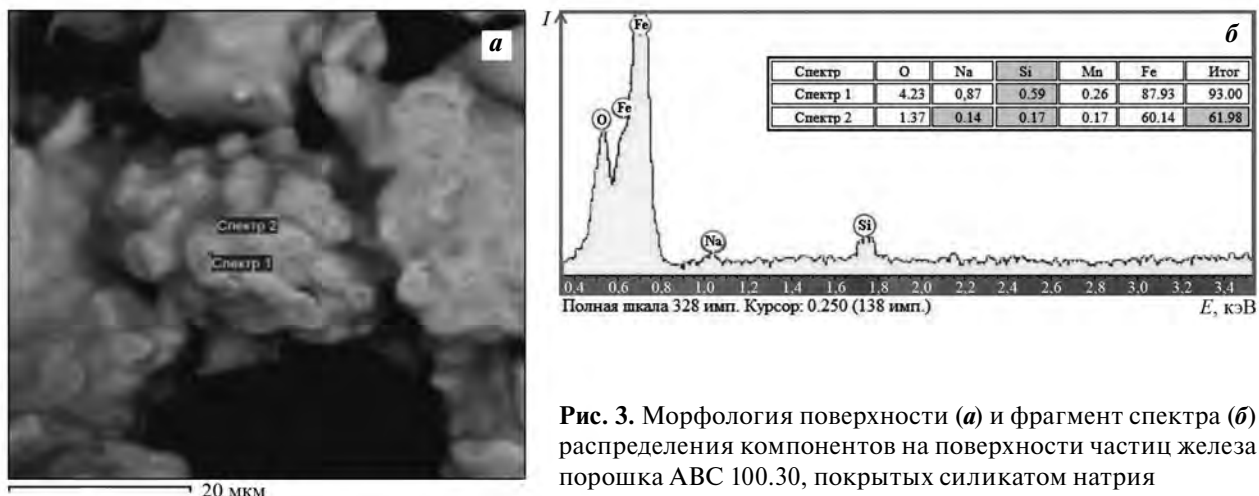


Рис. 3. Морфология поверхности (а) и фрагмент спектра (б) распределения компонентов на поверхности частиц железа порошка ABC 100.30, покрытых силикатом натрия

ультразвуковой очистки порошка и прессовок в водной среде. Для повышения контрастности на торцевую поверхность прессовок напыляли углерод. В качестве примера на рис. 3 показано распределение компонентов в покрытии порошка ABC 100.30.

Следует отметить, что микрорельеф поверхности частиц порошков существенно влияет на результаты картирования и в некоторой степени ограничивает точность количественного анализа. Кроме этого, наличие легких элементов и примесей с различной плотностью в покрытиях также исключает точное определение их концентрации. Поэтому содержания кислорода, кремния и натрия, приведенные на рис. 3, б, и далее следует расценивать как приближенно-количественные. Элементы-примеси с концентрациями менее 0,1 мас.% (V, Ti и др.) не определялись.

Анализ полученных спектров свидетельствует, что на поверхности частиц порошков железа имеются соединения, выделяющиеся значительным контрастом в BSE-электронах и характеризующиеся низкой средней атомной массой компонентов (темный фон на снимке). Результаты анализа показывают заметное отклонение суммарной массы от 100 %, объясняемое, вероятно, низкой плотностью самого покрытия и присутствием пленок воды в микропорах. Однако наличие Si и Na, а также характер их распределения не вызывают сомнений. Было установлено, что на вогнутых поверхностях частиц и в порах концентрация кислорода и натрия несколько больше, чем на выпуклых.

Для изучения кинетической особенности формирования межчастичных связей при прессовании и спекании, а также исследования влияния

силикатного покрытия частиц порошка на свойства ММКМ использовали микрошлифы с разных сечений образцов. Элементное картирование с помощью энергодисперсионного микроанализатора показывает, что после прессования образцов при давлении 600 МПа и последующего нагрева в интервале 400—600 °С изменяются толщина покрытия и распределение компонентов в зоне межчастичных контактов (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в зоне межчастичных контактов толщина покрытия из силиката натрия значительно меньше, чем на частицах порошка железа до прессования. Особо следует отметить, что при нагреве прессовок выше 450—500 °С протекает некоторое перераспределение кремния в покрытии. По-видимому, это обусловлено тем, что кремний, отличающийся более высоким сродством к кислороду, чем железо, активно реагирует с адсорбированным на поверхности частиц железа кислородом и (или) восстанавливает оксиды железа, образуя диоксид SiO₂. Поэтому концентрация кремния в межчастичных контактах и на свободной поверхности частиц железа практически не отличается (см. рис. 4). Следовательно, появившаяся плотная пленка SiO₂, с одной стороны, защищает частицы железа от окисления, а с другой — в зоне контакта частиц железа образует диэлектрический слой, влияющий на удельные магнитные потери.

Плотность прессовок из распыленных порошков железа с покрытием при давлении менее 400—450 МПа несколько больше, чем у прессовок без покрытия, в случае, когда в шихту не добавлены пластификаторы (рис. 5). По-видимому, это связано с тем, что покрытие из силиката натрия снижает коэффициент внутреннего и внешнего

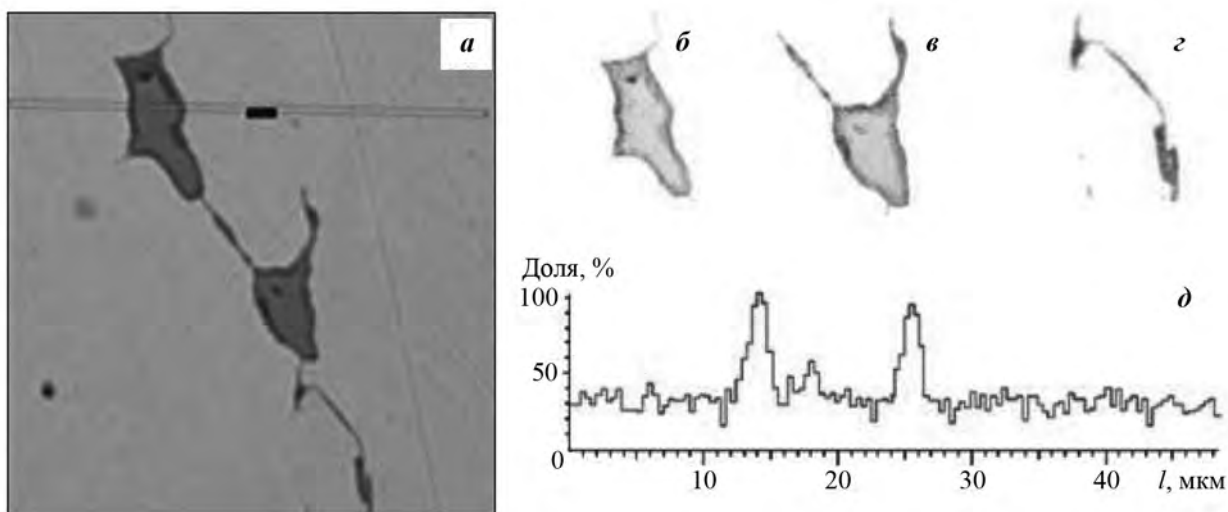


Рис. 4. Область картирования микрошлифа образца из порошка АВС 100.30 (а), фрагменты свободной и контактной поверхности частиц (б, в и з) и распределение кремния на свободной поверхности частиц порошка железа (д) прессовок

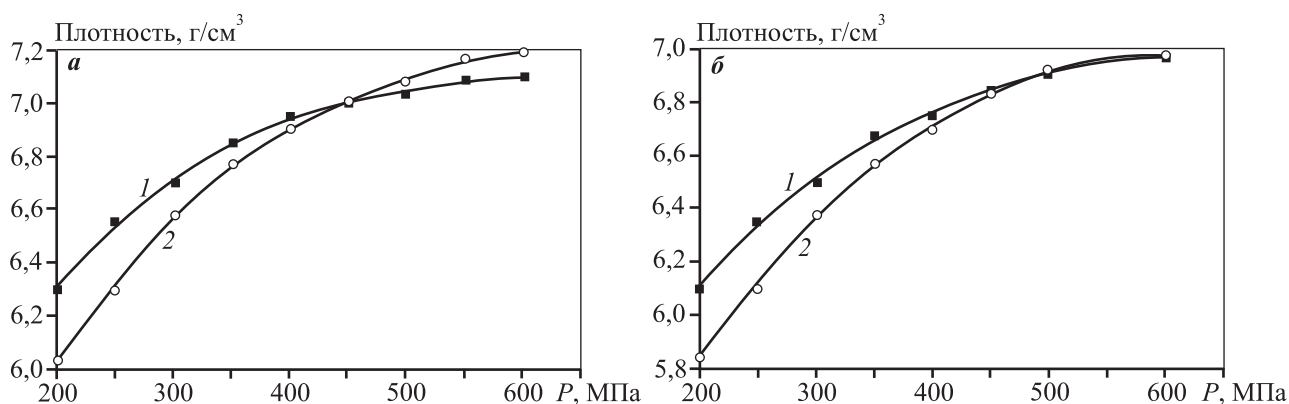


Рис. 5. Влияние давления прессования на плотность цилиндрических образцов из порошков АВС 100.30 (а) и ПЖРВ 2.200.28 (б) с покрытием (1) и без него (2)

трения частиц железа при прессовании давлением 400—450 МПа.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы поверхности микрошлифов показали, что в процессе прессования материал в большей части уплотняется в результате структурной деформации, т.е. протекает перегруппировка частиц с преобладанием межчастичного скольжения.

У образцов с остаточной пористостью 14—16 % наблюдается незначительный наклеп частиц порошка железа с покрытием по сравнению с величиной наклепа частиц без покрытия. Особенно наглядно это проявляется при сравнении результатов расчета дифрактограмм порошков и прессовок из порошка АВС 100.30 (табл. 4 и 5). Однако по ширине рефлексов это отличие на дифрактограммах практически не заметно (рис. 6).

Микроструктурный анализ показал, что на межчастичных границах толщина слоя из силиката натрия значительно меньше, чем на их свободной поверхности (рис. 7, а). Из этого следует, что в результате структурной деформации при прессовании толщина покрытия изменяется. Однако на состав диэлектрика влияет в большей степени режим спекания. Было установлено, что на поверхности частиц железа концентрация кремния несколько больше, чем в силикате натрия, расположенном между частицами (рис. 7, б и в).

Для оценки влияния состава раствора и покрытия на магнитные характеристики ММКМ из исследуемых порошков железа, покрытых силикатом натрия, получали кольцевые образцы при давлении прессования 600 МПа. Для снятия наклепа

Таблица 4. Результаты расчета дифрактограмм порошка железа ABC 100.30 с покрытием

2θ, град	Индекс Миллера	Межплоскостное расстояние, Å	Абсолютная интенсивность (CPS)	Полуширина	Интегральная интенсивность
44,6317	1 1 0	2,0273	524	0,0793	90,1
64,9851	2 0 0	1,4335	65	0,0405	13,4
82,3030	2 1 1	1,1704	78	0,1441	31,1

Таблица 5. Результаты расчета дифрактограмм прессовки из порошка железа ABC 100.30 с покрытием

2θ, град	Индекс Миллера	Межплоскостное расстояние, Å	Абсолютная интенсивность (CPS)	Полуширина	Интегральная интенсивность
44,7137	1 1 0	2,0229	784	0,1479	232,9
65,0719	2 0 0	1,4304	127	0,1641	76,7
82,3726	2 1 1	1,1679	200	0,2216	93,4

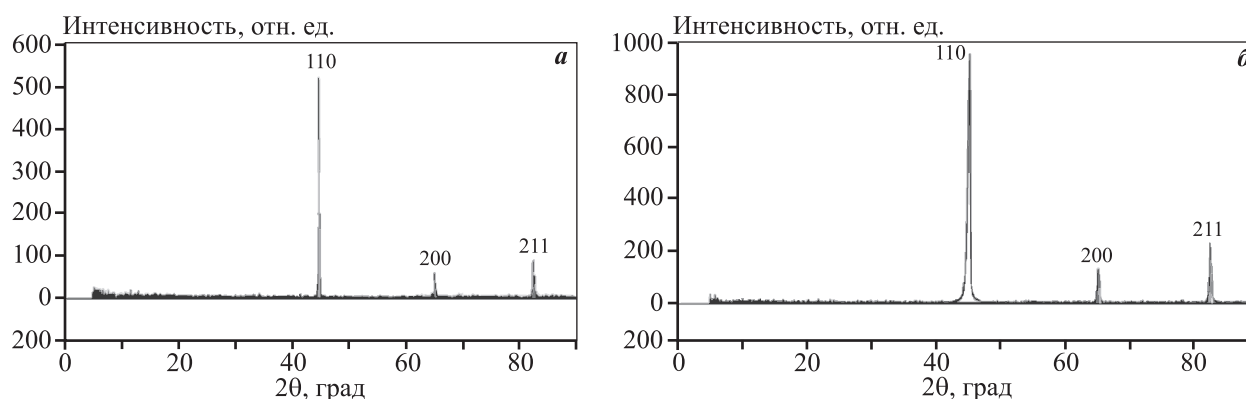


Рис. 6. Дифрактограммы (штрихграммы) порошков (а) и прессовки (б) из порошков железа ABC 100.30, покрытых силикатом натрия

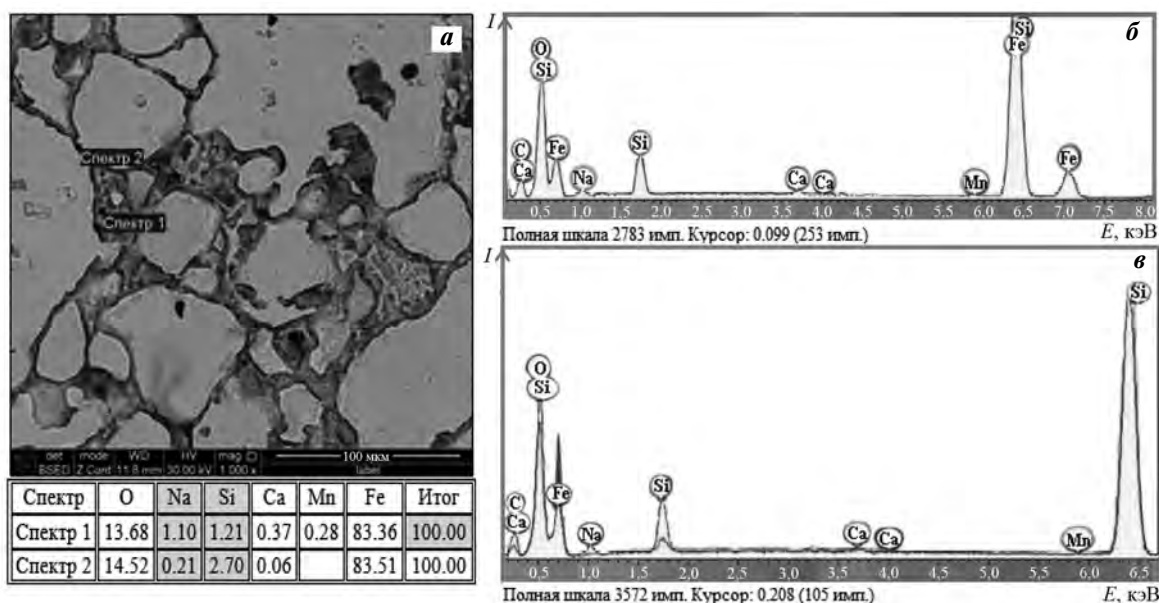


Рис. 7. Микроструктура прессовки (а) и спектры состава диэлектрика на поверхности пор (б) и межчастичных контактах (в)

Таблица 6. Магнитные свойства и предел прочности на разрыв ММКМ из порошков железа

Образец ММКМ	Максимальная магнитная проницаемость μ_{\max}	Магнитная индукция B_5 , Тл	Удельные магнитные потери $W_{\text{уд}}$, Вт/кг	Прочность на разрыв σ_B , МПа
Порошок АВС 100.30 с покрытием из силиката натрия	470	1,11	6,2	83
Порошок ПЖРВ 2.200.28 с покрытием из силиката натрия	288	0,84	9,1	95
Порошок NC 100.24 с покрытием из силиката натрия	380	1,1	6,9	87
Somaloy 500 [2, 27]	360	1,07	5,9	81

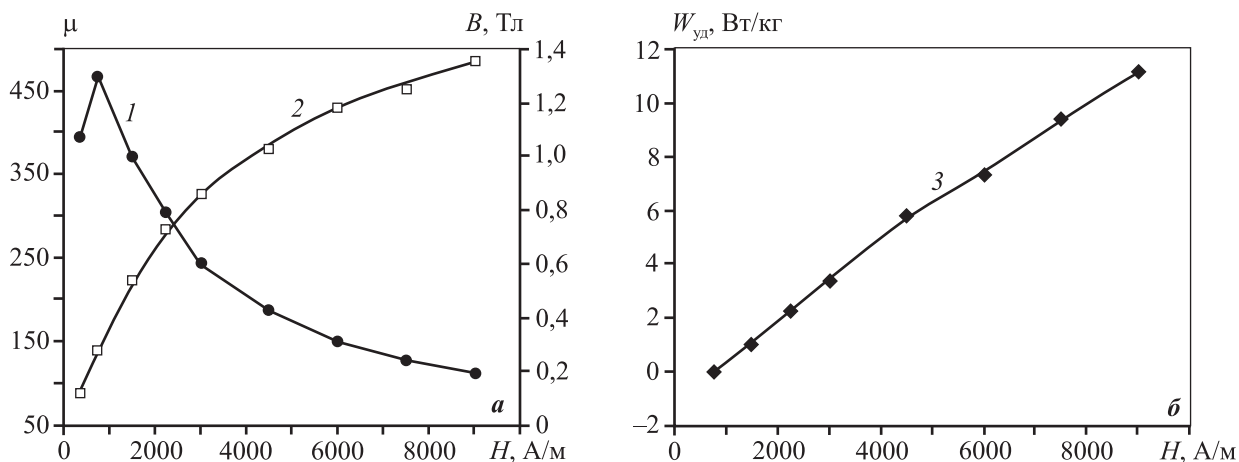


Рис. 8. Зависимость магнитной проницаемости (1), магнитной индукции (2) и удельных магнитных потерь (3) от напряженности магнитного поля ММКМ из порошков АВС 100.30, покрытых силикатом натрия

образцы нагревали при $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в камерной печи без защитной среды.

Экспериментальные исследования показали, что у образцов из порошка АВС 100.30 с покрытием из силиката натрия после прессования и спекания при $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч максимальная магнитная проницаемость $\mu_{\max} = 470$, магнитная индукция в поле напряженностью $H = 5 \text{ кА/м}$ составляла $B = 1,11 \text{ Тл}$, удельные магнитные потери при $H = 5 \text{ кА/м}$ и частоте 50 Гц были равны $W_{\text{уд}} = 6,2 \text{ Вт/кг}$ (рис. 8). В табл. 6 показаны основные свойства ММКМ из порошков железа, покрытых силикатом натрия.

Предел прочности на растяжение с увеличением концентрации силиката натрия в растворе с 0,25 до 0,5 возрастает с 41 до 48 МПа после нагрева образцов из порошка АВС 100.30 при $t = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч. Если повысить температуру нагрева до $700 \text{ }^\circ\text{C}$, то предел прочности составляет 83 МПа. В целом по механическим и магнитным характеристикам ММКМ из порошков железа

марок АВС 100.30, ПЖРВ 2.200.28 и NC 100.24, покрытых силикатом натрия, не уступают известным материалам с другими диэлектриками [3, 5, 17, 19, 28 и др.].

Выводы

1. Экспериментально обоснована эффективность применения водного раствора силиката натрия для получения диэлектрического покрытия при производстве ММКМ из распыленных порошков железа и установлено, что на химический состав и структурообразование покрытий влияют гранулометрический состав и морфология распыленных порошков железа, концентрация $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в водном растворе и параметры технологии нанесения покрытий.

2. Выявлено, что при нагреве прессовок из порошков железа с покрытием из силиката натрия выше $400-450 \text{ }^\circ\text{C}$ активируется процесс возврата (отдых и полигонизация) в частицах железного

порошка, а кремний реагирует с кислородом, адсорбированным на поверхности частиц железа, и (или) восстанавливает оксиды железа, образуя диоксид SiO₂ как на межчастичных границах порошков, так и на их свободной поверхности, что влияет на коррозионную стойкость и диэлектрические свойства покрытия.

3. Установлено, что отличительной особенностью уплотнения порошков железа с покрытием является преобладание структурной деформации при прессовании, поскольку покрытие снижает внутренний коэффициент трения.

4. Показано, что по своим магнитным и механическим свойствам ММКМ из порошков железа, покрытых силикатом натрия по предложенной технологии, отвечают требованиям, предъявляемым к магнитно-мягким композиционным материалам.

Литература/References

1. *Троицкий В.А., Ролик А.И., Яковлев А.И.* Магнитодиэлектрики в силовой электротехнике. Киев: Техніка, 1983.
Troitskii V.A., Rolik A.I., Yakovlev A.I. Magnetodielectric materials in power electronics. Kiev: Tekhnika, 1983 (In Russ.).
2. *Enescu E., Lungu P., Marinescu S., Dragoi P.* The effect of processing conditions on magnetic and electric properties of composite materials used in nonconventional magnetic circuits. *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2006. Vol. 8. No. 2. P. 745–748.
3. Magnetic materials and their characteristics. URL: https://coefs.uncc.edu/mnoras/files/2013/03/Transformer-and-Inductor-Design-Handbook_Chapter_2.pdf (accessed: 17.08.2019).
4. *Власова О.В., Панасюк О.А., Минуцкий А.В., Апининская Л.М., Вергелес Н.М., Затовский В.Г., Грипачевский А.Н., Куровский В.Я.* Порошковые магнитомягкие материалы для электротехнической промышленности. *Электр. контакты и электроды.* 2012. No. 11. С. 101–107.
Vlasova O.V., Panasyuk O.A., Minitskii A.V., Apininskaya L.M., Vergeles N.M., Zatovskii V.G., Gripachevskii A.N., Kurovskii V.Ya. Powder magnetic materials for electrical industry. *Elektricheskie kontakty i elektrody.* 2012. No. 11. P. 101–107 (In Russ.).
5. *Скорман Б., Чжоу Е., Янссон П.* Магнитно-мягкие композиционные материалы: Пат. 2389099 (РФ). 2010.
Scorman B., Zhou E., Yansson P. Soft magnetic composite materials. Pat. 2389099 (RF). 2010 (In Russ.).
6. *Pumco А.Э., Летман В.Я., Сетмар Р.А., Лаансоо А.А.* Влияние способа изолирования частиц на характеристики магнитомягких композиционных материалов. *Тр. Таллинского политехн. ин-та.* 1984. No. 506. С. 22–26.
Ritso A.E., Letman V.Ya., Setmar R.A., Laansoo A.A. Isolating particles method influence on the characteristics of soft magnetic composite materials. *Trudy Tallinskogo polytechnicheskogo instituta.* 1984. No. 506. P. 22–26 (In Russ.).
7. *Янссон П., Ларссон Л.-О.* Порошок с фосфатным покрытием и способ его изготовления: Пат. 2176577 (РФ). 2001.
Yansson P., Larsson L.-O. Phosphate coated powder and its manufacturing method: Pat. 2176577(RF). 2001 (In Russ.).
8. *Zhou Ye.* The effect of manufacturing processes on the properties of multi-layer coated SMC components. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep16-3294440> (accessed: 17.08.2019).
9. *Корицкий Ю.В., Пасынков В.В., Тареев Б.М.* Справочник по электротехническим материалам. Л.: Энергоатомиздат, 1988.
Koritskii Yu.V., Pasyнков V.V., Tareev B.M. Handbook of electrical materials. Leningrad: Energoatomizdat, 1988 (In Russ.).
10. ГОСТ 23618-79. Изделия из ферритов и магнитодиэлектриков. Термины и определения.
GOST 23618-79. Products made from ferrites and magnetodielectric materials. Terms and definitions (In Russ.).
11. *Кекало И.Б., Самарин Б.А.* Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: Учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1989.
Kekalo I.B., Samarin B.A. Physical metallurgy of precision alloys. alloys with special magnetic properties. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
12. *Kvist S.Å.* Magnetic properties of Höganäs PASC powders. Höganäs PM Powder Information No. PM 75-10. 1975. P. 35–38.
13. *Deepak Bhalla, Singh D.K., Swati Singh, Dipti Seth.* Material processing technology for soft ferrites manufacturing. URL: <http://article.sapub.org/pdf/10.5923.j.materials.20120206.01.pdf> (accessed: 17.08.2019).
14. *Tadayuki Tsutsui.* Recent technology of powder metallurgy and applications. URL: https://www.hitachi-chem.co.jp/english/report/054/54_sou2.pdf (accessed: 17.08.2019).
15. *Francis G. Hanejko, Howard G. Rutz, Christopher G. Oliver.* Effects of processing and materials on soft magnetic

- performance of powder metallurgy parts. URL: <https://www.gknpm.com/globalassets/downloads/hoeganaes/technical-library/technical-papers/test-papers/19.-effects-of-processing-and-materials-on-soft-magnetic-performance-of-powder-metallurgy-parts.pdf> (accessed: 17.08.2019).
16. *Takuya Takashita, Naomichi Nakamura, Yukiko Ozaki*. Influence of microstructure on hysteresis loss of pure iron powder core. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep16-3292881> (accessed: 17.08.2019).
 17. *Satomi Sato, Hirofumi Hojo, Hiroyuki Mitani, Hironori Suzuki*. Influence of heat treatment temperature on core loss of iron soft magnetic composite cores, for low frequency applications. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep16-3292842> (accessed: 17.08.2019).
 18. *Tatsuya Saito, Hijiri Tsuruta, Asako Watanabe, Tomoyuki Ueno, Koji Yamada*. Influence of the surficial iron-oxide of pure-iron-based soft magnetic powder cores on the magnetic properties. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep16-3292915> (accessed: 17.08.2019).
 19. *Shokrollahi H., Janghorban K*. Soft magnetic composite materials (SMCs). *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 189. P. 1—12.
 20. *Kalathur S. Narasimhan, Shelton Clisby, Francis G. Hanejko*. Soft magnetic insulated iron powder in electromagnetic applications. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/world-pm2010-pm-functional-materials> (accessed: 17.08.2019).
 21. *Dougan M.J.* High Performance sintered soft magnetic materials. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/world-pm2010-pm-functional-materials> (accessed: 17.08.2019).
 22. *YouGuang Guo, Jian Guo Zhu*. Application of soft magnetic composite materials in electrical machines: A review. URL: <https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/4194/3/2006005080.pdf> (accessed: 17.08.2019).
 23. *Дорофеев Ю.Г., Михайлов В.В., Бабец А.В., Кривошеков В.О.* Магнитно-мягкий композиционный материал: Пат. 2469430 (РФ). 2011.
Dorofeev Yu.G., Mikhailov V.V., Babets A.V., Krivoshchekov V.O. Magnetic soft composite material: Pat. 2469430(RF). 2011 (In Russ.).
 24. *Начинкин О.И.* Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
Nachinkin O.I. Polymer microfilters. Moscow: Chemistry, 1985 (In Russ.).
 25. ГОСТ 18227-98. Материалы порошковые. Методы испытания на растяжение.
GOST 18227-98. Powder materials. Methods of tensile testing (In Russ.).
 26. ГОСТ 9849-86. Порошки железные. Технические условия.
GOST 9849-86. Iron powders. Technic specifications (In Russ.).
 27. *Дорофеев Ю.Г., Михайлов В.В., Кривошеков В.О.* Сравнительный анализ магнитно-мягких композиционных материалов на основе порошка железа для применения в переменных магнитных полях. URL: http://electromeh.npi-tu.ru/assets/files/archive_1_2012.pdf (дата обращения: 17.08.2019).
Dorofeev Yu.G., Mikhailov V.V., Krivoshchekov V.O. The comparative analysis of magnetic-soft composite materials on the basis of the powder of iron for application in alternating magnetic fields. URL: http://electromeh.npi-tu.ru/assets/files/archive_1_2012.pdf (accessed: 17.08.2019) (In Russ.).
 28. *Rajkumar S., Sedhuraman K., Purimetla Santhi, A. Joycy Faustina Lourdes*. Design and analysis of high speed switched reluctance motor for two different materials. URL: <http://www.ijeetc.com/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=175&id=1055> (accessed: 17.08.2019).

УДК 621.921.34 : 666.233

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67

Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза

© 2019 г. П.П. Шарин, А.В. Сивцева, С.П. Яковлева, М.М. Копырин, С.А. Кузьмин, В.И. Попов, Л.А. Никифоров

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

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

Статья поступила в редакцию 24.07.19 г., доработана 30.08.19 г., подписана в печать 02.09.19 г.

Исследованы особенности морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением массивного природного алмаза и путем детонационного синтеза. Методами высокоразрешающей просвечивающей и растровой электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что в отличие от нанопорошка детонационного синтеза, состоящего из близких по размеру и изометрических первичных частиц, частицы природного нанопорошка, полученные измельчением, имеют более широкий разброс по размерам и преимущественно пластинчатую форму. Рентгеноструктурным фазовым анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния, использованными в дополнение к вышеупомянутым методам, установлено, что структура частиц наноалмаза, полученного из природного алмаза, аналогична строению наноалмаза детонационного синтеза. Каждая частица природного нанопорошка, так же как и наноалмаз детонационного синтеза, состоит из алмазного ядра, имеющего кристаллическую решетку, относящуюся к кубической сингонии, и оболочки, содержащей в основном неалмазные формы углерода с sp^2 -гибридизацией, имеющие сложную структуру. Данные по оценке среднего размера частиц нанопорошков из природного алмаза и детонационного синтеза тремя методами, включая метод БЭТ, показали удовлетворительно согласующиеся между собой результаты. При этом средний размер наночастиц порошка природного происхождения близок к 24 нм, а наноалмазов детонационного синтеза марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» – к 5,6 нм. Экспериментально выявлено незначительное увеличение межатомных расстояний в нанокристаллах алмаза по сравнению с массивным кристаллом алмаза. Изучением и анализом большого количества изображений нанокристаллов алмазов природного происхождения и детонационного синтеза, полученных высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией, определено, что наиболее часто встречающимися дефектами в наноалмазах являются дислокации и точечные дефекты.

Ключевые слова: природный алмаз, измельчение, детонационный наноалмаз, морфология, атомная структура наноалмаза, дефекты кристаллической решетки.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН (677000, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Сивцева А.В. – науч. сотр. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН. E-mail: sianva@yandex.ru.

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

Копырин М.М. – аспирант ИФТПС СО РАН, вед. инженер отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН. E-mail: mkopyrin91@gmail.com.

Кузьмин С.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики материалов и технологии сварки Физико-технического института СВФУ им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58). E-mail: kusn713@mail.ru.

Попов В.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. учебно-научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института СВФУ. E-mail: volts@mail.ru.

Никифоров Л.А. – канд. техн. наук, инженер-исследователь лаборатории технологий полимерных нанокомпозитов СВФУ. E-mail: la.nikiforov@s-vfu.ru.

Для цитирования: Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П., Копырин М.М., Кузьмин С.А., Попов В.И., Никифоров Л.А. Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 4. С. 55–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67.

Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuzmin S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A.

Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles obtained by natural diamond grinding and detonation synthesis

The study covers specific features of morphological and structural characteristics exhibited by nanopowder particles obtained by grinding a massive natural diamond and the method of detonation synthesis. High-resolution transmission and scanning

electron microscopy, small-angle X-ray scattering demonstrated that natural diamond nanopowder particles obtained by grinding have a wider range of sizes and a plated appearance, unlike detonation synthesis nanopowders consisting of similar in size and isometric particles. X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy used in addition to the methods mentioned above showed that the structure of nanodiamond particles obtained from natural diamond is similar to the structure of a detonation synthesis nanodiamond. Each particle of natural nanopowder, as well as detonation synthesis nanodiamond, consists of a diamond core with a crystal lattice related to the cubic system and a shell containing mainly non-diamond carbon forms with sp^2 hybridization having a complex structure. The average particle size of nanopowders obtained from natural diamond and using detonation synthesis studied by three methods including BET showed results that are in satisfactory agreement with each other. The average nanoparticle size is about 24 nm for natural diamond powder and close to 5.6 nm for UDA-S-GO detonation synthesis nanodiamonds produced by the Federal Research and Production Center «Altai». An insignificant increase in the interatomic distances in diamond nanocrystals compared with a massive diamond crystal was shown experimentally. The study and analysis of a numerous images of natural and detonation synthesis diamond nanocrystals obtained by high-resolution transmission electron microscopy made it possible to establish that the most frequent defects in nanodiamonds are dislocations and point defects.

Keywords: natural diamond, grinding, detonation nanodiamond, morphology, atomic structure of nanodiamond, lattice defects.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), lead researcher of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Laronov of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPTPN SB RAS) (677000, Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Sivtseva A.V. – researcher of the Material Science Department of the IPTPN SB RAS. E-mail: sianva@yandex.ru.

Yakovleva S.P. – Dr. Sci. (Tech.), chief researcher of the Material Science Department of the IPTPN SB RAS. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Kopyrin M.M. – postgraduate student, lead engineer of the Department of physical chemistry of materials and technologies of the IPTPN SB RAS. E-mail: mkopyrin91@gmail.com.

Kuzmin S.A. – Cand. Sci. (Tech.), assistant professor of the Department of Physics of Materials and Welding Technology of the Physical-Technical Institute of the North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov (NEFU) (677000, Russia, Yakutsk, Belinsky str., 58). E-mail: kusn713@mail.ru.

Popov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Scientific and technological laboratory «Graphene nanotechnologies» of the Physical and Technical Institute of the NEFU. E-mail: volts@mail.ru.

Nikiforov L.A. – Cand. Sci. (Tech.), research engineer of the Laboratory of polymer nanocomposites technologies of the NEFU. E-mail: la.nikiforov@s-vfu.ru.

Citation: Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuzmin S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A. Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles obtained by natural diamond grinding and detonation synthesis. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 55–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67.

Введение

В настоящее время нанодисперсные алмазы и материалы на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в качестве компонента полировальных составов [1], смазочных масел [2, 3], элементов микроэлектроники [4–6], селективных адсорбентов и катализаторов [7, 8], носителей лекарственных средств [9, 10], композиционных материалов [11].

Для получения наноалмазов (в объемах, обеспечивающих текущие потребности рынка) наиболее распространен метод детонационного синтеза — используется энергия взрыва, высвобождающаяся при детонации в замкнутом объеме заряда углеродсодержащего взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом [12–14]. Детонационная технология синтеза наноалмаза имеет ряд существенных недостатков, которые связаны с необходимостью изготовления дорогостоящих взрывных камер и не менее затратными и сложны-

ми химическими процессами извлечения наночастиц алмаза из сопутствующих продуктов, образующихся при детонации взрывчатого вещества.

Простым и наиболее эффективным способом получения наночастиц алмаза является метод, основанный на механическом диспергировании массивных природных или синтетических алмазов, объемы производства которых велики. Так, мировые объемы производства только недорогих природных алмазов, непригодных по своим размерно-весовым и качественным характеристикам для огранки в бриллианты (ювелирные украшения), составляют десятки миллионов карат, не считая синтетические алмазы мелкой размерности, объем выпуска которых многократно превосходит уровень производства природных алмазов.

Как показывает анализ работ [12, 13], наноалмазы имеют сложную метастабильную структуру,

а их характеристики и свойства в первую очередь определяются методами их получения, способами химической очистки и модификации поверхности. Несмотря на большое количество публикаций по этой теме, большинство работ направлено на исследование структурного состояния и свойств наноалмазов детонационного синтеза. Практически отсутствуют работы, в которых рассматриваются особенности морфологических и структурных характеристик и свойств наноразмерных частиц алмаза, полученных «сверху вниз», т.е. измельчением массивных алмазов природного происхождения.

Цель настоящей работы — изучение особенностей морфологических и структурных характеристик первичных частиц и свойств нанопорошков алмаза, полученных двумя разными методами — механическим измельчением природного алмаза и детонационным синтезом.

Объекты и методика исследований

Нанопорошок природного алмазного сырья был изготовлен при помощи вибрационной мельницы, сочетающей высокую производительность с тонким и качественным помолом [15]. Внутренние стенки ее стального контейнера имеют твердосплавную футеровку из карбида вольфрама. В качестве мелющих элементов были использованы стальные шарики диаметрами от 6 до 11 мм. Соотношение масс мелющих стальных шариков и исходного сырья составляло 5 : 1. Исходным сырьем для получения нанопорошков служила фракция $-40+0$ мкм микропорошка природного алмаза, зерна которого прошли через плетеное сито с квадратными ячейками размером 40 мкм. Для эффективного отвода тепла, выделяющегося в процессе измельчения, применяли режим мокрого помола. Для этого в контейнер вибромельницы с загруженными исходным сырьем и мелющими шариками добавляли этиловый спирт.

Для очистки нанопорошков от неалмазных форм углерода (графитоподобных структур и сажи), металлических и других неорганических примесей, образующихся в результате измельчения исходного алмазного сырья, проводили их последовательную обработку в кипящих смесях кислот (HNO_3 с H_2SO_4 и HNO_3 с HCl), а затем раствором NaOH с последующей многократной промывкой дистиллированной водой. Для уменьшения потерь при замене химических реактивов и промывке водой нанопорошки осаждали путем центрифугирования с помощью лабораторной центрифуги марки «Jouan C3i» (Франция). Параметры центрифугирования — частоту вращения ротора и время — определяли опытным путем. Для разрушения агломератов наночастиц, равномерного распределения частиц перед центрифугированием и при очистке нанопорошка химическими реактивами и промывке водой применяли ультразвуковой диспергатор марки «Fritsch laborette 17» (Германия). Выход нанопорошка алмаза в сухом виде после измельчения, химической очистки и сушки составил 78—85 % от массы исходного микропорошка природного алмаза.

В качестве образца наноалмазов детонационного синтеза при проведении сравнительных исследований был выбран и использован ультрадисперсный алмазный порошок глубокой очистки марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск). Морфологические и структурные характеристики первичных частиц нанопорошков изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6480LV (Jeol, Япония), высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе «Titan 80-300» (FEI, США) с разрешающей способностью: STEM, HREM $\sim 0,08$ нм. Цифровую обработку ПЭМ-изображений (Фурье-преобразование, Фурье-фильтрацию, определение межплоскостных расстояний по FFT-спектрам) выполняли с помощью пакета программ GMS-2.3.2 (GATAN, США).

Приготовление образцов осуществлялось следующим образом. Сначала на поверхность медной сеточки-держателя прибора диаметром 3 мм с ячейками размерами 50—100 мкм наносили углеродную пленку толщиной 10—15 нм. Затем на поверхность пленки с помощью ультразвукового диспергатора напыляли капли предварительно приготовленной суспензии исследуемого нанопорошка в спирте. Фазовый состав и структурные параметры образцов порошков наноалмаза изучали на порошковом дифрактометре «ARL X'Tra» (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) при $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,541$ Å). Рентгенодифракционные измерения проводили в интервале углов от 3 до 80° с шагом сканирования 0,02°. Обработку и качественный анализ данных измерений осуществляли с помощью программ «WinXRD» и «Crystallographica Search-Match». Измерения и анализ распределения размеров первичных частиц нанопорошков выполнены методом малоуглового рентгеновского рассе-

нения (МРР) на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» (Япония), оснащенном модулем малоуглового рассеяния и специальным программным обеспечением «Nano Solver 3.1». Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов порошков наноалмаза исследовали с помощью рамановского спектрометра «Solar ТП», входящего в состав измерительного комплекса «Интегра Спектра» (ЗАО NT-MDT, г. Зеленоград). Спектрометр оснащен микроскопом с объективом $100\times$ с числовой апертурой $NA = 0,7$, TV-камерой и охлаждаемым ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) CCD-детектором. Для возбуждения КР-спектров применялся He—Ne-лазер с длиной волны излучения 632,8 нм и мощностью 3 мВт. При регистрации спектров КР в спектрометре использовали дифракционную решетку с плотностью 600 штр./мм. Измерения КР-спектров образцов проводили в режиме накопления сигнала при комнатной температуре. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера) по данным измерений низкотемпературной адсорбции молекул азота (77 К) при помощи прибора СОРБИ-MS (ЗАО «Мета», г. Новосибирск), снабженного стандартным образцом для калибровки ГСО 7912-2001 ($S_{уд} = 98,42\text{ м}^2/\text{г}$), разработанным в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск). Плотность нанопорошков алмаза определяли пикнометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены основные характеристики алмазных нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза (ПНА) и детонационным синтезом (ДНА). В дневном свете сухой нанопорошок ПНА имеет светло-серый цвет. Цвет сухого нанопорошка изучаемого образца ДНА марки УДА-С-ГО — коричневый. Пикнометрические плотности обоих нанопорошков значительно ниже теоретической плотности алмаза ($3,5154\text{ г}/\text{см}^3$) и плотности массивных природных кристаллов алмаза, которая, как известно, колеблется в интервале $3,30\text{—}3,60\text{ г}/\text{см}^3$ в зависимости от содержания в них примесей [16].

На рис. 1 представлены фотографии порошков ПНА (а) и ДНА (б) и изображения первичных частиц ПНА (в) и ДНА (г), полученные высокоразрешающей ПЭМ в режиме светлого поля. Несмотря на то, что в процессе приготовления пробы для изучения ПЭМ при высыхании суспензии наночастицы обычно стремятся прилипнуть друг к другу, образуя агломераты и конгломераты, на рис. 1 можно четко выделить и различить контуры и огранку отдельных частиц порошка. Помимо отдельных частиц, наложенных друг на друга, на рис. 1, в в правом нижнем углу отчетливо виден агломерат из плотно слипшихся первичных частиц ПНА. Однако в приготовленных пробах всегда можно найти участки, в которых первичные частицы порошков расположены монослоем, как, например, на рис. 1, г, где такой участок в пробе ДНА обведен прямоугольником (Frame 33), что, как будет показано далее (см. рис. 6), позволяет исследовать тонкую (атомную) структуру кристаллов наноалмазов.

В целом анализ по двум проекциям, т.е. 2D-изображениям, полученным ПЭМ, позволяет заключить, что у кристаллов ПНА более широкий разброс как по размеру, так и по форме, чем у частиц ДНА. Более однородные по размеру и форме первичные частицы порошка ДНА в 2D-изображении имеют близкие размеры по двум главным осям, практически отсутствуют частицы вытянутых форм. Это дает основание утверждать, что их облик — изометрический, т.е. соотношения их размеров по трем главным осям близки. В случае частиц ПНА можно ожидать, что, поскольку алмаз обладает совершенной спайностью по плоскостям октаэдра (111) при измельчении под действием динамических нагрузок, оказываемых мелющими телами, его кристаллы будут преимущественно раскалываться по плоскостям, параллельным граням октаэдра, образуя осколки или отколы частиц пластинчатых форм. Расчеты коэффициента формы алмазных частиц по двум взаимно-перпендикулярным проекциям, полученным на основе анализа изображений ПЭМ и РЭМ, подтверждают, что первичные частицы ПНА имеют пластинчатую (чешуйчатую) форму (облик), т.е. их

Таблица 1. Основные характеристики алмазных нанопорошков

Порошок	Цвет	Пикнометрическая плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Несгораемый остаток, %
ПНА	Светло-серый	3,05	$33,4 \pm 2,0$	0,95
ДНА	Коричневый	2,95	$338,6 \pm 20,3$	1,1

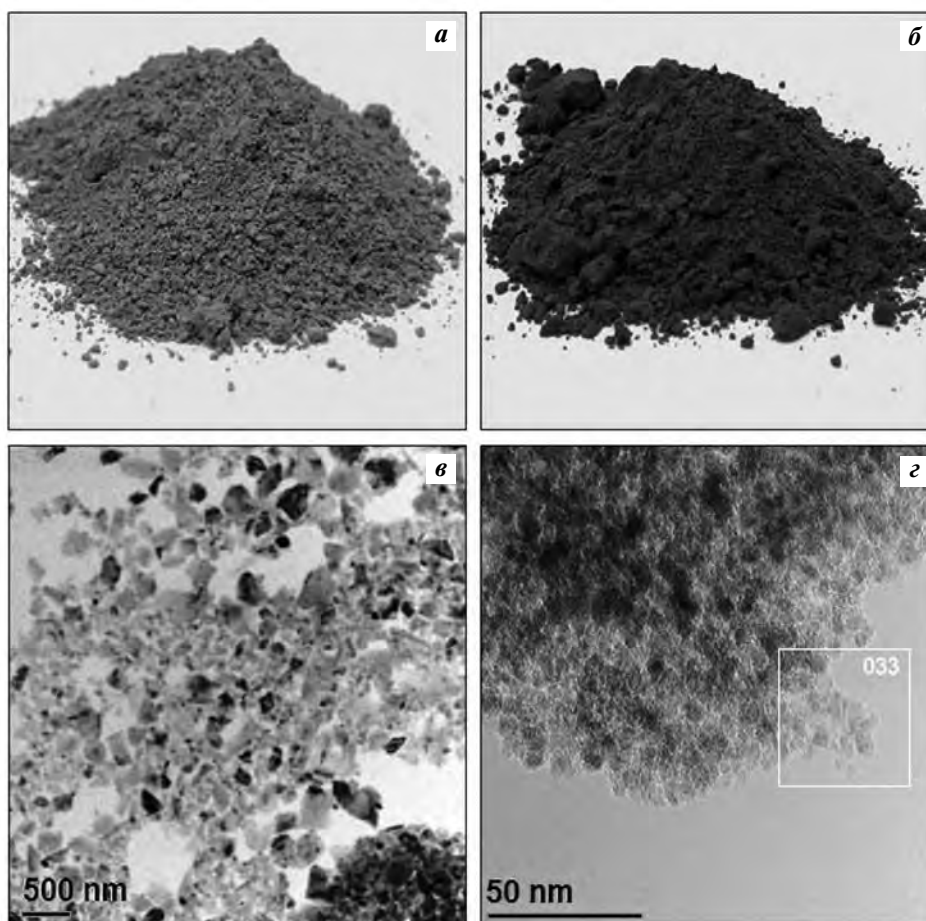


Рис. 1. Фотографии порошков ПНА (а) и ДНА (б) и изображения первичных частиц ПНА (в) и ДНА (з), полученные высокоразрешающей ПЭМ в режиме светлого поля

Таблица 2. Классификация форм наночастиц ПНА и ДНА по двум взаимно-перпендикулярным проекциям по изображениям ПЭМ и РЭМ

Порошок	Доля частиц, %		
	Изометрические	Промежуточные	Пластинчатые
ПНА	7	19	74
ДНА	84	16	—

размеры по двум главным осям существенно превышают размеры по третьей оси, которые лежат в интервале 1,5–40 нм (см. табл. 2).

На рис. 2 приведены графики распределения частиц ДНА и ПНА по размерам, полученные из спектров МРР, обработанных и построенных при помощи программы «Nano Solver 3.1». Видно, что кривые распределения частиц по размерам обоих образцов имеют ярко выраженную асимметрию и отличаются друг от друга. Средние размеры ча-

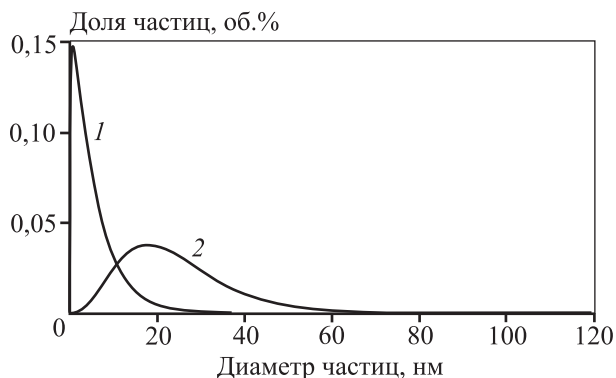


Рис. 2. Распределение частиц ДНА (1) и ПНА (2) по размерам, полученное методом МРР

стиц ДНА и ПНА, определенные из этих кривых распределения, составляют, соответственно, ~5,6 и ~24 нм. Острый пик с узким основанием кривой распределения частиц ДНА подтверждает, что этот порошок состоит из близких или однородных

по размеру частиц нанодiamondов, т.е. имеет монодисперсный состав частиц. Вид кривой распределения частиц ПНА, имеющей широкий асимметричный контур с пологим хвостом в области больших размеров, адекватно отражает и соответствует изображениям частиц ПНА, полученным просвечивающим электронным микроскопом.

На рис. 3 показаны 2D-изображения карты спектров комбинационного рассеяния, полученных при сканировании небольших квадратных участков 10×10 мкм поверхности образцов порошков ПНА и ДНА, и вид спектров КР в 4-х произвольно выбранных точках образцов, помеченных на 2D-картах цифрами. В табл. 3 приведены значения частот пиков *D*-, *G*- и *G*¹-линий для образцов ПНА и ДНА.

Как известно, спектр КР массивного природного кристалла алмаза, свободного от дефектов и механических напряжений, содержит одну узкую линию (так называемую *D*-линию) вблизи 1332 см⁻¹ с узкой полушириной до 2 см⁻¹, соответствующей частоте собственных колебаний атомов углерода в sp³-состоянии, т.е. в решетке алмаза [17].

В отличие от массивного кристалла алмаза в спектрах КР частиц ПНА и ДНА помимо четко выраженных *D*-линий, относящихся к углероду с sp³-гибридизацией и свидетельствующих об алмазных структурах их решеток, проявляются два широкополосных пика *G* и *G*¹, соответствующие линиям (модам) атомов углерода в sp²-состоянии, т.е. находящихся в решетках графита. Пик *G*-моды является идентификационной линией углерода в sp²-состоянии и наблюдается всегда в спектре КР

Таблица 3. Значения частот (см⁻¹) *D*-, *G*-, и *G*¹-линий в спектре КР для образцов ПНА и ДНА

Точки замера	<i>D</i>		<i>G</i>		<i>G</i> ¹	
	ПНА	ДНА	ПНА	ДНА	ПНА	ДНА
1	1334	1362	1585	1597	2699	2764
2	1327	1360	1585	1592	2716	2752
3	1331	1352	1582	1582	2716	2755
4	1330	1328	1584	1583	2694	2752

образцов, содержащих графитовую фазу, независимо от ее дефектного и структурного состояний [18]. Пик *G*¹-моды графита, или по-другому называемый 2D-пик, вблизи 2700 см⁻¹ соответствует спектру КР второго порядка, который присутствует всегда наряду с *G*-модой в спектре КР любого вещества, содержащего углерод в sp²-состоянии.

Известно, что в спектре КР менее упорядоченных и дефектных образцов графита наблюдается дополнительная линия, обозначаемая в научной литературе как *D*-пик графита (от слова disorder) [18]. Частота этой линии находится рядом с *D*-линией алмаза и составляет ~1350 см⁻¹, а ее полуширина, в зависимости от дефектности и структурного состояния образцов, может изменяться в широком интервале 30—150 см⁻¹, что при слабых уровнях сигнала КР и наложении на него фотолуминесцентного фона усложняет идентификацию *D*-линии алмаза. Как видно на рис. 3, *D*-пики графита (низко упорядоченного углерода в sp²-состоянии) присутствуют в спектре КР образцов как ПНА, так и ДНА. В спектре КР образца ПНА

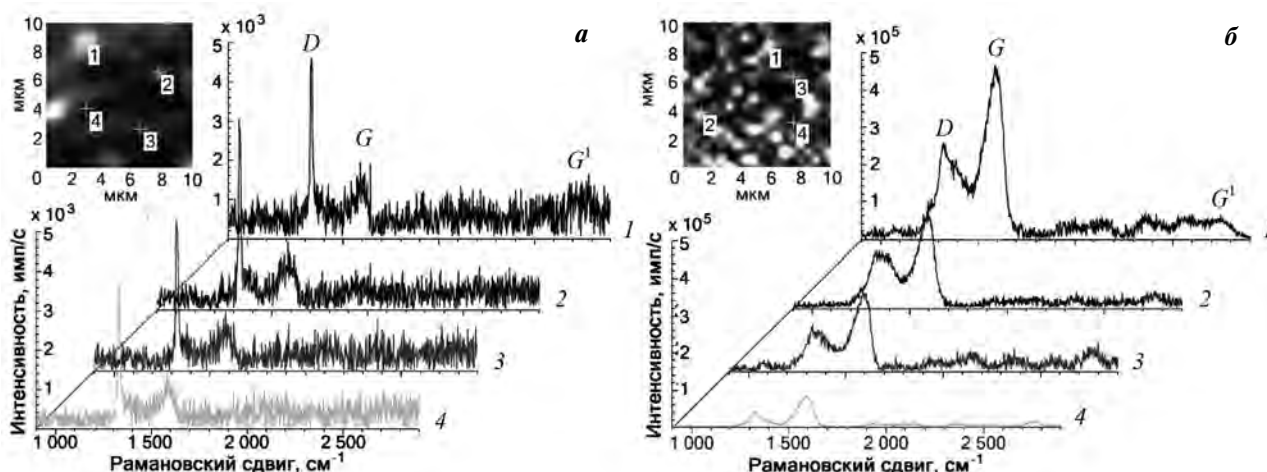


Рис. 3. Двумерные изображения карты спектров КР порошков ПНА (а) и ДНА (б) и вид спектров в 4-х произвольных точках, помеченных на карте цифрами

D-пик графита выглядит как широкополосное основание с полушириной до 90 см^{-1} , из которого выступает узкая интенсивная *D*-линия алмаза с полушириной $\sim 14 \text{ см}^{-1}$, тогда как в спектре ДНА узкая *D*-линия алмаза едва заметна на фоне интенсивного широкополосного *D*-пика графита. Появление четко выраженных *D*-пиков графита в спектре КР исследуемых образцов, вероятно, обусловлено наличием у наночастиц алмаза оболочек со сложной структурой типа «onion-like carbon», на которой располагаются вкрапления графитоподобных фаз [19]. В модели нанокластера алмаза, предложенной в работе [19], предполагается, что примеси различной природы — такие, как атомы O, N, оксиды металлов и т.п., расположены на этой замкнутой оболочке, окружающей алмазное ядро, и содержатся в графитоподобной фазе. В процессе глубокой очистки от неалмазной фазы должно происходить последовательное удаление объемной графитоподобной фазы и примесей через образование каналов, пересекающих «onion-like carbon»-оболочку вплоть до алмазного ядра. В работах [19, 20] при изучении спектров КР наноалмазов детонационного синтеза с различными средними размерами наночастиц выяснено, что интенсивность *D*-линий алмаза падает с уменьшением среднего размера наночастиц, что хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 2 и в табл. 4. В [19, 20] показано, что *D*-пик алмаза в спектре КР образцов порошка ДНА практически «исчезает» на фоне широкополосных *D*-пика углерода в sp^2 -состоянии и фотолюминесцентной полосы при среднем размере наночастиц алмаза $\sim 5 \text{ нм}$. Хотя, как видно из рис. 2, в образце ДНА при обработке сигналов КР, предусматривающей вычитание широкополосного фона, *D*-пик алмаза четко проявляется. Несмотря на это, присутствие в спектрах отдельных

полос фотолюминесценции в спектрах КР обоих образцов дает основание предположить наличие у частиц ПНА и ДНА многочисленных внутренних дефектов различной природы [18, 20, 21].

На рис. 4 показаны дифрактограммы образцов порошков ПНА и ДНА. Видно, что в анализируемом интервале угла сканирования помимо едва заметных линий при углах 2θ , незначительно превышающих 26° , дифракционные спектры обоих порошков ПНА и ДНА содержат по две линии, соответствующие дифракции рентгеновского излучения на плоскостях (111) и (220) кристаллической решетки алмаза. Слабые линии в спектре при углах $2\theta \sim 26,44^\circ$ и $26,56^\circ$ свидетельствуют о дифракции рентгеновского излучения на плоскости (0002) решетки графита [19, 22, 23]. Соотношение интегральных интенсивностей линий алмаза (111) и графита (0002) в образце ПНА равно $I_{111}/I_{0002} \approx 26/1$, что соответствует содержанию графитовой фазы в ПНА-порошке 3,7 мас.%. Доля графитовой фазы в порошке ДНА составляет $\sim 1,5 \text{ мас.}\%$. В спектре ПНА пики линий алмаза наблюдаются при $2\theta = 43,89^\circ$ и $75,25^\circ$, тогда как пики этих линий в спектре ДНА имеют место при $2\theta = 43,62^\circ$ и $75,21^\circ$. Отношение сигнал/шум в дифракционном спектре порошка ПНА значительно больше, чем у ДНА. Отношение интенсивностей дифракционных линий I_{111}/I_{220} для ПНА и ДНА составляют, соответственно, 4,45 : 1 и 4,17 : 1.

Как видно на рис. 4, дифракционные линии алмаза обоих порошков имеют уширения, причем угловое уширение линий в спектре ДНА заметно больше, чем у линий ПНА. Как известно, уширение дифракционных линий может быть обусловлено малыми размерами частиц порошка и микронапряжениями 2-го рода. Однако вклад последних в случае наноалмазов может быть незначительным,

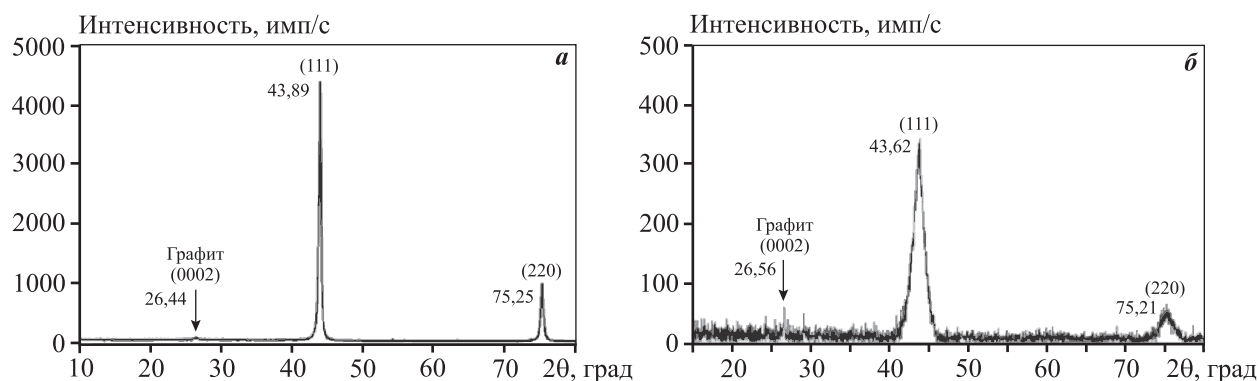


Рис. 4. Дифрактограммы порошков ПНА (а) и ДНА (б)

поскольку любые микронапряжения в кристалле, вызванные тепловым или механическим воздействием, эффективно релаксируются благодаря сочетанию высокого модуля упругости алмаза с наноразмерным масштабом его частиц. Поэтому основной вклад в уширение линий в дифракционном спектре вносит малый размер кристалликов наноалмаза, так что при расчете размера области когерентного рассеяния (ОКР) можно использовать упрощенную формулу $D_{\text{ОКР}} = \lambda/(\beta \cos \theta)$. В табл. 4 приведены сравнительные значения углов сканирования (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β) и параметров решетки (a) нанокристаллов ПНА и ДНА, полученные из анализа их дифракционных спектров. Межплоскостные расстояния решеток для кристаллов ПНА и ДНА рассчитывались по формуле Вульфа—Брэгга: $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$. Для сравнения в табл. 4 также представлены структурные параметры массивного кристалла алмаза из кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов Института экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка).

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 4, позволяет отметить следующее. Положения пиков дифракционных линий (111) и (220) образцов ПНА и ДНА имеют незначительное угло-

вое смещение относительно друг друга и по отношению к положению линии массивного кристалла алмаза. При этом межплоскостные расстояния, а следовательно, и параметр решетки частиц ДНА чуть больше, чем у образца ПНА. В свою очередь, параметр решетки ПНА также чуть больше, чем у массивного кристалла алмаза. Эти данные свидетельствуют о незначительном увеличении межатомных расстояний, а следовательно, и параметров кристаллической решетки нанодисперсных частиц алмаза по сравнению с массивным кристаллом алмаза и экспериментально подтверждают расчеты, представленные в работе [24]. Незначительное превышение параметра решетки нанокристаллов ДНА по сравнению с массивным кристаллом алмаза также отмечалось в работах [23, 25]. Можно предположить, что частичный вклад в наблюдаемое снижение пикнометрической плотности порошков ПНА и ДНА по сравнению с плотностью массивных кристаллов алмаза (см. табл. 1) помимо прочих факторов, вероятно, вносит эффект увеличения межатомных расстояний в решетках нанодисперсных кристаллах алмаза.

Анализ профиля дифракционных линий и зависимости уширения линий (β) от угла (2θ) позволяет оценить характерную область когерентного рассеяния, по сути соответствующую размеру первичных частиц в образцах ПНА и ДНА. В табл. 5

Таблица 4. Значения углов (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β) и параметров решетки (a) для массивного кристалла алмаза, кристалликов ПНА и ДНА

Образец	Индекс Миллера	d_{hkl} , Å	2θ , град	a , Å	β , град
Массивный кристалл алмаза	(111)	2,059	43,93	3,567	—
	(220)	1,261	75,29		
ПНА	(111)	2,061	43,89	3,569±0,001	0,37
	(220)	1,262	43,62		0,38
ДНА	(111)	2,073	43,62	3,581±0,009	1,84
	(220)	1,262	75,21		2,05

Таблица 5. Размеры первичных частиц (кристаллов) ПНА и ДНА, определенные методами РФА (ОКР) и МРР, а также их оценка по данным измерений удельной поверхности и пикнометрической плотности порошков

Образец порошка	D , нм по методу РФА (ОКР)	D , нм по методу МРР	D^* , нм по эвристической формуле	
			$k = 2$ (пластинчатая форма)	$k = 6$ (форма сферы или куба)
ПНА	25,9±1,7	24,0	19,6	—
ДНА	5,0±0,3	5,6	—	6,0

Примечание. $D^* = k/(\rho S_{уд})$, где k – коэффициент, учитывающий форму частиц; ρ и $S_{уд}$ – соответственно пикнометрическая плотность и удельная поверхность порошков ПНА и ДНА (см. табл. 1).

приведены средние значения размеров кристаллов ПНА и ДНА, определенные методами РФА (ОКР) и МРР, и их оценка по эвристической формуле, связывающей средний размер частиц порошка с их формой, плотностью и удельной поверхностью.

Как следует из табл. 4, три различных метода определения размера первичных частиц нанопорошков ПНА и ДНА, основанные на разных физических эффектах, дают удовлетворительно согласующиеся между собой результаты, что свидетельствует о достоверности оценки размеров первичных наночастиц. Кроме того, эти данные хорошо согласуются с размерами наночастиц, измеренными на их прямых изображениях, полученных при помощи высокоразрешающей ПЭМ.

Метод высокоразрешающей ПЭМ не только позволяет изучать морфологический и гранулометрический составы нанодисперсных частиц, но и, при соответствующей подготовке пробы (слайсов) исследуемого образца, требующей доведения ее толщины до менее 100 нм, а также равномерного и монослойного расположения наночастиц, обеспечивает изучение атомной структуры и дефектов кристаллической решетки нанодисперсных объектов. На рис. 5 показаны светлопольные изображения нанокристаллов ПНА и ДНА, полученные посредством высокоразрешающей ПЭМ, где четко видны и различаются ряды атомных плоскостей многих из них, а также дефекты их кристаллических решеток. В обоих случаях скопления нанодисперсных частиц, наложенных друг на друга, за-

трудняют получение качественных картинок, тем не менее в периферийных областях исследуемых проб, где наночастицы расположены монослоем, изображения позволяют рассматривать и изучать тонкую структуру нанокристаллов. В светлопольном изображении ряды атомных плоскостей углерода в решетке алмаза видны в виде темных полос, а светлым полосам соответствуют пустые промежутки между рядами (плоскостями) атомов углерода. Качественные ПЭМ-изображения дают возможность определить межплоскостные расстояния нанодисперсных кристаллов, их пространственную ориентацию в решетке, выявить и идентифицировать наличие тех или иных дефектов в их решетках. На рис. 5 цифрами обозначены нанокристаллы, для которых в табл. 6 приведены межплоскостные расстояния, количество атомных плоскостей и индексы Миллера. Заметим, что значения d_{hkl} отдельных нанокристаллов ПНА и ДНА, определенные по их ПЭМ-изображениям, хорошо согласуются с данными, полученными методом рентгеноструктурного фазового анализа (см. табл. 4).

Проблеме изучения тонкой структуры нанодисперсных алмазов посвящено огромное количество работ (например, [13, 25–30]), однако в большинстве из них исследуются наноалмазы детонационного синтеза. В ряде работ рассматриваются особенности структуры нанокластеров алмаза статического [21] и лазерного синтеза [6, 23], а также наночастиц алмаза, обнаруженных в метео-

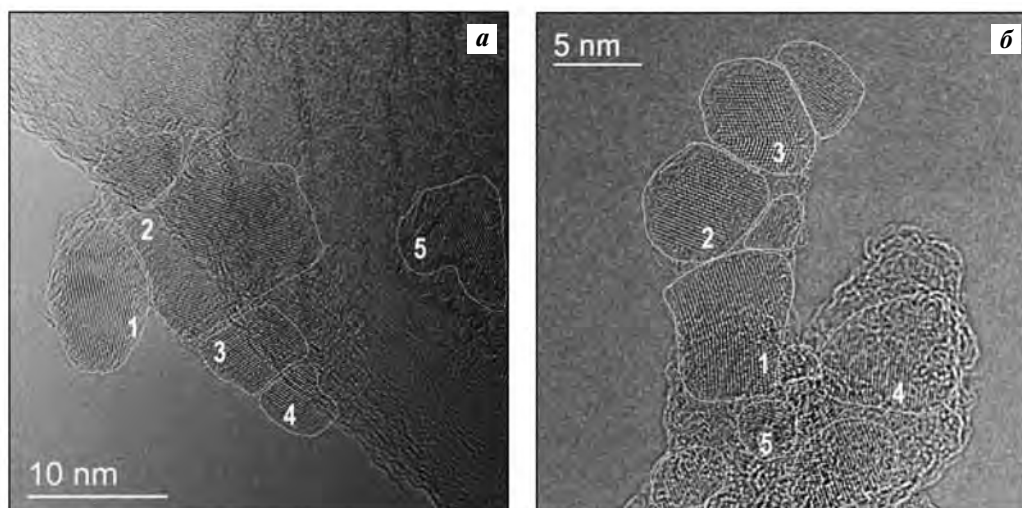


Рис. 5. Изображения тонкой структуры частиц ПНА (а) и ДНА (б), полученные с помощью высокоразрешающей ПЭМ

Цифрами обозначены нанокристаллы, для которых определены (см. табл. 6) межплоскостные расстояния, количество атомных плоскостей и их кристаллографическая ориентация (индексы Миллера)

ритах [31]. Однако отсутствуют работы, посвященные изучению тонкой структуры нанодисперсных алмазов, полученных простым и наиболее эффективным методом — измельчением массивных кристаллов природных алмазов.

Анализ работ [13, 26–30] свидетельствует, что структура алмазного ядра наночастиц ДНА определена неоднозначно. Так, в [26, 27] сообщается, что в структуре монокристаллического алмазного ядра ДНА отсутствуют дефекты, деформирована только поверхностная оболочка. В [28–30] показано, что частицы ДНА являются достаточно совершенными монокристаллами, однако некоторые из них содержат дефекты упаковки и субзерна с границами кручения, причем границы монокристаллов не идеальны, имеются моноатомные ступеньки.

На рис. 6 представлены изображения высокого разрешения атомной структуры двух нанокристаллов, соответственно ПНА и ДНА, обозначенных

цифрами 1 и 2 на рис. 5. На обоих изображениях четко разрешены и видны ряды атомных плоскостей (111), являющихся составными элементами системы из атомных плоскостей, формирующих совершенную кристаллическую решетку алмаза, относящихся к кубической сингонии. Видно, что нанокристаллы алмаза окружены оболочками, состоящими в основном из углерода с sp^2 -гибридизацией, что подтверждается КР-спектрами (см. рис. 3). Такие оболочки, располагаясь по границам частиц, служат в качестве химически активных матриц, связующих соседние нанокристаллы алмаза. На рис. 6 стыки или границы между соседними алмазными частицами помечены жирными стрелками; пунктирными линиями выделены оболочки — скопления низкопорядоченных форм углерода, расположенные на поверхности наночастиц, перпендикулярной к атомным плоскостям (111). В работах [19, 32] показано, что такие оболочки содержат примеси в виде атомов различных элементов

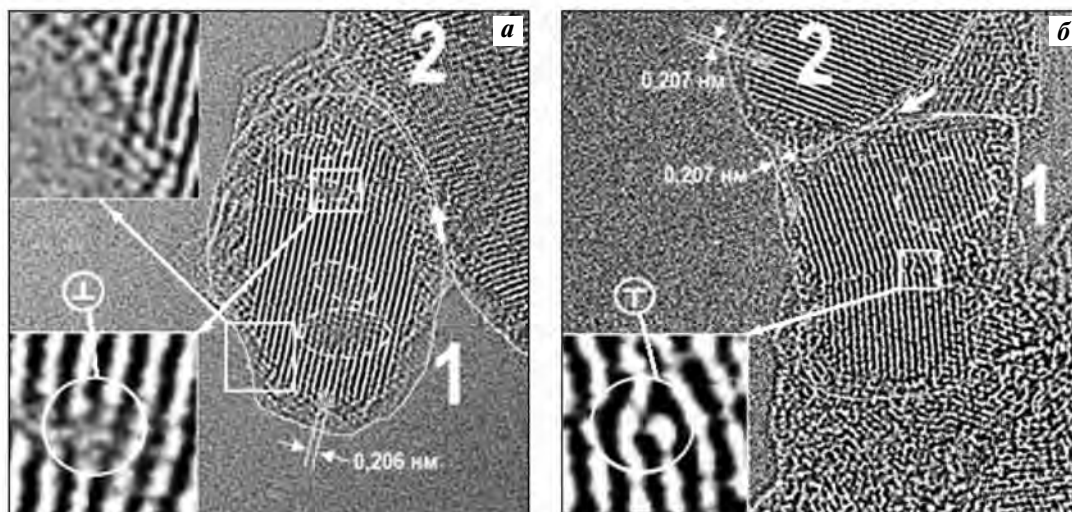


Рис. 6. Изображения высокого разрешения атомной структуры пары примыкающих друг к другу нанокристаллов ПНА (а) и ДНА (б), обозначенных цифрами 1 и 2 на рис. 5

Таблица 6. Межплоскостные расстояния (d_{hkl}), количество атомных плоскостей и их пространственное расположение в решетке нанокристаллов ПНА и ДНА, приведенных на рис. 5

Порядковый номер кристалла	ПНА			ДНА		
	d_{hkl} , Å	Количество атомных плоскостей	Индекс Миллера	d_{hkl} , Å	Количество атомных плоскостей	Индекс Миллера
1	2,062	26	(111)	2,073	28	(111)
2		57	(111)		26	(111)
3		21	(111)		21	(111)
4		17	(111)		29	(111)
5		27	(111)		1,262	15

и функциональных групп, которые и определяют химические, электронные свойства поверхности наночастиц алмаза.

Изучение и анализ большого количества (по 40 и более отдельных снимков частиц ПНА и ДНА) изображений высокого разрешения наночастиц, аналогичных тем, что представлены на рис. 6, позволяют заключить, что нанокристаллы как ПНА, так и ДНА содержат различные дефекты в их кристаллических структурах. При этом наиболее часто наблюдаются дефекты упаковки, что согласуется с результатами работ [29, 30]. В первую очередь, это дислокации и точечные дефекты. Очевидно, что в процессе измельчения массивных монокристаллов природного алмаза, при раскалывании монокристалла на мелкие осколки и отколы часть дефектов — такие, как примесные атомы или макровключения сопутствующих алмазу минералов (например, оливина, образований из низкоупорядоченных форм углерода и т.п.), выводятся и отсутствуют в нанокристаллах ПНА. Однако очевидно и то, что интенсивные механические воздействия сопровождаются появлением линейных дефектов упаковки в их осколках — нанокристаллах. На рис. 6 в нижних левых углах изображений частиц ПНА и ДНА вставлены увеличенные изображения краевых дислокаций, обнаруженных в их кристаллах. На разломах граней нанокристаллов ПНА, параллельных плоскости рисунка, имеются моноатомные ступеньки, что хорошо видно в верхней вставке — увеличенном изображении на рис. 6, а. Вследствие того, что на каждой атомной ступеньке располагаются неупорядоченные атомы углерода, оболочки вокруг нанокристаллов на изображениях визуальнo утолщены.

Заключение

Изучены особенности морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением массивного природного алмаза и методом детонационного синтеза. Комплексом современных высокоразрешающих методов ПЭМ и РЭМ показано, что в отличие от нанопорошка детонационного синтеза, состоящего из близких по размеру наночастиц изометрических форм, частицы природного нанопорошка имеют преимущественно пластинчатую форму и широкий разброс по размерам.

Методами рентгеноструктурного фазового ана-

лиза и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что структура наноалмаза, полученного из природного алмаза, аналогична строению наноалмаза детонационного синтеза. Первичная частица природного нанопорошка, так же как и наноалмаз детонационного синтеза, состоит из алмазного ядра, имеющего кубическую кристаллическую решетку, и оболочки со сложной структурой, содержащей в основном неалмазные формы углерода с sp^2 -гибридизацией. Результаты оценки среднего размера частиц нанопорошков, полученные тремя методами, включая метод БЭТ, удовлетворительно согласуются между собой. Средний размер наночастиц порошка природного происхождения составляет ~24 нм, а наноалмазов детонационного синтеза марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» — близок к 5,6 нм. Установлено незначительное, но заметное увеличение межатомных расстояний в нанокристаллах алмаза по сравнению с массивными кристаллами алмаза. Выявлено, что наиболее часто встречающимися дефектами в нанокристаллах ПНА и ДНА являются дислокации и точечные дефекты.

Литература/References

1. *Yongwei Zhu, Zhijing Feng, Baichun Wang, Xianyang Xu.* Dispersion of nanodiamond and ultra-fine polishing of quartz wafer. *China Particuology*. 2004. Vol. 2. No. 4. P. 153—156.
2. *Acharya B., Avva K.S., Thapa B., Pardue T.N., Krim J.* Synergistic effect of nanodiamond and phosphate ester anti-wear additive blends. *Lubricants*. 2018. Vol. 6. No. 2. P. 56—70. DOI: doi.org/10.3390/lubricants6020056.
3. *Raina A., Anand A.* Tribological investigation of diamond nanoparticles for steel/steel contacts in boundary lubrication regime. *Appl. Nanosci.* 2017. Vol. 7. No. 7. P. 371—388. DOI: doi.org/10.1007/s13204-017-0590-y.
4. *Zhang Y., Choi J.R., Park S.-J.* Thermal conductivity and thermo-physical properties of nanodiamond-attached exfoliated hexagonal boron nitride/epoxy nanocomposites for microelectronics. *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2017. Vol. 101. P. 227—236. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.019.
5. *Afandi A., Howkins A., Boyd I., Jackman R.* Nanodiamonds for device applications: An investigation of the properties of boron-doped detonation nanodiamonds. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. No. 1. P. 1—10. DOI: doi.org/10.1038/s41598-018-21670-w.
6. *Hsu S.-H., Kang W.P., Davidson J.L., Huang J.H., Kerns D.V. Jr.* Nanodiamond vacuum field emission integrated differential amplifier. *IEEE Trans. Electron Devices*. 2013.

- Vol. 60. No. 1. P. 487—493. DOI: doi.org/10.1109/TED.2012.2228485.
7. Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Маслаков К.И., Нестерова Е.А., Харланов А.Н., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В. Влияние структуры и свойств поверхности на каталитическую активность нанодиама в конверсии 1,2-дихлорэтана. *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. No. 4. С. 680—687.
Tveritinova E.A., Zhitnev Yu.N., Kulakova I.I., Maslakov K.I., Nesterova E.A., Kharlanov A.N., Ivanov A.S., Savilov S.V., Lunin V.V. Effect of structure and surface properties on the catalytic activity of nanodiamond in the conversion of 1,2-dichloroethane. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. No. 4. P. 680—687 (In Russ.).
DOI: doi.org/10.1134/S0036024415040251.
 8. Lin Y., Sun X., Su D., Centi G., Perathoner S. Catalysis by hybrid sp²/sp³ nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. No. 22. P. 8438—8473. DOI: doi.org/10.1039/C8CS00684A.
 9. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Детонационный нанодиама — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ. *Росс. хим. журн.* 2012. Т. 56. No. 3—4. С. 114—125.
Yakovlev R.Yu., Solomatina A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Detonation nanodiamond — a perspective carrier for drug delivery systems. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. No. 2. P. 379—390. DOI: doi.org/10.1134/S1070363214020406.
 10. Schrand A.M., Dai L., Schlager J.J., Hussain S.M., Osawa E. Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds. *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. No. 12. P. 2118—2123.
 11. Zhao X., Wang T., Li Y., Huang L., Handschuh-Wang S. Polydimethylsiloxane/nanodiamond composite sponge for enhanced mechanical or wettability performance. *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 6. P. 948—960. DOI: doi.org/10.3390/polym11060948.
 12. Верещагин А.Л. Строение и реакционная способность детонационных алмазов. *Южно-сиб. науч. вестн.* 2017. No. 2 (18). С. 24—30.
Vereshchagin A.L. Structure and reactivity of detonation diamonds. *Yuzhno-sibirskii nauchnyi vestnik*. 2017. No. 2 (18). P. 24—30 (In Russ.).
 13. Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Сушчев В.Г. Современные промышленные возможности синтеза нанодиамазов. *Физика тв. тела*. 2004. Т. 46. No. 4. С. 596—600.
Dolmatov V.Yu., Veretennikova M.V., Marchukov V.A., Sushchev V.G. Currently available methods of industrial nanodiamond synthesis. *Phys. Solid State*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 611—615.
 14. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Ч. 1. Синтез и свойства. *Сверхтвердые материалы*. 2002. No. 3. С. 3—18.
Sakovich G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. Synthesis, properties, application and production of nanoscale synthetic diamonds. Pt. 1. Synthesis and properties. *Sverkhтвердые материалы*. 2002. No. 3. P. 3—18 (In Russ.).
 15. Шарин П.П., Лебедев М.П., Яковлева С.П., Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф., Кузьмин С.А. Получение ультрадисперсных порошков природных алмазов и исследование их свойств. *Персп. материалы*. 2014. No. 4. С. 58—63.
Sharin P.P., Lebedev M.P., Yakovleva S.P., Vinokurov G.G., Struchkov N.F., Kuz'min S.A. Obtaining of natural diamonds ultra-dispersed powders and analysis of their properties. *Perspektivnye materialy*. 2014. No. 4. P. 58—63 (In Russ.).
 16. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984.
Orlov Yu.L. Diamond mineralogy. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
 17. Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С. Комбинационное рассеяние света на алмазных квантовых точках в матрице бромистого калия. *Физика тв. тела*. 1995. Т. 37. No. 10. С. 3033—3038.
Mikov S.N., Igo A.V., Gorelik V.S. Raman scattering at diamond quantum dots in a potassium bromide matrix. *Phys. Solid State*. 1995. Vol. 37. No. 10. P. 1619—1624.
 18. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp² углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. *Росс. хим. журн.* 2006. Т. 1. No. 1. С. 83—91.
Bukalov S.S., Mikhaltzjn L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N. Investigation of the structure of graphite and some other sp² carbon materials by means of micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Russ. Chem. J.* 2006. Vol. 50. P. 83—91.
 19. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. Структура алмазного нанокластера. *Физика тв. тела*. 1999. Т. 41. No. 4. С. 740—743.
Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Siklitskii V.I. The structure of diamond nanoclusters. *Phys. Solid State*. 1999. Vol. 41. No. 4. P. 668—671. DOI: doi.org/10.1134/1.1130846.
 20. Chung P.-H., Perevedentseva E., Cheng C.-L. The particle size-dependent photoluminescence of nano-

- diamonds. *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601. No. 18. P. 3866—3870.
21. *Михеев К.Г., Шендерова О.А., Когай В.Я., Могилева Т.Н., Михеев Г.М.* Раман-спектры наноалмазов детонационного и статического синтеза и влияние лазерного воздействия на их спектры люминесценции. *Хим. физика и мезоскопия*. 2017. Т. 19. No. 3. С. 396—406. *Mikheev K.G., Shenderova O.A., Kogai V.Ya., Mogileva T.N., Mikheev G.M.* Raman spectra of nanodiamonds of detonation and high pressure high temperature synthesis and the effect of laser action on their luminescence spectra. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2017. Vol. 19. No. 3. P. 396—406 (In Russ.).
 22. *Шарков М.Д., Бойко М.Е., Иващевская С.Н., Конников С.Г.* Характеризация структуры ультрадисперсного алмаза с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. *Физика тв. тела*. 2014. Т. 56. No. 11. С. 2265—2268. *Sharkov M.D., Boiko M.E., Ivashchinskaya S.N., Konnikov S.G.* Characterization of the structure of ultradispersed diamond using X-ray diffractometry and small-angle X-ray scattering. *Phys. Solid State*. 2014. Vol. 56. No. 11. P. 2343—2347. DOI: doi.org/10.1134/S1063783414110250.
 23. *Байдакова М.В., Кукушкина Ю.А., Ситникова А.А., Яговкина М.А., Кириленко Д.А., Соколов В.В., Шестаков М.С., Вуль А.Я., Zousman B., Levinson O.* Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза. *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. No. 8. С. 1633—1639. *Baidakova M.V., Kukushkina Yu.A., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A., Kirilenko D.A., Sokolov V.V., Shestakov M.S., Vul' A.Ya., Zousman B., Levinson O.* Structure of nanodiamonds prepared by laser synthesis. *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55. No. 8. P. 1747—1753. DOI: doi.org/10.1134/S1063783413080027.
 24. *Яловега Г.Э., Солдатов М.А., Солдатов А.В.* Электронная и локальная структура свободных кластеров алмаза как функция размера кластера. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. No. 7. С. 80—83. *Yalovega G.E., Soldatov M.A., Soldatov A.V.* Electronic and local structure of free diamond clusters as a function of cluster size. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neutronnye issledovaniya*. 2009. No. 7. P. 80—83 (In Russ.).
 25. *Байтингер Е.М., Беленков Е.А., Брежинская М.М., Грешняков В.А.* Особенности строения детонационных наноалмазов по результатам электронно-микроскопических исследований. *Физика тв. тела*. 2012. Т. 54. No. 8. С. 1606—1613. *Baitinger E.M., Belenkov E.A., Brezhinskaya M.M., Greshnyakov V.A.* Specific features of the structure of detonation nanodiamonds from results of electron microscopy investigations. *Phys. Solid State*. 2012. Vol. 54. No. 8. P. 1715—1722. DOI: doi.org/10.1134/S1063783412080057.
 26. *Гусев М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.А., Валиулова З.Х.* Исследования ультрадисперсных алмазных паст. *Изв. РАН. Сер. физическая*. 1994. Т. 56. No. 1. С. 191—194. *Gusev M.B., Babaev V.G., Khvostov V.A., Valliulova Z.Kh.* Research ultra dispersed diamond pastes. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*. 1994. Vol. 56. No. 1. P. 191—194 (In Russ.).
 27. *Богатырева Г.П., Созин Ю.И., Олейник Н.А.* Структура, субструктура, фазовый состав ультрадисперсных алмазов АДС и УДА. *Сверхтв. материалы*. 1998. No. 4. С. 5—10. *Bogatyreva G.P., Sozin Yu.I., Oleinik N.A.* Structure, substructure, phase composition of ultra dispersed diamonds of dynamic and detonation synthesis. *Sverkhтвердые материалы*. 1998. No. 4. P. 5—10 (In Russ.).
 28. *Osswald S., Yuchin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y.* Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. No. 35. P. 11635—11642.
 29. *Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.И., Черков А.Г.* Атомная структура нанокристаллов детонационного алмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2012. Т. 9. No. 4. С. 521—526. *Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.I., Cherkov A.G.* Atomic structure of detonation diamond nanocrystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2012. Vol. 9. No. 4. P. 521—526 (In Russ.).
 30. *Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г.* Примесная подсистема детонационного наноалмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2013. Т. 10. No. 4. С. 487—492. *Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G.* Impurity detonation nanodiamond subsystem. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2013. Vol. 10. No. 4. P. 487—492 (In Russ.).
 31. *Nemeth P., Garvie L.A.J., Buseck P.R.* Twinning of cubic diamond explains reported nanodiamond polymorphs. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. No. 1. P. 1—8. DOI: dx.doi.org/10.1038/srep18381.
 32. *Petit T., Puskar L.* FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diam. Relat. Mater.* 2018. No. 89. P. 52—66. DOI: doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005.

УДК 621.793.184

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-68-77

Влияние никеля на структуру и свойства адаптивных износостойких аргс-PVD покрытий Ti–Al–Mo–N

© 2019 г. В.С. Сергевнин, И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 24.08.19 г., доработана 17.09.19 г., подписана в печать 19.09.19 г.

Проведены сравнительные исследования структурных характеристик и функциональных свойств покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения, с целью изучения влияния наноструктурирующей добавки никеля. Покрытия характеризовались слоистой архитектурой с чередованием слоев нитридов титана и молибдена. Концентрация молибдена составляла порядка 22 ат.%, никеля – 7 ат.%, что отвечает оптимальным количествам для наилучших прочностных и трибологических свойств. Показано, что при введении никеля происходит снижение периода модуляции покрытия с 60 до 30 нм с одновременным повышением твердости с 37 до 45 ГПа. При этом увеличивается вязкость разрушения покрытий, о которой судили по относительной работе пластического деформирования и параметрам H/E , H^3/E^2 . Добавка пластичного никеля в структуру твердого нитридного покрытия способствовала уменьшению уровня сжимающих макронапряжений в материале от –2,25 до –0,58 ГПа, что, однако, не приводило к снижению твердости и трещиностойкости, как было показано в ходе испытаний по измерительному царапанию. Сделан вывод о том, что фактором, определяющим физико-механические характеристики покрытия, является не макронапряженное состояние, а измельчение зеренной структуры материала покрытия. Введение никеля положительно сказывается на жаростойкости покрытия, которое успешно защищает материал подложки от окисления при температурах до 700 °С, что может быть обусловлено вероятностью образования Ni-содержащих оксидов NiMoO₄ и NiTiO₃ на поверхности. При этом их появление, разрушение и действие в качестве абразивных частиц могут быть причиной изменения механизма изнашивания при трении в условиях высоких температур.

Ключевые слова: износостойкость, наноструктурирование, макронапряжения, нитриды, слоистые покрытия.

Сергевнин В.С. – инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСиВТМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: v.s.sergevnin@gmail.com.

Блинков И.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры ФНСиВТМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: biv@misis.ru.

Волхонский А.О. – канд. техн. наук, доцент кафедры ФНСиВТМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: abwest@yandex.ru.

Белов Д.С. – инженер кафедры ФНСиВТМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: dm.blv@yandex.ru.

Для цитирования: Сергевнин В.С., Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С. Влияние никеля на структуру и свойства адаптивных износостойких аргс-PVD покрытий Ti–Al–Mo–N. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 4. С. 68–77. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-68-77.

Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S.

Nickel effect on the structure and properties of adaptive wear-resistant arc-PVD Ti–Al–Mo–N coatings

Comparative studies of the structural characteristics and functional properties of Ti–Al–Mo–N and Ti–Al–Mo–Ni–N coatings obtained by the arc-PVD method were carried out in order to study the effect of nanostructuring nickel additive. The coatings featured by multilayered architecture with alternating layers of titanium and molybdenum nitrides. Molybdenum and nickel concentrations were about 22 at.% and 7 at.%, respectively, which corresponds to optimal quantities for the best strength and tribological properties. It was shown that nickel introduction reduces the coating modulation period from 60 to 30 nm with a simultaneous increase in hardness from 37 to 45 GPa. At the same time, an increase in the tensile strength of coatings was noted, which was judged by the relative plastic deformation behavior as well as H/E , H^3/E^2 parameters. Ductile nickel added into the solid nitride coating structure led to a decrease in the level of compressive macrostresses in the material from –2.25 to –0.58 GPa, without, however, any decrease in hardness and fracture toughness that was shown by scratch tests. It is concluded that the factor determining mechanical characteristics of the coating is not the macrostressed state, but the refinement of the coating material grain structure. Nickel positively affected the coating heat resistance successfully protecting the substrate material from oxidation at temperatures up to 700 °C, which may be associated with the likelihood of the formation of NiMoO₄ and NiTiO₃ nickel-containing oxides on the surface. However, their formation, fracture, and action as abrasive particles can cause a change in the friction wear mechanism at high temperatures.

Keywords: wear resistance, nanostructuring, macrostresses, nitrides, multilayered coatings.

Sergevnin V.S. – engineer of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: v.s.sergevnin@gmail.com.

Blinkov I.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: biv@misis.ru.

Volkhonskii A.O. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: abwest@yandex.ru.

Belov D.S. – engineer of the Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: dm.blv@yandex.ru.

Citation: *Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S. Nickel effect on the structure and properties of adaptive wear-resistant arc-PVD Ti–Al–Mo–N coatings. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2019. No. 4. P. 68–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-68-77.*

Введение

Мультислойные arc-PVD покрытия Ti–Al–Mo–N, характеризующиеся чередованием слоев на основе сложного нитрида (Ti, Al)N [1] и нитрида молибдена, демонстрируют высокую износостойкость [2–4]. С одной стороны, она определяется значением твердости до 40 ГПа, с другой — низким коэффициентом трения за счет явления адаптации покрытий к интенсивному трению путем образования в зоне трения оксида MoO₃, играющего роль твердой смазки [5, 6].

Дальнейшее повышение механических свойств таких покрытий возможно за счет модификации их структуры, в частности путем измельчения размера зерна нитридных фаз. Один из методов наноструктурирования покрытий на основе нитрида титана — введение в их состав элементов, не взаимодействующих с TiN. Эти добавки, располагаясь по границам зародышей формирующейся нитридной фазы, ограничивают их рост. В качестве такой добавки может выступать никель [7–10]. Введение его в покрытие из нитрида титана в количестве до 12 ат.% приводило к росту микротвердости с 24 до 50 ГПа с относительной работой пластического деформирования до 70–75 % [11]. Ранее показано [12], что добавка никеля в покрытия Ti–Al–Mo–N обуславливает также снижение среднего размера зерна и повышение твердости [12]. Цель данной работы — исследование влияния никеля на структурные характеристики адаптивных мультислойных покрытий Ti–Al–Mo–N и изучение механизмов модифицирующего влияния этой добавки на конечные свойства покрытия.

Методика исследований

Исследуемые покрытия Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N наносились методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения (arc-PVD) на подложки из твердого сплава (мас.%): 94WC +

+ 6Co, прошедшие предварительную газообразную обработку. Напыление осуществлялось в атмосфере азота ($P(N_2) = 0,5$ Па) на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения, оснащенной сепараторами капельной фазы в условиях, аналогичных представленным в работе [12]. Для осаждения покрытия Ti–Al–Mo–N применялись катоды из сплава Ti–Al (мас.%: 95Ti + 5Al) и молибдена. Ток испаряющих дуг (I) на обоих катодах составлял 135 А, отрицательное напряжение смещения, подаваемое на подложку, — $U_b = -140$ В. В случае получения покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N использовалась трехкатодная система: к предыдущей системе добавлялся катод Ti–Ni (ат.%: 50Ti + 50Ni), на который подавался ток в 120 А. Геометрия испаряющей системы нанесения покрытий обеспечивала формирование слоистой архитектуры за счет вращения подложки при осаждении покрытий и поочередного пребывания ее в зоне испарения каждого из катодов.

Исследование структуры покрытий осуществлялось с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1400 (JEOL, Япония) и растворового электронного микроскопа JSM-6610LV (JEOL, Япония) с приставкой JED-2300F для энергодисперсионной спектроскопии. Элементный состав покрытий изучали методом энергодисперсионной спектроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1400 (JEOL, Япония). Фазовый анализ покрытий и дифракционные исследования напряженного состояния проведены на дифрактометре «Ultima 4» (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения при угле скольжения $\alpha = 5^\circ$ (это значение часто применяется на практике в соответствующих исследованиях [13], что дает возможность сравнить полученные результаты с данными других авторов). Макронапряжения определялись методом $\sin^2\psi$, описанным в [13–15] и позволяющим измерять их при посто-

янной глубине проникновения рентгеновских лучей в образец. При этом измеряются положения всех отражений при съемке в асимметричной геометрии. Каждое отражение имеет свой собственный угол выхода из симметричного положения $\psi = \theta - \alpha$, где θ — угол дифракции, α — угол между падающим лучом и образцом. По сдвигу каждой дифракционной линии рассчитывается свой период решетки:

$$a_{\psi}(HKL) = a_0 \sigma f(\psi) + a_0,$$

где a_0 и a_{ψ} — параметры решетки для равновесного и напряженного состояний соответственно, σ — напряжение.

Затем строится зависимость $a_{\psi}(HKL)$ от функции

$$f(\psi) = 1/2 s_2 \sin^2 \psi + 2s_1,$$

где $s_1 = -\nu/E$; $1/2 s_2 = (1 + \nu)/E$. Модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν) берутся свои для каждой плоскости (HKL). По тангенсу угла наклона прямой $a_{\psi} = kf(\psi) + b$ и периоду решетки рассчитываются напряжения σ .

Твердость покрытий (H), их модуль упругости (E) и относительную работу пластической деформации (W_p), характеризующую вязкость разрушения материала [16], определяли путем измерительного индентирования при малых нагрузках по методу Оливера и Фарра [17] с помощью микроиндентометра «Micro-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария). Индентирование проводилось в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке. Значения физико-механических характеристик определялись на глубине проникновения индентора, не превышающей 10 % от толщины покрытия, что отвечает требованиям стандарта [18]. По полученным данным были рассчитаны параметры H/E и H^3/E^2 , характеризующие сопротивляемость материала к упругой и пластической деформации соответственно [19, 20].

В условиях абразивного воздействия на поверхность материала внедряемые в материал частицы образуют в поверхностном слое повреждения, идентичные возникающим при внедрении индентора или измерительном царапании [21, 22]. Основываясь на этом, для исследования поведения покрытий при абразивном истирании использовался метод скрайбирования, который может быть интерпретирован как моделирование движения твердой абразивной частицы по поверхности покрытия с возрастающей нагрузкой. В зависимости

от размера частиц, их формы, прикладываемой нагрузки и свойств материала возможны различные механизмы абразивного изнашивания [19] — разрушение по механизму пластического выдавливания материала из царапины или хрупкое разрушение, о которых и позволят судить результаты скрайбирования. Измерительное царапание проводилось при помощи скретч-тестера «Revetest» (CSM Instruments, Швейцария). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Rockwell C» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины длиной 5 мм при непрерывно нарастающей нагрузке со скоростью 90 Н/мин. Одновременно из зоны контакта индентора и покрытия осуществлялась регистрация акустической эмиссии (AE), силы трения (FF) и коэффициента трения (μ). В процессе испытаний проводились микроскопические наблюдения характера разрушения материала покрытия.

Исследование покрытий на жаростойкость выполнялось путем отжига образцов с покрытиями в атмосфере воздуха в электропечи при различных температурах и периодического их взвешивания при помощи высокоточных аналитических весов для отслеживания изменения массы образцов во время отжига. После отжига проводился фазовый анализ покрытий на предмет обнаружения оксидных фаз методом рентгенофазового анализа.

Экспериментальная часть

Были получены две серии образцов покрытий в системах Ti—Al—Mo—N и Ti—Al—Mo—Ni—N, их элементный состав приведен в табл. 1.

Содержание Ni в покрытии Ti—Al—Mo—Ni—N составило ~7 ат.%, что, согласно [11], соответствует интервалу концентраций, при которых происходит значительное уменьшение размера зерна TiN и повышение его прочностных характеристик. Содержание Mo выбрано с учетом ранее полученных нами данных, свидетельствующих о формировании покрытий с оптимальными трибологическими свойствами при содержании Mo порядка 22 ат.% [5].

Структура поперечных сечений исследованных покрытий приведена на рис. 1. Они характеризуются слоистой архитектурой, причем период модуляции при введении никеля снижается с 60 до 30 нм. При этом Ni оказывает существенное влияние на структурообразование в покрытии, приводя к уменьшению среднего размера зерен пример-

Таблица 1. Параметры осаждения и элементный состав исследованных покрытий

$I_{\text{Ti-Al}}, \text{A}$	$I_{\text{Ti-Ni}}, \text{A}$	I_{Mo}, A	U_b, B	$P(\text{N}_2), \text{Па}$	Содержание элемента, ат.%				
					Ti	Al	Mo	N	Ni
135	—	135	-140	0,5	34	1	22	43	—
	120				28	1	23	41	7

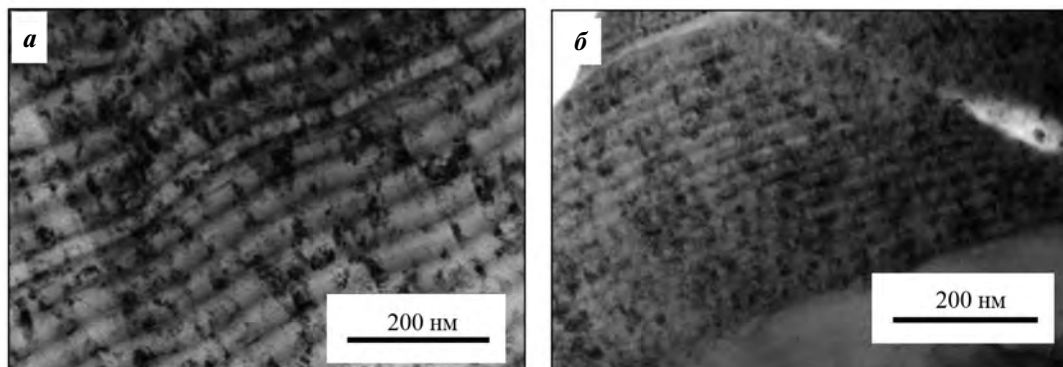


Рис. 1. Поперечное сечение покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б)

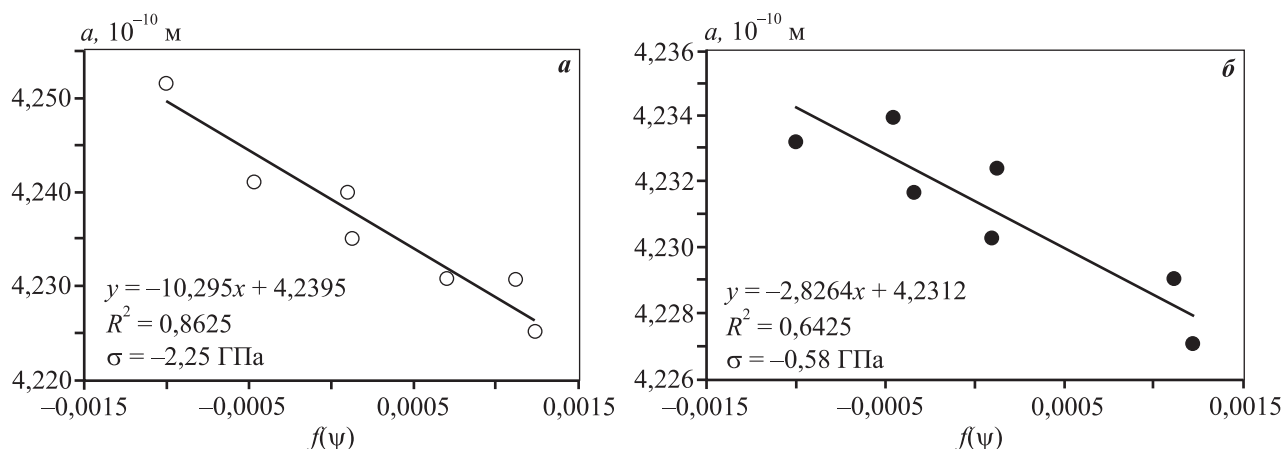


Рис. 2. Зависимость периода решетки (a) от функции $f(\psi)$ для образцов Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б)

но в 3 раза. Их наблюдаемый размер соответствует полученным размерам ОКР TiN, равным 34 ± 5 нм для покрытия Ti-Al-Mo-N и 12 ± 3 нм для Ti-Al-Mo-Ni-N.

Из результатов исследований макронапряженного состояния покрытий (рис. 2) следует, что при введении 7 ат.% Ni значительно снижается величина сжимающих макронапряжений: с $\sigma = -2,25$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-N до $\sigma = -0,58$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-Ni-N. Можно сделать вывод, что введение пластичной металлической фазы в твердое нитридное покрытие приводит к релаксации макронапряжений.

Исходя из устоявшихся для твердых нитридных покрытий представлений можно предположить,

что покрытия с более низким уровнем макронапряжений будут характеризоваться меньшим значением твердости, однако результаты измерения физико-механических характеристик покрытий (табл. 2) говорят о повышении микротвердости при введении Ni в их состав с 37 до ~45 ГПа. Это свидетельствует о том, что макронапряжения в данном случае не являются характеристикой, определяющей твердость. Ее высокое значение связано с измельчением зеренной структуры.

Следует отметить, что наноструктурирование материала покрытия путем введения Ni при повышении твердости также приводит к увеличению вязкости покрытия, о которой можно судить по величинам H/E и H^3/E^2 [20, 23].

Таблица 2. Физико-механические характеристики покрытий

Покрытие	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
Ti–Al–Mo–N	37 ± 2	601 ± 24	0,061	0,141
Ti–Al–Mo–Ni–N	45 ± 2	662 ± 26	0,068	0,208

Что касается адгезии материала к твердосплавной подложке, добавление никеля не оказало существенного влияния на адгезионную прочность покрытия и характер его разрушения при царапании, однако несколько повысились нагрузки, соответствующие началу хрупкого разрушения.

По виду изменения сигнала акустической эмиссии (AE), регистрируемого из зоны разрушения во время испытания царапанием (рис. 3), можно судить об интенсивности образования трещин и их развитии в покрытии при движении индентора. Микроскопические исследования рельефа царапины после проведения скретч-теста приведены

на рис. 4 и 5. Во время царапания покрытий при относительно невысоких нагрузках происходит сглаживание выступов покрытий, что отражается в небольших колебаниях AE. Изменение амплитуды колебания AE при царапании покрытия Ti–Al–Mo–N, свидетельствующее о появлении первых трещин, происходит при нагрузке $L_{c1} \approx 40$ Н (см. рис. 3, а). При повышении нагрузки до этой величины на поверхности наблюдаются мелкие сколы по краям царапины (см. рис. 4). Затем появляются единичные крупные сколы, а на дне царапины образуются поперечные трещины. При более высоких нагрузках трещины на дне царапины увеличиваются, сколов по берегам царапины становится больше, и при нагрузке $L_{c3} \approx 70$ Н происходит локальное вскрытие подложки, о котором можно судить по смене угла наклона кривых изменения силы трения (FF) и коэффициента трения (μ) (см. рис. 3, а).

Видно, что в случае покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N интенсивное растрескивание начинается

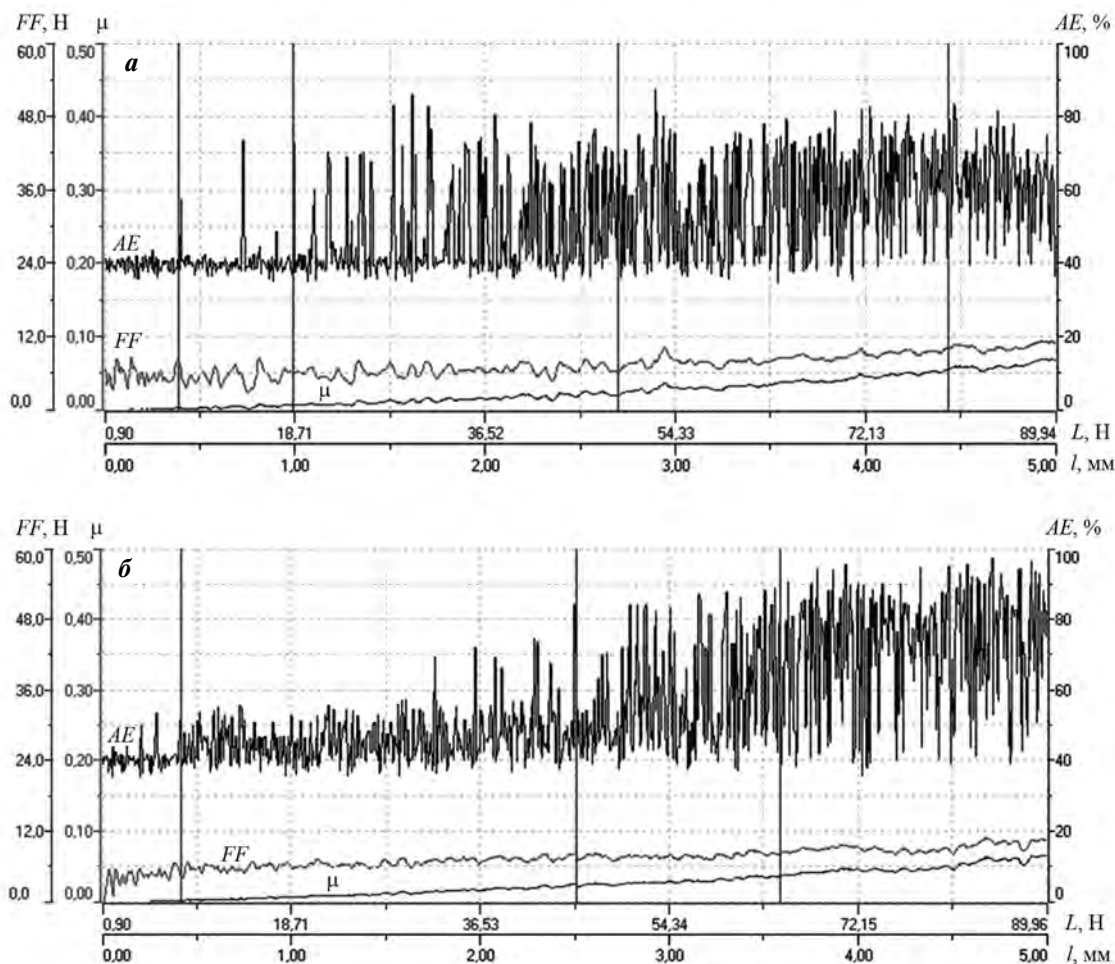


Рис. 3. Основные показатели скретч-теста для образцов Ti–Al–Mo–N (а) и Ti–Al–Mo–Ni–N (б)

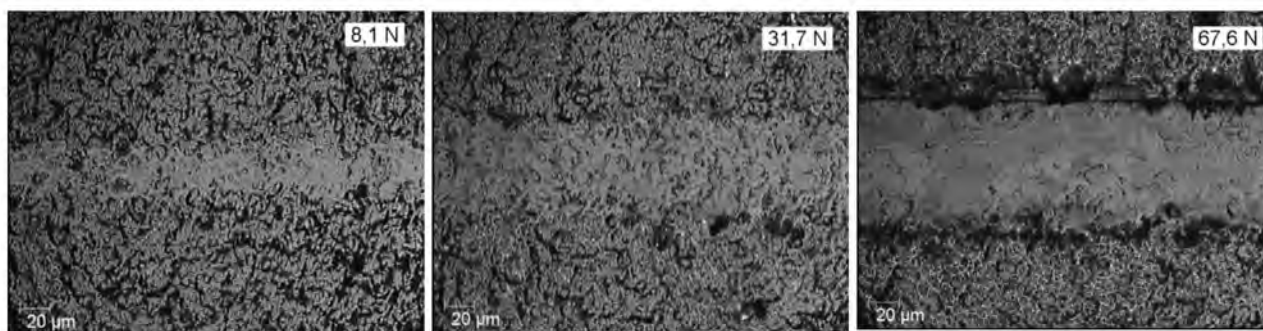


Рис. 4. Микроскопические исследования рельефа царапины на покрытии Ti–Al–Mo–N при различной нагрузке (×800)

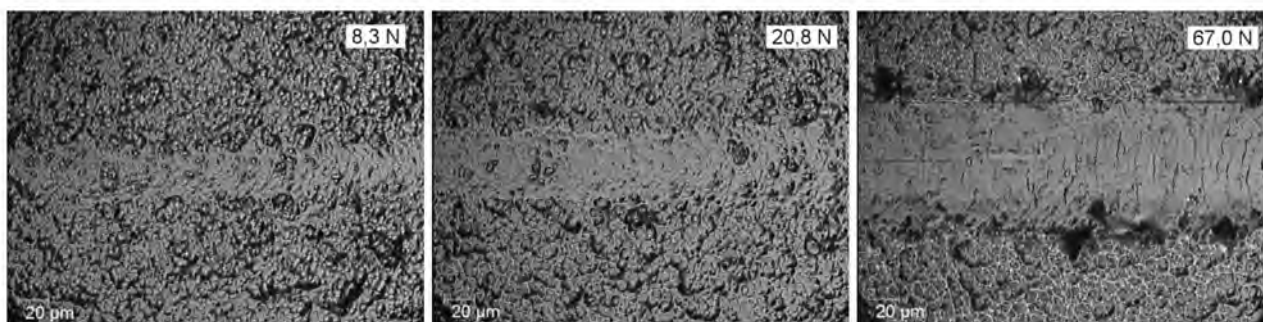


Рис. 5. Микроскопические исследования рельефа царапины на покрытии Ti–Al–Mo–Ni–N при различной нагрузке (×800)

при большей нагрузке на индентор, чем в случае покрытия, не содержащего Ni. Вплоть до нагрузки в 50 Н не происходит хрупкого разрушения материала покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N (не наблюдаются сколы, крупные трещины). Начало появления трещин отмечается при более высоком значении нагрузки по сравнению с образцом Ti–Al–Mo–N: $L_{c1} = 50$ Н (см. рис. 3, б), при этом на микроскопических изображениях видны небольшие сколы покрытия по берегам царапины и поперечные трещины на ее дне (см. рис. 5), что и проявляется в виде увеличения амплитуды колебания АЕ. Нагрузка L_{c3} , соответствующая достижению индентором подложки, имеет то же значение, что и для Ti–Al–Mo–Ni–N (порядка 70 Н). Полученные данные о более высокой стойкости покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N к хрупкому разрушению при царапании находятся в соответствии с результатами H/E и H^3/E^2 (см. табл. 2), свидетельствующими о повышении вязкости покрытия при введении Ni. При этом снова опровергается устоявшееся мнение о том, что сжимающие макронапряжения в твердом покрытии препятствуют зарождению и росту трещин. В данном случае при переходе структуры к наномасштабу определяющим физико-механи-

ческие характеристики фактором становятся не макронапряжения, а наноструктура.

Ранее показано, что покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N и Ti–Al–Mo–N демонстрируют схожий коэффициент трения при комнатной и повышенной температурах (табл. 3), однако механизм изнашивания материала покрытия в условиях трения при $t = 500$ °С различается [12].

При высокой температуре коэффициент трения и износ покрытий также различаются существенно, но в случае покрытия с никелем повышенный износ и измененная морфология поверхностей пятна изнашивания покрытия и контртела после высокотемпературных испытаний [12] указывают на то, что в этих условиях меняется ме-

Таблица 3. Трибологические характеристики покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N

Покрытие	Коэффициент трения		Износ, $10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	
	20 °С	500 °С	20 °С	500 °С
Ti–Al–Mo–N	0,63	0,42	2,65	5,18
Ti–Al–Mo–Ni–N	0,65	0,45	2,50	7,23

ханизм изнашивания. В дорожке трения покрытия Ti—Al—Mo—Ni—N и на поверхности контртела появляются следы царапания и выкрашивания, что является характерным признаком абразивного изнашивания. Однако при этом не происходит значительного износа покрытия Ti—Al—Mo—Ni—N, чему способствуют его повышенные твердость и трещиностойкость. В свою очередь, износ контртела при трении в этих условиях значительно возрастает.

Ранее при исследовании износа рассматриваемых покрытий было сделано предположение об образовании при нагреве в зоне трения никельсодержащих твердых оксидных фаз, действующих в роли абразивных частиц. Для проверки явлений,

имеющих место при нагреве, были проведены испытания по отжигу покрытий на воздухе с термогравиметрическим и последующим фазовым анализом покрытия.

Кривые, демонстрирующие изменение массы образца с покрытием во время отжига на воздухе (рис. 6), и результаты элементного анализа поверхности окисленных образцов методом рентгенофазового анализа доказывают, что введение Ni в покрытие Ti—Al—Mo—N приводит к повышению его жаростойкости. Так, покрытие без никеля демонстрировало заметный и постоянный прирост массы с появлением продуктов окисления (оксида WO₃, рис. 7) материала подложки уже при $t = 700$ °C, в то время как покрытие с Ni успешно защищало

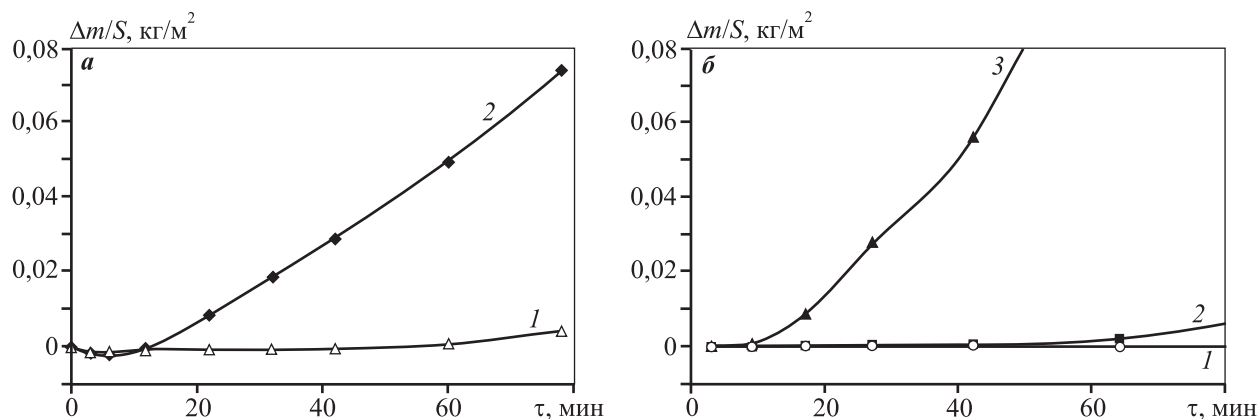


Рис. 6. Термогравиметрические кривые окисления на воздухе образцов покрытий Ti—Al—Mo—N (а) и Ti—Al—Mo—Ni—N (б) t , °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)

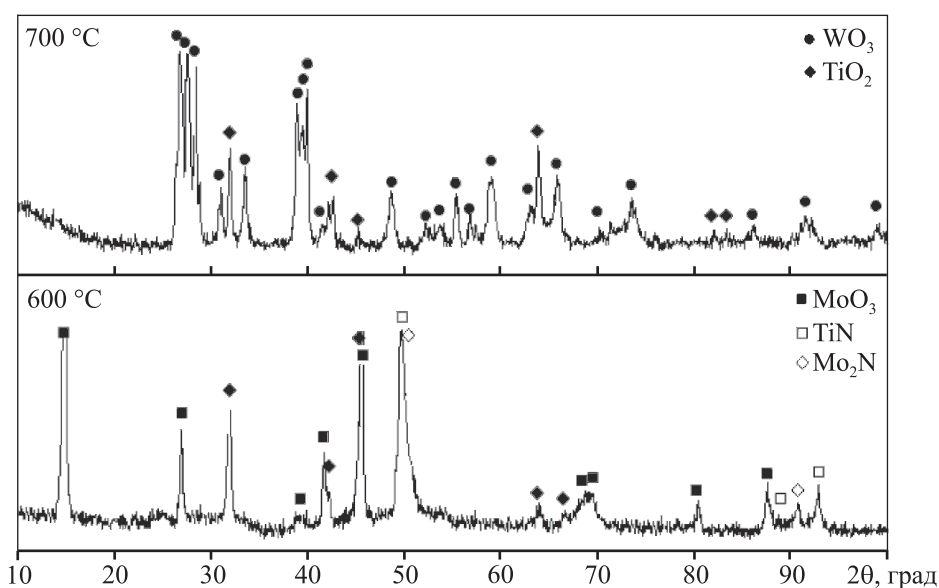


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы покрытия Ti—Al—Mo—N после окисления

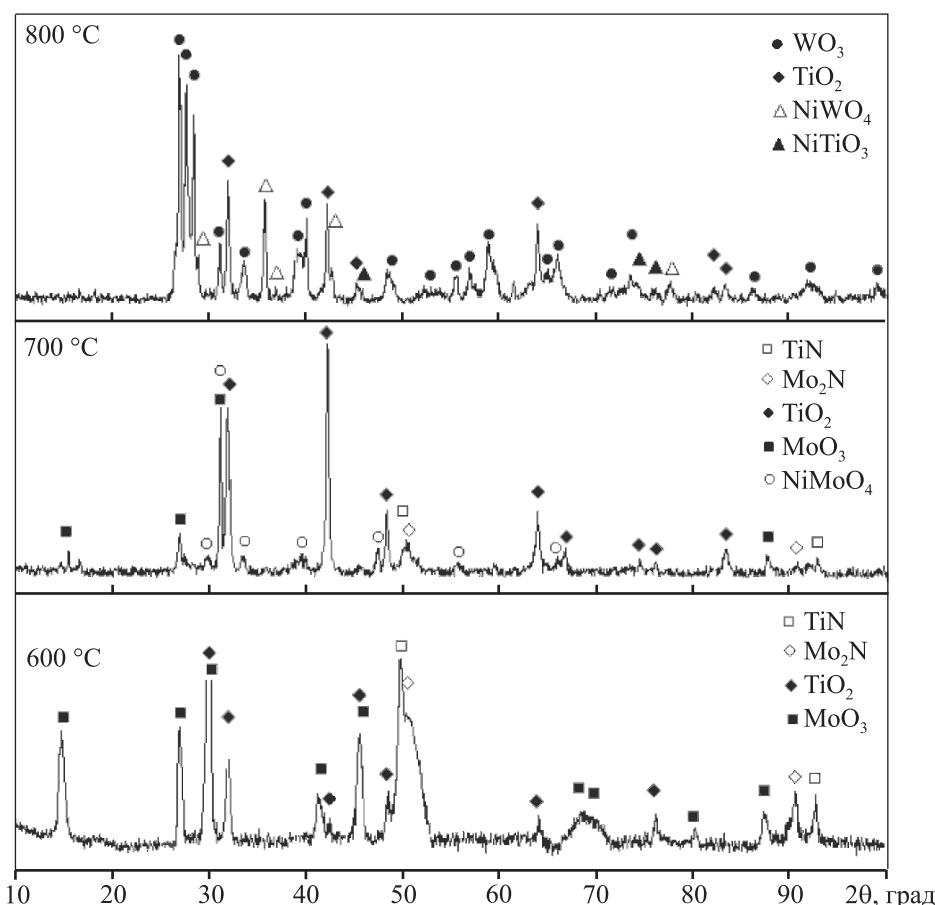


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N после окисления

подложку от окисления и при более высоких температурах. Покрытие Ti–Al–Mo–Ni–N не демонстрировало прироста массы в течение первого часа отжига при $t = 700\text{ °C}$, затем отмечался незначительный прирост, однако покрытие не окислялось до подложки. Признаки его полного окисления и вскрытия подложки наблюдались только после отжига при $t = 800\text{ °C}$ (рис. 8), при этом отжиг сопровождался значительным увеличением массы образца с покрытием.

Повышение жаростойкости покрытия, содержащего никель, может быть связано с образованием сложных оксидов NiMoO_4 , NiTiO_3 и NiWO_4 , которые, по мнению ряда авторов [24], обладают защитными свойствами. Однако эти же оксиды, по известным данным, являются хрупкими в условиях механического воздействия и термоциклирования. Таким образом, образуясь при высокотемпературном трении на поверхности покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N, они разрушаются и выступают в качестве абразивных частиц в зоне трения, повышая значение износа покрытия и меняя характер разрушения на абразивное истирание.

Заключение

Показано, что введение малых количеств никеля в состав слоистых агс-PVD покрытий Ti–Al–Mo–N приводит к заметному снижению периода модуляции и среднего размера зерна (с 35 до 12 нм) покрытия за счет ограничения роста зародышей TiN. Результатом этого стало повышение твердости покрытия (до 45 ГПа) и, одновременно, его трещиностойкости.

Образование прослойки из пластичного металла, располагающейся по границам зерен, привело к существенному уменьшению уровня макронапряжений (с $-2,25$ до $-0,58$ ГПа) в материале покрытия, что не оказало значительного влияния на его адгезионную прочность и характер разрушения. Рост твердости при снижающемся уровне макронапряжений указывает на то, что в данном случае фактором, определяющим физико-механические характеристики покрытия, является не макронапряженное состояние, а измельчение зеренной структуры материала покрытия.

Добавка никеля положительно повлияла на

жаростойкость покрытия. Оно успешно защищает материал подложки от окисления при температурах до 700 °С, что может быть связано с вероятностью образования Ni-содержащих оксидов на поверхности. Однако наличие этих оксидов, их разрушение и действие в качестве абразивных частиц могут быть причиной изменения механизма изнашивания при трении в условиях высоких температур.

В силу полученного комплекса функциональных характеристик данные покрытия являются перспективными для практического использования на обрабатывающих инструментах и парах трения, работающих в нестационарных условиях, когда возможны различные виды воздействия на поверхность — трение скольжения, абразивное истирание, ударные нагрузки. Примером такого применения является режущий инструмент, используемый для непрерывного и прерывистого резания. В последнем случае возникают знакопеременные нагрузки, ведущие к растрескиванию материала. Образующаяся при различных видах резания стружка может выступать в качестве абразивного материала, меняя характер изнашивания на абразивное. Стойкость материала покрытия к этим видам воздействия приведет к увеличению стойкости инструмента.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00555).

В работе было использовано оборудование ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСЦ».

Литература/References

1. Аникин В.Н., Блинков И.В., Волхонский А.О., Соболев Н.А., Кратохвил Р.В., Фролов А.Е., Царева С.Г. Ионно-плазменные покрытия Ti—Al—N на режущем твердосплавном инструменте, работающем в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2009. No. 1. С. 44—52.
Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Kratochvil R.V., Frolov A.E., Tsareva S.G. Ion-plasma Ti—Al—N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 4. P. 424—431.
2. Tian B., Yue W., Fu Z., Gu Y., Wang C., Liu J. Surface properties of mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 482—488.
3. Tomaszewski L., Gulbinski W., Urbanowicz A., Suszko T., Lewandowski A., Gulbinski W. TiAlN based wear resistant coatings modified by molybdenum addition. *Vacuum*. 2015. Vol. 121. P. 223—229.
4. Yang K., Xian G., Zhao H., Fan H., Wang J., Wang H., Du H. Effect of Mo content on the structure and mechanical properties of TiAlMoN films deposited on WC—Co cemented carbide substrate by magnetron sputtering. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2015. Vol. 52. P. 29—35.
5. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Kuznetsov D.V., Gorshenkov M.V., Skryleva E.A. Wear behaviour of wear-resistant adaptive nano-multilayered Ti—Al—Mo—N coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 388. P. 13—23.
6. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Smirnov N.I., Volkhonskii A.O., Kuptsov K.A. Wear and erosion of arc-PVD multilayer Ti—Al—Mo—N coatings under various conditions of friction and loading. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2018. Vol. 98. P. 593—601.
7. Akbari A., Riviere J.P., Templier C., Bourhis E.L. Structural and mechanical properties of IBAD deposited nanocomposite Ti—Ni—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6298—6302.
8. Akbari A., Templier C., Beaufort M. Ion beam assisted deposition of TiN—Ni-nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 972—975.
9. Kumar M., Mishra S., Mitra R. Effect of Ar: N₂ ratio on structure and properties of Ni—TiN nanocomposite thin films processed by reactive RF/DC magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 100—114.
10. Pagon A.M., Doyle E.D., McCulloch D.G. The microstructure and mechanical properties of TiN—Ni in nanocomposite thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 235. P. 394—400.
11. Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 260. P. 186—197.
12. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Chernogor A.V. Structure formation of adaptive arc-PVD Ti—Al—Mo—N and Ti—Al—Mo—Ni—N coatings and their wear-resistance under various friction conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 376. P. 38—43. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.068>.
13. Valvoda V., Kuzel R.Jr, Cerny R., Rafaja D., Musil J., Kadlec C., Perry A.J. Structural analysis of tin films by Seemann-Bohlin X-ray diffraction. *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 193—194. P. 401—408.
14. Nezu A., Matsuzaka H., Yokoyama R. A current perspective of the state-of-the-art in stress analysis. *Rigaku J.* 2014. Vol. 30. Iss. 2. P. 4—12.

15. Perry A.J. X-ray residual stress measurement in TiN, ZrN and HfN films using the Seemann-Bohlin method. *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 214. P. 169—174.
16. Zhou Y., Asaki R., Soe W.-H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear*. 1999. Vol. 236. P. 159—164.
17. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 1564—1583.
18. ISO/FDIS14577-1. Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. 2002.
19. Mathia T.G., Lamy B. Sclerometric characterization of nearly brittle materials. *Wear*. 1986. Vol. 108. P. 385—399.
20. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 1—11.
21. Lawn B.R., Wilshaw T.R. Indentation fracture: principles and applications. *J. Mater. Sci.* 1975. Vol. 10. P. 1049—1081.
22. Evans A.G., Wilshaw T.R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids. I. Observations analysis and implications. *Acta Met.* 1976. Vol. 24. P. 939—956.
23. Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I.G. Nanoindentation and nano-scratching of hard carbon coatings for magnetic disks. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 383. P. 447—452.
24. Андреева В.В., Казарин В.И. Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы. М.: Госхимиздат, 1961.
Andreeva V.V., Kazarin V.I. New construction chemically resistant metallic materials. Moscow: Goskhimizdat, 1961 (In Russ.).

Сукясу Семеновичу Орданьяну – 85 лет

11 декабря 2019 г. исполнилось 85 лет профессору, доктору технических наук Сукясу Семеновичу Орданьяну – одному из крупнейших специалистов в России в области керамических материалов.

Сукяс Семенович родился в 1934 г. на станции Алмазная Кадиевского района Ворошиловградской обл. (Украина). Школу № 5 в г. Горловка Донецкой обл. он закончил с отличием. В 1953 г. поступил в Ленинградский технологический институт им. Ленсовета (ныне СПбГТИ (ТУ)), с которым связана вся его дальнейшая научная судьба. После окончания института в 1958 г. и года работы на спецпредприятии Сукяс Семенович

был переведен на кафедру керамики, где трудится и поныне, но уже в качестве профессора. В 1965 г. он защитил кандидатскую диссертацию на спецтему для нужд военно-промышленного комплекса и был избран на должность доцента.

В 1988 г. по совокупности опубликованных научных работ С.С. Орданьян защитил докторскую диссертацию, а в 1989 г. возглавил кафедру химической технологии тонкой технической керамики.

Проф. С.С. Орданьян более 50 лет занимается исследованием тугоплавких соединений – карбидов, боридов, нитридов, силицидов и др., их взаимодействием и разработкой физико-химических основ технологии композиционных материалов различного назначения совместно с вопросами их применения. Под его руководством изучено более 160 квазибинарных и тройных систем с участием тугоплавких соединений, принадлежащих различным классам – Me^dC , Me^dN , Me^dV_2 , Me^dSi_2 , LaB_6 , B_4C , SiC . Установлено более 600 эвтектических систем с числом компонентов $n = 2+5$ с температурой эвтектики в пределах $2000+3000$ К. Проф. С.С. Орданьяном предложена классификация систем тугоплавких неорганических соединений, позволяющая на научной основе создавать керамические композиции конкретных целевых назначений с ожидаемым уровнем эксплуатационных свойств. Под руководством Сукяса Семеновича были созданы новые материалы по заданию различных предприятий и ведомств – высокотемпературные конструкционные материалы для службы при температуре до 3000 К; эффективные термокатодные материалы с высокой плотностью тока эмиссии; различные виды керамики с высоким сопротивлением ударным нагрузкам (керамическая броня); большая группа инструментальных керамических материалов на основе высокотвердых соединений титана, кубического нитрида бора – безвольфрамовые твердые сплавы. Разработаны методы активированного спекания керамик на основе таких широко применяемых в технике ковалентных карбидов, как карбиды кремния и бора. Производство ряда инструментальных материалов было внедрено на заводах станкоинструмен-



тальной отрасли (на абразивном заводе «Ильич» (г. Санкт-Петербург), Лужском абразивном заводе) с большим экономическим эффектом. Эти работы были отмечены медалями ВДНХ. В новое время ряд идей и разработок Сукяса Семеновича внедрен в динамично развивающейся инновационной компании ООО «Вириал» (г. Санкт-Петербург).

Накопленный научно-экспериментальный базис был положен в основу ряда лекционных курсов и методической литературы для студентов, специализирующихся в области машиностроительной керамики. За годы работы на кафедре С.С. Орданьян подготовил сотни

инженеров, более 40 кандидатов наук, одного доктора наук, активно работающих не только в России, но и в СНГ и за рубежом. Он избран действительным иностранным членом Национальной Академии наук Армении и действительным членом Академии инженерных наук.

Сукяс Семенович является членом редколлегий журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», членом ряда диссертационных советов по присуждению степени доктора наук, участником многочисленных научных конференций, симпозиумов, включая международные. Он автор более 600 научных публикаций и 110 изобретений, патентов в области машиностроительной керамики. С.С. Орданьян – один из самых активно цитируемых авторов в области технологии керамики.

За большие успехи в подготовке специалистов высшей квалификации, огромный вклад в развитие высшего образования С.С. Орданьяну присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы РФ». За существенный вклад в создание физико-химического базиса гетерофазных керамик с планируемыми свойствами он награжден золотой медалью им. Н.Н. Семенова.

При активнейшем участии проф. С.С. Орданьяна кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института осуществляет трехуровневую подготовку специалистов (бакалавр, магистр, аспирант), в связи с чем была проведена большая методическая подготовка и переработка программ в соответствии с действующими стандартами и рекомендациями.

Отмечая столь важную дату в жизни Сукяса Семеновича Орданьяна, хочется пожелать ему еще долгие годы столь же плодотворно трудиться в науке и высшем образовании, находить возможности для реализации своих ярких и интересных идей. И конечно, крепкого здоровья и радости в жизни!

Коллеги, сотрудники, друзья, многочисленные ученики и последователи, редакция журнала



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)

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

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

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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис»

В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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

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

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

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

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

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

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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