

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2
2020

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

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2020, № 2



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

2 - 2020

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

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

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

Учредители

ФГАОВ 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 Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 15.06.2020 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 10.06.2016

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2020 г.

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

2 - 2020

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 Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10

Signed print 15.06.2020 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration 10.06.2016

© ПМ и 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», 2020

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

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

Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.
Химический состав и структура межфазных границ в порошковых твердых сплавах Cr_3C_2 -Ti после взрывного компактирования и последующего нагрева 4

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Закоржевский В.В., Лорян В.Э., Акопджанян Т.Г.
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния 14

Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г.
Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза 21

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Смирнов Д.В., Левашов Е.А.
Особенности синтеза, структура и свойства перспективной высокотемпературной керамики системы Hf-Ta-B-Ti-Si 29

Пористые материалы и биоматериалы

Пономарев М.А., Лорян В.Э.
Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия 44

Алымов М.И., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Кириллов А.О., Лорян В.Э.
Синтез нанопористых керамических материалов для фильтрации жидкостей и газов методом технологического горения 55

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Кiryukhantsev-Korneev Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов А.Е., Лобова Т.А.
Механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta-Zr-Si-B-C-N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄ 64

Бiryukov В.П., Bazlova Т.А.
Экспериментальное и расчетное определения коэффициента износостойкости покрытий с добавками нанодисперсных частиц карбидов при лазерной наплавке 73

Contents

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I.
Chemical composition and structure of interfacial boundaries in Cr_3C_2 -Ti powder hard alloys after explosive pressing and subsequent heating 4

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Zakorzhnevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanyan T.G.
Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers 14

Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G.
Synthesis of inorganic cobalt-containing spinel pigments by SHS method 21

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A.
Synthesis features, structure and properties of promising high-temperature ceramics in the Hf-Ta-B-Ti-Si system 29

Porous Materials and Biomaterials

Ponomarev M.A., Loryan V.E.
Synthesis of porous composite material at combustion of titanium and boron powders and nickel-clad aluminum granules 44

Alymov M.I., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Kirillov A.O., Loryan V.E.
Synthesis of nanoporous ceramic materials for filtration of liquids and gases by technological combustion method 55

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov A.E., Lobova T.A.
Mechanical properties and oxidation resistance of coatings in the Ta-Zr-Si-B-C-N system obtained by magnetron sputtering of a TaZrSiB target in an Ar, N₂, and C₂H₄ atmosphere 64

Biryukov V.P., Bazlova T.A.
Experimental determination and calculation of wear resistance coefficient for coatings with added nanodispersed carbide particles during laser deposition 73

УДК 669.018.25.017

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-4-13

Химический состав и структура межфазных границ в порошковых твердых сплавах $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ после взрывного компактирования и последующего нагрева

© 2020 г. А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

Статья поступила в редакцию 03.09.19 г., доработана 28.11.19 г., подписана в печать 05.12.19 г.

Представлены результаты исследований тонкой структуры, химического и фазового составов границ между компонентами твердого сплава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, содержащего 40 мас.% титановой связки, в состоянии после взрывного прессования, а также после термической обработки. Температура разогрева порошковой смеси в процессе ударно-волнового нагружения составляла 730 °С, давление – 14 ГПа, что обеспечило максимальное уплотнение и консолидацию порошковой смеси без спекания. Термическая обработка компактных образцов проходила при нагреве от 400 до 700 °С и выдержке в печи в течение 1 ч с последующим охлаждением на спокойном воздухе. Равновесный фазовый состав рассчитан путем численного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса Thermo-Calc. Исследование структуры и элементного состава проводилось на электронных микроскопах FEI Quanta 3D и Versa 3D с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для изготовления фольги, а также просвечивающих электронных микроскопах FEI Tecnai G2 20F и Titan 80-300 с режимом трансмиссионного сканирования фольг. Для проведения рентгеноструктурного фазового анализа использован дифрактометр Bruker D8 Advance. Показано, что формирование прочных межфазных границ при взрывном прессовании смесей порошков титана и карбида хрома сопровождается химическим взаимодействием компонентов с образованием приграничных слоев, имеющих общую толщину порядка 90 нм. В пределах переходного слоя наблюдается непрерывное монотонное изменение содержания Cr и Ti при практически неизменной концентрации углерода. Фазовый состав слоев соответствует равновесному, рассчитанному при давлении ударно-волнового сжатия 12 ГПа, но является термодинамически неравновесным в нормальных условиях. Нагрев до 400 °С приводит к растворению приграничных слоев и переходу твердых сплавов $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ в двухфазное состояние. При температуре 700 °С вдоль межфазных границ образуются чередующиеся слои из обедненных углеродом карбидов хрома (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6) и титана (TiC), которые формируются за счет диффузии углерода из исходного карбида хрома (Cr_3C_2) к титану.

Ключевые слова: карбид хрома, титан, взрывное прессование, тонкая структура, межфазные границы.

Крохалев А.В. – докт. техн. наук, декан факультета технологии конструкционных материалов ВолгГТУ (400005, Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

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

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

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

Для цитирования: Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Химический состав и структура межфазных границ в порошковых твердых сплавах $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ после взрывного компактирования и последующего нагрева. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-4-13.

Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I.

Chemical composition and structure of interfacial boundaries in $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ powder hard alloys after explosive pressing and subsequent heating

The paper presents the results of studies of the fine structure, chemical and phase composition of boundaries between the components of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ hard alloy containing 40 wt.% of titanium bond in the state after explosive pressing, as well as after heat treatment. The powder mixture was subjected to shock-wave loading at a heating temperature of 730 °С and pressure of 14 GPa to ensure the maximum compaction and consolidation of the powder mixture without sintering. Compact specimens were heat-treated by heating from 400 to 700 °С and holding in the oven for 1 hour followed by still air cooling. The equilibrium phase composition was calculated by numerical thermodynamic modeling using Thermo-Calc software. The structure and elemental composition were

studied using FEI Quanta 3D and Versa 3D electron microscopes with an integrated focused ion beam system for foil fabrication, as well as FEI Tecnai G2 20F and Titan 80-300 transmission electron microscopes with foil transmission scanning mode. The Bruker D8 Advance diffractometer was used for X-ray phase analysis. It was shown that the formation of strong interfacial boundaries under explosive pressing of titanium and chromium carbide powder mixtures is accompanied by chemical interaction between the components with the formation of boundary layers having a total thickness of about 90 nm. There is a continuous monotonic change in the Cr and Ti content within the transition layer at the almost constant carbon content. The phase composition of layers corresponds to the equilibrium one calculated at the shock-wave compression pressure but it is thermodynamically nonequilibrium under normal conditions. When heated to 400 °C, boundary layers dissolve with the transition of Cr₃C₂-Ti hard alloys into a two-phase state. When heated to 700 °C, alternating layers of carbon-depleted chromium carbides (Cr₇C₃, Cr₂₃C₆) and titanium carbide (TiC) form along the interfacial boundaries by carbon diffusion from the original chromium carbide (Cr₃C₂) to titanium.

Keywords: chromium carbide, titanium, explosive pressing, fine structure, interfacial boundaries.

Krokhalev A.V. – Dr. Sci. (Tech.), Dean of the Faculty of technology of structural materials, Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenina pr., 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

Kharlamov V.O. – Cand. Sci. (Tech.), Engineer of the Center for collective use «Physico-chemical methods research», VSTU. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Kuzmin S.V. – Dr. Sci. (Tech.), Professor of the Department «Equipment and technology of welding production», Vice-rector of the VSTU. E-mail: weld@vstu.ru.

Lysak V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad of RAS, Head of the Department «Equipment and technology of welding production», Scientific adviser of the VSTU. E-mail: lysak@vstu.ru.

Citation: Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I. Chemical composition and structure of interfacial boundaries in Cr₃C₂-Ti powder hard alloys after explosive pressing and subsequent heating. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 4–13 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-4-13.

Введение

Прессование взрывом является одним из перспективных методов порошковой металлургии. Экспериментальному изучению, моделированию и расчету ударно-волновых процессов в порошковых материалах посвящено множество работ [1–4]. Однако, несмотря на большое количество накопленного экспериментального материала и несомненные успехи в области взрывного компактирования порошков, интерес к данному методу не уменьшается, и с каждым годом появляются работы, открывающие новые направления применения этой технологии.

Одним из подобных направлений является получение твердых сплавов и покрытий триботехнического назначения взрывом. Обычно такие материалы изготавливают путем прессования смесей порошков тугоплавких карбидов и металлической связки с последующим спеканием или наносят их на поверхность стальных деталей в виде покрытий газотермическим или плазменным напылением [5–10]. Это накладывает определенные ограничения на подбор составляющих материала, связанные, прежде всего, с появлением в процессе его изготовления жидкой фазы, ускоряющей химическое взаимодействие компонентов порошковой смеси как между собой, так и со средой, в которой производится обработка [7, 11].

Использование взрывного компактирования порошковых смесей карбидов с металлами позволяет обойти данные ограничения. Реализуемые при этом физические условия сжатия [1–4, 12] оказываются достаточными для решения непосредственно на стадии прессования без участия жидкой фазы двух основных задач консолидации: уплотнения порошковой смеси до практически беспористого состояния [4, 13–15] и формирования прочных поверхностей раздела между ее компонентами [4, 16].

Отсутствие принципиальных препятствий на пути решения первой из названных задач обычно вопросов не вызывает: использование конденсированных взрывчатых веществ и схем нагружения с отражением ударных волн от металлических подложек [4] обеспечивает уровень давлений, существенно превышающий твердость карбидной составляющей порошковых смесей. Возможность формирования прочных границ между частицами порошка при взрывном компактировании исследована в существенно меньшей степени. Наиболее обоснованной является точка зрения, что этот процесс связан с появлением на границах соединяемых частиц областей интенсивной пластической деформации, подобных наблюдаемым при сварке взрывом [17–19]. Применительно к

порошковым смесям тугоплавких карбидов с металлической связкой это означает [4, 20] необходимость разогрева порошка при ударно-волновой обработке до температур, превышающих $(0,35-0,4)t_{пл}$ (где $t_{пл}$ — абсолютная температура плавления карбидной фазы материала) и обеспечивающих переход карбидной фазы в пластичное состояние [21]. Выполнение этого условия приводит к активации контактных поверхностей и образованию прочных связей между составляющими материала в соответствии с общими представлениями сварки давлением, что, в свою очередь, может послужить началом взаимной диффузии и химического взаимодействия компонентов.

Физическая природа образующейся при этом границы до сих пор является дискуссионной. Высказывалось предположение [4, 20, 22], что на границе образуются слои специфических «граничных» фаз, имеющие переменный химический состав и собственное кристаллическое строение, отличное от строения карбидной и металлической фаз материала. Однако исследований фазового состава границ не проводилось и гипотез о механизме их образования не выдвигалось.

Целью данной работы было систематическое изучение тонкой структуры, химического и фазового составов границ между карбидной и металлической фазами в порошковых твердых сплавах, полученных взрывным нагружением порошков на режимах, обеспечивающих формирование компактных консолидированных материалов на стадии прессования, а также разработка на этой основе представлений о механизме образования и природе подобных границ.

Материалы и методика экспериментов

В качестве объектов исследования были выбраны порошковые материалы на основе Cr_3C_2 , как наиболее перспективного карбида для работы в условиях трения в воде и окислительных газовых средах при температурах до 300–400 °С [21, 23, 24]. В качестве металлической связки применялся титан, обеспечивающий максимальное уплотнение и твердость материалов и покрытий в случае их получения методом взрывного прессования без спекания [4, 20]. Количество связки составляло 40 мас.%, что обеспечивало 50 % ее объемного содержания и было призвано облегчить изготовление из полученных материалов тонких фольг для изучения средствами электронной микроскопии.

Для проведения взрывной обработки применялась наиболее простая и эффективная в технологическом отношении [4, 20] схема, предусматривающая размещение исходной смеси порошков Cr_3C_2 и металлической связки непосредственно на поверхности стальной подложки (в качестве которой может быть использована заготовка детали в случае нанесения покрытий) и ее нагружение плоской нормально падающей детонационной волной через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 1).

С целью обеспечения равномерности ударно-волнового воздействия по площади образцов использовали заряды с боковыми нависаниями, равными высоте заряда, а для уменьшения остаточной деформации прессовок — песчаную подушку. Значения максимального давления ударно-волнового сжатия рассчитывали методом (P,u) -диаграмм,

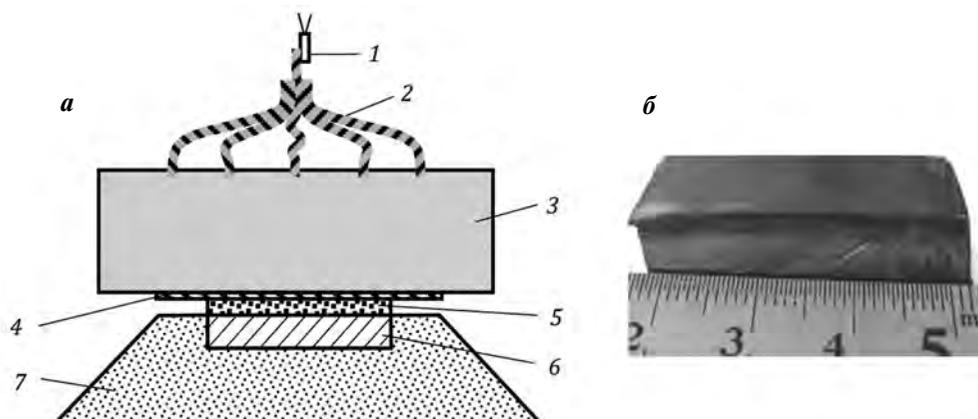


Рис. 1. Схема нагружения (а) и внешний вид полученных образцов (б) [20]

1 — электродетонатор, 2 — детонирующий шнур, 3 — заряд взрывчатого вещества, 4 — промежуточная прокладка, 5 — порошок, 6 — стальное основание, 7 — песчаная подушка

основанным на поэтапном определении характеристик падающих и отраженных волн путем анализа пересечений ударных адиабат прокладки, порошка, основания и продуктов детонации в координатах «давление—массовая скорость» с использованием специально разработанной программы. Температуру разогрева порошка определяли исходя из найденного по значениям массовой скорости частиц порошка приращения его внутренней энергии [25]. Выбор технологических параметров нагружения в опытах обеспечивал температуру разогрева порошковой смеси при ударно-волновом нагружении, равную 730 °С, и давление — 14 ГПа.

Структуру и химический состав фаз исходных порошковых смесей и полученных в результате ударно-волнового нагружения консолидированных материалов исследовали с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа Versa 3D (FEI, США) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для изготовления фольги, а также просвечивающих электронных микроскопов Теспаи G2 20F и Titan 80-300 (FEI, США) с режимом трансмиссионного сканирования фольг.

Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществляли на дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия). Равновесный фазовый состав материалов рассчитывали путем численного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса Thermo-Calc («Thermo-Calc Software», Швеция).

Результаты и их обсуждение

Исследование смеси порошков карбида хрома и титана (ПТС, ТУ 14-1-958-74), используемой для взрывного прессования, показало, что частицы Cr_3C_2 имеют округлую конфигурацию и средний размер 3,5 мкм, а титана — губчатую форму и $d = 70$ мкм (рис. 2).

Несмотря на столь значительную разницу в размерах исходных частиц карбида хрома и титана, после взрывной обработки, благодаря низкой акустической жесткости Тi [4, 20], сформировалась структура с равномерным распределением частиц карбидной фазы в металлической матрице (рис. 3, а). При этом твердость полученного материала достигала 650 НВ, что с учетом высокого содержания связи (50 об.%) указывает на успешное протекание в нем процесса формирования прочных межфазных границ.

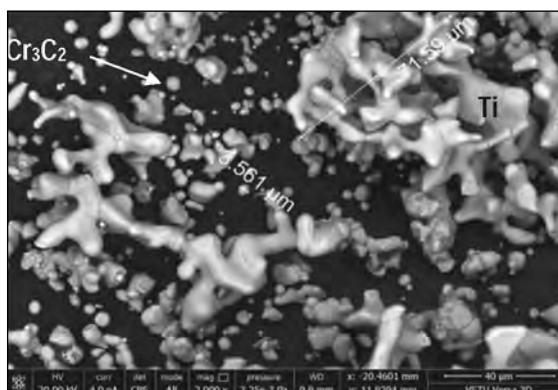


Рис. 2. Вид частиц карбида хрома (мелкие) и титана (крупные) в исходной порошковой смеси

Термодинамический расчет равновесного фазового состава материала, полученного в результате взрывной обработки, показывает (рис. 4), что при используемом в наших опытах содержании титана, равном 40 мас.%, структура прессовки должна состоять из TiC и твердого раствора титана в хrome.

Изучение распределения элементов между фазами вдоль линии (рис. 3, б) и по площади (рис. 3, в—д) свидетельствует, однако, о том, что, как и в исходной смеси порошков, максимальное содержание хрома и углерода в спрессованном материале приходится на карбидные частицы, а титана — на металлическую матрицу. Это позволяет предположить, что процессы, обусловленные диффузией, взаимным растворением компонентов и образованием новых фаз, за столь короткое время, в течение которого длится ударно-волновая обработка порошкового материала, протекать не успевают.

Однако проведенный рентгеноструктурный фазовый анализ (рис. 5, б) данное предположение не подтвердил. В структуре полученного взрывом материала кроме исходных и хорошо различимых Cr_3C_2 и Ti были обнаружены карбиды хрома (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) и титана (TiC). Это указывает на тот факт, что в локальных зонах контакта исходных частиц Cr_3C_2 и Ti, между которыми в процессе ударно-волнового сжатия образовалась прочная межфазная поверхность, диффузия элементов все-таки протекает.

Логично предположить, что обнаруженные новые фазы являются результатом диффузии углерода как элемента внедрения, имеющего наибольшую подвижность, а взаимодействие исходных фаз должно приводить к образованию на поверхности их раздела чередующихся слоев обедненных

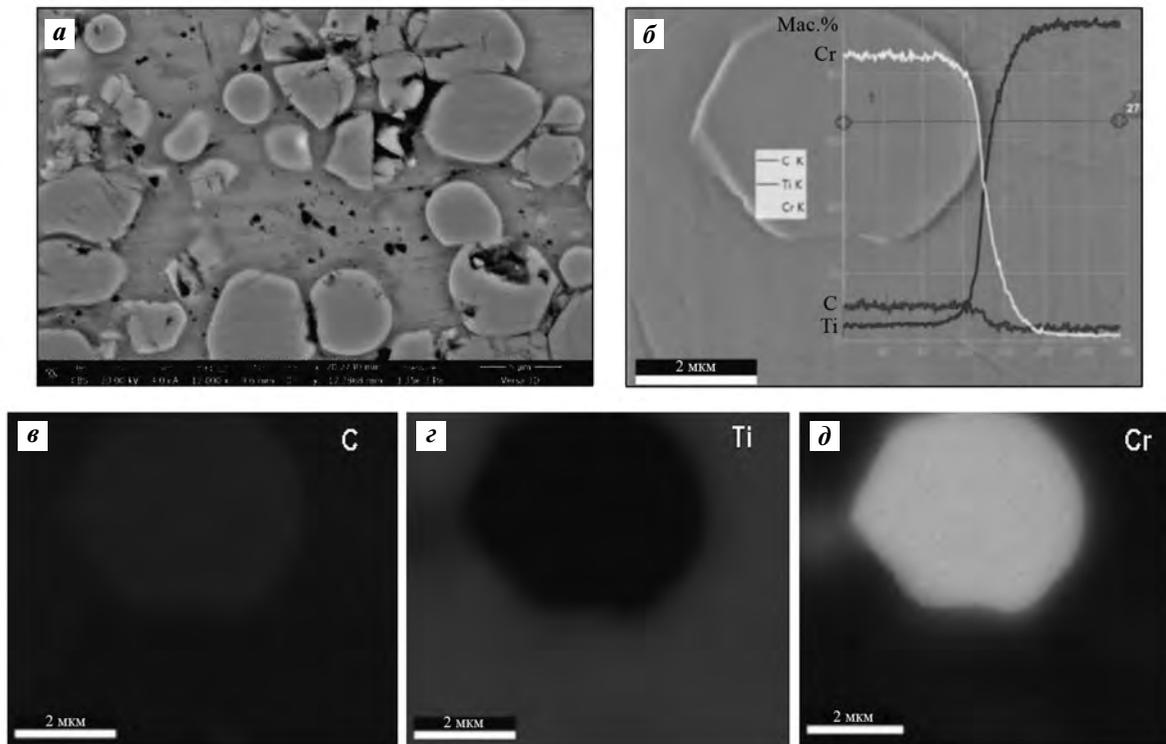


Рис. 3. Микроструктура (а), содержание (б) и карты распределения элементов (в–д) в структурных составляющих твердого сплава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, полученного взрывом

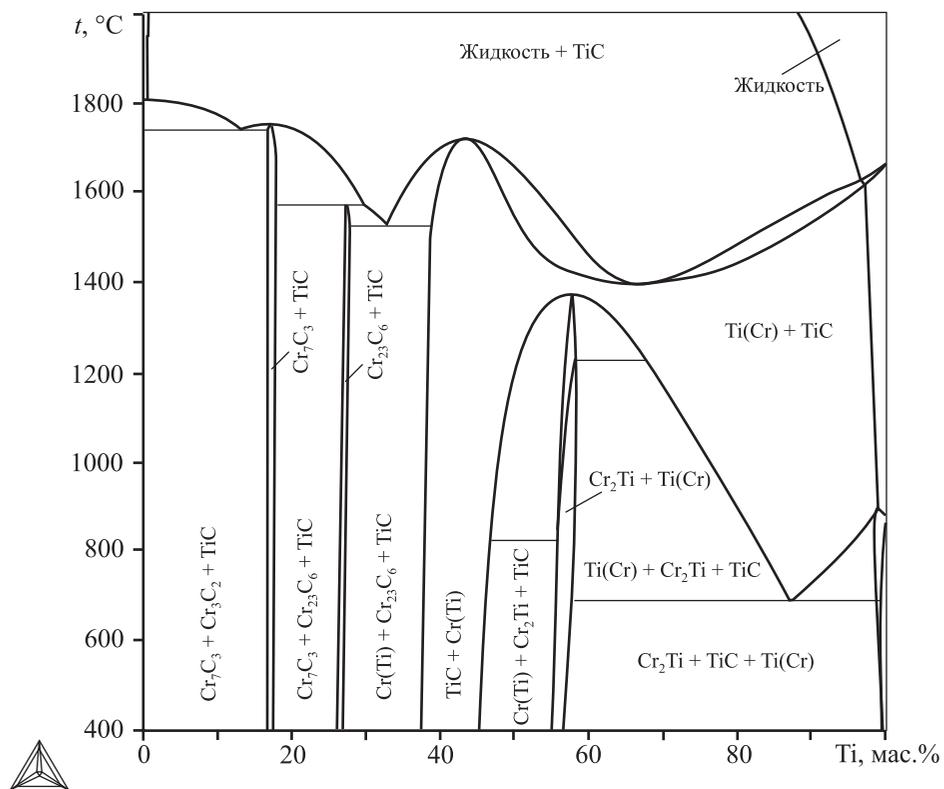


Рис. 4. Квазибинарное сечение $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ системы Cr–C–Ti

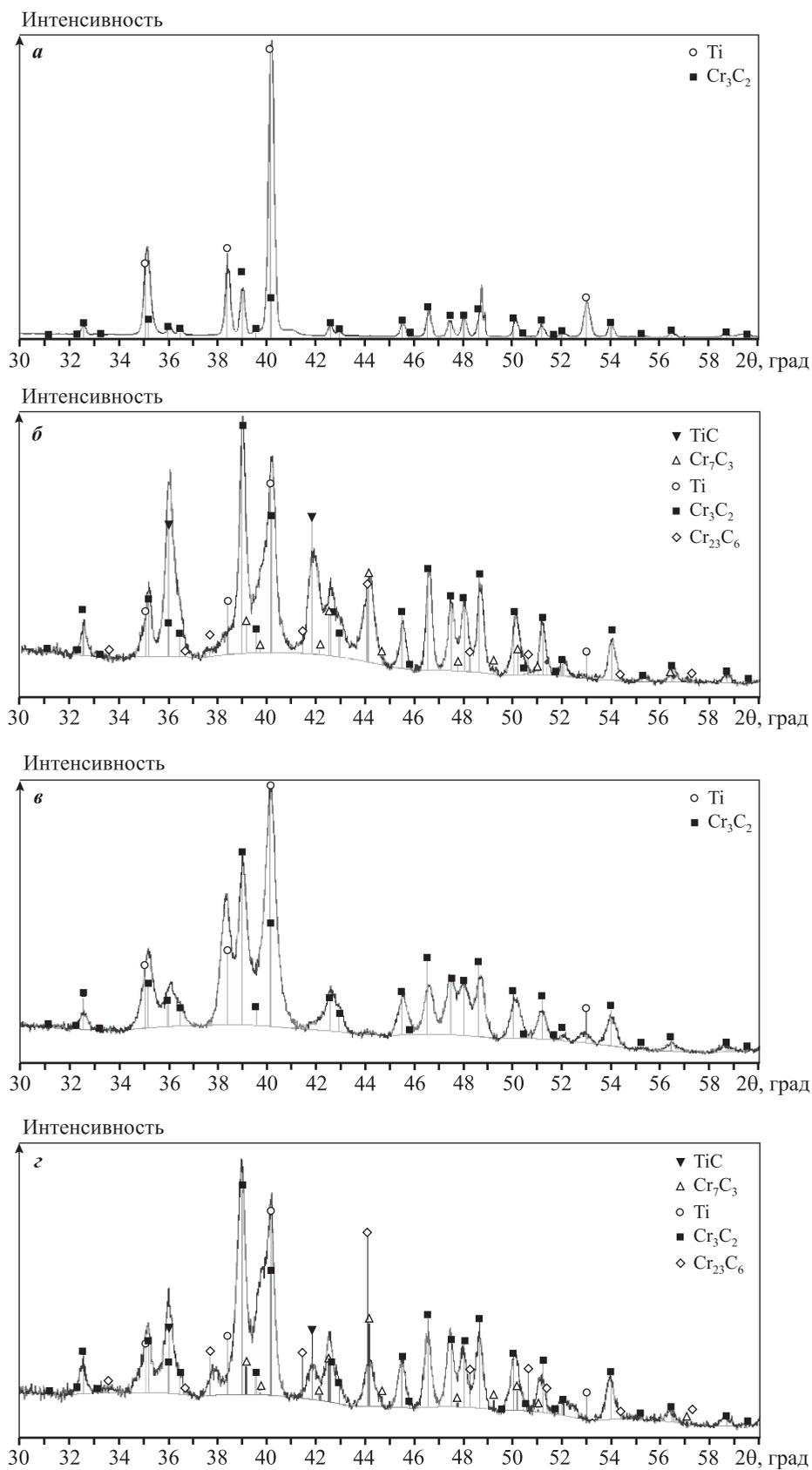


Рис. 5. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа исходной порошковой смеси (а), твердого сплава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, полученного взрывом (б), после нагрева до 400°C (в) и 700°C (з)

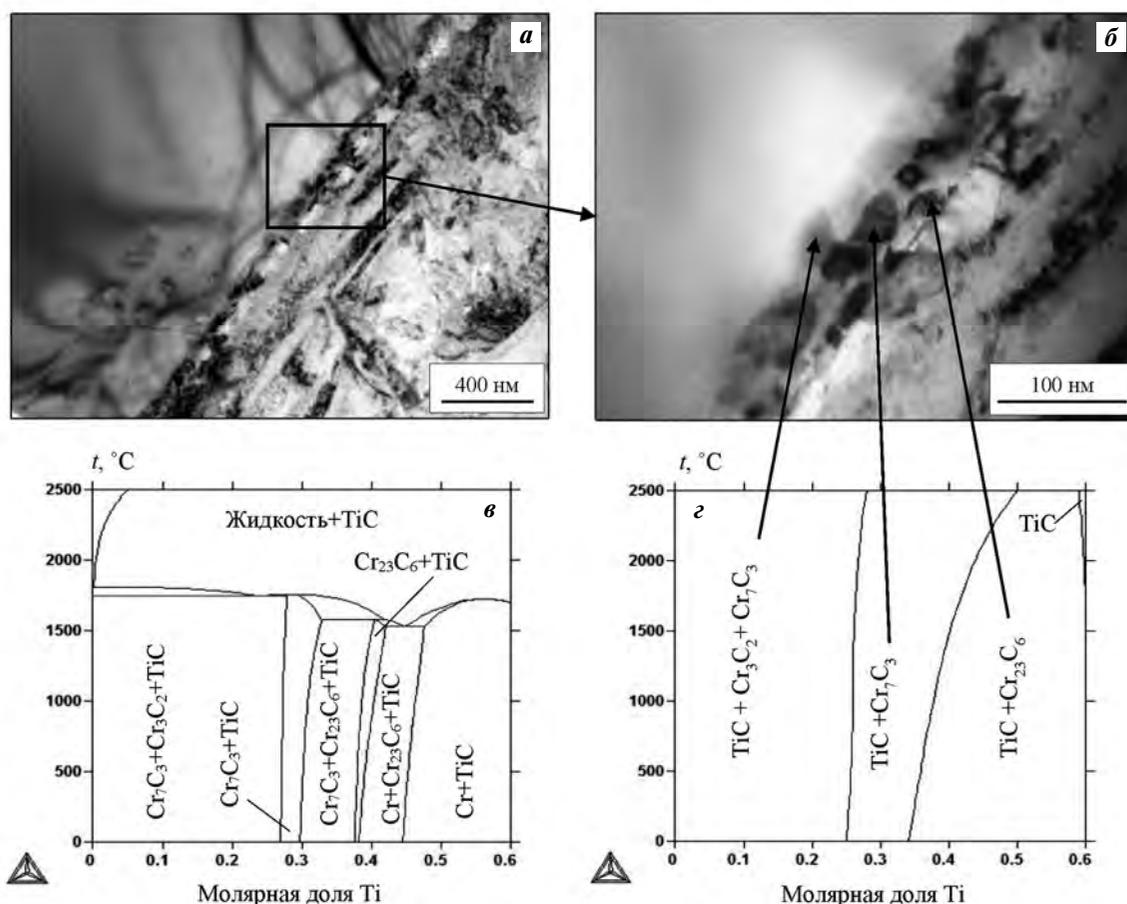


Рис. 6. Микроструктура зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах $\text{Cr}_7\text{C}_2\text{-Ti}$, полученных взрывом (*а, б*), и политермические сечения диаграммы состояния тройной системы Cr-C-Ti с содержанием углерода 40 ат. % при давлениях $1 \cdot 10^{-4}$ ГПа (*в*) и 12 ГПа (*г*)

углеродом карбидов Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и TiC . Однако исследование микроструктуры границ средствами просвечивающей электронной микроскопии фольг данное предположение не подтвердило. Оказалось, что эти границы имеют толщину порядка 90 нм (рис. 6, *а*) и действительно состоят из трех слоев (рис. 6, *б*), но каждый из них не является однофазным, а содержит в своем составе несколько фаз, что принципиально отличает их от границ, формирующихся в классических твердых сплавах системы WC-Co [26–29].

Исследование химического состава прослойки на границе карбида хрома с титаном (рис. 7, *б*) выявило плавное, непрерывное изменение ее химического состава от максимально возможного содержания одного металла до максимально возможного содержания другого при практически неизменной по сечению концентрации углерода. Это свидетельствует о протекании в зоне соединения диффузии не только углерода, но и хрома и титана.

В пользу данного предположения свидетельствует также вид карт распределения элементов (см. рис. 3, *в–г*). Диффузия Cr и Ti является существенно более медленной и в связи с этим лимитирует, по-видимому, весь процесс роста промежуточной прослойки, в различных областях которой содержание углерода успевает выравняться за счет своей большей скорости диффузии.

Термодинамический расчет равновесного фазового состава, выполненный для зафиксированного по сечению граничного слоя химического состава при различных давлениях (см. рис. 6, *в, г*), показал, что три структурные многофазные зоны, обнаруженные при изучении микроструктуры границ, могли образоваться только при повышенном давлении, реализуемом в процессе взрывной обработки (см. рис. 6, *г*).

Данный факт означает, что при нормальных условиях (т.е. после снятия давления и быстрого охлаждения за счет теплоотвода в подложку) зафик-

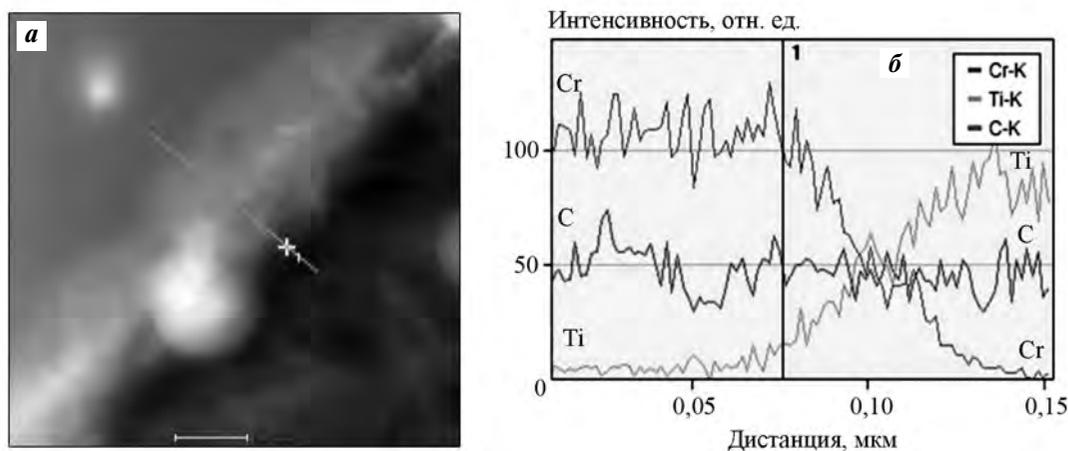


Рис. 7. Линия сканирования состава (а) и распределение элементов между фазами на межфазных границах в твердых сплавах Cr_3C_2 –Ti, полученных взрывом (б)

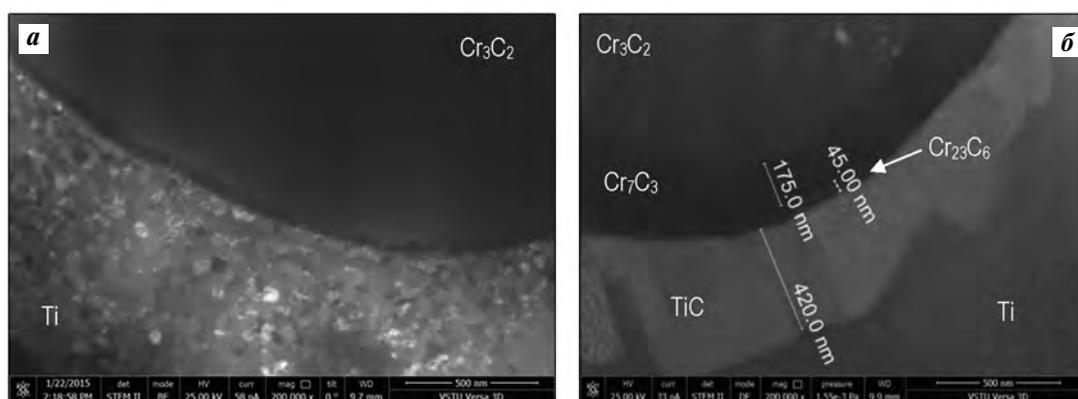


Рис. 8. Микроструктура зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах Cr_3C_2 –Ti после нагрева до 400 °C (а) и 700 °C (б)

сированный фазовый состав и структура границ являются неравновесными так же, как и структура полученного материала в целом.

С целью выяснения последствий подобной ситуации образцы, полученные взрывом, подвергли нагреву до 400 и 700 °C. Результаты их рентгеноструктурного фазового анализа (см. рис. 5, в, д) показывают, что неравновесные фазы, образовавшиеся на границе между Cr_3C_2 и Ti, при последующем нагреве до 400 °C растворяются (рис. 8, а), и твердый сплав карбида хрома с титаном становится, как и исходная порошковая смесь, двухфазным (см. рис. 5, в), по крайней мере в рамках погрешности использованных методов исследования.

Нагрев до 700 °C приводит к появлению обедненных углеродом карбидов хрома Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и титана TiC (см. рис. 5, д), которые на этот раз образуют чередующиеся слои толщиной 175, 45 и 420 нм соответственно (рис. 8, б) и формируются, по-ви-

димо, за счет диффузии углерода из исходного карбида хрома Cr_3C_2 к титану, как это и предполагалось ранее.

Выводы

1. При получении твердых сплавов Cr_3C_2 –Ti взрывным нагружением смесей порошков титана и карбида хрома на режимах, обеспечивающих формирование прочных межфазных границ на стадии прессования, в целом удается сохранить фазовый состав порошковой смеси неизменным. Химическое взаимодействие компонентов ограничено приграничными слоями, имеющими общую толщину порядка 90 нм.

2. Образующиеся при взрывном компактировании порошковых смесей Cr_3C_2 + Ti приграничные слои представляет собой переходные зоны, содержащие три подслоя, каждый из которых состоит

из нескольких фаз. В пределах переходного слоя наблюдается непрерывное монотонное изменение содержаний Cr и Ti при практически неизменной концентрации углерода. Фазовый состав слоев соответствует равновесному, рассчитанному при давлении ударно-волнового сжатия 12 ГПа.

3. Формирование переходных слоев при ударно-волновом воздействии определяется взаимной диффузией хрома и титана. При этом содержание углерода по сечению слоя успевает выравняться за счет его повышенной скорости диффузии.

4. Образующиеся при взрывном компактировании приграничные слои являются термодинамически неравновесными в нормальных условиях. Нагрев до 400 °С приводит к их растворению и переходу твердых сплавов Cr₃C₂—Ti в двухфазное состояние.

5. Фазовый состав твердых сплавов Cr₃C₂—Ti в целом является термодинамически неравновесным. Нагрев до 700 °С приводит к появлению вдоль межфазных границ обедненных углеродом карбидов хрома (Cr₇C₃, Cr₂₃C₆) и титана (TiC), которые образуют чередующиеся слои и формируются за счет диффузии углерода из исходного Cr₃C₂ к Ti.

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

Литература/References

1. *Nesterenko V.F.* Dynamics of heterogeneous materials. New York: Springer Science, 2001.
2. *Рогозин В.Д.* Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: Политехник, 2002.
Rogozin V.D. Explosive treatment of powder materials. Volgograd: Politehnik, 2002 (In Russ.).
3. *Prummer R.* Explosive compaction of powders and composites. Boca Raton: CRC Press, 2006.
4. *Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И., Пай В.В.* Уплотнение смесей порошков карбида хрома и металлической связки при взрывном пресовании. *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. No. 4. С. 129—137.
Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I., Pai V.V. Explosive compaction of chromium carbide powders with a metallic binder. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2019. Vol. 55. No. 4. P. 491—499.
5. *Агеев Е.В., Латыпов Р.А., Агеева Е.В.* Исследование свойств электроэрозионных порошков и твердого сплава, полученного из них изостатическим пресованием и спеканием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. No. 6. С. 51—55.
6. *Агеев Е.В., Латыпов Р.А., Агеева Е.В.* Investigation into the properties of electroerosion powders and hard alloy fabricated from them by isostatic pressing and sintering. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy)*. 2014. No. 6. P. 51—55 (In Russ.).
7. *Панов В.С., Зайцев А.А.* Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов WC—Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. No. 3. С. 38—48.
Panov V.S., Zaitsev A.A. Development trends of technology of ultrafine and nanosized hard alloys WC—Co. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2014. No. 3. С. 38—48 (In Russ.).
8. *Калита В.И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В., Шибалева Т.В., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Умнов П.П., Мельник Ю.И.* Плазменные покрытия WC—Co из механически легированного порошка. *Физика и химия обработки материалов*. 2014. No. 5. С. 22—29.
Kalita V.I., Radyuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Blagoveshchenskii Yu.V., Grigorovich K.V., Shibaeva T.V., Umnova N.V., Molokanov V.V., Umnov P.P., Mel'nik Yu.I. Mechanically alloy powder plasma WC—Co coatings. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2014. No. 5. P. 22—29 (In Russ.).
9. *Mrdak M.R.* Mechanical properties and microstructure of vacuum plasma sprayed Cr₃C₂—25 (Ni₂₀Cr) coatings. *Vojnotehnički glasnik*. 2015. Vol. 63. No. 2. P. 47—63.
10. *Pirso J., Viljus M.* Structure formation of Cr₃C₂-based cermets during sintering. *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*. 2000. P. 1265—1268.
11. *Duran C., Eroglu S.* Liquid-phase sintering and properties of Cr₃C₂/NiCr cermets. *J. Mater. Proces. Technol.* 1998. Vol. 74. No. 1-3. P. 69—73.
12. *Альтшулер Л. В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортвов В.Е., Фунтиков А.И.* Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений. *Успехи физических наук*. 1999. Т. 169. No. 3. С. 323—344.
Al'tshuler L.V., Trunin R.F., Urlin V.D., Fortov V.E., Funtikov A.I. Development of dynamic high pressure research methods in Russia. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1999. Vol. 169. No. 3. P. 323—344 (In Russ.).
13. *Lee S.H., Hokamoto K.* WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer (WC/Co coating through underwater shock compaction). *Mater. Trans*. 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80—83.

14. Яковлев И.В., Оголихин В.М., Шемелин С.Д. Взрывное изготовление металлокерамических защитных контейнеров. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2012. Т. 14. С. 55—60.
Yakovlev I.V., Ogolikhin V.M., Shemelin S.D. Explosive manufacturing of ceramic-metal protective containers. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2012. Vol. 14. P. 55—60 (In Russ.).
15. Бузууркин А.Е., Краус Е.И., Лукьянов Ю.Л. Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme. *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2015. Vol. 653. No. 1. P. 012036.
16. Крохалев А.В., Харламов В.О., Тулицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И. О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. No. 2. С. 22—30.
Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Revisiting the possibility of formation of hard alloys from powder mixtures of carbides with metals by explosive compacting without sintering. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 550—556.
17. Бондарь М.П., Нестеренко В.Ф. Деформации на контактах и критерии образования соединения при импульсных воздействиях. *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27. No. 3. С. 103—117.
Bondar' M.P., Nesterenko V.F. Contact deformation and bonding criteria under impulsive loading. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1991. Vol. 27. Iss. 3. P. 364—376.
18. Бондарь М.П. Компактирование взрывом: тип микроструктуры контактных границ, созданный при образовании прочной связи. *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40. No. 4. С. 131—140.
Bondar' M.P. Explosive compaction: the type of microstructure of contact boundaries produced by formation of a strong bond. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2004. Vol. 40. Iss. 4. P. 489—497.
19. Бондарь М.П., Ободовский Е.С., Псахье С.Г. Изучение особенностей микроструктуры зоны контактного взаимодействия частиц порошков при динамическом прессовании. *Физическая мезомеханика*. 2004. Т. 7. No. 3. С. 17—23.
Bondar' M.P., Obodovskii E.S., Psakh'e S.G. A study into the microstructure features of the zone of contact interaction between powder particles at dynamic pressing. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2004. Vol. 7. No. 3. P. 17—23 (In Russ.).
20. Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Основы технологии получения износостойких покрытий из смесей порошков карбида хрома с металлической связкой взрывным прессованием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018. No. 3. С. 68—83.
Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Foundations of the fabrication technology of wear-resistant coatings made of mixtures of chromium carbide powders with a metallic binder by explosive pressing. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. Iss. 4. P. 419—432.
21. Ткаченко Ю.Г. Трение и износ бескислородных тугоплавких соединений и материалов на их основе при высоких температурах. *Трение и износ*. 1981. Т. 2. No. 5. С. 864—876.
Tkachenko Yu.G. Friction and wear of oxygen-free refractory compounds and materials based on them at high temperatures. *Trenie i iznos*. 1981. Vol. 2. No. 5. P. 864—876 (In Russ.).
22. Лысак В.И., Кузьмин С.В., Крохалев А.В., Гринберг Б.А. Строение границ в композиционных материалах, полученных с использованием взрывного нагружения. *Физика металлов и материаловедение*. 2013. Т. 114. No. 11. С. 1026—1031.
Lysak V.I., Kuz'min S.V., Krokhalev A.V., Grinberg B.A. Structure of boundaries in composite materials obtained using explosive loading. *Physics of Metals and Metallography*. 2013. Vol. 114. No. 11. P. 947—952.
23. Wang D.Y., Weng K.W., Chang C.L., Ho W.Y. Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 120. P. 622—628.
24. Li J.F., Huang J.Q., Zhang Y.F., Ding C.X. Tribological properties of plasma-sprayed coatings under water-lubricated sliding. *J. Inorg. Mater.* 1998. Vol. 13. No. 4. P. 519—520.
25. Лысак В.И., Крохалев А.В., Кузьмин С.В., Рогозин В.Д., Каунов А.М. Прессование порошков взрывом. Москва: Машиностроение, 2015.
Lysak V.I., Krokhalev A.V., Kuz'min S.V., Rogozin V.D., Kaunov A.M. Explosive pressing of powders. Moscow: Mashinostroenie, 2015 (In Russ.).
26. Konyashin I., Sologubenko A., Weirich T., Ries B. Complexion at WC—Co grain boundaries of cemented carbides. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 187. P. 7—10.
27. Konyashin I., Straumal B.B., Ries B., Bulatov M.F., Kolesnikova K.I. Contact angles of WC/WC grain boundaries with binder in cemented carbides with various carbon content. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 196. P. 1—3.
28. Konyashin I., Zaitsev A.A., Sidorenko D., Levashov E.A., Ries B., Konischev S.N., Sorokin M., Mazilkin A.A., Herrmann M., Kaiser A. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC—Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 62. P. 134—148.
29. Konyashin I., Zaitsev A., Meledin A., Mayer J., Loginov P., Levashov E., Ries B. Interfaces between model Co—WC alloys with various carbon contents and tungsten carbide. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 3. 404.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния

© 2020 г. **В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян, Т.Г. Акопджанян**

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

Статья поступила в редакцию 19.11.19 г., доработана 20.01.20 г., подписана в печать 27.01.20 г.

Представлены результаты исследований по организации синтеза волокон карбида кремния в газовой фазе с использованием порошка кремния, энергетической добавки политетрафторэтилена (ПТФЭ) и порошка полиэтилена (ПЭ) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для экспериментов использовали смеси стехиометрического состава. Компоненты шихты смешивали в барабане объемом 3 л с шарами из карбида вольфрама в течение 30 мин. Масса шихты составляла 500 г. Опыты проводили в промышленном реакторе СВС-30. Горение шихты состава кремний + ПТФЭ сопровождалось быстрым ростом давления от 0,5 до 4,0 МПа за время менее 1 с и относительно быстрым падением давления до 1,5 МПа в течение 1,5 мин. Скорость горения превышала 50 см/с. Установлено, что при горении происходит разброс компонентов шихты, что является следствием высокой скорости процесса и интенсивного газовыделения. Получен ватоподобный материал светло-голубого цвета, который состоит из волокон карбида кремния толщиной 100–500 нм. При горении состава кремний + ПТФЭ + ПЭ максимальное давление в реакторе достигало 3,1 МПа в течение 1 с и снизилось до 1,5 МПа за 3 мин. Скорость горения составляла около 40 см/с. Весь объем оснастки был заполнен ватоподобным карбидом кремния серо-голубого цвета и порошком SiC с равноосной формой частиц размером 0,5–3,0 мкм, объединенных в конгломераты. В переходном слое между порошком и волокнами карбида кремния образовались иглоподобные кристаллы кремния. Результаты экспериментов показали возможность получения нановолокон карбида кремния в относительно больших количествах при горении экзотермических смесей.

Ключевые слова: волокна, карбид кремния, горение, синтез, газовая фаза.

Закоржевский В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: zakvl@ism.ac.ru.

Лорян В.Э. – докт. техн. наук, зав. лабораторией СВС ИСМАН. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Акопджанян Т.Г. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН. E-mail: tigj@yandex.ru.

Для цитирования: Закоржевский В.В., Лорян В.Э., Акопджанян Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 14–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-14-20.

Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanyan T.G.

Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers

The article presents the results of studies into the gas-phase synthesis of silicon carbide fibers using silicon powder, polytetrafluoroethylene (PTFE) energy additive and polyethylene (PE) powder by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Stoichiometric mixtures were used for experiments. Green mixture components were mixed in a 3 liter drum with tungsten carbide balls for 30 min. The green mixture weight was 500 g. Experiments were conducted in the SHS-30 industrial reactor. Silicon + PTFE mixture combustion was accompanied by a rapid increase in pressure from 0.5 to 4.0 MPa in less than 1 s, and a relatively rapid pressure drop to 1.5 MPa in 1.5 min. The combustion rate was more than 50 cm/s. It was established that there was a spread of the mixture components during the combustion due to the high combustion rate and intense gas emission. A cotton-like material of light blue color was obtained; it consisted of 100–500 nm thick silicon carbide fibers. The maximum pressure in the reactor reached 3.1 MPa in 1 s during the silicon + PTFE + PE combustion and then decreased to 1.5 MPa in 3 min. The combustion rate was about 40 cm/s. The entire volume of the reactor was filled with blue-grey cotton-like silicon carbide and SiC powder with equiaxed 0.5–3,0 μm particles merged into conglomerates. Needle-like silicon crystals were formed in the transition layer between the powder and silicon carbide fibers. The results of experiments proved the possibility of obtaining silicon carbide nanofibers in relatively large quantities during the combustion of exothermic mixtures.

Keywords: fibers, silicon carbide, combustion, synthesis, gas phase.

Zakorzhovsky V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading research scientist, Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: zakvl@ism.ac.ru.

Loryan V.E. – Dr. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Akopdzhanyan T.G. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist, Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: tigj@yandex.ru.

Citation: Zakorzhovsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanyan T.G. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 14–20 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-14-20.

Введение

Порошок карбида кремния нашел широкое применение для производства конструкционной и функциональной керамики, а также в качестве абразивного материала [1]. «Усы» и волокна карбида кремния используются как добавка для повышения прочностных характеристик керамической матрицы [2, 3]. Традиционно карбид кремния получают методом Ачесона путем восстановления диоксида кремния углеродом в электрической дуге, затем полученный спек измельчают и классифицируют.

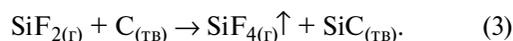
Прямой синтез карбида кремния по реакции



в режиме горения невозможно реализовать ввиду низкого теплового эффекта процесса [4]. Для проведения синтеза необходим подогрев шихты или введение химических добавок, которые повышали бы общий тепловой эффект реакции (1) за счет дополнительного взаимодействия кремния с азотом или кислородом. Синтез можно проводить под давлением азота или воздуха с добавкой нитратов или хлоратов [5–11]. При использовании такого подхода карбид кремния загрязняется азотом (Si_3N_4) или кислородом (SiO_2). Наиболее эффективным способом обеспечения протекания реакции (1) является добавка 15 мас.% политетрафторэтилена (ПТФЭ), которая способствует повышению температуры горения до более 2100 °С [12–15]. Синтез SiC в основном реализуется в объеме шихты из элементов по реакции



При этом образуются частицы карбида кремния размером 1–5 мкм без примесей азота или кислорода. Также зафиксировано формирование небольшого количества нитевидных кристаллов (НК), которые образовались в газовой фазе по реакции



В промышленных масштабах НК карбида кремния получают путем длительного восстановления диоксида кремния углеродом в присутствии металлических катализаторов при температуре около 1500 °С [16–19]. Другим способом их получения является синтез из газовой фазы методом разложения кремнийорганических соединений в восстановительной атмосфере [20–22]. Для реализации этого метода требуется поддерживать температуру более 1400 °С в течение длительного времени, что требует значительных затрат энергии.

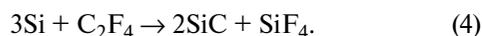
Газификацию кремния и создание восстановительной атмосферы можно осуществить за счет тепла химической реакции в режиме горения с использованием энергетической добавки политетрафторэтилена (ПТФЭ) в стехиометрическом соотношении и дополнительного введения органических добавок.

В представленной работе показаны результаты экспериментов по организации синтеза карбида кремния в газовой фазе с использованием порошка кремния, энергетической добавки ПТФЭ и порошка полиэтилена (ПЭ). Цель исследования — получение нитевидных кристаллов карбида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Экспериментальная часть

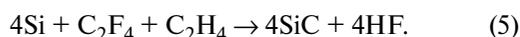
Для реализации газофазного синтеза необходимо, чтобы исходные компоненты шихты при горении перешли в газовую фазу с последующим образованием карбида кремния. Для этих целей использовали смеси стехиометрического состава согласно уравнению химической реакции (4) Состав 1 состоял из порошков ПТФЭ и кремния в

стехиометрическом соотношении. В общем виде схему реакции можно представить как

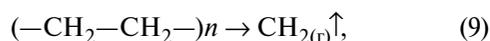
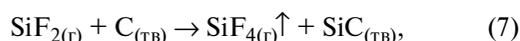
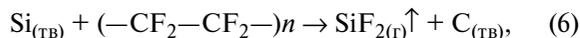


Как видно, при горении смеси 1 помимо карбида кремния образуется 4-фтористый кремний, который мог бы взаимодействовать с газообразным источником углерода с формированием карбида кремния.

В качестве газифицирующегося источника углерода был выбран порошок полиэтилена. Состав 2 состоял из порошков ПТФЭ, кремния и ПЭ в стехиометрическом соотношении. В общем виде реакция горения трехкомпонентной смеси 2 выглядит следующим образом:



Первая стадия горения — взаимодействие кремния с ПТФЭ с образованием карбида кремния и 4-фтористого кремния (4), а также испарение и разложение полиэтилена (9). Вторая стадия — образование карбида кремния при взаимодействии продуктов разложения полиэтилена с 4-фтористым кремнием (10). Схемы реакций представлены ниже:



Для экспериментов использовали:

— порошок кремния ($S_{\text{уд}} = 9 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр частиц $d = 1 \text{ мкм}$), содержащий 0,6 мас.% железа;

— порошок ПТФЭ ($d = 100 \text{ мкм}$);

— порошок ПЭ ($d = 600 \text{ мкм}$).

Компоненты шихты смешивали в барабане объемом 3 л с шарами из карбида вольфрама в течение 30 мин. Масса шихты составляла 500 г. Реакционную смесь помещали в графитовую оснастку цилиндрической формы длиной 700 мм и диаметром 180 мм. Длина засыпки шихты — 40 см. Оснастку с шихтой вставляли в реактор СВС-30 объемом 30 л, который предварительно заполняли аргоном до давления 0,5 МПа. Инициирование горения осуществляли с помощью вольфрамовой

спирали. После остывания в реакторе сбрасывали остаточное давление и извлекали из него оснастку с продуктами горения.

Микроструктуру и состав продуктов синтеза изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 («Carl Zeiss», Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили, используя дифрактометр ДРОН-3М (CuK_α -излучение, шаг съемки — 0,02).

Результаты и их обсуждение

Состав 1. Эксперименты показали, что горение шихты состава Si + ПТФЭ сопровождается быстрым ростом давления от 0,5 до 4,0 МПа за время менее 1 с и относительно быстрым его падением до 1,5 МПа в течение 1,5 мин. Скорость горения составила более 50 см/с. Изучение содержимого оснастки показало, что весь ее объем был заполнен ватоподобным материалом светло-голубого цвета (рис. 1), который, согласно РФА, является карбидом кремния с кубическим типом кристаллической решетки (рис. 2). Исследование микроструктуры ватоподобного SiC выявило, что он состоит из волокон толщиной 100—500 нм с соотношением длины к толщине более 100 (рис. 3). Его микроструктура оказалась очень схожей с микроструктурой волокон SiC, полученных при прокаливании в печи смеси порошков кремния, углерода и силицида железа при температуре 1500 °С [23]. Волокнистая микроструктура карбида кремния свидетельствует о том, что синтез волокон происходил в газовой фазе по реакции (7). Объем материала составил около 14 л, плотность — около 0,003 г/см³.

Установлено, что при горении происходит разброс компонентов шихты из-за высокой скорости горения и интенсивного газовыделения. В нижней части оснастки и между оснасткой и корпусом реактора обнаружен порошок черного цвета, анализ которого показал наличие кремния и углерода. Образование углерода произошло при разложении ПТФЭ в процессе горения, но при этом ввиду высокой скорости горения и разброса шихты частицы кремния не смогли вступить в реакцию с углеродом. Реакция между ними в объеме газа маловероятна.

Таким образом, лимитирующей стадией газофазного синтеза нитевидных кристаллов SiC является газификация кремния. Наличие свободного углерода свидетельствует о том, что при горении

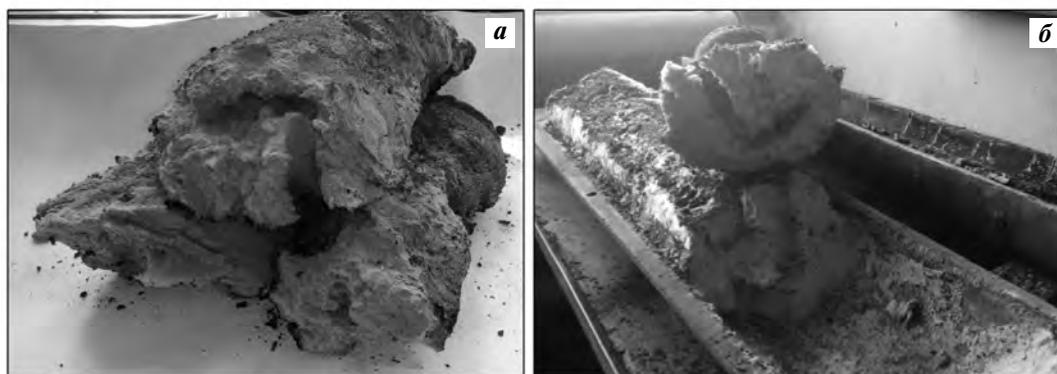


Рис. 1. Синтезированный в газовой фазе ватоподобный карбид кремния (а) и его положение в оснастке после извлечения из реактора (б)

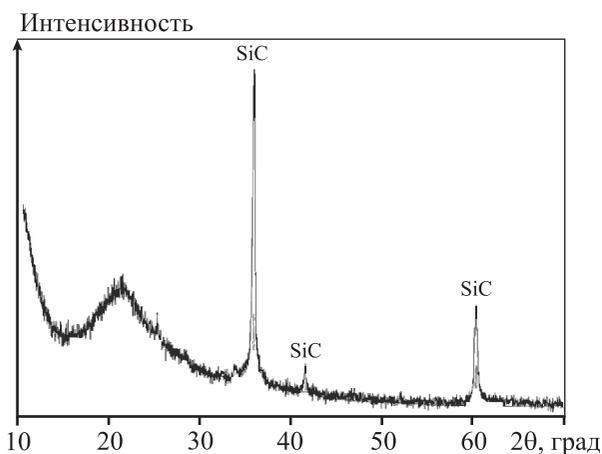


Рис. 2. Рентгенограмма ватоподобного карбида кремния

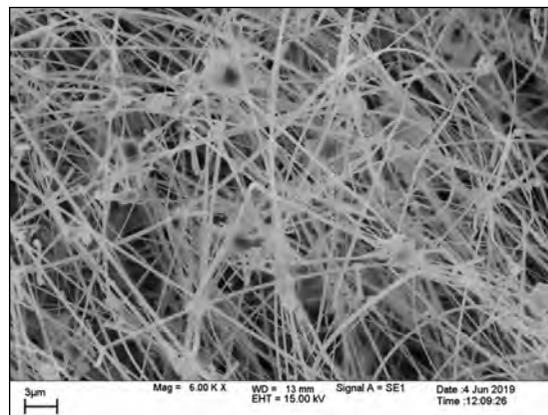
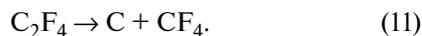


Рис. 3. Микроструктура ватоподобного карбида кремния

шихты конечными продуктами разложения ПТФЭ являются углерод и 4-фтористый углерод по реакции



Таким образом, при горении шихты Si + ПТФЭ стехиометрического состава ввиду высокой скорости горения и разброса непрореагировавших промежуточных продуктов сгорания невозможно реализовать синтез SiC по уравнению (7). Выявлено, что прореагировало около 10 % от общей массы шихты с образованием ватоподобного карбида кремния.

Состав 2. При горении смеси состава Si + ПТФЭ + ПЭ максимальное давление в реакторе достигало 3,1 МПа за 1 с и снизилось до 1,5 МПа в течение 3 мин. Скорость горения составила около 40 см/с. Как и для состава 1, весь объем оснастки

был заполнен ватоподобным карбидом кремния светло-голубого цвета. В нижней части оснастки обнаружены порошок серо-зеленого цвета и незначительное количество углерода в виде черного пуха.

Установлено, что при горении состава 2 также происходит разброс непрореагировавших промежуточных продуктов сгорания шихты. В нижней части оснастки и между оснасткой и корпусом реактора обнаружен порошок черного цвета, состоящий из кремния и углерода. Прореагировало около 20 % от общей массы шихты.

Рентгенофазовый анализ порошка серо-зеленого цвета показал наличие карбида кремния с кубическим типом кристаллической решетки с незначительным содержанием примеси кремния (рис. 4). Образование порошка SiC связано с присутствием полиэтилена в шихте. При горении

шихты порошок ПЭ разлагается на углерод и водород, а не на радикалы CH_2 , как предполагалось. Поэтому частично была реализована реакция твердое + твердое между порошком кремния и

образовавшимся при разложении ПЭ углеродом с формированием порошка SiC. Предполагавшаяся реакция (10) не была реализована ввиду отсутствия радикалов CH_2 .

Основная масса порошка карбида кремния состоит из ограниченных частиц равноосной формы размером 0,5–3,0 мкм, объединенных в конгломераты (рис. 5, а), также обнаружены скопления частиц субмикронного размера с равноосной формой (рис. 5, б). Поверхностный слой порошка карбида кремния на границе с ватоподобным SiC содержит иглообразные кристаллы кремния («усы»), которые образовались по механизму пар—жидкость—кристалл (ПЖК) при охлаждении продуктов горения (рис. 6). Толщина усов кремния составляет 0,4 мкм, длина — до 15 мкм. Реализация механизма ПЖК подтверждается наличием глобул

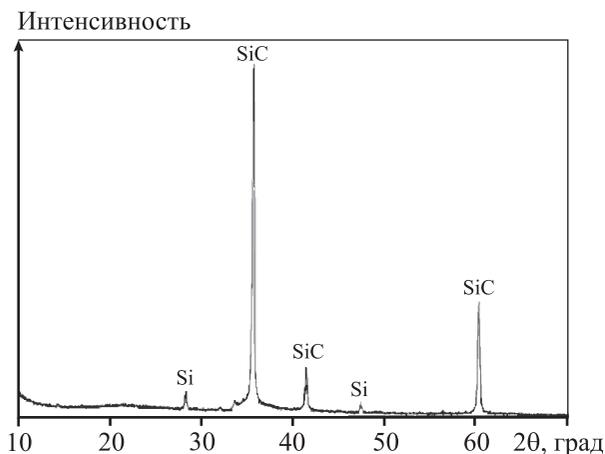


Рис. 4. Рентгенограмма порошка карбида кремния серо-зеленого цвета

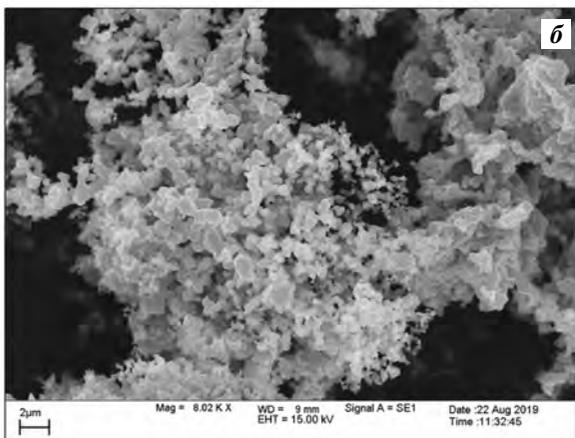
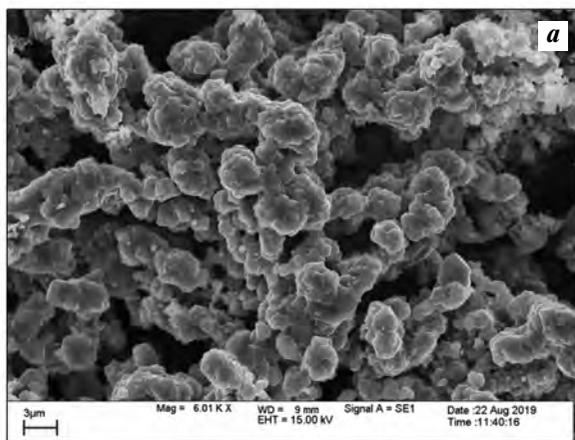


Рис. 5. Микроструктура порошка карбида кремния

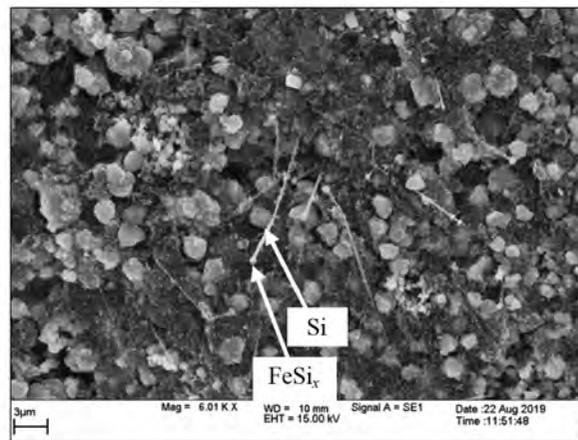


Рис. 6. Микроструктура промежуточного слоя между порошком и ватоподобным карбидом кремния

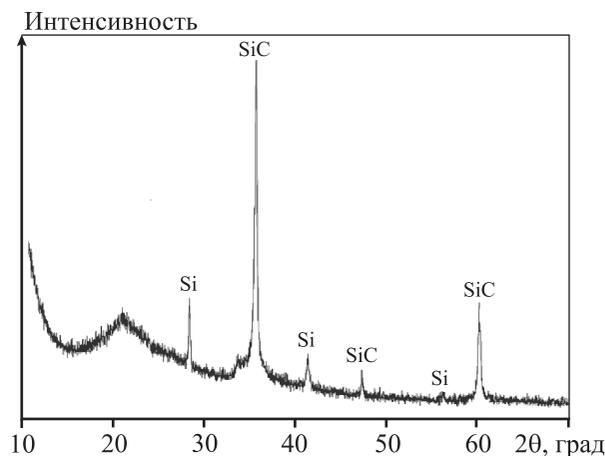


Рис. 7. Рентгенограмма промежуточного слоя между порошком и ватоподобным карбидом кремния

состава FeSi_x на концах иглоподобных кристаллов кремния. Содержание Si в глобулах достигает 57–61 мас.%, что условно соответствует формулам $\text{FeSi}_{2,6}$ – $\text{FeSi}_{3,1}$.

Растворенный в FeSi_2 избыток Si в глобуле обеспечивает рост иглоподобного кристалла кремния. Поэлементный состав усов и глобул был определен с помощью энергодисперсионного анализатора. Образование усов исключительно кремния можно объяснить отсутствием газообразного источника углерода, что не позволило реализовать рост усов SiC по механизму ПЖК. На рис. 7 показана рентгенограмма промежуточного слоя между порошком и ватоподобным карбидом кремния.

Заключение

Результаты проведенных экспериментов показали возможность получения нановолокон карбида кремния в относительно больших количествах при горении экзотермических смесей. Частичная реализация синтеза нитевидных кристаллов SiC в газовой фазе, видимо, связана с неравновесными условиями синтеза: быстрым ростом температуры и давления и очень быстрым охлаждением промежуточных продуктов горения, что не позволяет в полном объеме осуществить синтез НК с высоким выходом.

Полученные результаты дают основание полагать, что при иной организации начальных условий синтеза возможны снижение скорости горения шихты, стабилизация температурного режима горения и создание изотермических условий для продуктов синтеза, что позволит увеличить выход целевого продукта. Таким образом, возможно создание условий в ходе СВС, при которых будет реализован синтез усов карбида кремния.

Литература/References

1. Abderrazak H., Hmida E. Silicon carbide: Synthesis and properties. In: *Properties and Applications of Silicon Carbide* (Ed. by R. Gerhardt). Rijeka, Croatia: Publ. In Tech., 2011. P. 361–388.
2. Fantozzi G., Reynaud P. Mechanical behavior of SiC fiber-reinforced ceramic matrix composites. *Compr. Hard Mater. Ceram.* 2014. No. 2. P. 345–366.
3. Young-Hang Koh, Hae-Won Kim, Hyoun-Ee Kim. Microstructural evolution and mechanical properties of Si_3N_4 –SiC (nanoparticle)– Si_3N_4 (whisker) composites. *J. Mater. Res.* 2000. Vol.15. No. 2. P. 364–368.
4. Martynenko V.M., Borovinskaya I.P. Thermodynamic analysis of silicon carbide synthesis under a combustion regime. In: *Proc. III All-Union Conf. on Technol. Combust.* Chernogolovka: DICP AC USSR, 1978. P. 180–181.
5. Pampuch R., Stobierski L., Liz J., Raczka M. Solid combustion synthesis of β -SiC powder. *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22. P. 1225–1231.
6. Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. Combustion synthesis of silicon carbide under oxidative activation conditions. *Int. J. SHS.* 1994. Vol. 3. No. 1. P. 17–25.
7. Мукасян А.С., Мартыненко В.М., Мержанов А.Г., Борковинская И.П., Блинов М.Ю. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте. *Физика горения и взрыва.* 1986. No. 5. С. 43–49.
Mukasyan A.S., Merzhanov A.G., Martynenko V.M., Borovinskaya I.P., Blinov M.Yu. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1986. Vol. 22. No. 5. P. 534–540.
8. Мартыненко В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбида кремния: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1984.
Martynenko V.V. Self-propagating high temperature synthesis of silicon carbide: Abstr. of the diss. of PhD. Chernogolovka: Branch of Institute of Chemical Physics. USSR Academy of Sciences, 1984 (In Russ.).
9. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72. No. 9 1735–1738.
10. Agrafiotis Ch.C., Lis J., Puszynski J.A., Hlavacek V. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 72. No. 9. P. 1735–1738.
11. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. Preparation of fine powders in the Si–C–N system using SHS method. *Int. J. SHS.* 1998. Vol. 7. No. 4. P. 475–487.
12. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–фторопласт. *Физика горения и взрыва.* 1991. No. 6. С. 77–81.
Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplast. *Combustion Explosion and Shock Wave.* 1991. Vol. 27. No. 6. P. 729–724.
13. Nersisyan H.H., Kharatyan S.L. Combustion of carbide systems under the conditions of chemical stimulation. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. No. 2. P. 159–170.
14. Huczko A., Osica M., Rutkowska A., Bystrzejewski M., Lan-

- ge H., Cudzilo S. A self-assembly SHS approach to form silicon carbide nanofibres. *J. Phys.: Condens. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1–10.
15. Danelska A., Gierlotka S., Stelmakh S., Soszynski M. Post-synthesis treatment of silicon carbide nanowires obtained in combustion synthesis *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016. Vol. 42. P. 326–333.
16. Real C., Alcal D., M. Criado J. Synthesis of silicon carbide of silica gel by means of the whiskers from carbothermal reduction constant rate thermal analysis (CRTA) method. *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 95. P. 29–32.
17. Guangyi Yang, Renbing Wu, Jianjun Chen, Yi Pan, Rui Zhai, Lingling Wu, Jing Lin. Growth of SiC nanowires-nanorods using a Fe–Si solution method. *Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. No. 155601.
18. Ahn H.S., Choi D.J. Fabrication of silicon carbide whiskers and whisker-containing composite coatings without using a metallic catalyst. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 154. No. 2-3. P. 276–281.
19. Fu Q-G., Li H.J., Shi X.H., Li K.Z., Wei J., Hu Z.B. Synthesis of silicon carbide by CVD without using a metallic catalyst. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 100. P. 108–111.
20. Salinas A., Altecor A., Lizcano M., Lozano K. Production of b-silicon carbide nanofibers using the forspinning method. *J. Ceram. Sci. Tech.* 2016. 07 [03]. P. 229–234. DOI: 10.4416/JCST2016-00026 available online at: <http://www.ceramic-science.com>.
21. Zhengfang X., Jiayi N., Zhaohui C. Synthesis and characterization of molybdenum-modified polycarbosilane for SiC(Mo) ceramics. *J. Appl. Pol. Sci.* 2012. Vol. 128. P. 1834–1841.
22. Patel N., Kawai R., Oya A. Preparation of silicon carbide nanofibers by use of polymer blend technique. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 691–693.
23. Fallahian S.R., Karamian E., Monsh A. SEM and TEM studies of β -SiC nano-whiskers microstructures produced at different temperatures. *Ceram. Mater.* 2011. Vol. 63. No. 2. P. 256–260.

УДК 536.46 + 546

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-21-28

Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© 2020 г. **Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.Г. Касацкий**

Томский научный центр СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 09.12.19 г., доработана 24.12.19 г., подписана в печать 26.12.19 г.

В системе ZnO–MgO–CoO–Al(OH)₃–Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены кобальтсодержащие пигменты шпинельного типа цвета ультрамарина. Исходными компонентами являлись оксиды кобальта (Co₃O₄) и цинка (ZnO), гидроксид алюминия (Al(OH)₃) и 6-водный нитрат магния (Mg(NO₃)₂·6H₂O). В качестве металл-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4. Синтез осуществлялся на образцах диаметром 40 мм. Скорость распространения волны горения составляла 1–2 мм/с, максимальная температура синтеза – 1180 °С. Ведущими реакциями, обеспечивающими синтез керамических пигментов на основе шпинелей в режиме послыонного горения, являются параллельные процессы: окисление алюминия и алюмотермические реакции. В результате их протекания происходит саморазогрев шихты до температур синтеза шпинелей, образующихся также с выделением тепла. Быстрое разрушение Al(OH)₃ при нагреве приводит к образованию активного субмикронного γ-Al₂O₃, участвующего в дальнейшем синтезе мелкодисперсной структуры шпинели. Эндозффекты, связанные с разложением Al(OH)₃, приводят к охлаждению горящего образца, что затрудняет реализацию СВС и требует дополнительного подвода тепла. Выделяющиеся в процессе термического разложения газы разрыхляют шихту в зоне прогрева, снижают максимальную температуру горения, что позволяет вести синтез в твердой фазе без сплавления продукта, получая его в мелкодисперсном состоянии. Исследования микроструктуры образцов посредством растровой электронной микроскопии подтвердили мелкодисперсную структуру пигментов. ИК-спектроскопический и рентгенофазовый анализы выявили структуры шпинели. В работе приведены гистограммы распределения частиц по размерам для исходного Al(OH)₃ и после его нагрева, а также синтезированных шпинелей. Показано, что в пигменте максимально содержание частиц диаметром 903 нм. Таким образом, получение пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии твердофазным синтезом непосредственно в волне горения значительно упрощает технологическую схему их производства за счет отсутствия стадии измельчения.

Ключевые слова: неорганические пигменты, шпинель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горение.

Радишевская Н.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: osm.ninaradi@yandex.ru.

Назарова А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: osm.nazarova@yandex.ru.

Львов О.В. – мл. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: lvov-osm@yandex.ru.

Касацкий Н.Г. – ст. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: osm.kasatsky@yandex.ru.

Для цитирования: Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г. Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 2. С. 21–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-21-28.

Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G.

Synthesis of inorganic cobalt-containing spinel pigments by SHS method

Cobalt-containing spinel-type ultramarine pigments were obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the ZnO–MgO–CoO–Al(OH)₃–Al system. Starting components were oxides of cobalt (Co₃O₄) and zinc (ZnO), aluminum hydroxide (Al(OH)₃), and 6-water magnesium nitrate (Mg(NO₃)₂·6H₂O). ASD-4 grade aluminum powder was used as a reducing metal. The samples with a diameter of 40 mm were synthesized. The combustion wave velocity was 1–2 mm/s, and the maximum synthesis temperature was 1180 °C. Parallel aluminum oxidation and aluminothermic reactions were the leading reactions providing the synthesis of spinel-based ceramic pigments in the layer-by-layer combustion mode. They result in charge self-heating up to the synthesis temperatures of spinels that are also formed with the release of heat. The fast destruction of Al(OH)₃ upon heating leads to

the formation of active submicron γ - Al_2O_3 , which is involved in the further synthesis of finely dispersed spinel. Endothermic effects associated with $\text{Al}(\text{OH})_3$ decomposition lead to burning sample cooling. This complicates the SHS implementation and requires additional heat supply. Gases emitted during thermal decomposition loosen the charge in the heating zone and reduce the maximum combustion temperature that allows solid-phase synthesis without any melting of the product to obtain it in a finely dispersed state. The microstructural analysis of samples by scanning electron microscopy confirmed the finely dispersed structure of pigments. IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis revealed spinel structures. The paper presents the particle size distribution histograms for starting $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ after heating, and synthesized spinels. It was shown that the pigment contains the maximum number of 903 nm particles. Therefore, obtaining finely dispersed spinel-type pigments by solid-phase synthesis directly in the combustion wave greatly simplifies their production process due to the absence of a grinding stage.

Keywords: inorganic pigments, spinel, self-propagating high-temperature synthesis, combustion.

Radishevskaya N.I. – Cand. Sci. (Tech.), Senior research, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii PR., 10/3). E-mail: osm.ninaradi@yandex.ru.

Nazarova A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS. E-mail: osm.nazarova@yandex.ru.

Lvov O.V. – Junior researcher, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS. E-mail: lvov-osm@yandex.ru.

Kasatsky N.G. – Senior research, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS. E-mail: osm.kasatsky@yandex.ru.

Citation: Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G. Synthesis of inorganic cobalt-containing spinel pigments by SHS method. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 21–28 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-21-28.

Введение

Синтез тугоплавких материалов в режиме горения, основанный на реакциях взаимодействия оксидов переходных металлов с металлом-восстановителем, относится к одному из направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с металлотермической стадией. Главное отличие СВС от традиционных печных способов синтеза — это достижение высоких градиентов температур во фронте горения в результате скоростных процессов, использующих тепло высококалорийных окислительно-восстановительных химических реакций, протекающих в неравновесных условиях и влияющих на формирование структуры продуктов горения [1–6].

В последние годы разработан новый экологичный способ СВС для получения высокотемпературных пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии [7–12]. Как правило, цветные шпинели получают керамическим или золь-гель методами с последующей прокалкой [13–18]. Однако повышенная энергоёмкость этих процессов сказывается на цене пигментов. Активно изучаются процессы СВС в экзотермических органических системах, но на данный момент они малопроизводительны. Преимущества процесса твердофазного синтеза пигментов заключаются не только в их получении в одну стадию, но и в про-

столе оборудования, безотходности производства, энергосбережении.

Пигменты со шпинельной структурой, выдерживающие высокие температуры, агрессивные среды и УФ-облучение, относятся к одним из лучших керамических пигментов и широко применяются в керамическом производстве [19]. Высокая твердость алюмошпинелей (7–8 ед. по шкале Мооса) требует значительных затрат при их измельчении, что усложняет технологический процесс.

В связи с этим целью данной работы являлось получение СВС-пигментов шпинельного типа с микрометровым размером частиц непосредственно в волне горения и изучение их фазового состава и структуры.

Методика эксперимента

Для синтеза пигментов сине-голубой гаммы применялись оксиды Co_3O_4 , ZnO , MgO и гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4, а окислителем был нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Шихту помещали в печь сопротивления, находящуюся внутри СВС-реактора. Синтез пигментов проводили на воздухе при нормальном давле-

нии. Для обеспечения режима послойного горения смесь подогрели до температур ~ 500 °С, зажигание осуществляли от электроспиральи с торцевой поверхности образцов.

Физико-химические и структурные превращения при СВС исследовали с применением широкого комплекса методов анализа. Так, термическое поведение веществ изучали на термоанализаторе STD Q-600 в интервале температур 25–1300 °С со скоростью нагрева 10 град/мин. Мониторинг состава газовой фазы, образующейся при термическом разложении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в нагревательной камере термоанализатора TGA/DSC Q600 STD, осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра VG ProLab Benchtop QMS, система которого спроектирована для анализа газов при их малом содержании и давлении, близком к атмосферному. Пробы анализировали с периодичностью ~ 1 мс, при этом регистрировались ионы (молекулы) с массой до 300 а.е.м. Для качественного анализа газовой смеси неизвестного состава использовали библиотеку спектров, входящую в пакет программного обеспечения для управления масс-спектрометром и обработки его данных.

Для контроля температур СВС-пигментов при-

меняли вольфрам-рениевую термопару. Фазовый состав и структуру исходных веществ и продуктов синтеза изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-УМ-1, фильтрованное CoK_α -излучение) и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 5700). Микроструктуру образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии («Philips» SEM 515). Дисперсный состав определяли на анализаторе Delsa Max PRO.

Результаты и их обсуждение

Методом СВС были получены непосредственно в волне горения пигменты шпинельного типа с микронным размером частиц. Результаты РФА (рис. 1) составов с различным соотношением $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Al} = 10$ и 11 при прочих равных условиях показали, что они имеют один и тот же состав и состоят преимущественно из шпинели $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ [20]. На уровне шумов обнаружены кобальт и различные модификации оксида алюминия. Поэтому дальнейшие исследования проводились для соотношения с меньшим содержанием алюминия в шихте.

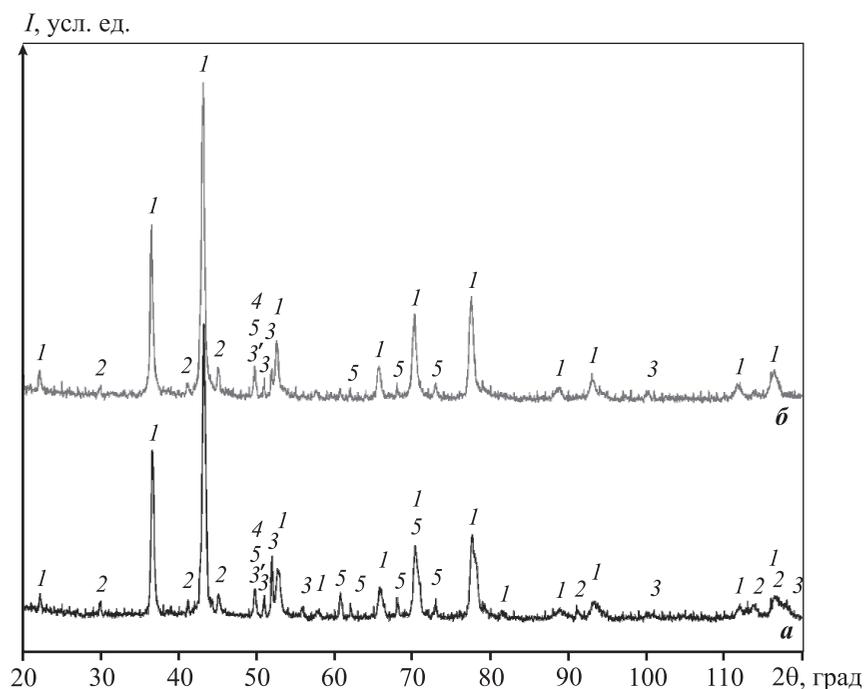


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели, синтезированной с использованием $\text{Al}(\text{OH})_3$

а – отношение $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Al} = 10$, *б* – 11

1 – $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, *2* – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhombohedral), *3* – Co (Hexagonal), *3'* – Co (Cubic), *4* – $\text{Al}(\text{OH})_3$ -гипсит, *5* – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

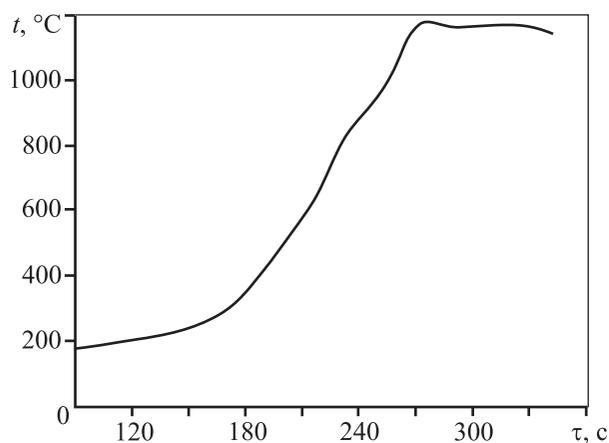
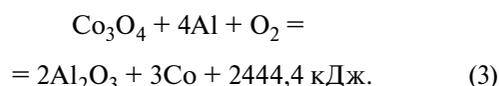
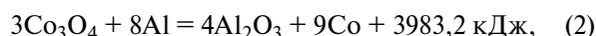
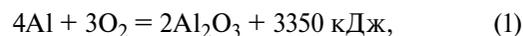


Рис. 2. Термограмма СВС-пигмента системы ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃

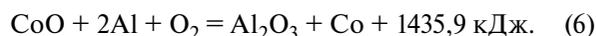
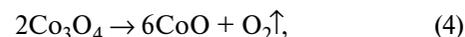
На рис. 2 представлена термограмма СВС кобальтсодержащего пигмента шпинельного типа. Синтез осуществлялся на образцах диаметром 40 мм и высотой 100 мм. После прохождения фронта горения максимальная температура синтеза достигала 1180 °С, скорость распространения волны горения — 1÷2 мм/с. Горение образца происходит сверху вниз. Зона прогрева широкая, сам фронт горения размыт по ширине, что связано с эндотермическими эффектами разложения Al(OH)₃ и Mg(NO₃)₂·6H₂O.

Ведущими процессами, ответственными за осу-

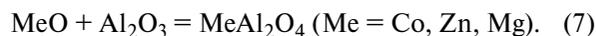
ществление СВС в режиме горения, являются параллельные процессы: окисление алюминия и металлотермические реакции [1]. Они сопровождаются значительным выделением тепла, в результате которого происходит саморазогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей, протекающих также с выделением тепла:



При температуре ~840 °С происходит разложение оксида кобальта Co₃O₄ (II, III) на CoO (II):



Синтез шпинелей осуществляется с образованием твердых растворов замещения:



По завершении СВС протекают постпроцессы, связанные с окислением кобальта, выделившегося

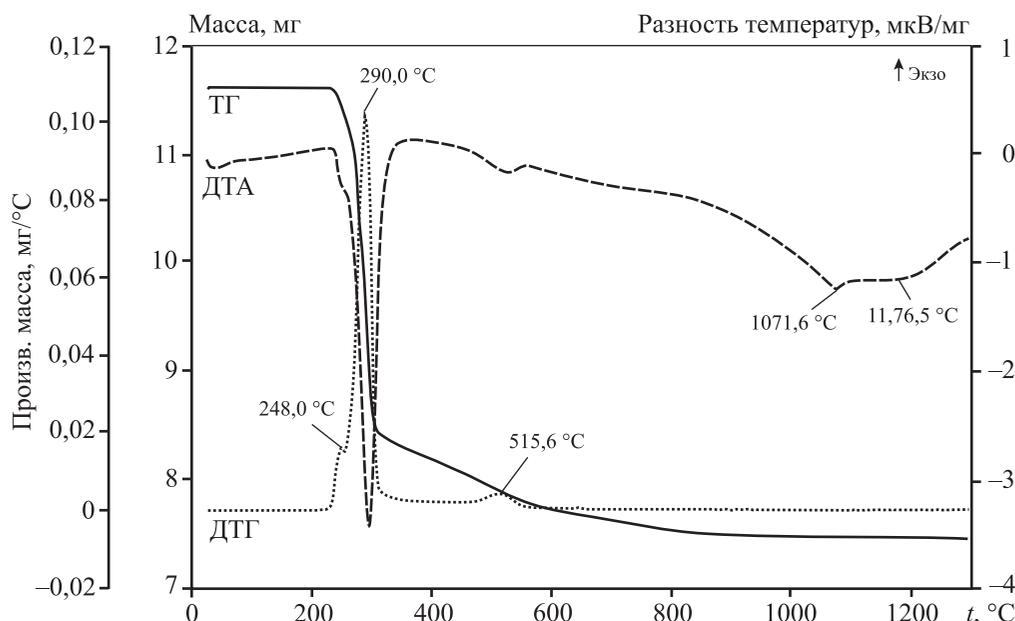
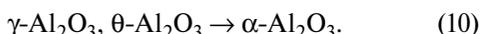


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа Al(OH)₃
Максимумы эндоэффектов на кривой ДТГ направлены вверх

ся в ходе алюмотермических реакций, и переход полиморфных модификаций оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:



Для снижения температуры синтеза и предотвращения спекания и сплавления продуктов реакций исходные смеси на основе термита (оксид кобальта + алюминий) разбавлялись гидроксидом алюминия, вступающим в реакцию образования шпинелей после его разложения на Al_2O_3 при высоких температурах. С применением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в составе шихт удалось получить СВС-пигменты с размером частиц $\sim 1\text{--}2$ мкм. Для лучшего понимания протекающих процессов исследовалось термическое разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 3).

В таблице представлены стадии термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ при его нагреве до 1300°C . Как видно, дегидратация гидроксида алюминия протекает в 2 этапа и сопровождается эндотерми-

ческим эффектом, характеризующимся наличием двух пиков при 248°C (незначительный пик) и 290°C . При этом образуются оксигидроксид алюминия $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21].

Как показали масс-спектроскопические исследования, вода из $\text{Al}(\text{OH})_3$ при нагреве удаляется в виде молекул и ионов 17 и 18 массами соответственно в температурном интервале $220\text{--}380^\circ\text{C}$ с максимумом при 290°C . При дальнейшем повышении температуры наблюдается эндоэффект при $515,6^\circ\text{C}$, сопровождающийся дегидратацией бемита и образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее незначительное снижение массы до температуры 880°C связано также с потерей воды оксигидроксида алюминия $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, в этом же интервале происходит постепенный переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поглощение тепла при $1071,6$ и $1176,6^\circ\text{C}$ вызвано переходом метастабильных форм оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и широкого набора кристаллографических разновидностей Al_2O_3 .

На рис. 4 приведены гистограммы распределения частиц по размерам в исходном гидроксиде

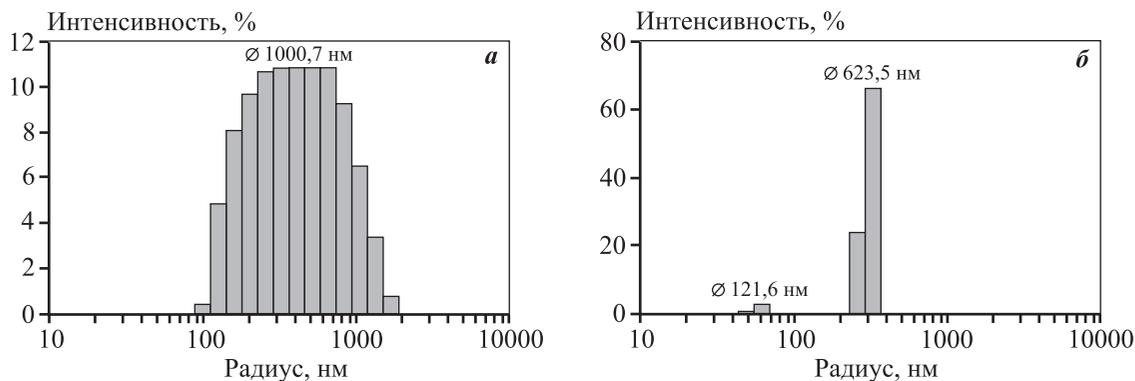


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц по размерам в исходном $\text{Al}(\text{OH})_3$ (а) и после его нагрева до 500°C (б)

Стадии термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$

$t, ^\circ\text{C}$	Протекающий процесс	Примечание
248,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерит) $\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект
290,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) $\rightarrow \gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (бемит)	Эндоэффект
515,6	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (бемит) $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект
550–880	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (разложение остатков бемита)	Размытый
1071,6	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект
1176,6	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект

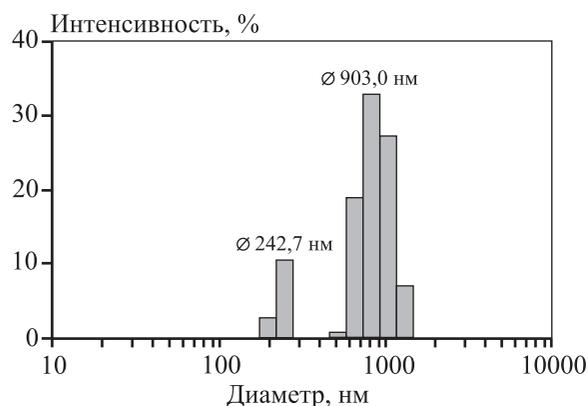


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц по размерам в шпинельсодержащем пигменте системы ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃

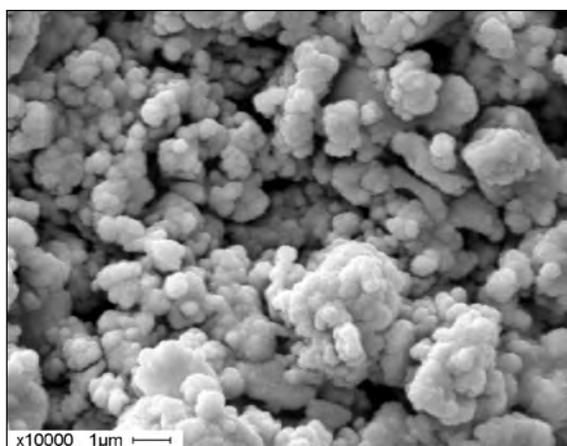


Рис. 6. Микрофотография пигмента системы ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃

де алюминия до и после термической обработки при 500 °С. Максимум на гистограмме исходного Al(OH)₃ в диапазоне радиусов $r = 0,1 \div 1,1$ мкм относится к частицам диаметром ~ 1 мкм. Нагрев гидроксида алюминия до 500–550 °С приводит к образованию частичек γ -Al₂O₃ преимущественно одного, меньшего, размера ($\sim 0,6$ мкм). Как показали исследования, длительная выдержка Al(OH)₃ в печи при $t \sim 500$ °С или нагрев до ~ 1000 °С способствуют укрупнению этих частиц.

В отличие от печного способа синтеза шпинелей скоростные процессы СВС способствуют достижению высоких температур за короткое время. Благодаря этому структура гидроксида быстро разрушается с выделением газообразных продуктов реакции с образованием субмикронного и активного оксида алюминия, который под действием высоких температур вступает в реакцию с оксидом кобальта, образуя мелкодисперсную структуру шпинели (рис. 5). Это подтверждают результаты исследования микроструктуры образцов с помощью растровой электронной микроскопии («Philips» SEM 515) (рис. 6).

Следует отметить, что пигменты дисперсностью $\sim 1 \div 2$ мкм с качественными характеристиками цвета получаются только при скоростном процессе СВС. При печном способе синтеза и одинаковом составе шихты наблюдается появление серого оттенка за счет образования смешанной (частично обращенной) шпинели.

Синтезируемые пигменты не требуют измель-

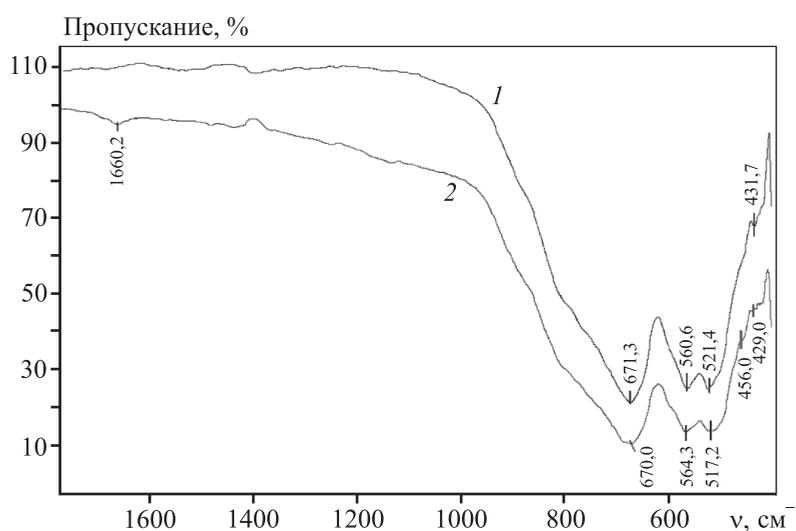


Рис. 7. ИК-спектры пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели, синтезированной с использованием Al(OH)₃
1 – отношение Al(OH)₃ : Al = 10, 2 – 11

чения, благодаря чему упрощается технологическая схема их получения, требуется лишь процесс дезагрегации. Известно, что шпинели — трудно измельчаемый материал, имеющий твердость по шкале Мооса 7—8 ед. Пигменты, полученные нами ранее с использованием в составе шихты оксида алюминия Al_2O_3 , имели дисперсность 6—9 мкм [2].

На рис. 7 представлены ИК-спектры пигментов на основе шпинели. В продуктах синтеза присутствует шпинель $CoAl_2O_4$, колебания тетраэдрического кобальта $[CoO_4]$ которой проявляются при $\nu = 670,0$ и $671,3$ cm^{-1} , а октаэдрического алюминия $[AlO_6]$ — при $564,3$ и $560,6$ cm^{-1} .

В продуктах синтеза присутствует оксид алюминия, о чем свидетельствуют колебания связей $[Al-O]$ при $\nu = 429,4$ и $431,7$ cm^{-1} . При $\nu = 456,0$ (кр. 2) проявляется плечо, относящееся к колебанию связи $[Al-O]$ в корунде $\alpha-Al_2O_3$. Наличие колебания связей $[Al-OH]$ при $\nu = 517,2$ и $521,4$ cm^{-1} свидетельствует об остаточном присутствии $Al(OH)_3$ или $AlOOH$ [22, 23].

Таким образом, шпинели на основе оксидов цинка, магния, кобальта легко образуют между собой твердые растворы замещения, что позволяет получить пигменты сине-голубой гаммы различных оттенков.

Выводы

1. В результате скоростных реакций СВС и высоких температур синтеза происходит быстрое разрушение структуры $Al(OH)_3$, содержащегося в шихте, с выделением газообразных продуктов реакции, препятствующих спеканию шпинелей, формирующихся в ходе синтеза.

2. Активный оксид алюминия, образующийся в результате термического разложения $Al(OH)_3$, реагирует с оксидами кобальта, магния и цинка с образованием пигментов шпинельного типа, имеющих размер частиц $\sim 1-2$ мкм.

Литература/References

1. Мержанов А.Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черногловка: Территория, 2003.
Merzhanov A.G. The concept of development of SHS as a field of scientific and technical progress. Chernogolovka: Territoriya, 2003 (In Russ.).
2. Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С. Осо-

бенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа. *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. No. 1. С. 64—70.

Radishevskaya N.I., Lvov O.V., Kasatsky N.G., Charskaya A.Yu., Lepakova O.K., Hitler V.D., Naiborodenko Yu.S. Features of self-propagating high-temperature synthesis of spinel pigments. *Fizika goreniya i vzryva*. 2012. Vol. 48. No. 1. P. 64—70 (In Russ.).

3. Мясоедов Б.Ф., Григорян А.Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез завоевывает мир. *Вестник РАН*. 2008. Т. 78. No. 6. С. 549—553.
Myasoedov B.F., Grigoryan A.E. Self-Propagating high-temperature synthesis conquers the world. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*. 2008. Vol. 78. No. 6. P. 549—553 (In Russ.).
4. Мержанов А.Г. СВС на пути к индустриализации. *Наука — производству*. 2006. No. 2. С. 19—24.
Merzhanov A.G. SAF on the way to industrialization. *Nauka — proizvodstvu*. 2006. No. 2. P. 19—24 (In Russ.).
5. Kharashvili E.Sh., Harashvili E.Sh. Trends in developing ceramic pigments. *Glass and Ceramics (Eng. trans. Steklo i Keramika)*. 1985. Vol. 42. No. 9-10. P. 459—463.
6. Varma A., Diakov V., Shafirovic E. Heterogeneous combustion: Recent developments and new opportunities for chemical engineers. *AIChE Journal*. 2005. Vol. 51. No. 11. P. 2876—2884. DOI: 10.1002/aic.10697.
7. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Yukhvid V.I., Sachkova N.V., Kovalev I.D. Preparation of magnesium aluminate spinel by self-propagating high-temperature synthesis metallurgy methods. *Inoarg. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 10. P. 1046—1052.
8. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2001. Vol. 10. No. 2. P. 237—248. COI: 1:CAS:528:DC%2BD3MXpt1eis74%3D.
9. Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 62—78.
Yukhvid V.I. High-temperature liquid-phase SHS processes: new trends and task objectives. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy)*. 2006. No. 5. P. 62—78 (In Russ.).
10. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. Vol. 12. No. 3. P. 44—50. DOI: 10.1016/j.cossms.2008.12.002.
11. Максимов Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в Томском научном центре. В кн.: *Синтез и консолидация порошковых материалов: Сб. тез. Междунар. конф. (23—26 окт. 2018 г.)*. М.: Торус Пресс, 2018. С. 472—476.
Maksimov Yu.M. Self-propagating high-temperature syn-

- thesis in Tomsk scientific center. In: *Synthesis and consolidation of powder materials*: Abstr. Inter. conf. (October 23–26, 2018). Moscow: Torus Press, 2018. P. 472–476 (In Russ.).
12. Patil K. C., HegdM. S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. 2008. P. 1–345. DOI: 10.1142/9789812793157_fmatter.
 13. Casado P.G., Rasines I. The series of spinels $\text{Co}_3\text{--sAl}_2\text{O}_4$ ($0 < s < 2$): Study of Co_2AlO_4 . *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 52. No. 2. P. 187–190. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90190-7.
 14. Ali A.A., Ahmed I.S. Sol-gel auto-combustion fabrication and optical properties of cobalt orthosilicate: Utilization as coloring agent in polymer and ceramic. *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 238. Art. No. 121888.
 15. Hwang C.-C., Wu T.-Y., Wan J., Tsa J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Mater. Sci. Eng. B.* 2004. Vol. 111. No. 1. P. 49–56. DOI: 10.1016/j.mseb.2004.03.023.
 16. Dimitrov T.I., Ibrevva T.H., Markovska I.G. Synthesis and investigation of ceramic pigments in the system MnO--ZnO--SiO_2 . *Glass and Ceramics*. 2019. Vol.76. No. 5-6. P. 216–218.
 17. Yang G.-Q., Han B., Sun Z.-T., Yan L.-M., Wang X.-Y. Preparation and characterization of brown nanometer pigment with spinel structure. *Dyes and Pigments*. 2002. Vol. 55. No. 1. P. 9–16. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00056-6.
 18. Salem S., Jazayeri S.H., Bondioli F., Allahverdi A., Shirvani M., Ferrari A.M. CoAl_2O_4 nano pigment obtained by combustion synthesis. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2012. Vol. 9. No. 5. P. 968–978. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2011.02704.x.
 19. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. Maslennikova G.N., Pishch I.V. Ceramic pigments. Moscow: RIF «Stroimaterialy», 2009 (In Russ.).
 20. Yoneda M., Gotoh K., Nakanishi M., Fujii T., Nomura T. Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment. *Powder Technol.* 2018. Vol. 323. P. 574–580.
 21. Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях. No. 8. М.: Калвис, 2009. Noskov A.S. Industrial catalysis in lectures. No. 8. Moscow: Kalvis, 2009 (In Russ.).
 22. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М: Недра, 1976. Boldyrev A.I. Infrared spectra of minerals. Moscow: Nedra, 1976 (In Russ.).
 23. Štangar U.L., Orel B., Krajnc M. Preparation and spectroscopic characterization of blue CoAl_2O_4 coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 26. No. 1. P. 771–775. DOI: 10.1023/A:1020770810027.

УДК 621.763

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-29-43

Особенности синтеза, структура и свойства перспективной высокотемпературной керамики системы Hf–Ta–B–Ti–Si

© 2020 г. В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Д.В. Смирнов, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 25.10.19 г., доработана 15.01.20 г., подписана в печать 03.02.20 г.

Исследованы особенности элементного синтеза керамических материалов системы Hf–Ta–B–Ti–Si для получения перспективной высокотемпературной керамики и анализа ее структуры и свойств. Изучены макрокинетические параметры самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Построены зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры. Установлено, что определяющую роль в процессе горения играют химические превращения, протекающие через жидкую фазу. Путем остановки фронта горения в медном клине изучены процессы структуро- и фазообразования. Определен механизм формирования фаз в волне горения. После контактного плавления Si и Ti и растворения в расплаве B, Hf и Ta по механизму реакционной диффузии из пересыщенного расплава выделяются первичные кристаллы диборидов гафния, титана и тантала. Благодаря близости кристаллических решеток формируется двухфазная структура, состоящая из многокомпонентных твердых растворов на основе диборида и боридосилицида. Пористые продукты синтеза заданного состава перерабатывали в порошок необходимой фракции для последующего спекания методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС). Выявлено, что консолидированные методами ГП, ИПС и силового СВС-компактирования образцы имеют близкий фазовый состав, содержащий твердые растворы на основе диборида (Hf,Ti,Ta)₂B₂ и боридосилицида (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B. Из керамики, полученной по указанным технологиям, были изготовлены стандартные образцы для оценки физико-механических свойств. Установлено, что твердость и модуль упругости твердого раствора (Hf,Ti,Ta)₂B₂ в 2–3 раза выше, чем у боридосилицида (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B. Плотность полученной керамики в зависимости от состава варьируется от 8 до 6,5 г/см³, что соответствует пористости менее 5%. Определены температурные зависимости теплоемкости и температуропроводности. Теплопроводность керамики, полученной методами ГП и ИПС, составила 24,05 и 23,1 Вт/(м·К) соответственно.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, борид, боридосилицид, твердые растворы, твердость, модуль упругости, теплопроводность.

Курбаткина В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

Пацера Е.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Смирнов Д.В. – лаборант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: dis5980@gmail.com.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Смирнов Д.В., Левашов Е.А. Особенности синтеза, структура и свойства перспективной высокотемпературной керамики системы Hf–Ta–B–Ti–Si. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 29–43.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-29-43.

Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A.

Synthesis features, structure and properties of promising high-temperature ceramics in the Hf–Ta–B–Ti–Si system

The study covers the elemental synthesis features of Hf–Ta–B–Ti–Si ceramic materials used to obtain promising high-temperature ceramics and analyze its structure and properties. The macrokinetics of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) were studied. Combustion temperature and velocity as a function of initial temperature were plotted. It was established that chemical interactions occurring in the liquid phase play a pivotal role in the combustion process. Structure and phase formation processes were studied using the stopped combustion front technique. The mechanism of phase formation in the combustion wave was determined. The primary crystals of hafnium, titanium and tantalum diborides are precipitated from the super-saturated melt after the Si and Ti contact melting and B, Hf and Ta dissolution in the melt through the reactive diffusion process. A two-phase structure consisting of complex solid solutions based on diboride and borosilicide is formed due to the similarity of the crystal lattices. Porous

synthesis products of the specified composition were milled into powders with the required particle size distribution for subsequent hot pressing (HP) or spark plasma sintering (SPS). It was found that specimens produced by HP, SPS, and SHS pressing feature a similar phase composition containing solid solutions based on diboride (Hf,Ti,Ta)₂B and borosilicide (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B. Specimens were made of ceramics produced using the above technologies for physical-mechanical testing. It was found that the hardness and elastic modulus of (Hf,Ti,Ta)₂B solid solution are 2–3 times higher than that of (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B borosilicide. Depending on composition, the density of ceramics produced varied from 8 to 6.5 g/cm³, which corresponds to a porosity of less than 5 %. Temperature dependences of heat capacity and diffusivity were determined. The heat conductivity of ceramics produced by HP and SPS was 24.05 and 23.1 W/(m·K), respectively.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, boride, borosilicide, solid solutions, hardness, elastic modulus, heat conductivity.

Kurbatkina V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Scientific-Educational Centre (SEC) of SHS, MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

Patsera E.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Smirnov D.V. – Laboratory assistant, Master, SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: dis5980@gmail.com

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of RANS, Director of the Scientific-educational center SHS, MISIS–ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A. Synthesis features, structure and properties of promising high-temperature ceramics in the Hf–Ta–B–Ti–Si system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 29–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-29-43.

Введение

Создание высокотемпературных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации: при температурах выше 2000 °С, окислительной среде и повышенных механических нагрузках, является крайне актуальной задачей [1–6]. Основой таких материалов служат тугоплавкие соединения — дибориды гафния, тантала и циркония [4–6]. Большинство работ в этой области посвящены HfB₂ и композитам на его основе. Диборид гафния обладает самой высокой температурой плавления (3523 К) среди боридов, высокими теплопроводностью, твердостью и прочностью на изгиб в широком интервале температур. Это относится как к однофазному дибориду гафния, так и к композиционным материалам на его основе. Однако механические свойства последних существенно зависят от их структуры и пористости [7–10].

При получении изделий из сверхвысокотемпературных композиционных материалов (СВТКМ) необходимо свести к минимуму пористость. Для этого используют активаторы спекания, в том числе дисилициды тантала и молибдена [7]. Добавление TaSi₂ при спекании композиций на основе ZrB₂, HfB₂ и ZrB₂–SiC приводит к интенсификации процесса и формированию боридно-силицидного твердого раствора с повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению (жаростойкостью) [5, 11–14].

Для повышения жаростойкости HfB₂ в качестве легирующей добавки используют карбиды HfC или SiC [10–16], которые улучшают этот показатель за счет уменьшения степени разрушения защитного поверхностного слоя вследствие образования восстановительной атмосферы СО. Это приводит к появлению пор и позволяет газу В₂О₃ удаляться с меньшим повреждением пленки HfО₂. Боридно-силицидные композиты HfB₂–MoSi₂ и HfB₂–TaSi₂ показали относительно высокую стойкость к окислению. Присутствие в составе сплава кремния приводит к образованию слоя SiO₂ либо слоя боросиликатного стекла, что обеспечивает стабильность и защитные свойства до 1600 °С. Авторы [17] путем сочетания технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и искрового плазменного спекания (ИПС) получили керамику составов MeB₂–SiC и MeB₂–MeC–SiC (где Me = Zr, Hf, Ta) с относительной плотностью более 96 % и высокими показателями твердости, вязкости разрушения и стойкости к окислению. Данный подход оказался более эффективным по сравнению с традиционными способами получения подобных материалов [17–25].

Дополнительным методом увеличения окислительной стойкости является использование в качестве основы СВТКМ комплексных твердорастворных соединений диборидов, например (Hf,Ta)B₂. Такой твердый раствор обладает более высокой

стойкостью к окислению по сравнению с простыми диборидами [16, 17].

Важным фактором обеспечения работоспособности СВТКМ является высокая теплопроводность [1–3, 7], которая позволяет снизить градиент температур по сечению детали и, следовательно, термические напряжения. Теплопроводность боридов превосходит таковую других тугоплавких соединений, в том числе карбидов. Сочетание высокой теплопроводности и низкого коэффициента термического расширения (КТР) обуславливает повышенную стойкость материала к термическому удару [7–9].

Недостатком материалов на основе диборида гафния является его высокая плотность 10,5 г/см³. Легирование танталом не снижает плотность и себестоимость материала. Ранее было показано [23], что в зависимости от содержания тантала плотность (Hf,Ta)B₂ увеличивается с 10,95 до 11,04 г/см³. В качестве легирующей добавки и источника кремния было выбрано соединение Ti₅Si₃ с плотностью 4,30 г/см³, содержание которого варьировалось в диапазоне 18–45 %. Введение кремния повышает жаростойкость за счет образования при температуре выше 1100 °С защитного слоя HfB₂SiO₇ [24–26].

Плотную керамику в системе Hf–Ta–B–Ti–Si можно получить в одну стадию по технологии силового СВС-компактирования (СВС-К) [15]. При этом силициды с более низкой температурой плавления выполняют роль связки в процессе деформации горячих продуктов синтеза и заполняют поры, образованные боридным каркасом. Синтезированные без приложения давления пористые продукты легко измельчаются, поскольку твердость силицидов в 3 раза ниже, чем у боридов [27]. Последующая консолидация порошков методами ГП и ИПС может обеспечить получение плотной керамики.

Целью данной работы являлось исследование особенностей синтеза керамических материалов в

системе Hf–Ta–B–Ti–Si, получение перспективной высокотемпературной беспористой керамики и анализ ее структуры и свойств.

Материалы и методы исследования

Для проведения элементарного синтеза готовились реакционные смеси из порошков, марки и крупность которых представлены в табл. 1. Расчетные составы смесей, используемых в работе, приведены в табл. 2.

Адиабатические температуры горения (T_{ad}) и равновесный состав продуктов горения для изучаемых составов рассчитывали с помощью программы Thermo [28].

Процесс горения изучали в лабораторном реакторе в среде аргона по методике, описанной в [29]. Запись процесса горения осуществляли с помощью высокоскоростной видеокамеры «Panasonic» WVBL600, обеспечивающей 15-кратное увеличение изображения. Одновременно на компьютере запускали программу для построения зависимости температуры в волне горения от времени. Погрешность измерений температуры смеси (T_c) составляла 10–50 град.

Таблица 1. Исходные порошки

Материал	Марка порошка	Ср. размер частиц d , мкм
Тантал	ТаПМ (ТУ647РК30054230-436-2000)	< 74
Гафний	ГФМ-2 (ТУ 48-4-176-85)	< 74
Титан	ПТС (ТУ 14-22-57-92)	< 100
Кремний	КЭФ-4.5 (ГОСТ 19658)	< 63
Бор	Б-99А (ТУ 1-92-154-90)	< 1

Таблица 2. Расчетные составы смесей

№ состава	Фазовый состав, мас. %	Содержание компонентов, мас. %				
		Hf	Ta	B	Ti	Si
1	82%(Hf,Ta)B ₂ + 18%Ti ₅ Si ₃	58,8	14,72	8,88	13,02	4,58
2	75%(Hf,Ta)B ₂ + 25%Ti ₅ Si ₃	53,51	13,4	8,09	18,49	6,51
3	65%(Hf,Ta)B ₂ + 35%Ti ₅ Si ₃	46,3	11,6	7,1	25,9	9,1
4	55%(Hf,Ta)B ₂ + 45%Ti ₅ Si ₃	39,25	9,83	5,92	33,28	11,72

Стадийность протекания структурных и фазовых превращений в волне горения исследовали на образцах с остановленным фронтом горения (ОФГ), полученных путем закалки в медном клине [29]. Данный метод позволяет зафиксировать промежуточные микроструктуры в разных областях волны горения: зоне прогрева, зоне горения и зоне вторичного фазообразования.

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 110^\circ$, шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция на точку съемки — 4 с. Результаты обрабатывались в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ [30]. Относительная ошибка определения объемных долей фаз составляла 5–10 %, а периодов решетки — $\Delta a/a = 0,00010 \div 0,00015$ нм.

Микроструктуру, морфологию и состав структурных составляющих изучали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» S-3400N, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Элементный состав структурных компонентов определяли при ускоряющих напряжениях 5–20 кВ по 5 независимым измерениям в различных точках образца.

Наработку продуктов синтеза проводили в песчаной пресс-форме без приложения давления для получения пористых спеков, которые затем измельчались до порошковой фракции менее 50 мкм. Гранулометрический состав порошков оценивали методом лазерной дифракции на приборе ANALYSETTE 22 MicroTecplus фирмы «FRITSCH» (Германия), позволяющем измерять частицы размером от 80 нм до 2000 мкм.

Полученные порошки консолидировали на установке горячего прессования DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) при давлении 50 МПа, температуре 1800 °С, времени спекания 10 мин, скорости нагрева 50 °С/мин, а также на установке искрового плазменного спекания (ИПС) Labox 650 («Sinter Land», Япония).

Кроме того, по технологии силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме при давлении 7 МПа были получены беспористые заготовки диаметром 48 мм и толщиной 8 мм, из которых вырезались образцы для исследований.

Твердость и модуль упругости определяли на нанотвердомере Nano-Hardness Tester («CSM Instru-

ments», Швейцария) методом измерительного матричного индентирования [31]. Испытания проводили путем вдавливания алмазного индентора Берковича при максимальной нагрузке 10 мН. Скорость линейного нагружения—разгрузки составляла 16 мН/мин, время удержания усилия на контакте — 5 с, шаг матрицы индентирования — около 20 мкм, число точек — 3×3 .

Значения твердости и модуля упругости рассчитывали с использованием программного обеспечения Indentation 3.0 («CSM Instruments»). Плотность компактных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius ME 235, оборудованных специальной оснасткой. Плотность беспористого материала оценивали с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc II 1340 фирмы «Micromeritics» (США).

Измерение теплоемкости проводили в соответствии с ASTM E 1269 на приборе DSC 404 C Pegasus фирмы «NETZSCH» (Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В качестве стандартного образца с известной температурной зависимостью теплоемкости использовали сапфировый образец. Температурный диапазон измерений составил 40–900 °С, скорость нагрева — 20 °С/мин.

Температуропроводность определяли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия). При этом использовали математическую модель «Care-Lehmann + коррекция импульса», учитывающую фронтальные и радиальные потери тепла. В приборе установлен ИК-датчик на основе InSb. По результатам измерений рассчитывали теплопроводность (λ , Вт/(м·К)) по формуле

$$\lambda = \rho \alpha C_p,$$

где ρ — плотность, г/см³; α — температуропроводность, мм²/с; C_p — теплоемкость, Дж/(г·К).

Результаты и их обсуждение

Исследование процесса горения

Адиабатические температуры горения составов 1–4 приведены в табл. 3, из которой видно, что для образцов с содержанием 35–45 % Ti_5Si_3 величина T_{ad} не меняется и составляет 2402 К.

Эксперименты по измерению значений T_c порошковых смесей вышеуказанных составов про-

Таблица 3. Адиабатические температуры горения смесей (Hf, TaB₂) + Ti₅Si₃

№ состава	Ti ₅ Si ₃ , мас. %	T _{ad} , К
1	18	2773
2	25	2537
3	35	2402
4	45	2402

водили в диапазоне начальных температур $T_0 = 297\div 573$ К. Установлено, что экспериментальная температура горения слабо зависит от T_0 (рис. 1). Это свидетельствует об образовании в зонах прогрева и горения большого количества расплава: выше 1687 К происходит плавление кремния, а при 1943 К — плавление титана (рис. 2). Кроме того, в данной системе в интервале температур 1573—1658 К возможны 4 эвтектические реакции в местах контакта частиц гафния, тантала, титана и бора с кремнием [32]. После окончания плавления

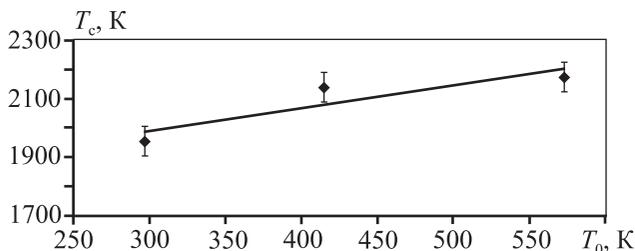


Рис. 1. Зависимость температуры горения состава 4 от начальной температуры

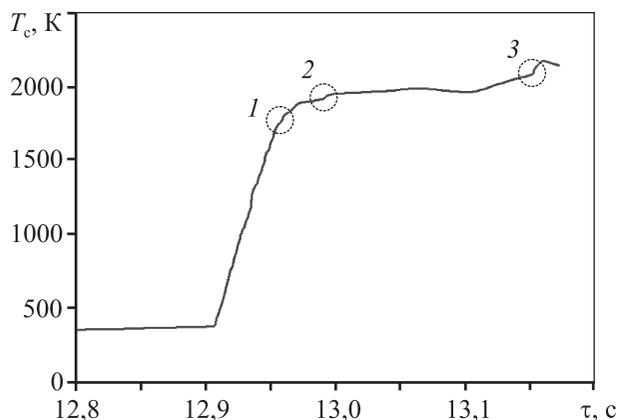


Рис. 2. Температурный профиль волны горения состава 4 при $T_0 = 297$ К

1 — плавление кремния, 2 — плавление титана, 3 — кристаллизация из расплава тугоплавких соединений

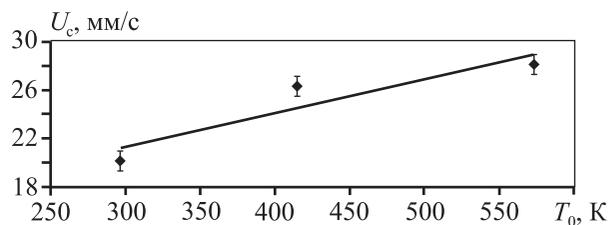


Рис. 3. Зависимость скорости горения состава 4 от начальной температуры

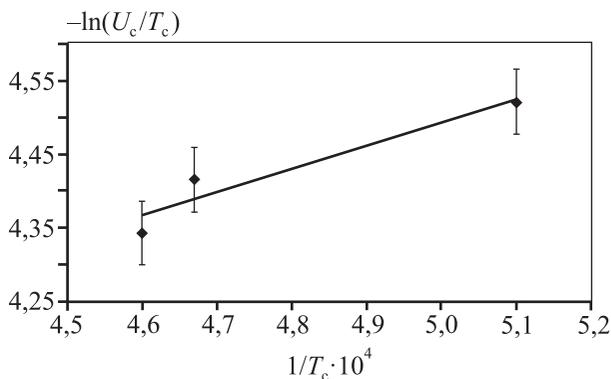


Рис. 4. Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смеси состава 4

ния титана и кремния температура возрастает до 1900—2000 К, и по мере насыщения расплава бором в течение 0,2 с начинается кристаллизация силицидных и боридных фаз, что сопровождается ростом температуры до 2100—2200 К.

В отличие от системы Hf—Ta—В [23], где скорость горения (U_c) с ростом T_0 от 297 до 573 К увеличивается от 1,5 до 4,0 мм/с, в исследуемой системе Hf—Ta—В—Ti—Si величина U_c на порядок выше и меняется от 22 мм/с при $T_0 = 297$ К до 30 мм/с при $T_0 \geq 415$ К (рис. 3).

Значения эффективной энергии активации процесса горения (E_a) были рассчитаны из зависимостей $T_c(T_0)$ и $U_c(T_0)$ с помощью уравнения Аррениуса путем построения графика в полулогарифмических координатах (рис. 4).

Для состава 4 эффективная энергия активации составила 53 кДж/моль, что существенно меньше, чем при горении трехкомпонентной смеси Hf—Ta—В с образованием комплексного диборида (Hf,Ta)B₂ ($E_a = 200$ кДж/моль) и двухфазного соединения (Hf,Ta)B₂ + TaB₂ (230 кДж/моль [23]). Это указывает на определяющую роль химических превращений, протекающих через жидкую фазу.

**Структурообразование в волне горения.
Исследование остановленного
фронта горения (ОФГ)**

Изучение стадийности протекания химических и структурных превращений в волне горения проводили методом закалки фронта горения. Из-за высокой скорости процесса остановить волну горения удалось только в смеси состава 4. На рис. 5, а показана структура исходной смеси, в которой гафний, тантал, титан и кремний представлены частицами размером 5–60 мкм, а бор — менее 1 мкм, на рис. 5, б — структура закаленного в медном клине образца состава 4.

На рис. 6 представлена микроструктура зоны горения. Зона прогрева в данном случае очень уз-

кая и практически не отличается от зоны исходных компонентов. В начале зоны горения можно видеть нерасплавившиеся частицы тантала, гафния и даже титана. Белая частица на рис. 6, а — тантал, ниже располагаются частицы титана. Центр частиц (более темный) обогащен титаном, а поверхность — гафнием, танталом и бором. В отличие от смесей Hf–Ta–B [23] и Zr–Ta–B [16] в зоне горения отсутствуют частицы, на поверхности которых находятся зерна и ободки боридных фаз.

На рис. 6, б хорошо видно, что Ti–Si-расплав растекается по поверхности реакционной смеси. При этом происходит растворение компонентов в расплаве с образованием первичных продуктов реакции — тугоплавких боридов. В системе Hf–Ta–Ti–B–Si в начале зоны горения наблюдались

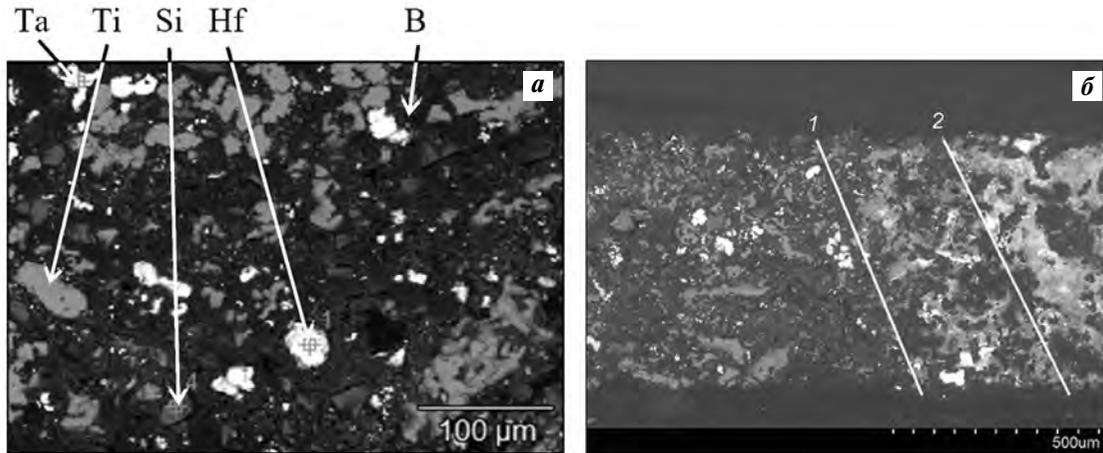


Рис. 5. Структура реакционной смеси состава 4 (а) и остановленного фронта горения (б)
Линиями 1 и 2 условно разделены зоны исходных компонентов, горения и догорания

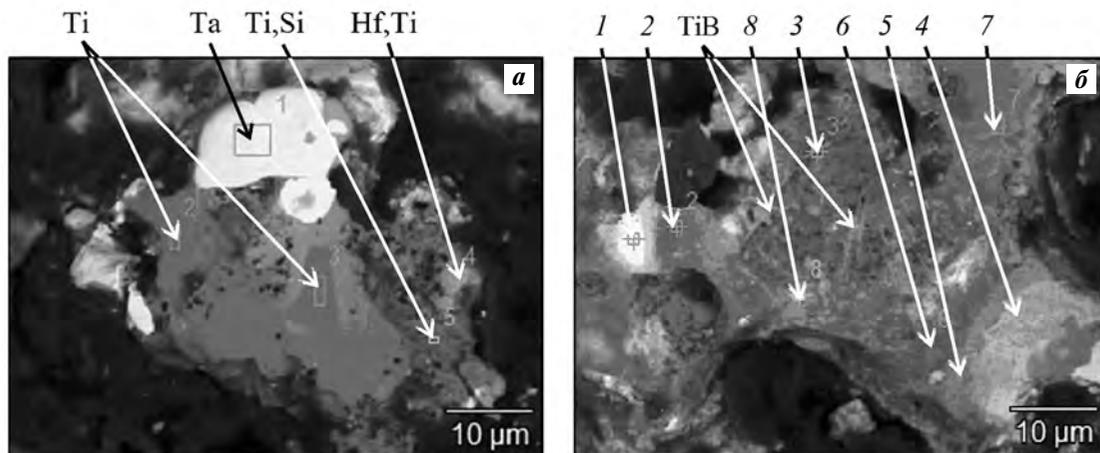


Рис. 6. Микроструктура начала зоны горения ОФГ смеси состава 4
а — на границе с зоной прогрева; б — после плавления кремния

отдельные бориды игольчатой формы, которые выделяются из расплава.

Ближе к центру зоны горения происходит плавление титана и начинается растворение тугоплавких компонентов с формированием многокомпонентных (комплексных) фаз. Оба этих процесса протекают за $\sim 0,15$ с. Далее в результате взаимодействия компонентов в расплаве происходит образование простых боридов и боросилицидов. На рис. 6, б (т. 1) показана белая частица тантала, которая окружена светло-серым ободком расплава состава $Ti_{20}Si_{22}B_{58}$. За ней располагается темно-серая частица титана (т. 2). На поверхности частицы гафния (т. 4) расплав состава $Hf_{13}Ti_{52}B_{35}$, обогащенный титаном и бором, не содержит кремний и тантал. Кремний находится за частицей гафния в сером слое (т. 5) состава $Ti_{43}Hf_5Si_{30}B_{22}$. Составы поверхности в точках 3, 6, и 7 близки и соответствуют застывшему расплаву Ti—Si с растворенным в нем бором и мелкими вкраплениями частиц тантала и бора. Состав в т. 8 соответствует $Ta_{32}Ti_{18}Si_{10}B_{40}$.

Состав фаз в зоне горения неоднороден. Структура зоны горения содержит большое количество пор, которые образуются вследствие газовой выделению (рис. 7, а, б). В центре зоны горения присутствуют преимущественно боридные фазы. По мере приближения к зоне догорания (рис. 7, в) структура становится более плотной. Исследованные области содержат практически все присутствующие элементы (табл. 4). Максимальная концентрация кремния не превышает 16 %. В центре застывшей капли Ti—Si-расплава появляются мелкие темные включения размером менее 2 мкм, содержащие большое количество бора и титана (см. рис. 7, в и табл. 4, т. 4 и 5).

Ближе к зоне продуктов идет разделение на боридную и силицидную фазы. В первой содержание бора максимально, также присутствуют титан, тантал и гафний, а во второй, соответственно, наблюдается наибольшее содержание кремния и в малых количествах — гафний, титан и тантал. Силициды титана, гафния и тантала имеют оди-

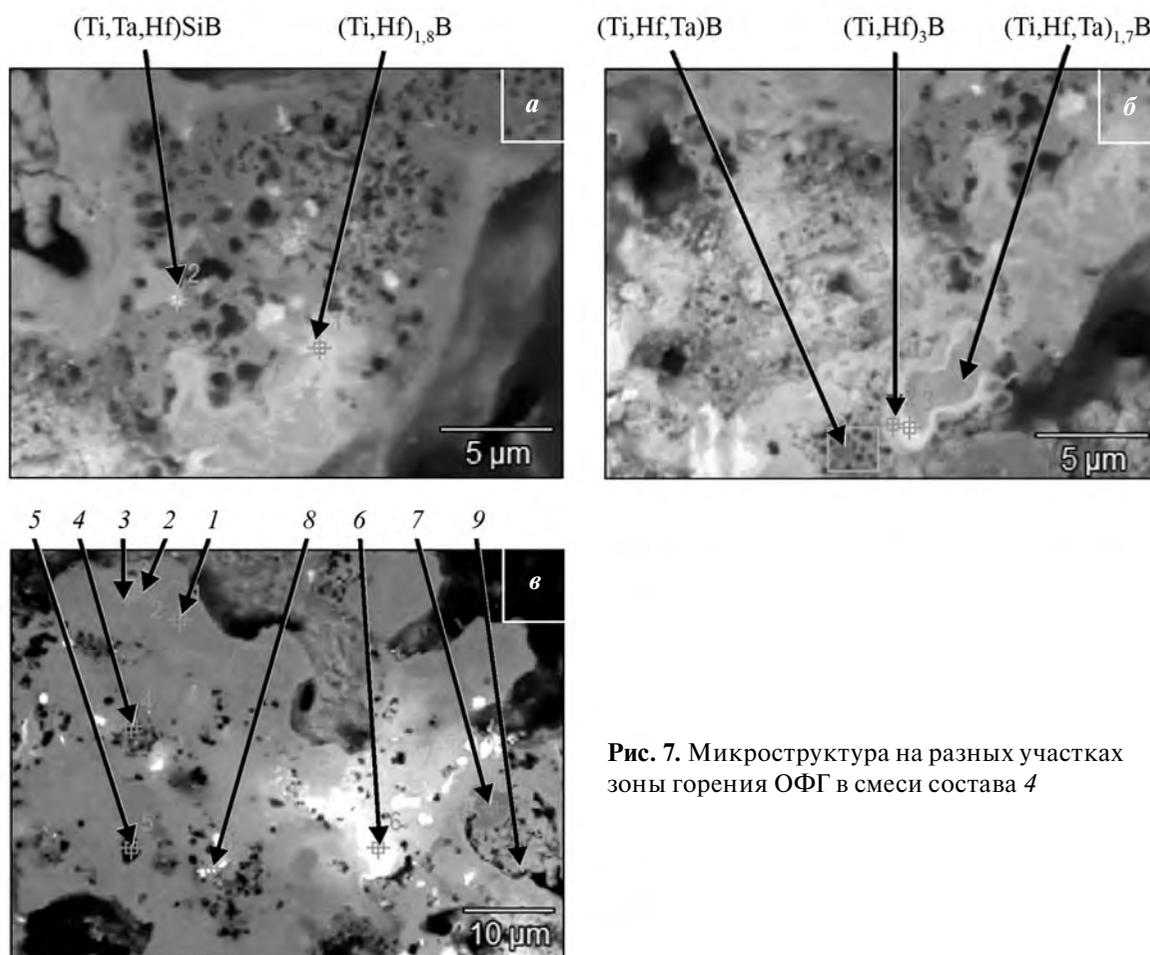


Рис. 7. Микроструктура на разных участках зоны горения ОФГ в смеси состава 4

Таблица 4. Результаты ЭДС в зоне горения

Область анализа (см. рис. 7, в)	Расчетный состав фаз, ат. %
1	Ti ₉₁ Si ₅ B ₄
2	Ti ₇₇ Si ₁₃ B ₁₀
3	Ti ₈₀ Si ₁₃ B ₇
4	Ti ₄₁ B ₄₃ Si ₁₆
5	Ti ₂₉ B ₇₁
6	Hf ₄₆ Ti ₁₀ Ta ₈ B ₃₆
7	Ti ₈₉ Hf ₂ Si ₅ B ₄
8	Hf ₄₆ Ti ₁₀ Ta ₈ B ₃₆
9	Ti ₅₉ Si ₉ Hf ₄ B ₂₈

Таблица 5. Кристаллическая структура исследуемых фаз [27, 32]

Соединение	Символ Пирсона	Параметры решетки, нм	
		a	c
Ti ₅ Si ₃	hP16 P6/mcm	0,7429	0,5139
Hf ₅ Si ₃	hP16 P6/mcm	0,7890	0,5558
Ta ₅ Si ₃	hP16 P6/mcm	0,7474	0,5226
TiB ₂	hP3 P6/mmm	0,3030	0,3228
		0,3036	0,3237
HfB ₂	hP3 P6/mmm	0,3142	0,3477
		0,3137	0,3469
TaB ₂	hP3 P63/mmm	0,3078	0,3265

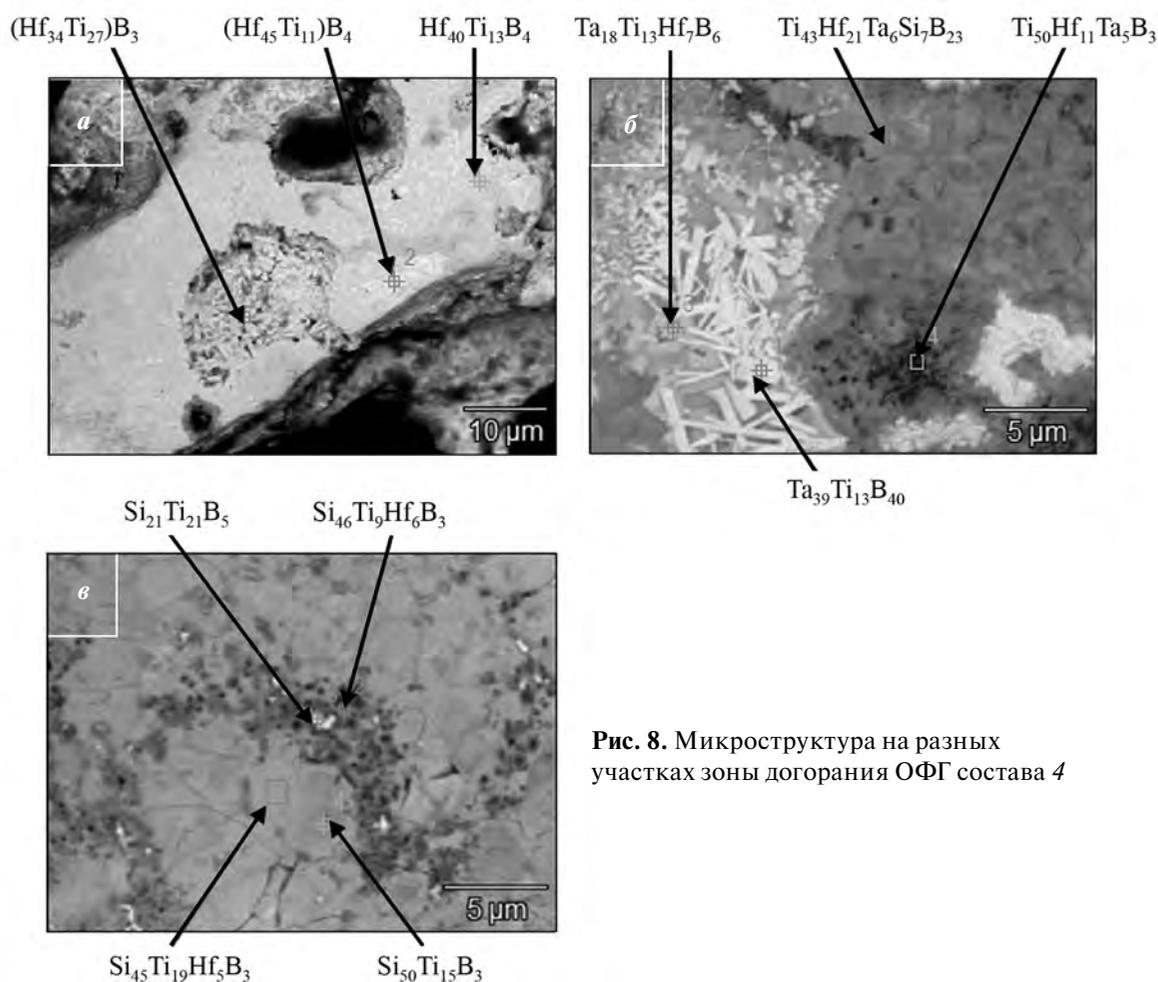


Рис. 8. Микроструктура на разных участках зоны догорания ОФГ состава 4

наковый тип кристаллической решетки с близкими параметрами, что создает условия образования твердых растворов. Аналогичная ситуация и с боридными фазами этих металлов. Как видно из табл. 5, разница в параметрах кристаллической

решетки не превышает 7 %. Известно также, что в HfB₂ растворяется до 20 % TaB₂ [26]. В продуктах горения системы Hf–Ta–Ti–Si–B следует ожидать образования твердых растворов на основе соединений HfB₂ и Ti₅Si₃.

Таблица 6. Результаты ЭДС в зоне продуктов синтеза

Область анализа (см. рис. 9)	Расчетный состав фаз, ат.%
1	$\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{24}\text{Ta}_{12}\text{Si}_{29}\text{B}_{10}$
2	$\text{Hf}_{22}\text{Ti}_{25}\text{Ta}_9\text{B}_{44}$
3	$\text{Hf}_{23}\text{Ta}_{20}\text{Ti}_{11}\text{B}_{46}$
4	$\text{Hf}_{23}\text{Ta}_7\text{Ti}_{26}\text{B}_{44}$
5	$\text{Hf}_{24}\text{Ti}_{25}\text{Ta}_{14}\text{Si}_{28}\text{B}_9$
6	$\text{Ti}_{29}\text{Hf}_{18}\text{Ta}_{11}\text{B}_{42}$

В зоне догорания неоднородность по структуре и составу сохраняется (см. рис. 8). Бориды представлены частицами разных форм и цвета, в том числе: светлыми иголками длиной 5–10 мкм и шириной 0,2–1,0 мкм в случае высокого содержания тантала и гафния (рис. 8, а, б), а также темными ограниченными кристаллами, когда концентрация титана больше, чем тантала и гафния (рис. 8, б). Размер структурных составляющих в зоне догорания не превышает нескольких микрометров, а в большинстве случаев — долей микрометра. Поэтому следует рассматривать состав областей, различающихся по цвету. По данным ЭДС бор содержится в темно-серых областях (рис. 8, в). Фаза с высоким содержанием кремния представлена равноосными зернами светло-серого цвета.

Разделение на две основные фазы в зоне догорания не завершается из-за высоких скоростей охлаждения. Полное фазоразделение происходит в области продуктов синтеза. Здесь наблюдается двухфазная структура (рис. 9, табл. 6). Темно-серая боридная фаза состава $\text{Hf}_{22}\text{Ti}_{25}\text{Ta}_9\text{B}_{44}$ представлена ограниченными кристаллами, представляющи-

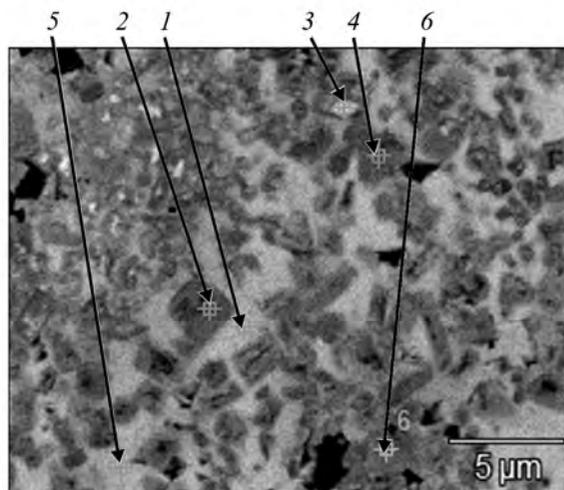


Рис. 9. Микроструктура зоны продуктов синтеза ОФГ состава 4

ми различные сечения гексагональной призмы. Отношение суммарной концентрации металлов к содержанию бора составляет в этой фазе ~1,3, во время как в диборидах — 0,5. Возможно, это связано с трудностями определения бора методом ЭДС в присутствии тяжелых металлов.

Промежутки между зернами боридов заполнены светло-серой фазой, содержащей кремний, бор и металлы (см. рис. 9), состава $\text{Hf}_{24}\text{Ti}_{21}\text{Ta}_{11}\text{Si}_{34}\text{B}_{10}$. Отношение суммарной концентрации металлов к содержанию кремния составляет ~1,66, что соответствует формуле $(\text{Hf,Ti,Ta})_5\text{Si}_3\text{B}$.

Фазовый состав продуктов синтеза

Результаты РФА (рис. 10) продуктов, полученных по технологии силового СВС-компактирования, подтвердили присутствие двух твердых рас-

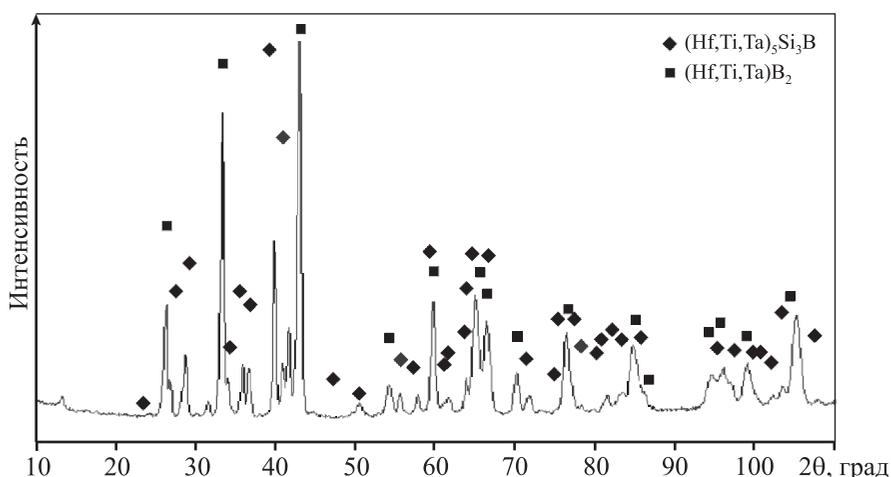


Рис. 10. Рентгенограмма продуктов синтеза из смеси состава 4

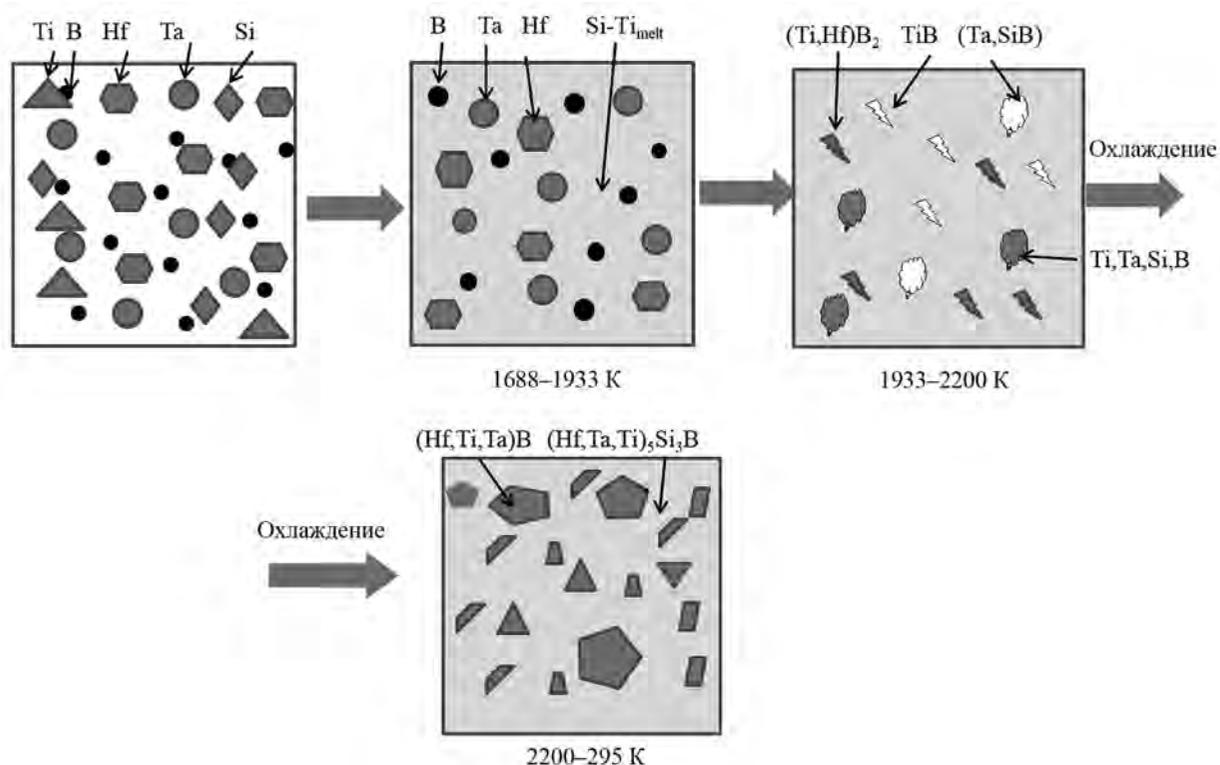


Рис. 11. Схема структурных превращений в волне горения

творов на основе $(\text{Hf,Ta,Ti})_5\text{Si}_3\text{B}_x$ и $(\text{Hf,Ta,Ti})\text{B}_2$ с параметрами решетки $a = 0,7608$ нм, $c = 0,5244$ нм и $a = 0,3080$ нм, $c = 0,3354$ нм соответственно.

Выполненные исследования структуры, химического и фазового составов образца ОФГ, а также термодинамический анализ возможных реакций позволили сформулировать следующую последовательность протекания структурно-фазовых превращений (рис. 11). После достижения температуры 1688 К начинаются плавление кремния и растворение тугоплавких металлов в расплаве. После расплавления титана и растворения в нем В, Hf и Ta количество расплава увеличивается. Для данного состава экспериментальные значения температуры горения составляют 1900–2000 К. Плавление Hf (2505 К) и Ta (3293 К) не происходит, но активное взаимодействие расплава Ti–Si с бором, танталом и гафнием приводит к реакционной диффузии и формированию комплексных боридов и боридосилицидов.

Следует отметить, что образующиеся силицидные и боридные фазы имеют температуру плавления выше температуры горения. Тем не менее массоперенос через жидкую фазу обеспечивает выравнивание концентраций компонентов в образующихся фазах. Присутствие большого коли-

чества жидкой фазы в процессе синтеза позволяет по технологии силового СВС-компактирования получить плотные качественные заготовки.

Получение компактной керамики

Консолидацию порошков СВТКМ системы Hf–Ti–Ta–Si–В проводили по технологиям силового СВС-К, ГП и ИПС. В случае ГП и ИПС в качестве исходных применяли полученные порошки. Микроструктуры СВТКМ, полученных разными методами, приведены на рис. 12. Видно, что все образцы содержат две основные фазы, одна из которых характеризуется ограниченными кристаллами темно-серого цвета, другая имеет зерненую структуру. В некоторых из них присутствует небольшое количество HfO_2 в виде светлых включений. Следует отметить, что ГП-образцы имеют более крупные зерна боридной фазы размером 5–7 мкм и боридосилицидной фазы (5–15 мкм). В образцах того же состава, полученных СВС-К и ИПС, размеры частиц боридной и боридосилицидной фаз составляют 1–3 и 2–6 мкм соответственно. При большем увеличении видны светло-серые зерна боросилицидного твердого раствора. В образце, полученном по технологии ГП, границы зерен боридосилицидной фазы утолщены вследствие

неполного диффузионного выравнивания. На границах отмечается повышенное содержание титана (темная линия) и кремния (светлая) по сравнению с центром зерна (см. рис. 12, *з*).

Данные РФА (рис. 13, табл. 7) подтверждают, что все образцы содержат следующие 2 фазы: комплексный твердый раствор с кристаллической решеткой типа hP3/4, характерной для диборидов, и комплексный боросилицид, структурный тип решетки которого соответствует типу hP18/19 соединений Ti_5Si_3 , Hf_5Si_3 и Ta_5Si_3 . По данным МРСА в боридной фазе помимо бора присутствуют гафний, тантал и титан, а кремний не обнаружен. Кремний и бор присутствуют в светло-серой фазе (табл. 6 т. 3 и 6), которая также является твердым раствором — комплексным боридосилицидом, содержащим Hf, Ti и Ta. Результаты ЭДС подтверждают и дополняют данные РФА (рис. 13, табл. 7).

Соотношение боридной и боридосилицидной фаз и их параметры решетки зависят от состава

керамики (см. табл. 7). Так, например, ГП-керамика состава 3 содержит 66 % твердого раствора диборида $(Hf,Ta,Ti)B_2$ и 34 % боридосилицида $(Hf,Ta,Ti)_5Si_3B$. В образце состава 4 содержание $(Hf,Ta,Ti)B_2$ составляет 58 %, а $(Hf,Ta,Ti)_5Si_3B$ — 42 %. Как отмечалось выше, структурный тип боридосилицидной фазы соответствует простым силицидам титана, гафния и тантала, а по параметрам кристаллической решетки (см. табл. 7) это твердый раствор, так как у него увеличенные межплоскостные расстояния по сравнению с Ti_5Si_3 и Ta_5Si_3 , но уменьшенные по сравнению с Hf_5Si_3 .

В системе Si—B имеются соединения SiB_3 и SiB_6 [32], структурный тип и параметры решетки которых сильно отличаются от измеренных для боридосилицидного твердого раствора, полученного в настоящем исследовании. В работе [33] сообщается об образовании соединения Ti_6Si_2B в системе Ti—Si—B, но не приводятся сведения о типе и параметрах решетки.

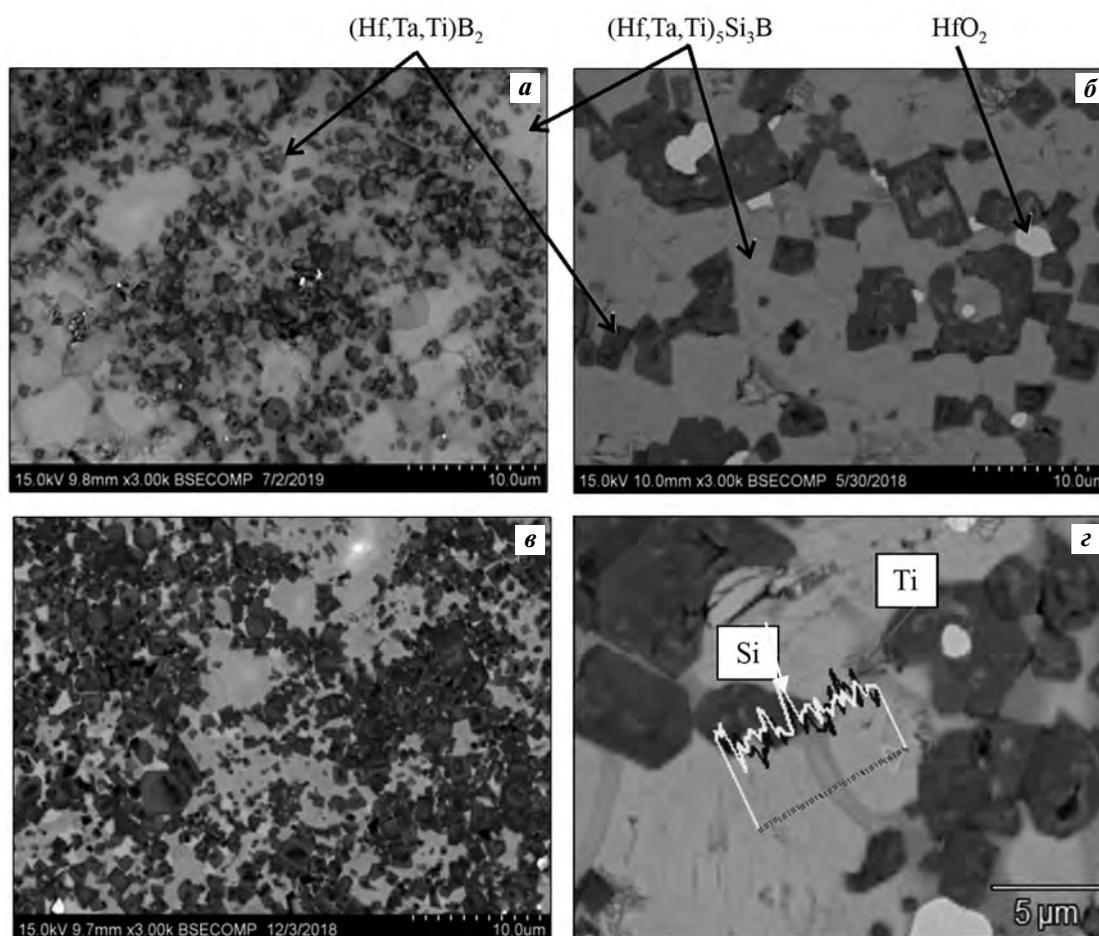


Рис. 12. Микроструктуры образцов СВТКМ состава 3, полученных по технологиям силового СВС-компактирования (*а*), горячего прессования (*б*, *з*) и искрового плазменного спекания (*г*)

Таблица 7. Фазовый состав СВТКМ, полученных по технологии ГП

№ состава	Состав, мас. %		Структурный тип	Периоды, нм	
	Расчет	Эксперимент		<i>a</i>	<i>c</i>
3	65%(Hf,Ta)B ₂ + 35%Ti ₅ Si ₃	34%(Hf,Ti,Ta) ₅ Si ₃ B	hP18/19	0,7627	0,5258
		66%(Hf,Ti,Ta)B ₂	hP3/4	0,3094	0,3380
4	55%(Hf,Ta)B ₂ + 45%Ti ₅ Si ₃	42%(Hf,Ti,Ta) ₅ Si ₃ B	hP18/19	0,7608	0,5244
		58%(Hf,Ti,Ta)B ₂	hP3/4	0,3078	0,3354

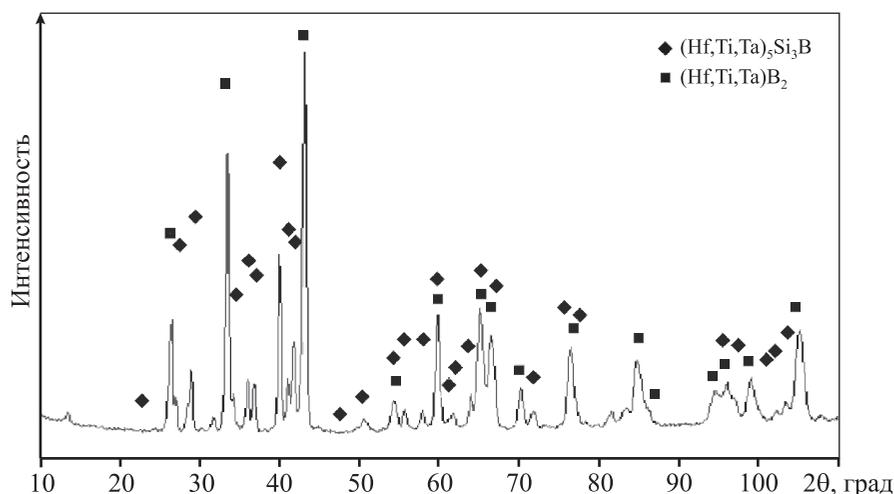


Рис. 13. Рентгенограмма образца 4, полученного ГП

Таблица 8. Плотность и пористость образцов СВТКМ, полученных по разным технологиям

Состав	Метод	ρ , г/см ³	<i>P</i> , %
1	СВС-К	7,9	8–9
	СВС-К	7,4	6–7
2	ГП	6,8	4–5
	ИПС	7,1	8–9
3	СВС-К	6,7	3–4
	ГП	6,3	2–3
4	ИПС	6,3	5–6
	СВС-К	6,2	2–3
4	ГП	6,3	2–3
	ИПС	6,2	3–4

Анализ структуры и плотности (ρ) образцов СВТКМ (табл. 8) показал, что пористость в случае использования составов 1 и 2 выше, чем 3 и 4. При

получении керамики с помощью СВС-компактирования более высокая остаточная пористость объясняется меньшим содержанием расплава в продуктах синтеза составов 1 и 2. При консолидации порошкового продукта методами ГП и ИПС несколько повышенные значения пористости этих составов можно объяснить меньшим содержанием боридосилицидной фазы, которая менее твердая и играет роль пластичной связки. В связи с этим определение свойств проводили на образцах составов 3 и 4.

Свойства компактной керамики

Из керамики, полученной по технологиям силового СВС-К, ГП и ИПС, были изготовлены стандартные образцы для измерения механических свойств. В соответствии со стандартом ГОСТ 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) проведены измерения твердости (*H*) и модуля Юнга (*E*) путем измерительного индентирования. Из массива данных выделены две группы — Ф1, Ф2, которые представлены в табл. 9. Эти данные косвенно под-

Таблица 9. Результаты измерительного индентирования образцов, полученных по разным технологиям

№ состава	Метод	H, ГПа		E, МПа	
		Ф1	Ф2	Ф1	Ф2
3	СВС-К	31±4	12±4	483±27	232±45
4	СВС-К	27±2	9±3	377±54	154±31
3	ГП	37±3	18±1	552±109	307±29
3	ИПС	31,2±3	19±1	566±25	379±25

Таблица 10. Свойства керамики состава 3, полученной методом ГП и ИПС

Показатель	ГП	ИПС
Температуропроводность, мм/с ²	7,13	6,88
Функция аппроксимации температуропроводности	$y = 0,0096x^3 + 0,057x^2 - 0,23x + 52,83$	$y = 0,003x^3 + 0,06x^2 - 0,257x + 50,84$
Теплоемкость, Дж/(г·К)	0,42	0,42
Функция аппроксимации теплоемкости	$y = 0,0004x^3 - 0,008x^2 + 0,319x + 1,14$	
Плотность г/см ³	7,1	6,7
Пористость, %	4,2	4,8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	24,05	23,1

тверждают присутствие двух фаз, отличающихся по уровню свойств. Значения твердости и модуля упругости снижаются при увеличении в смеси содержания титана и кремния как для образцов, полученных СВС-компактированием, так и для консолидированных методами ГП и ИПС.

Представленные результаты хорошо согласуются с данными структурных исследований, которые выявили две основные структурные составляющие. Очевидно, что наиболее высокими показателями *H* и *E* обладает комплексный твердый раствор на основе диборидов, а меньшие их значения соответствуют боридосилицидному твердому раствору (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B.

Для измерения теплофизических свойств выбраны образцы состава 3: 34%(Hf,Ti,Ta)₅Si₃B + 66%(Hf,Ti,Ta)B₂. Проведены эксперименты по определению температурной зависимости теплоемкости и температуропроводности. Результаты представлены в табл. 10.

Измеренные значения теплопроводности оказались ниже, чем у керамики на основе однофазного твердого раствора (Hf,Ta)B₂ (52,9 Вт/(м·К) [34]) и двухфазной керамики (Hf,Ta)B₂ + TaB₂ (30,3 Вт/(м·К) [34]).

Выводы

1. Изучены макрокинетические особенности горения смесей в системе Ta—Hf—Ti—Si—B. Построены зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры. Показано, что определяющую роль в процессе горения играют химические превращения ($E_a = 53$ кДж/моль), протекающие через расплав.

2. Предложен механизм фазообразования в волне горения, согласно которому первичные кристаллы диборидов гафния, титана и тантала выделяются из пересыщенного расплава. Благодаря близости кристаллических решеток формируется двухфазная структура, состоящая из твердых растворов диборида (Hf,Ti,Ta)B₂ и боридосилицида (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B.

3. Полученные по технологиям силового СВС-компактирования, ГП и ИПС компактные образцы имели близкий фазовый состав. Плотность в зависимости от состава меняется от 8 до 6,5 г/см³. Наименьшей пористостью (2—3 %) обладала керамика с большим содержанием боридосилицида (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B.

4. Твердость и модуль упругости диборида (Hf,Ti,Ta)B₂ в 2—3 раза выше, чем у боридосили-

цида (Hf,Ti,Ta)₅Si₃B. Значения теплопроводности керамики, полученной методами ГП и ИПС, составили 24,05 и 23,1 Вт/(м·К) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-19-00117 «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук Н.А. Кочетову за помощь в проведении исследований параметров горения, докт. техн. наук М.И. Петржику за содействие в измерении механических свойств и ст. науч. сотр. С.И. Рупасову за помощь в проведении экспериментов по ГП и ИПС.

Литература/References

1. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5887—904. DOI: 10.1023/B:JMASC.0000041686.21788.77.
2. Zhang Z., Nan C., Xu J., Gao Z., Li M., Wang J. Oxidation behaviors of C—ZrB₂—SiC composite at 2100°C in air and O₂. *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30. No. 12. P. 1223—1229. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.04.013.
3. Guo S-Q. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29 (6). P. 995—1011. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008.
4. Schlichting K.W., Pature N.P., Klemens P.G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. No. 12. P. 3003—3010. DOI: 10.1023/A:1017970924312.
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90 (5). P. 1347—1364. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x.
6. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *Interface.* 2007. Vol. 16 (4). P. 30—36. DOI: 10.1007/s10853-017-0857-4.
7. Rodríguez-Sánchez J., Sánchez-González E., Guiberteau F., Ortiz A.L. Contact-mechanical properties at intermediate temperatures of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics pressureless sintered with Mo, Ta, or Zr disilicides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 3179—3185. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.023.
8. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB₂. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 4251—4253. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.052.
9. Zhang L., Pejaković D.A., Marschall J., Gasch M. Thermal and electrical transport properties of spark plasma-sintered HfB₂ and ZrB₂ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 2562—2570. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04411.x.
10. Sciti D., Balbo A., Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂—MoSi₂ composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1809—1815. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.018.
11. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: Densification, properties and thermal stability. *Aerospace Lab.* 2011. No. 3. P. 1—11. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01183657/>.
12. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Dinwiddie R.B., Porter W.D., Wang H. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂—SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1405—1411. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x.
13. Opila E., Levine S. Oxidation of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5969—5977. DOI: 10.1023/B:JMASC.0000041693.32531.d1.
14. Sayir A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5995—6003. DOI: 10.1023/B:JMASC.0000041696.64055.8c.
15. 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. P. 203—239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
16. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics (Zr,Ta)B₂ with superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 1118—1127. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.031.
17. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of ZrB₂- and HfB₂-based ultra high temperature ceramics prepared by SHS. *Int. J. SHS.* 2009. Vol. 18. P. 15—24. DOI: 10.3103/S106138620901004X.
18. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Processing and characterization of Zr-, Hf- and Ta-based ultra high temperature ceramics. *Adv. Sci. Technol.* 2010. Vol. 65. P. 118—123. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.65118.
19. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite UHTC materials. *Materials.* 2013. Vol. 6 (5). P. 1566—1583. DOI: 10.3390/ma6051566.
20. Musa C., Licheri R., Orrù R., Cao G. Synthesis, sintering and oxidative behaviour of HfB₂—HfSi₂ ceramics. *Industr. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 9101—9108. DOI: 10.1021/ie4032692.
21. Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G. Influence of the

- heating rate on the in-situ synthesis and consolidation of ZrB_2 by reactive spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1129–1137. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.039.
22. Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G., Sciti D., Silvestroni L. Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 663. P. 351–359. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.096.
 23. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A. Combustion synthesis of ultra-high-temperature materials based on $(Hf,Ta)B_2$. Part 1: The mechanisms of combustion and structure formation. *J. Ceram. Int.* 2019. Vol. 45 (3). P. 4067–4075. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.113.
 24. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of $MoSi_2$ – MoB ceramics in the 600–1200 °C temperature range. *J. Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 10478–10486. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.093.
 25. Vorotilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. SHS of silicon-based ceramics for the high-temperature applications. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 1800200. DOI: 10.1002/adem.201800200.
 26. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics $MoSi_2$ – HfB_2 – MoB . *J. Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. No. 1. P. 96–107. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.138
 27. Самсонов Г.В., Винуцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. 2-е изд. М.: Metallurgiya, 1976. URL: <http://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/78485>
Samsonov G.V., Vinitskiy I.M. Refractory connections. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
 28. Shiryayev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. P. 351–362.
 29. Bzrovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagated high-temperature synthesis. Elsevier, 2017.
 30. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *MuTOM.* 2000. No. 8. P. 16–19.
Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2000. No. 8. P. 16–19 (In Russ.).
 31. Petrzhik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. *Crystallogr. Rep.* 2007. Vol. 52 (6). P. 966–974.
 32. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. М.: Машиностроение, 1996. URL: <http://www.vixri.ru/?p=4635>.
Lyakishev N.P. Dual metal system status diagrams: Directory. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
 33. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Петрикова Е.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Электронно-ионно-плазменные методы наноструктурирования поверхностного слоя сплавов на основе титана и алюминия: Матер. 10-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2013 г.). Минск: Изд. центр БГУ, 2013. С. 254–259. URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/48353>.
Klopotov A.A., Abzayev Yu.A., Petrikova E.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Electron-ion-plasma methods of nanostructuring surface layer of alloys based on titanium and aluminium. In: *Materialy 10 Mezhdunarodnoy konf. «Vzaimodeystviye izlucheniye s tverdyim telom»* (Minsk, Belarus', 2013). Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU, 2013. P. 254–259 (In Russ.).
 34. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A., Vorotilo S., Timofeev A.N. Combustion synthesis of ultra-high-temperature ceramics based on $(Hf,Ta)B_2$. Part 2: Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics. *J. Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 4076–4083. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.165.

Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия

© 2020 г. М.А. Пономарев, В.Э. Лорян

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

Статья поступила в редакцию 09.12.19 г., доработана 28.01.20 г., подписана в печать 05.02.20 г.

Проведен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в системе Ni–Al–Ti–B. Целью исследования было получение в одну технологическую стадию композиционного материала с керамическим и интерметаллидным каркасами и развитой пористой структурой в режиме горения из спрессованной методом последовательного порционного уплотнения порошковой системы «бор–титан–крупные гранулы плакированного никелем алюминия». Процесс синтеза характеризуется стадийностью, при которой сильноэкзотермическая реакция между титаном и бором формировала боридную матрицу с развитой открытой пористостью и выступала в качестве «химической печи» для поддержания реакции в плакированных гранулах, в которой возникали алюминиды никеля. Расплав из алюминидов пропитывал пористую диборидную матрицу. Стадийность синтеза отражается на термограммах процесса. Конечная структура продукта обладает разномасштабной пористостью, характерная особенность которой – крупные поры округлой формы (~100÷160 мкм в поперечнике), расположение которых соответствует положению плакированных гранул в исходной порошковой системе. Мелкие (0,1–5,0 мкм) и часть средних (до 15 мкм) пор диборидной матрицы заполнены алюминидом никеля. Полученный материал имеет композиционное строение по типу взаимопроникающих каркасов – керамического (TiB₂) и алюминидного (NiAl, Ni₃Al). Диборидную матрицу образуют хаотично ориентированные гексагональные мелкие кристаллы, размер которых в поперечнике составляет преимущественно 0,2–1,0 мкм. На границах с макропорами кристаллические зерна диборида увеличиваются в размере до 2–6 мкм в поперечнике и 0,5–2,0 мкм по толщине, приобретая более выраженную пластинчатую форму. Основной размер интерметаллидных прослоек, заполняющих поры между кристаллическими зернами диборида, составляет ~0,2÷1,0 мкм.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), композиционный материал, диборид титана, алюминид никеля, фазообразование.

Пономарев М.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: map@ism.ac.ru.

Лорян В.Э. – докт. техн. наук, зав. лабораторией СВС ИСМАН. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Для цитирования: Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 44–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-44-54.

Ponomarev M.A., Loryan V.E.

Synthesis of porous composite material at combustion of titanium and boron powders and nickel-clad aluminum granules

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was carried out in the Ni–Al–Ti–B system. The aim of the study was to obtain a composite material with ceramic and intermetallic frameworks and with a developed porous structure in the combustion mode in one process step from the «boron–titanium–large nickel-clad aluminum granules» powder system pressed by sequential batch compaction. The synthesis process featured by a stage nature where a highly exothermic reaction between titanium and boron formed a boride matrix with developed open porosity and acted as a «chemical furnace» to maintain the reaction in clad granules resulting in nickel aluminides. The aluminide melt impregnated the porous diboride matrix. The synthesis stages are reflected in the process thermograms. The final structure of the product features multi-scale porosity characterized by large round pores (~100÷160 μm in diameter) with the location corresponding to the position of clad granules in the original powder system. Small (0.1–5.0 μm) and some average-sized (up to 15 μm) diboride matrix pores are filled with nickel aluminides. The resulting material has a composite structure in analogy with interpenetrating frameworks – ceramic (TiB₂) and aluminide (NiAl, Ni₃Al). The diboride matrix is formed by randomly oriented small hexagonal crystals with a size of mainly ~0.2÷1.0 μm across. Diboride crystalline grains

increase in size to 2–6 μm in diameter and 0.5–2.0 μm in thickness near the macropores becoming strongly plate-shaped. The main size of intermetallic layers filling the pores between the diboride crystalline grains is $\sim 0.2\text{--}1.0 \mu\text{m}$.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis (SHS), composite material, titanium diboride, nickel aluminide, phase formation.

Ponomarev M.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior research scientist, Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: map@ism.ac.ru.

Loryan V.E. – Dr. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Citation: Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of porous composite material at combustion of titanium and boron powders and nickel-clad aluminum granules. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 44–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-44-54.

Введение

Получение тугоплавких материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) обладает целым рядом преимуществ, так как позволяет не только синтезировать в одну технологическую стадию продукт заданного химического состава, но и управлять его макро- и микроструктурой за счет простого изменения характеристик компонентов исходных порошковых смесей [1–4]. Использование порошков с конгломерированными, плакированными или композитными частицами, в которых компоненты определенным образом пространственно распределены, дает дополнительные возможности по управлению структурой продукта, позволяя получать развитую разномасштабную пористость и сложное распределение структурных элементов [3–7]. При этом возможно получение пористого СВС-продукта с композиционной структурой, в котором фазы и поры расположены упорядоченно за счет применения специальных методов формирования реакционной смеси, обеспечивающих упорядоченное расположение ее частиц в объеме исходных заготовок [4–7].

Как показали выполненные ранее исследования синтеза в модельных системах Ti–B и Al–Ti–B [6, 7], использование неметаллического компонента с мелкодисперсными частицами и превышающих их на 2 порядка по размеру бидисперсных металлических компонентов в виде частиц или плакированных гранул позволяет получить пористый композиционный материал, состоящий из керамической матрицы TiB₂, мелкие поры которой заполнены металлической или интерметаллидной составляющей.

Для дальнейшего изучения синтеза композиционных материалов с керамической матрицей пред-

ставляется интересным проведение СВС в четырехкомпонентной системе Ni–Al–Ti–B, которая востребована в практике получения металлматричных композитов, в том числе и с применением СВС [8–14]. Пористые композиты такого состава могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для изготовления высокотемпературных фильтров, мембран, носителей катализаторов [11, 12]. Ранее в подобной системе исследовалось горение с получением композиционного материала Ni₃Al–TiB₂, в котором матрицей являлся интерметаллид Ni₃Al, а включениями — керамические частицы TiB₂ размером 1–10 мкм [15, 16].

Целью настоящего исследования был синтез в системе Ni–Al–Ti–B пористого композиционного материала с керамической матрицей диборида, мелкие поры которой в процессе горения заполнились бы расплавом образовавшегося в этом же процессе интерметаллида.

Экспериментальная методика

В экспериментах использовались модельные смеси (Al + Ni) + (Ti + 2B), состоящие из порошков бора, титана и плакированных никелем частиц алюминия. Гранулометрический анализ порошков выполнялся на лазерном анализаторе Микросайзер-201С. Неметаллический компонент — черный аморфный бор (ТУ 1-92-154-90, марка Б-99А, 99,8 мас.% В) — имел размер частиц $d_b = 0,2\text{--}6,0 \mu\text{m}$. В качестве металлических компонентов выбраны следующие порошки.

- Порошок титана Ti(d1) марки ПТС с частицами дендритного строения (средний размер — $d_{d1} \approx 120 \mu\text{m}$, доля частиц менее 40 мкм $\sim 30 \text{ мас.}\%$). Содержание химических примесей, мас.%: N — 0,08,

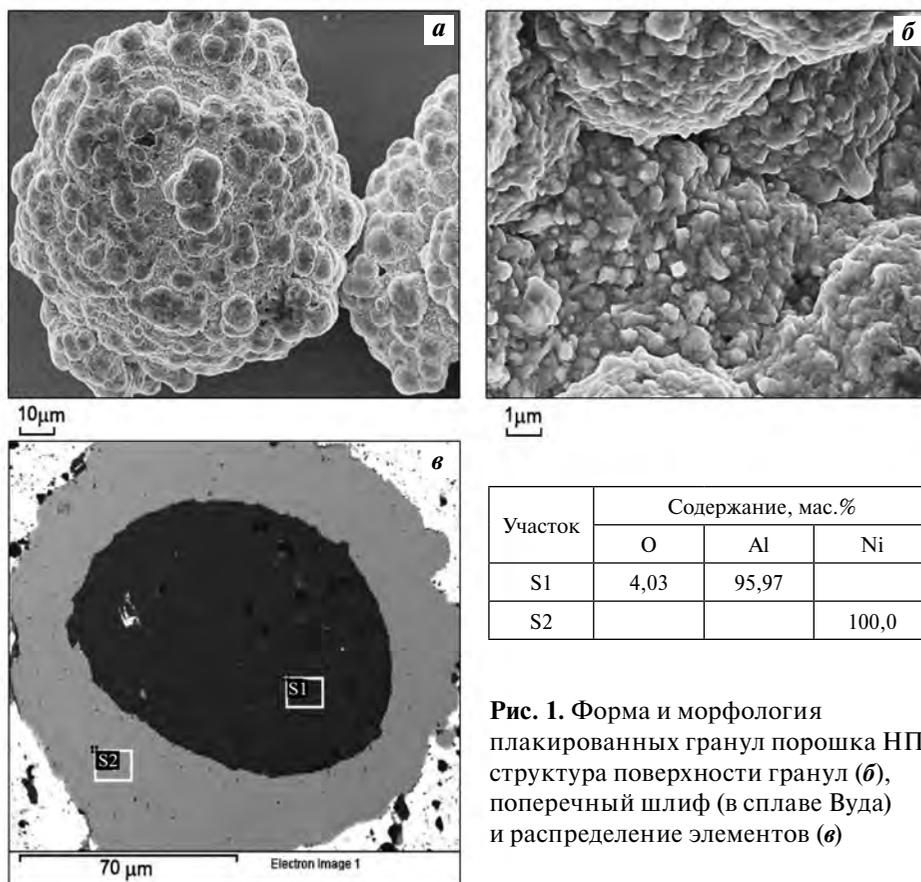


Рис. 1. Форма и морфология плакированных гранул порошка НПА80 (а), структура поверхности гранул (б), поперечный шлиф (в сплаве Вуда) и распределение элементов (г)

C — 0,05, H — 0,35, Fe + Ni — 0,4, Si — 0,10, Cl — 0,004 (по ТУ 14-22-57-92).

• Коммерческие композиционные порошки алюминия, покрытого никелем, марок НПА80 (состав, мас. %: 20Al + 80Ni) и НПА75 (25Al + 75Ni), изготовленные методом водородного восстановления под давлением в автоклавах. Плакированные гранулы имели средний диаметр $d_2 = 100 \pm \pm 60$ мкм; доля частиц размером 65–160 мкм ~50 мас. %; толщина слоя никеля ~10±20 мкм. Форма плакированных частиц — округлая, поверхность — шероховатая. Структура и морфология гранул, распределение элементов никеля и алюминия внутри частиц представлены на рис. 1.

Из титана Ti(d1) и бора готовилась смесь Ti(d1) + + 2B (в массовом соотношении 69Ti + 31B) в расчете на конечный продукт TiB₂. Из Ti(d1) + 2B и плакированных частиц НПА 80 и НПА 75 формировались смеси $a(Al + Ni) + (1 - a)(Ti(d1) + 2B)$, где $a = 0,2 \div 0,8$ — массовая доля плакированных частиц. Реакционные смеси запрессовывались до относительной плотности ~0,6 в цилиндрические формы из кварцевого стекла методом последова-

тельного порционного уплотнения. Длина форм — 43 мм, диаметр внутренний $D = 4,0 \div 4,4$ мм, внешний — $D_0 = 7,8$ мм, $D/d_1 \sim 40$, $D/d_2 \sim 40$ [4]. Уплотнение порций смеси происходило за счет импульса, получаемого от ударника массой $m = 684$ г, падающего с высоты $h = 43$ мм. Высота уплотненного слоя составляла 1200–1400 мкм. Уплотнение в пределах отдельных слоев достигалось за счет подвижек и укладки плакированных частиц в плотные фрагменты без значительной деформации. Спрессованный образец содержал ~20 слоев.

Синтез происходил в атмосфере аргона (при 1 атм). Кварцевая форма и заглушки на торцах исключали изменение размеров образца. Температура в волне синтеза измерялась вольфрам-рениевыми термопарами (тип А-1, диаметр спая с защитным слоем из нитрида бора или алюмосиликатного клея составлял 0,25–0,35 мм) [7]. Спай термопары помещался на оси образца вглубь от «холодного» торца на ~6 мм. Показания термопар записывались температурным регистратором QMBox 4050-8-1 на компьютер ASUS—A52J. Скорость горения определялась по результатам виде-

осъемки процесса камерой Sony HDR—CX130E. Электронно-микроскопическое исследование исходных порошков и продукта синтеза выполнялось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP «Carl Zeiss».

Результаты и их обсуждение

В рассматриваемой модельной системе Ni—Al—Ti—В синтез проводился без предварительного подогрева. Химическая реакция между порошками титана и бора, являясь «химической печкой» [17] по отношению к более крупным и инертным плакированным гранулам, обеспечивала их нагрев и химическое реагирование. Процесс СВС в образцах из смесей $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ протекал в режиме горения при $a = 0,2 \div 0,8$ и начальной температуре $T_0 = 20^\circ\text{C}$. При $a = 1$ горения не происходило, так как прессовки из плакированных гранул композиционных порошков НПА80 и НПА75 были не способны реагировать в режиме горения без дополнительного подогрева, в отличие от порошка алюминия, плакированного никелем, который использовался в работе [18].

На рис. 2 представлены данные по скорости горения, пористости и прочности на сжатие синтезированного материала в зависимости от массовой доли плакированного порошка в исходных смесях. С ее увеличением в смесях наблюдалось снижение скорости горения и достигаемых при синтезе температур.

Как видно из температурного профиля в волне горения $T_b = f(t)$ (рис. 3, а), на термограмме имеют-

ся два максимума температуры, которые связаны со стадийностью процесса синтеза. Подъем температуры в зоне прогрева волны горения приведет вначале к химической реакции внутри гранул на границе контакта между наиболее легкоплавким компонентом данной смеси, составляющим ядро плакированных гранул — алюминием, и слоем никелевой оболочки. Такая реакция в плакированных частицах может начаться еще до плавления алюминия [19—21].

Нагрев в печи со скоростью $\sim 0,5^\circ\text{C}/\text{с}$ образцов диаметром 14 мм и высотой 17 мм только из плакированных порошков ($a = 1$), запрессованных послойно в кварцевые контейнеры, показал, что интенсивное тепловыделение в гранулах начинается уже при $T \sim 640^\circ\text{C}$ (рис. 3, б). Данная температура совпадает со значением T , наблюдавшимся в работе [20] при изучении стадий взаимодействия и закономерностей тепловыделения при нагреве эквивалентных смесей порошков Ni и Al. Авторы [20] связывают ускорение тепловыделения на границе контакта никеля и алюминия при 640°C с появлением в данной системе жидкой фазы в результате плавления эвтектики Al—NiAl₃.

В работе [18] при горении плакированных частиц алюминия вблизи температуры плавления алюминия (660°C) наблюдалось растрескивание никелевой оболочки, растекание части жидкого алюминия, смачивание никелевого слоя окружающих частиц и химическая реакция, сопровождающаяся явлениями коалесценции. Оценки внутреннего напряжения, возникающего в сферической плакированной частице из-за разницы

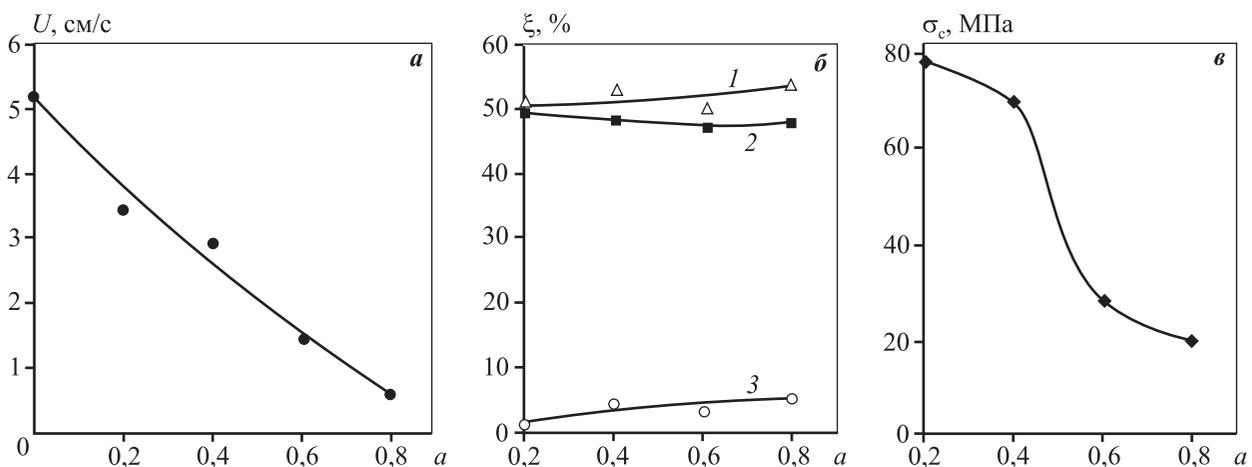


Рис. 2. Скорость горения образцов $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ (а), пористость (б) и прочность на сжатие (в) продукта синтеза в зависимости от массовой доли гранул НПА80

б: 1 — общая пористость, 2 — открытая, 3 — закрытая

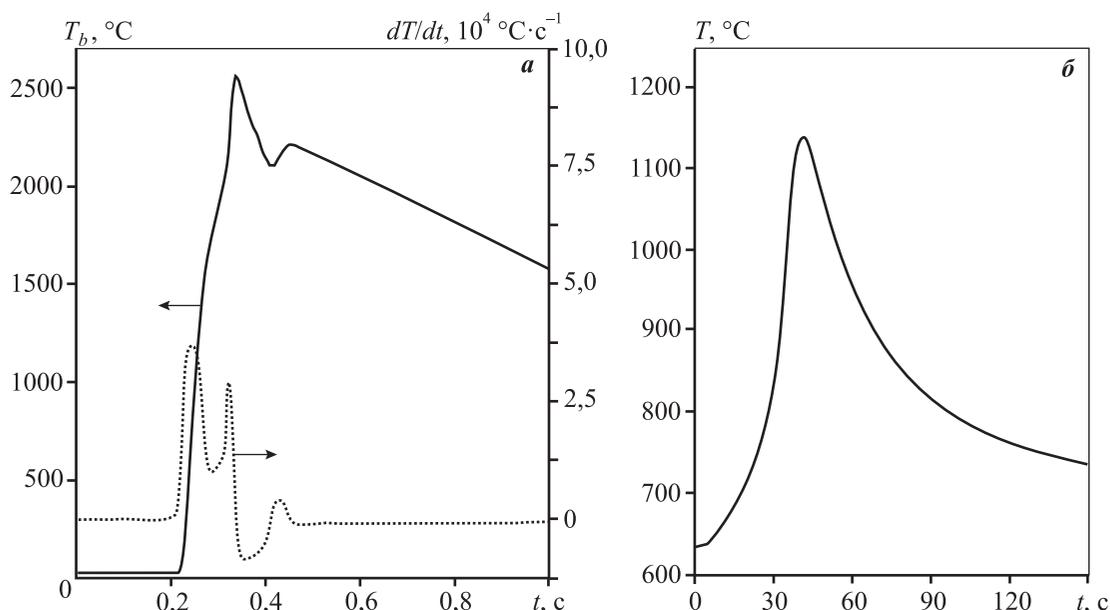


Рис. 3. Профиль горения образца $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ ($a = 0,4$) (а) и тепловой взрыв в прессовке из плакированных частиц НПА80 (б)

коэффициентов теплового расширения Ni и Al, показывают, что для разрыва оболочки из никеля требуется повышение температуры до $\sim 500 \text{ °C}$ [18].

В смеси $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ плакированные гранулы и частицы титана окружает мелкодисперсный бор, поэтому небольшое количество расплава алюминия, который может вытечь через трещины в никелевой оболочке гранулы при термическом расширении, будет находиться в контакте преимущественно с внешней поверхностью той же оболочки и прилегающими частицами бора. Для образования боридов при взаимодействии расплава алюминия с бором требуется длительная выдержка [22, 23]. При этом в жидком алюминии может раствориться лишь небольшое количество бора — от 2 мас.% при 1300 °C до 4 мас.% при 1450 °C [24].

Таким образом, до достижения температуры плавления никеля (1455 °C) в зоне прогрева будет происходить преимущественно взаимодействие Al с Ni в плакированных гранулах. Как видно из рис. 3, б, при нагреве образцов, спрессованных только из плакированного порошка, регистрировался максимум температуры $\sim 1135 \text{ °C}$, что соответствует соединению Ni_2Al_3 на диаграмме состояния, которое и преобладает в конечном продукте теплового взрыва, по данным РФА (рис. 4).

Максимум температуры достигается только спустя ~ 40 с после начала интенсивного взаимо-

действия, что связано, по-видимому, с ограниченной площадью контакта расплава алюминия с поверхностью твердого слоя никеля, которая даже при появлении трещин в оболочке существенно не увеличится. Таким образом, уже после достижения температуры плавления алюминия в зоне прогрева смеси $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ к теплотокоту от прореагировавшего продукта добавляется теплоприход от внутреннего источника — начавшейся экзотермической реакции в плакированных гранулах, который, вероятно, не будет интенсивным до того момента, как произойдет плавление никелевой оболочки крупных гранул. Увеличение температуры в наиболее горячих участках зоны прогрева волны горения до температуры плавления никеля, а затем и титана (1670 °C) приведет к плавлению как части наиболее мелких гранул (Al + Ni), так и наиболее мелких частиц титана.

Появление расплава титана приведет к капиллярному растеканию в окружающий бор [25–27] и запуску быстрой и сильноэкзотермической химической реакции между титаном и бором в смеси $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$, окружающей крупные плакированные гранулы. Толщина прослоек смеси $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$ между крупными гранулами (Al + Ni) составляет $100\text{--}200 \text{ мкм}$, и этого достаточно для протекания в них химической реакции с высокой скоростью горения [28]. Характерное время сгорания прослой-

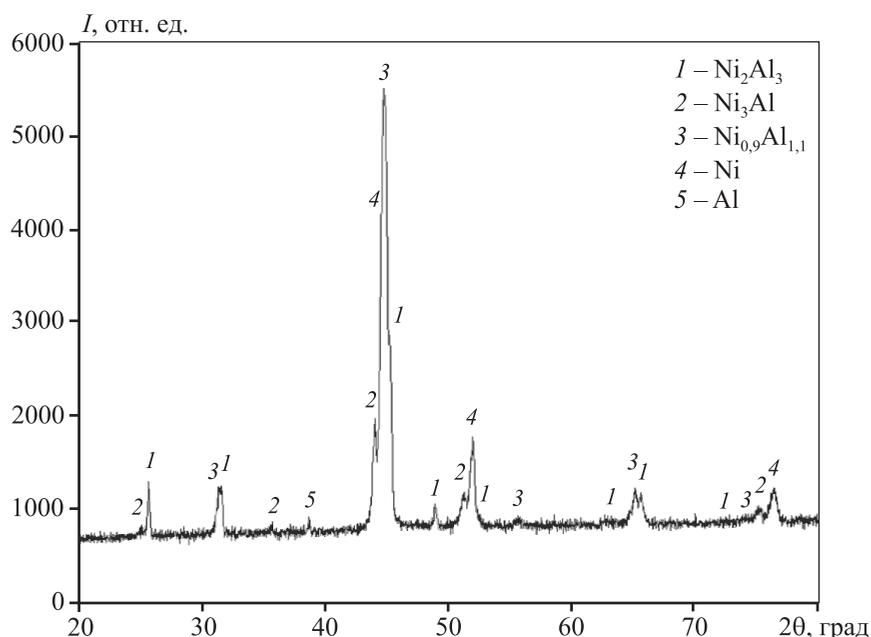


Рис. 4. Фазовый состав продукта после теплового взрыва в прессовке из плакированных частиц НПА80

ки смеси $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$ в пределах одного монослоя из плакированных частиц алюминия составляет не более чем 0,005–0,01 с.

С химической реакцией в межгранульных прослойках смеси $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$ связан первый максимум температуры (при $T_b = 2580^\circ\text{C}$) на рис. 3, а. Тепло, выделившееся из прореагировавших прослоек, идет на прогрев крупных плакированных гранул ($\text{Al} + \text{Ni}$), в которых после плавления оболочки интенсивность химического взаимодействия алюминия и никеля увеличится. Второй максимум температуры на рис. 3, а (при $T_b = 2220^\circ\text{C}$) связан с продолжающейся реакцией в расплаве ($\text{Al} + \text{Ni}$). Расплав никеля и алюминидов никеля, возникающих на месте плакированных гранул, растекается по капиллярам внутри каркаса боридной матрицы, взаимодействуя с веществом матрицы на следующей стадии процесса.

Продукт синтеза, полученный в результате горения смесей $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ с плакированными порошками как НПА80, так и НПА75 в составе, имеет развитую пористую структуру с характерными крупными макропорами округлой формы (рис. 5).

В продукте преобладает открытая пористость (см. рис. 2, б). Следует выделить несколько основных масштабов в размере пор:

— макропоры округлой формы ($\sim 100\div 160$ мкм в поперечнике), возникшие на месте крупных пла-

кированных гранул после растекания расплава в поры боридной матрицы;

— поры неправильной формы ($\sim 10\div 120$ мкм), которые появились на месте частиц $\text{Ti}(d1)$ после растекания расплава титана в окружающий их бор;

— округлые поры ($\sim 10\div 50$ мкм) на месте более мелких плакированных частиц (крупные и средние поры соединены между собой капиллярами диаметром $\sim 10\div 30$ мкм);

— округлые мелкие поры микронного размера ($\sim 1\div 5$ мкм), образовавшиеся при взаимодействии мелкодисперсной фракции порошка титана $\text{Ti}(d1)$ с бором;

— поры субмикронного размера (0,1–1,0 мкм), возникшие на стадии фазообразования.

Мелкие и субмикронные (0,1–5,0 мкм) поры в боридной матрице в значительной степени заполняются алюминидом никеля на стадии растекания расплава от плакированных гранул НПА80 (рис. 6). На внутренней поверхности крупных пор хорошо различима структура матрицы из кристаллитов диборида титана. Поверхность пор содержит фрагменты боридной матрицы, которые в разной степени контактировали с расплавом алюминидов никеля: наблюдаются участки матрицы, через которые происходило интенсивное проникновение расплава в матрицу (рис. 6, б, в и рис. 7, а), и поверхность пор, возникших на месте крупных частиц титана и не имевших прямого контакта с расплавом

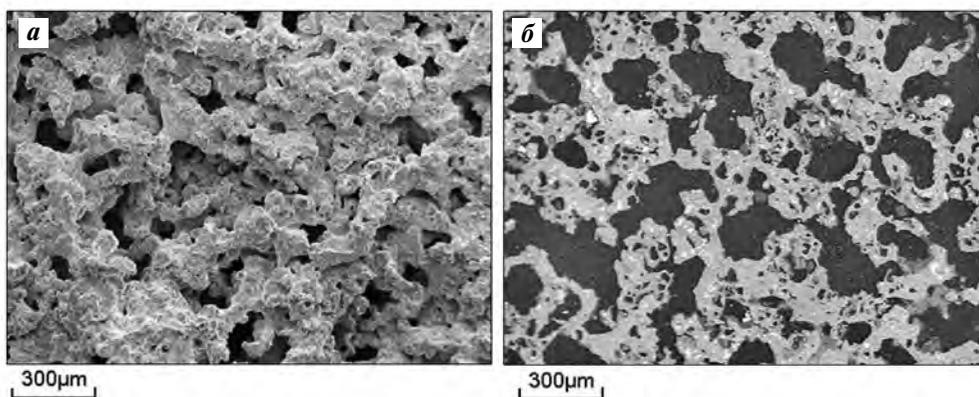


Рис. 5. Макроструктура продукта синтеза ($a = 0,4$)
 а – скол, б – шлиф

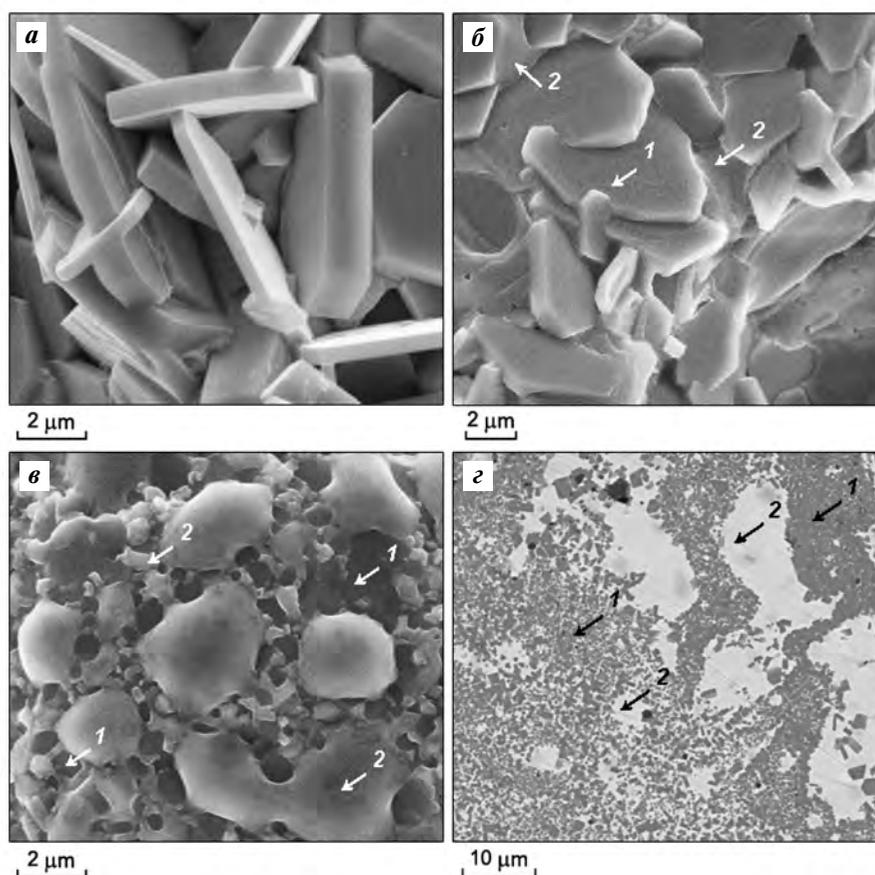


Рис. 6. Микроструктура поверхности пор (а–в) и шлифа продукта ($a = 0,4$) (з)

1 – кристаллиты TiB_2 боридной матрицы, 2 – алюминиды никеля между зернами TiB_2 и в порах боридной матрицы

алюминидов. Прилегающая к этой поверхности матрица заполнялась расплавом алюминидов никеля, поступающим от других участков поверхности пор через систему капилляров, образованных мелкими открытыми порами между кристаллическими зернами диборида титана (см., например, рис. 6, а, б).

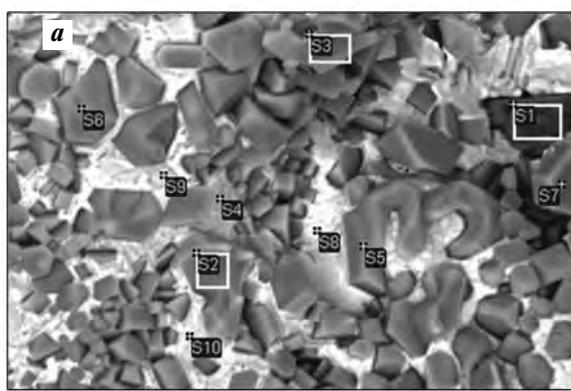
Поверхность, через которую расплав впитывал-

ся в матрицу, может содержать следы взаимодействия алюминидов с кристаллитами диборидного каркаса (см. рис. 6, б, в и рис. 7, а). Избыточные алюминиды никеля остаются в виде распределенной на поверхности пор системы мелких капель (рис. 6, б, в) и заполняют часть средних (до 15 мкм) пор диборидной матрицы (рис. 6, з).

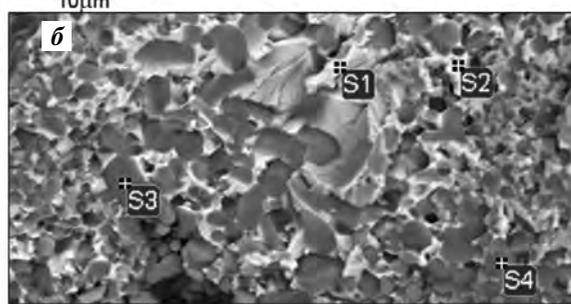
С увеличением доли a размер кристаллитов диборида титана в среднем уменьшается. При этом возрастает степень заполненности интерметаллидом мелких пор боридной матрицы, поры субмикронного размера приобретают округлую форму подобно мелким порам микронного размера. Повышение a до 0,6 приводит к увеличению количества расплава алюминидов никеля в образцах при синтезе. Это способствует объединению отдельных близлежащих макропор (под действием сил поверхностного натяжения) в более крупные поры неправильной формы размером до $\sim 200 \div 300$ мкм, расположенные преимущественно вблизи центральных, наиболее «горячих» областей реагирующих образцов. При увеличении a до 0,8 плакированные частицы, реагируя и расплавляясь, пропитывают алюминидом образовавшийся

вокруг них тонкий слой диборидной матрицы. Возникший на месте плакированной частицы продукт имеет форму округлой гранулы со сферической макропорой внутри (размер наиболее крупных гранул составляет 100–180 мкм). Гранулы продукта синтеза между собой сплавлены, их окружают поры неправильной формы размером до 100–120 мкм, образовавшиеся после плавления и растекания частиц титана.

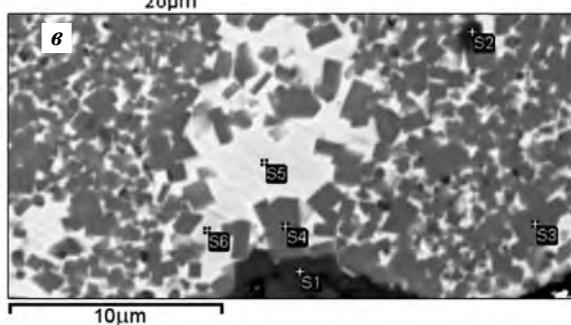
Полученный материал имеет композиционное строение по типу взаимопроникающих каркасов — керамического и интерметаллидного. Микроструктура во внутренних областях керамического каркаса (TiB_2) в основном мелкозернистая ($d = 0,2 \div 1,0$ мкм). На границах с макропорами и заполненными алюминидом порами среднего размера кристаллиты диборида увеличиваются до



Участок	Содержание, мас. %			
	B	Al	Ti	Ni
S1	92,14	6,68	0,60	
S2	81,25		18,75	
S3	15,38		84,62	
S4	36,04	0,55	6,64	56,77
S5			100,0	
S6	6,44		93,56	
S7	0,24	0,81	96,79	2,16
S8			7,46	92,54
S9		4,43	4,94	90,63
S10		16,92	4,95	78,13



Участок	Содержание, мас. %			
	B	Al	Ti	Ni
S1		11,59	4,07	84,36
S2		19,51	4,56	75,92
S3	14,54		85,46	
S4	19,88		80,12	



Участок	Содержание, мас. %			
	B	Al	Ti	Ni
S1		94,29	5,71	
S2		69,82	19,49	10,68
S3	15,50	1,43	83,06	
S4	12,19		78,81	
S5		19,66	3,67	76,68
S6		17,88	5,21	76,92

Рис. 7. Микроструктура и элементный состав продукта синтеза ($a = 0,4$)

a — на поверхности крупных пор; b — в боридной матрице (скол); v — в интерметаллидных прослойках (шлиф)

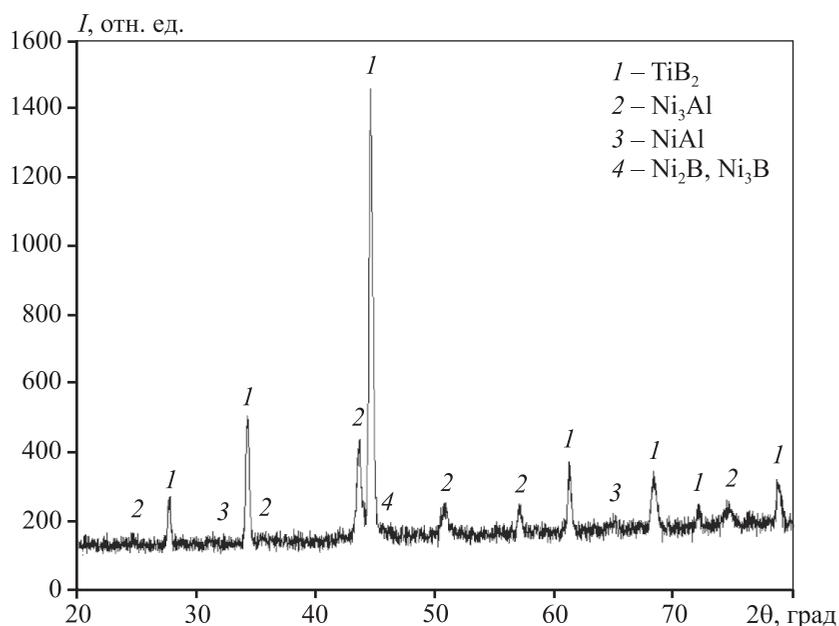


Рис. 8. Фазовый состав продукта синтеза $a(20\text{Al} + 80\text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ ($a = 0,4$)

2—6 мкм (см. рис. 6, *з* и рис. 7, *в*). Величина интерметаллидных прослоек между зернами диборида составляет 0,2—1,0 мкм (см. рис. 6, *з* и рис. 7).

Основные фазы, обнаруженные в продукте синтеза посредством РФА, — TiB_2 , Ni_3Al , NiAl и небольшое количество фаз Ni_2B , Ni_3B (рис. 8). Изменение параметра a не затрагивает существенно качественный фазовый состав продукта синтеза, изменяя лишь количественное соотношение между содержаниями диборида титана и алюминидов никеля. Фазовый состав и распределение элементов в синтезированном продукте соответствуют наблюдавшейся стадийности процессов, протекающих в волне горения. Областям с темно-серой фазой (по данным РФА, кристаллиты TiB_2) соответствуют повышенные содержания бора и титана (см. рис. 7). Вокруг зерен темно-серой фазы диборида титана (в светло-серых прослойках) регистрируется повышенное количество никеля и алюминия, что соответствует алюминидам никеля (Ni_3Al и NiAl).

Таким образом, в одну технологическую стадию синтезирован материал, имеющий развитую пористую структуру и композиционное строение твердой фазы по типу взаимопроникающих каркасов — керамического (мелкозернистого) и интерметаллидного. Продукт синтеза содержит крупные округлой формы макропоры. Вокруг них располагается слой материала толщиной $\sim 30\pm 200$ мкм в виде мелкозернистого пористого керамического

каркаса из диборида титана, основная часть мелких пор в котором заполнена алюминидами никеля.

Структура синтезированного продукта позволяет рассматривать его в качестве пористого композиционного материала, получаемого в одну технологическую стадию методом СВС, перспективного для применения в качестве носителей катализаторов, фильтров и мембран.

Заключение

Целенаправленный подбор компонентов порошковой модельной системы Ni—Al—Ti—B позволяет провести СВС без предварительного подогрева с образованием композиционного пористого материала с керамическим и интерметаллидным каркасами. Синтез композита происходит за счет стадийности процесса синтеза в указанной системе. Реакционно-активная ее часть (бор и титан) способна образовать пористый каркас, реагируя в режиме горения с высокой температурой и большим тепловым эффектом, а также выступить в качестве «химической печки», разогревая малоактивную часть системы (крупные гранулы плакированного никелем алюминия) и обеспечив тем самым полное протекание в ней химической реакции. Возникающие при этом расплавленные алюминиды никеля заполняют открытые поры боридной матрицы, образуя внутри керамического каркаса интерметаллидный каркас.

Полученный мелкозернистый композиционный материал обладает развитой пористой структурой с разномасштабной пористостью и характерной структурой из крупных округлых пор. В перспективе целесообразно исследовать возможность улучшения регулярности пористой структуры материала за счет использования плакированных порошков более узких по гранулометрическому составу фракций, а также изучить влияние на структуру материала сочетания предварительного подогрева рассматриваемых порошковых смесей и внутренних источников тепла, существующих в них.

Литература/References

1. *Боровинская И.П.* К вопросу о регулировании состава, структуры и свойств СВС-продуктов. В сб.: *Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса*. Под ред. Мерджанова А.Г. Черногловка: Территория, 2003. С. 139—142.
Borovinskaya I.P. On the regulation of the composition, structure and properties of SHS-products. In: *Concept of development of SHS as a field of scientific-technical progress: Collection of articles*. Ed. by Merzhanov A.G. Chernogolovka: Territoriya, 2003. P. 139—142 (In Russ.).
2. *Мазной А.С., Кирдяшкин А.И.* Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физика горения и взрыва*. 2014. No. 1. С. 69—77.
Maznoi A.S., Kirdyashkin A.I. Influence of initial parameters of reacting systems on the porosity structure of self-propagating high-temperature synthesis products. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2014. Vol. 50. No. 1. P. 60—67. DOI: 10.1134/S0010508214010079.
3. *Andriyanov D.I., Amosov A.P., Samboruk A.R.* Influence of granulation of powder charge of titanium—boron on regularities of self-propagating high-temperature synthesis of porous material. *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 685. P. 500—504. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685.500.
4. *Ponomarev M.A., Loryan V.E., Kochetov N.A., Merzhanov A.G.* SHS in preliminary structured compacts: I. Ni—Al blends. *Int. J. Self. Prop. High Temp. Synth.* 2013. Vol. 22. No. 4. P. 193—201. DOI: 10.3103/S1061386213040043.
5. *Ponomarev M.A., Loryan V.E., Shchukin A.S., Merzhanov A.G.* SHS in preliminary structured compacts: II. Ti—2B and Ti—Al blends. *Int. J. Self. Prop. High Temp. Synth.* 2013. Vol. 22. No. 4. P. 202—209. DOI: 10.3103/S1061386213040055.
6. *Пономарев М.А., Лорян В.Э.* Синтез пористых композиционных материалов при горении смеси порошков титана, сплава ВТ6 и аморфного бора. *Неорганич. матер.* 2018. No. 8. С. 816—822. DOI: 10.1134/S0002337X18080158.
Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of porous composite materials via combustion of a mixture of titanium, VT6 alloy, and amorphous boron powders. *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54. No. 8. P. 772—778. DOI: 10.1134/S0020168518080150.
7. *Пономарев М.А., Лорян В.Э.* Синтез композиционного материала в системе Al—Ti—B при горении порошков титана, бора и плакированных алюминием гранул сплава ВТ6. *Перспект. матер.* 2019. No. 3. С. 62—73. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-3-62-73.
Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of composite material in Al—Ti—B system during combustion of titanium and boron powders and aluminum-clad granules of VT6 alloy. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. No. 5. P. 1204—1212. DOI: 10.1134/S2075113319050241.
8. *Hujek P., Sulima I., Jaworska L.* Application of SHS in the manufacture of (NiAl/Ni₃Al)/TiB₂ composite. *Metal. Mater. Trans. A*. 2019. Vol. 50. No. 8. P. 3724—3735. DOI: 10.1007/s11661-019-05306-w.
9. *Camurlu H.E., Maglia F.* Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB₂ or TiB₂ reinforced Ni—Al composite powders. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. No. 1-2. P. 721—725. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.139.
10. *Bhaumik S.K., Divakar C., Rangaraj L., Singh A.K.* Reaction sintering of NiAl and TiB₂—NiAl composites under pressure. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 257. No. 2. P. 341—348. DOI: 10.1016/S0921-5093(98)00862-4.
11. *Li Ma, Hong Zhi Cui, Li Li Cao, Fang Lei Teng, Ning Cui, Lei Liu.* The synthesis of porous TiC—TiB₂—NiAl composites by SHS. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 634-638. P. 2110—2118. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.2110.
12. *Wei N., Cui H., Ma L., Song X., Liu W., Hou N.* Porous TiC—TiB₂—NiAl composites and effect of NiAl contents on pore structure and microstructure. *Powder Metallurgy*. 2015. Vol. 58. P. 273—280. DOI: 10.1179/1743290115Y.0000000007.
13. *Heng Zhang, He-Guo Zhu.* In Situ Synthesis of TiB₂/NiAl composite. In: *Proceedings of the 2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering (AME 2016)*. Atlantis Press, 2016. P. 31—135. DOI: 10.2991/ame-16.2016.22.
14. *Guo J.T., Xing Z.P.* Investigation of NiAl—TiB₂ in situ composites. *J. Mater. Res.* 1997. Vol. 12. No. 4. P. 1083—1090. DOI: 10.1557/JMR.1997.0151.
15. *Yi H.C., Varma A., Rogachev A.S., McGinn P.J.* Gravity-induced microstructural nonuniformities during com-

- bustion synthesis of intermetallic-ceramic composite materials. *Ind. Eng. Chem. Res. United States*. 1996. Vol. 35. No. 9. P. 2982—2985. DOI: 10.1021/ie950750v.
16. Mukasyan A.S., Pelekh A., Varma A., Rogachev A.S. Effects of gravity on combustion synthesis in heterogeneous gasless systems. *AIAA Journal*. 1997. Vol. 35. No. 12. P. 1821—1828. DOI: 10.2514/3.13757.
17. Merzhanov A.G. Thermally coupled SHS reactions. *Int. J. Self. Prop. High Temp. Synth.* 2011. Vol. 20. No. 1. P. 61—63. DOI: 10.3103/S1061386211010109.
18. Mukasyan A.S., Lau C., Varma A. Gasless combustion of aluminum particles clad by nickel. *Combust. Sci. and Tech.* 2001. Vol. 170. No. 1. P. 67—85. DOI: 10.1080/00102200108907850.
19. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов. *Физика горения и взрыва*. 1996. No. 3. С. 68—76.
Lapshin O.V., Ovcharenko V.E. A mathematical model of high-temperature synthesis of nickel aluminide Ni_3Al by thermal shock of a powder mixture of pure elements. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1996. Vol. 32. No. 3. P. 299—305. DOI: 10.1007/BF01998460.
20. Гаспарян А.Г., Штейнберг А.С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al. *Физика горения и взрыва*. 1988. No. 3. С. 67—74.
Gasparyan A.G., Shteinberg A.S. Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1988. Vol. 24. No. 3. P. 324—330. DOI: 10.1007/BF00750616.
21. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Тепловой взрыв механически активированной смеси $3Ni + Al$. *Физика горения и взрыва*. 2010. No. 1. С. 48—53.
Korchagin M.A., Filimonov V.Y., Smirnov E.V., Lyakhov N.Z. Thermal explosion of a mechanically activated $3Ni-Al$ mixture. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2010. Vol. 46. No. 1. P. 41—46. DOI: 10.1007/s10573-010-0007-7.
22. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва. *Физика горения и взрыва*. 2014. No. 6. С. 34—39.
Rosenband V., Gany A. Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2014. Vol. 50. No. 6. P. 653—657. DOI: 10.1134/S0010508214060057.
23. Ларина Т.В., Перминов В.П., Соснов А.Н., Неронов В.А. Методы получения боридов алюминия и магния. *Гео-Сибирь*. 2007. Т. 4. No. 1. С. 109—112. DOI: 10.3997/2214-4609.201403468.
Larina T.V., Perminov V.P., Sosnov A.N., Neronov V.A. Methods of production of aluminum and magnesium borides. *Geo-Siberia*. 2007. Vol. 4. No. 1. P. 109—112 (In Russ.).
24. Понов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al—В (обзор). *Труды ВИАМ*. 2015. No. 10. С. 41—47. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-7-7.
Popov D.A., Ogorodov D.V., Trapeznikov A.V. Alternative sources of boron-containing raw materials for the Al—В ligatures production (review). *Trudy VIAM*. 2015. No. 10. P. 41—47 (In Russ.).
25. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором. *Физика горения и взрыва*. 1980. No. 2. С. 37—42.
Azatyan T.S., Mal'tsev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A. Combustion wave propagation mechanism in titanium-boron mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1980. Vol. 16. No. 2. P. 163—167. DOI: 10.1007/BF00740195.
26. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1981. No. 6. С. 10—14.
Kirlyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G. Effects of capillary flow on combustion in a gas-free system. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1981. Vol. 17. No. 6. P. 591—595. DOI: 10.1007/BF00784246.
27. Андреев В.А., Левашов Е.А., Мальцев В.М., Хавский Н.Н. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем. *Физика горения и взрыва*. 1988. No. 2. С. 73—77.
Andreev V.A., Levashov E.A., Mal'tsev V.M., Khavskii N.N. Characteristics of capillary mass transfer in a combustion wave in multicomponent heterogeneous systems. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1988. Vol. 24. No. 2. P. 189—193. DOI: 10.1007/BF00749186.
28. Пономарев М.А., Щербakov В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан—бор. *Докл. Академии Наук*. 1995. Т. 340. No. 5. С. 642—645.
Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. Combustion patterns of thin layers of Ti—В powder mixture. *Doklady Akademii Nauk*. 1995. Vol. 340. No. 5. P. 642—645 (In Russ.).

УДК 54.058

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-55-63

Синтез нанопористых керамических материалов для фильтрации жидкостей и газов методом технологического горения

© 2020 г. М.И. Алымов, В.И. Уваров, Р.Д. Капустин, А.О. Кириллов, В.Э. Лорян

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

Статья поступила в редакцию 05.12.19 г., доработана 21.01.20 г., подписана в печать 31.01.20 г.

Проведены экспериментально-аналитические исследования по синтезу керамического материала на основе системы Ti–Al, обладающего наноразмерной пористой структурой. Результаты предыдущих исследований коллектива авторов показали, что пористые керамические материалы, предназначенные для фильтрации жидкостей и газов, целесообразно получать не путем послойного горения, а в режиме теплового взрыва (по всему объему образца). С применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были получены нанопористые керамические мембраны из смеси порошков, мас. %: 40Ti + 60Al в одну стадию с образованием TiAl₃. Установлено, что синтезируемый материал состоит из основной фазы TiAl₃ с незначительным количеством окислившегося в Al₂O₃ и непрореагировавшего алюминия. Анализ микроструктуры излома образцов показал, что полученный материал обладает развитой поверхностью и высокой открытой пористостью. Эмпирически определенная ее величина составляет до 48 %, а величина пор – от 0,1 до 0,2 мкм. Эффективность полученного пористого материала для керамического СВС-фильтра на основе Ti–Al достигает 99,999 %, сопротивление газовому потоку – 100 мм вод. ст., фильтрационный показатель равен 0,062. Производительность ультрафильтрации газов составляет до 40 л/(см²·ч) при перепаде давления на фильтре 2 кПа, а воды – от 2 до 10 л/(см²·ч) при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа. Изготовленные таким образом мембраны из керамических материалов с градиентной нанопористой структурой могут использоваться в качестве фильтрэlementов для малых установок, позволяющих производить тонкую очистку воды от бактерий, вирусов и растворенного органического углерода, а также для тонкой очистки воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей и радиоактивных аэрозолей. Разработанные мембранные СВС-фильтры также могут востребованы в установках, работающих в агрессивных средах и/или при высоких температурах (до 1000 °С).

Ключевые слова: мембрана, нанопористая структура, керамика, фильтры, горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), тепловой взрыв.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, директор ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: director@ism.ac.ru.

Уваров В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ИСМАН. E-mail: uvar@ism.ac.ru.

Капустин Р.Д. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории ударно-волновых процессов ИСМАН. E-mail: kapustin-roman@mail.ru.

Кириллов А.О. – аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории высокоэнергетических методов синтеза сверхвысокотемпературных керамических материалов ИСМАН. E-mail: avanfer@yandex.ru.

Лорян В.Э. – докт. техн. наук, зав. лабораторией СВС ИСМАН. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Для цитирования: Алымов М.И., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Кириллов А.О., Лорян В.Э. Синтез нанопористых керамических материалов для фильтрации жидкостей и газов методом технологического горения. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 55–63.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-55-63.

Alymov M.I., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Kirillov A.O., Loryan V.E.

Synthesis of nanoporous ceramic materials for filtration of liquids and gases by technological combustion method

Experimental and analytical studies on the synthesis of a Ti–Al-based ceramic material with a nanoscale porous structure were conducted. The results of previous studies conducted by the authors showed that it is reasonable to obtain porous ceramic materials designed for filtration of liquids and gases by thermal explosion (throughout the sample) rather than by layer-by-layer

combustion. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was used to obtain nanoporous ceramic membranes from a mixture of powders, wt.%: 40Ti + 60Al in one stage with the $TiAl_3$ formation. It was found that the synthesized material consists of the main phase $TiAl_3$ with a small amount of aluminum oxidized into Al_2O_3 and unreacted. The microstructural analysis of the sample fracture showed that the resulting material has a developed surface and high open porosity. Empirically investigated open porosity is up to 48%, and the pore size ranges from 0.1 to 0.2 μm . The efficiency of the porous material obtained for the Ti-Al-based ceramic SHS filter reaches 99.999 %, gas flow resistance is 100 mmHg, filtration index is 0.062. Gas ultrafiltration capacity is up to 40 $l/(cm^2 \cdot h)$ at a pressure drop on the filter of 2 kPa, and water ultrafiltration capacity ranges from 2 to 10 $l/(cm^2 \cdot h)$ at a pressure drop on the filter of 0.1 MPa. Membranes made of ceramic materials with a gradient nanoporous structure by this method can be used as filter elements for small units providing fine water cleaning from bacteria, viruses, dissolved organic carbon, as well as for fine cleaning of air, process gases from dispersed micro-impurities and radioactive aerosols. The membrane SHS filters developed can also be used in units operating in aggressive environments and/or at high temperatures (up to 1000 °C).

Keywords: membrane, nanoporous structure, ceramics, filters, combustion, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), thermal explosion.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Tech.), Corresponding member of Russian Academy of Sciences, Director of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: director@ism.ac.ru.

Uvarov V.I. – Cand. Sci. (Tech.), Leading research scientist, Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis, ISMAN. E-mail: uvar@ism.ac.ru.

Kapustin R.D. – Cand. Sci. (Tech.), Senior research scientist, Laboratory of shock-wave processes, ISMAN. E-mail: kapustin-roman@mail.ru.

Kirillov A.O. – Post-graduate student, Junior researcher, Laboratory of high-energy methods of synthesis of ultrahigh-temperature ceramic materials, ISMAN. E-mail: avanfer@yandex.ru.

Loryan V.E. – Dr. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis, ISMAN. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Citation: Alymov M.I., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Kirillov A.O., Loryan V.E. Synthesis of nanoporous ceramic materials for filtration of liquids and gases by technological combustion method. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 55–63 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-55-63.

Введение

В настоящее время для проведения разделения или очистки газов и жидкостей от микро- и макрозагрязнений существует широкий выбор различных методик, таких как перегонка и ректификация, адсорбция и экстракция и др. [1–3]. Одним из наиболее энергоэффективных способов для осуществления данных процессов является применение полупроницаемых мембран. В частности, опреснение морской воды мембранным методом (обратным осмосом [4]) требует энергозатрат всего порядка 2,0–2,5 кВт·ч/м³, что как минимум на порядок меньше, чем требуется для ее дистилляции [5, 6].

В нефтехимической и химической отраслях промышленности они применяются для разделения азеотропных смесей, выделения из многокомпонентных растворов высокомолекулярных соединений, а также их концентрирования или очистки.

В биотехнологии и медицинской промышленности мембраны используются для выделения и очистки биологически активных веществ, вакцин, ферментов и т.п., в пищевой промышленности — для концентрирования фруктовых и овощных со-

ков, а также молока, получения высококачественного сахара, очистки винно-водочных изделий и т.п. Широкое применение нашли баромембранные методы при обработке воды и водных растворов, а также очистке сточных вод [7].

Широкое распространение получили мембраны с анизотропной структурой (градиентной пористостью), которые имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 1–100 мкм (называемый «активным» или «селективным»), представляющий собой селективный барьер, на котором разделяются компоненты [8]. Анизотропная структура мембран позволяет регенерировать их с помощью обратного тока очищенной жидкости или газа [9]. В зависимости от процесса фильтрации жидкости применяют мембраны с различной величиной пор селективного слоя (d):

Процесс	d , мкм
Обратный осмос.....	0,0001–0,001
Ультрафильтрация.....	0,001–0,02
Микрофильтрация	0,02–10,0

Современные фильтры для тонкой очистки воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей также имеют анизотропную структуру [10, 11].

Следует отметить, что производимые в настоящее время органические полимерные фильтры обладают существенными недостатками, такими как низкие показатели прочности, коррозионной стойкости и термостойкости, а также неимение сорбционных свойств и т.п. [12–15]. Большинство из них отсутствуют у фильтров из пористых керамических материалов, которые используются, например, когда процессы фильтрации, разделения газов, различные электрохимические процессы и т.п. проводятся при высоких температурах и в агрессивных средах. Другие материалы здесь оказываются непригодными. Особым преимуществом таких фильтров является возможность их регенерирования путем термообработки или промывки кислотами либо другими растворителями [16].

Из литературы известны работы по получению пористых материалов, например на основе $TiAl_3$, путем статического прессования с последующим реактивным спеканием [17]. Однако его применение для производства пористых материалов технологически затруднено, а сам способ требует существенных энергозатрат.

Также зачастую у фильтров из однослойного пористого материала, полученного методом прессования и спекания, с изотропным распределением пористости и величины пор наблюдается быстрое снижение проницаемости из-за закупорки пор коллоидными и взвешенными частицами, содержащимися в фильтруемых растворах [18].

В настоящее время широко применяется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [19] неорганических веществ, который успешно конкурирует с традиционными печными методами при создании прогрессивной энергосберегающей и безотходной технологии получения керамики в ходе реакции в режиме теплового взрыва [20].

Проведение процессов СВС при давлении ниже атмосферного позволяет эффективно получать пористые материалы на основе тугоплавких соединений. В работе [8] было показано, что пористая структура, например в системах $Ti-C$, образуется в волне горения путем вспенивания жидкого компонента (металла) примесным газовыделением. Процесс СВС для изготовления высокотемпературных материалов, в том числе пористых, явля-

ется энергетически выгодным, так как разогрев шихты, синтез и спекание конечных материалов в основном происходят не за счет внешнего нагрева, а за счет выделения тепла при протекании экзотермической химической реакции между компонентами шихты с большим тепловыделением. Это обеспечивает возможность распространения волны горения в самоподдерживающем режиме.

Технология СВС характеризуется высокой температурой синтеза (1500–4000 °С) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5–15 см/с), которые обеспечивают высокую производительность процесса и чистоту материала [21]. Естественно, что указанные преимущества делают весьма заманчивым использование этого метода для синтеза многих тугоплавких соединений, в том числе мембран с высокой пористостью и необходимым размером пор, отвечающих основным требованиям, таким как коррозионная стойкость, термостойкость и др.

Целью данной работы являлось создание нанопористых керамических материалов для фильтроэлементов малых установок, позволяющих производить тонкую очистку воды от бактерий, вирусов, растворенного органического углерода, а также воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей и радиоактивных аэрозолей.

Методы исследования и используемые материалы

Методика подготовки экспериментальных образцов предусматривала приготовление порошковых смесей сухим способом в барабанах при скорости вращения 30 об/мин в течение 2 ч. Для получения шихты использовалась смесь порошков Ti (марки ПТОМ) и Al (АСД-4) в массовом соотношении 40 : 60 соответственно.

Микроструктуры порошка алюминия со средним размером частиц $d \sim 10$ мкм и титана с $d = 15\div 20$ мкм показаны на рис. 1. Частицы Ti образуют конгломераты, которые разрушаются мелющими телами в шаровой мельнице в ходе механоактивации смеси.

По результатам анализа микроструктур каких-либо значительных дополнительных включений в исходных порошках не обнаружено. Полученную шихту загружали в графитовую пресс-форму и подвергали спеканию при температуре 1395 °С в вакуумной печи. На рис. 2 представлен режим термохимического синтеза для системы $Ti-Al$.

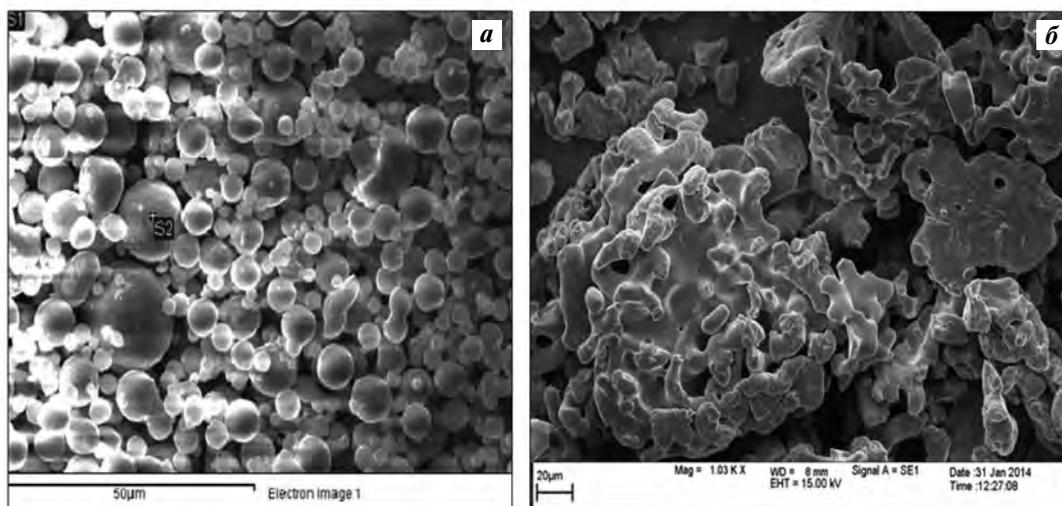


Рис. 1. Микроструктура исходных порошков Al (а) и Ti (б)

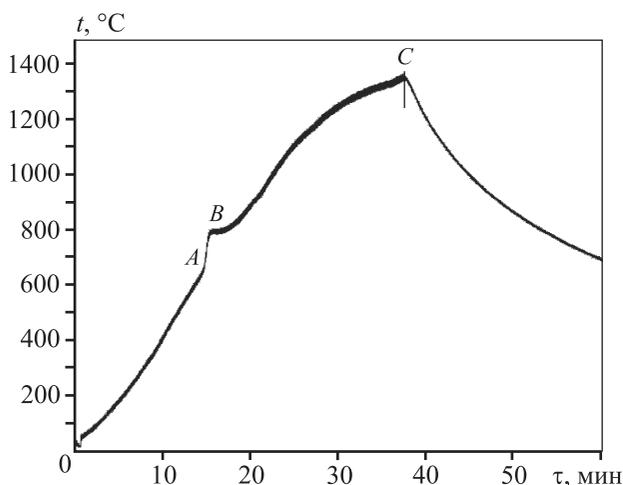


Рис. 2. Режим термохимического синтеза образца со стадией теплового взрыва

A и *B* – начало и окончание процесса теплового взрыва соответственно, *C* – начало процесса плавления материала с последующей релаксацией

Так как главным для фильтров является наличие сквозных открытых пор (т.е. отсутствие закрытой пористости), представлялось целесообразным проводить синтез пористого материала не методом послойного горения, а в режиме теплового взрыва (по всему объему образца). Таким образом, исходную шихту внешним нагревом доводили до температуры самовоспламенения (которая примерно равна $t_{пл}$ Al), после чего происходило самопроизвольное горение шихты по объему в режиме теплового взрыва. Далее температуру образца внешним нагревом доводили до температуры начала плавления

с последующим образованием $TiAl_3$ по эвтектической реакции согласно диаграмме состояния $Ti-Al$ (рис. 3).

Из некоторых исследований [22] известно, что при $t \sim 1300-1350$ °C скорость диффузии алюминия значительно больше, чем титана в фазе $TiAl_3$, которая является единственной фазой, образующейся в ходе твердой диффузионной реакции Ti и Al . Движение и расход элемента Al должны быть уравновешены противоположным потоком вакансий, что приведет к их повышенному количеству вблизи исходных положений атомов Al . Избыточные вакансии могут конденсироваться в поры, чтобы уменьшить свободную энергию Гиббса для системы, т.е. потребление металла Al приводит непосредственно к образованию пор. Максимальная открытая пористость сплавов $Ti-Al$ составляет ≈ 59 % при массовом соотношении $Ti : Al = 40 : 60$. При дальнейшем повышении содержания Al открытая пористость начинает постепенно уменьшаться, так как остаточный Al , когда он выходит за пределы своей температуры плавления, становится жидким и покрывает зерна $TiAl_3$ [22].

Методика эксперимента предусматривала проведение рентгенофазового анализа синтезированных образцов, а также анализ микроструктуры их изломов методом СЭМ для оценки размерности структурных составляющих пористого материала. Однако по снимкам электронной микроскопии невозможно получить точную информацию о пористости образцов, поскольку поры, как правило, имеют объемную пространственную структуру переменного диаметра. Величина открытых пор —

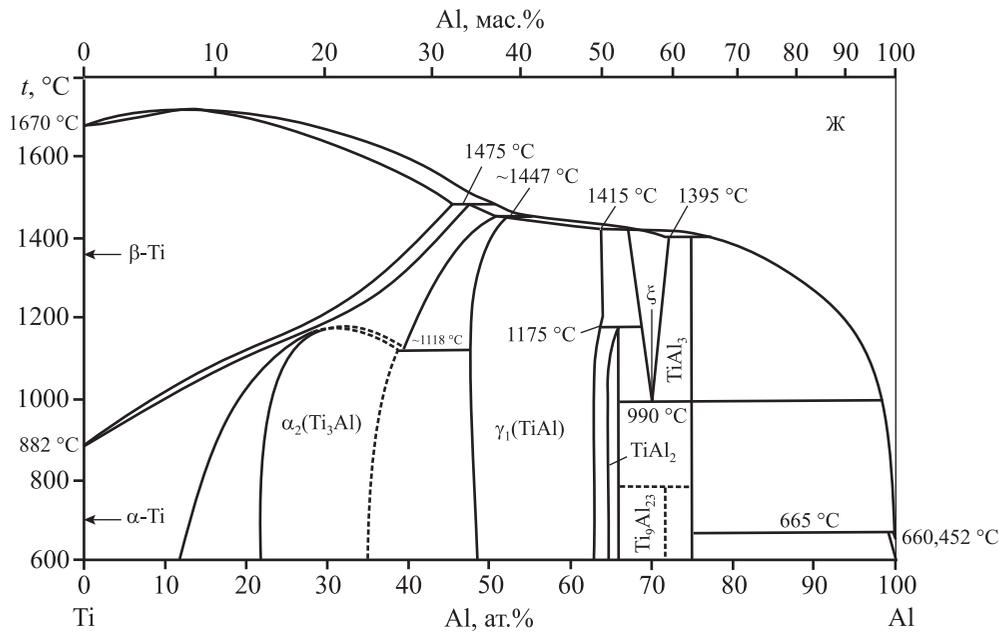


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ti–Al

это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость).

В связи с этим для определения открытой пористости изготовленных мембран использован метод гидростатического взвешивания, а размеры полученных пор определялись методом точки пузырька. Последний является одним из наиболее простых способов оценки максимального размера пор (ГОСТ Р 50516–93). Указанный стандарт распространяется на полимерные ультра- и микрофильтрационные гидрофильные и гидрофобные мембраны и устанавливает методику определения точки пузырька мембран с максимальным размером пор от 0,1 до 15 мкм по дистиллированной воде или спирту. Способ заключается в определении минимального давления газа, необходимого для продавливания пузырька газа через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой или спиртом.

Применительно к мембране это выглядит следующим образом: верхняя ее часть находится в контакте с жидкостью (в данном случае — водой), которая заполняет все поры мембраны, если выполняется условие смачивания; нижняя часть мембраны контактирует с газом (воздухом), и при постепенном увеличении его давления пузырек воздуха будет проникать через пору (при выполнении условия равенства радиусов пузырька и поры), т.е. мембранный фильтр, насыщенный жидкостью, не пропускает воздух при тех давлени-

ях, которые обеспечивают его фильтрацию через сухой фильтр (диффузионное течение газа). Однако при увеличении давления достигается состояние, при котором сила поверхностного натяжения в крупных порах преодолевается, и жидкость из них выталкивается (объемное течение газа). Суть метода состоит в измерении давления, необходимого для проскока воздуха через мембрану (начала объемного течения газа), заполненную жидкостью, которая по отношению к ней является смачивающей.

Величина пор изготовленных мембран определялась расчетом по формуле Лапласа для «модели цилиндрических пор» и согласно ГОСТ 26849–86 (метод определения величины пор) на основании результатов измерений давления проскока методом точки пузырька.

Максимальный размер пор вычисляли по формуле

$$2\pi R\sigma\cos\theta = \pi R^2(\Delta p - h\gamma g),$$

где R — радиус капилляра, см; σ — сила поверхностного натяжения жидкости, дин/см; θ — угол смачивания, град; h — высота столба жидкости над поверхностью образца, см; γ — плотность жидкости, г/см³; g — ускорение силы тяжести, см/с²; Δp — перепад давления газа, необходимого для продавливания пузырька газа через поры мембраны, Па [23].

Кроме измерения величины пор и их распределения, для полноценной характеристики мембран

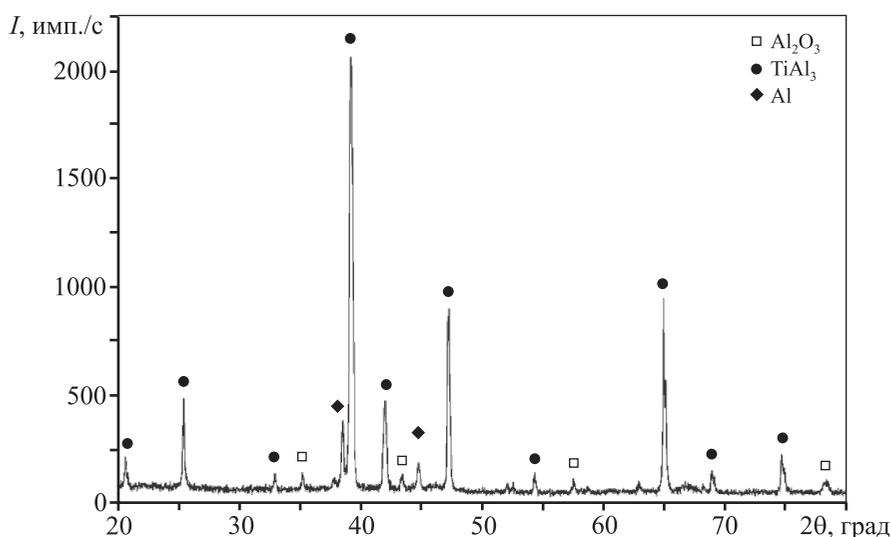


Рис. 4. Рентгенограмма образца на основе Ti–Al после термообработки при $t = 1395\text{ }^\circ\text{C}$

применяют тестирование по модельным аэрозольным частицам. Обычно при выборе мембран необходимо знать эффективность пористого материала (E) и сопротивление газовому потоку (Δp) в стандартных условиях. Величину Δp выражают в паскалях или миллиметрах водяного столба при скорости течения газа через мембрану $v = 1\text{ см/с}$. При этом качество пористого материала характеризует фильтрационный показатель

$$\gamma = -\lg K/\Delta p,$$

который не зависит от толщины материала, а определяется совершенством организации структуры порового пространства. Здесь K — коэффициент проскока частиц, т.е. отношение концентрации модельных частиц до (N_0) и после (N) фильтра. Эффективность пористого материала находится по формуле [24, 25]

$$E = (1 - N/N_0) \cdot 100\%.$$

Результаты и их обсуждение

В рамках работы были проведены исследования по получению керамических материалов с градиентной нанопористой структурой методами прессования порошков с последующей их термообработкой в режиме СВС.

Рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов (рис. 4) показал наличие основной фазы TiAl_3 с незначительным количеством окислившегося (в Al_2O_3) и непрореагировавшего алюминия.

На рис. 5 представлена микроструктура излома экспериментального образца. Исходя из результатов ее анализа можно сделать предварительный вывод о том, что полученный материал действительно обладает развитой поверхностью и высокой открытой пористостью с размерами пор от 50 до 300 нм.

Открытая пористость изготовленных мембран (рис. 6), оцененная методом гидростатического взвешивания, составила 48 %. Размер открытых пор синтезированного образца, рассчитанный по формуле Лапласа для «модели цилиндрических пор» на основании результатов измерений давле-

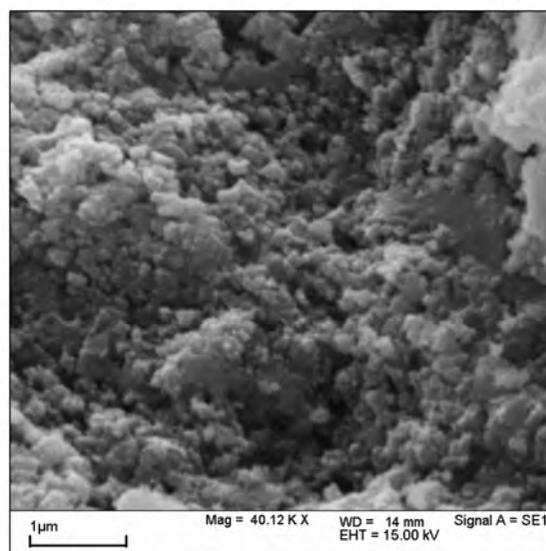


Рис. 5. Микроструктура излома образца



Рис. 6. Мембрана на основе нанопористого материала Ti–Al

ний проскока методом точки пузырька, оказался равным 0,10 мкм.

Для более полной характеристики мембран было выполнено тестирование по модельным аэрозольным частицам. Характеристики керамических мембранных СВС-фильтров на основе Ti–Al для фильтрации жидкостей и газов представлены ниже:

Коэффициент проскока модельных частиц	$0,7 \cdot 10^{-6}$
Перепад давления [23] Δp , мм вод. ст.	100
Фильтрационный показатель γ	0,062
Размер пор d , мкм	0,1–0,2
Пористость, %	>40
Температура эксплуатации t , °С	до 1000
Эффективность фильтрации дисперсных микропримесей с размером частиц более 0,01 мкм E , %	до 99,999
Производительность ультрафильтрации [26], л/(см ² ·ч)	
воды при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа	до 10
газов при перепаде давления на фильтре 2 кПа	до 40
Геометрические размеры образцов, мм, не более	
диски	Ø200
цилиндры, трубы, стаканы	Ø40×1000

Выводы

1. Проведенные исследования показали, что методом СВС из смеси порошков Ti + Al (в массовом соотношении 40 : 60) в режиме теплового взрыва возможно энергоэффективно в одну стадию с образованием TiAl₃ создавать нанопори-

стые керамические материалы и изделия на их основе.

2. По результатам РФА установлено, что полученный материал состоит из основной фазы TiAl₃ с незначительным количеством окислившегося (в Al₂O₃) и непрореагировавшего алюминия. Анализ микроструктуры его излома показал наличие развитой поверхности и высокой открытой пористости.

3. Эмпирически исследованная открытая пористость полученного материала достигает 48 %, а величина пор — от 0,1 до 0,2 мкм. Эффективность пористого материала для керамического СВС-фильтра на основе Ti–Al составила 99,999 %, сопротивление газовому потоку — 100 мм вод. ст., фильтрационный показатель — 0,062.

4. Производительность ультрафильтрации газов при перепаде давления на фильтре 2 кПа не более 40 л/(см²·ч), а воды — от 2 до 10 л/(см²·ч) при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа.

5. Полученные мембранные СВС-фильтры эффективны для применения в малых установках для тонкой очистки воды от бактерий, вирусов, растворенного органического углерода, а также воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей и радиоактивных аэрозолей. Также они могут использоваться в установках, работающих в агрессивных средах и/или при высоких температурах (до 1000 °С).

Литература/References

1. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б. Ионообменный реактор для очистки пищевого этанола от микропримесей. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 1018–1024.
Nikitina S.Yu., Rudakov O.B. Ion exchange reactor for purification of food ethanol from trace impurities. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2012. Vol. 12. Iss.6. P. 1018–1024 (In Russ.).

2. *Zhigang Lei, Chengna Dai, Jiqin Zhu, Biaohua Chen.* Extractive distillation with ionic liquids: A review. *Journal Review. Separations: Materials, Devices and Processes.* Vol. 60. Iss. 9. P. 3312—3329. DOI: 10.1002/aic.14537.
3. *Фарахов М.И., Лантев А.Г.* Энергоэффективное оборудование разделения и очистки веществ в химической технологии. *Вестник Казанского технол. ун-та.* 2011. No. 9. С. 152—158.
Farakhov M.I., Laptev A.G. Energy-efficient equipment for separation and purification of substances in chemical technology. *Vestnik Kazanskogo tekhnol. univ.* 2011. No. 9. P. 152—158 (In Russ.).
4. *Sagar Sharma, Earaf Momin, Shivam Singh, Nilesh Singh.* Desalination of seawater by reverse osmosis (Ro) method. *Int. J. Innovat. Sci. Res. Technol.* 2018. Vol. 3. Iss. 4. P. 159—162. <https://ru.scribd.com/document/377348802/Desalination-of-Seawater-by-Reverse-Osmosis-Ro-Method>.
5. *Darwish M.A., Al-Asfour F.* Energy consumption in equivalent work by different desalting methods. *Case Study for Kuwait, Desalination.* 2002. No.152. P. 83—92.
6. *Maheshwari G.P., Al-Ramadhan M., Al-Abdulhadi M.* Energy requirement of water production in dual-purpose plants. *Desalination.* 1995. No. 101. P.133—140.
7. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы: Теория и расчет. М.: Химия, 1986.
Dytnerskii Yu.I. Baromembrane processes: Theory and calculation. Moscow: Khimiya, 1986 (In Russ).
8. *Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Уваров В.И.* Капиллярно-пористые СВС-материалы для фильтрации жидкостей и газов. *Наука — производству.* 2001. No. 10. С. 28—32.
Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Uvarov V.I. Capillary-porous SHS materials for filtration of liquids and gases. *Nauka — proizvodstvu.* 2001. No. 10. P. 28—32 (In Russ.).
9. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
10. *Youchang Xiao, Tai-Shung Chung, Mei Lin Chng, Shouji Tamai, Akihiro Yamaguchi.* Structure and properties relationships for aromatic polyimides and their derived carbon membranes: experimental and simulation approaches. *J. Phys. Chem.* 2005. Vol.109. Iss. 40. P. 18741—18748. DOI: 10.1021/jp0501771.
11. *Lachman I.M., Lewis R.M.* Anisotropic cordierite monolith: Pat. 3885977 (USA). 1975.
12. *Кирш В.А.* Фильтрация субмикронных аэрозолей волокнистыми фильтрами: Автореф. дис. ... докт. физ-мат. наук. М.: ИФХЭ, 2012.
Kirsh V.A. Filtration of submicron aerosols by fiber filters: Abstr. diss. of Dr. Sci. (Phys-Math.). Moscow: IPCE, 2012 (In Russ.). https://www.researchgate.net/publication/233885121_filtration_of_submicron_aerosols_by_fibrous_filters_DSci_Thesis_synopsis_2012_In_Russian.
13. *Артюшин В.Р., Волокитин Г.Г., Лысак Г.В., Лысак И.А., Малиновская Т.Д., Чайковская О.Н.* Система очистки сточных вод с использованием полипропиленового тонковолокнистого материала. *Водоочистка.* 2012. No. 2. С. 51—55.
Artyushin V.R., Volokitin G.G., Lysak G.V., Lysak I.A., Malinovskaya T.D., Tchaikovskiy O.N. Wastewater treatment system using polypropylene thin-fiber material. *Vodo-ochistka.* 2012. No. 2. P. 51—55 (In Russ.).
14. *Barboza S.D., Seeley W.P., Shucosky A.C.* Gas backwash of pleated filters: Pat. 5468397 (USA). 1995.
15. *Weston M.H., Peterson G.W., Browe M.A., Jones P.M., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen SonBinh.* Removal of airborne toxic chemicals by porous organic polymers containing metal-catecholates. *Chem. Commun.* 2013. Iss. 29. P. 2995—2997. DOI: 10.1039/C3CC40475G.
16. *Salmimiesä R., Kallash J., Ekberg B., Görresd G., Andreasene J.-P., Becke R., Häkkinen A.* The scaling and regeneration of the ceramic filter medium used in the dewatering of a magnetite concentrate. *Int. J. Miner. Process.* 2013. Vol. 119. P. 21—26. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.12.006.
17. *Xinyang Jiao, Xiaohong Wang, Peizhong Feng, Yanan Liu, Laiqi Zhang, Farid Akhtar.* Microstructure evolution and pore formation mechanism of porous TiAl₃ intermetallics via reactive sintering. *Acta Metal. Sinica (Eng. Lett.).* 2018. Vol. 31. Iss. 4. P. 440—448. DOI: 10.1007/s40195-017-0663-7.
18. *Уваров В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Способ получения пористого материала и материал, полученный этим способом: Пат. 2175904 (РФ). 2011.
Uvarov V.I., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. The method of producing porous material and the material obtained by this method: Pat. 2175904 (RF) 2011 (In Russ.).
19. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No.4. P. 203—239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
20. *Quanlin Shi, Botao Qin, Peizhong Feng, Huashen Ran, Binbin Song, Jianzhong Wang, Yuan Ge.* Synthesis, microstructure and properties of Ti—Al porous intermetallic compounds prepared by a thermal explosion reaction. *RSC Advances.* 2015. Iss. 57. P. 46339—46347. <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/RA/2015/C5RA04047G#!div>.

21. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998.
Merzhanov A.G. Combustion processes and materials synthesis. Chernogolovka: ISMAN, 1998 (In Russ.).
22. Jiang Y., He Y.H., Xu N.P., Zou J., Huang B.Y., Liu C.T. Effects of the Al content on pore structures of porous TiAl alloys. *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. Iss. 2. P. 327–332. DOI: 10.1016/j.intermet.2007.11.002.
23. Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Гузман И.Я., Лукин Е.С. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972.
Bakunov V.S., Balkevich V.L., Guzman I.Ya., Lukin E.S. Workshop on the technology of ceramics and refractories. Moscow: Strojizdat, 1972 (In Russ.).
24. Клименко А.П. Методы и приборы для измерения концентрации пыли. М.: Химия, 1978.
Klimenko A.P. Methods and instruments for measuring dust concentration. Moscow: Khimiya, 1978 (In Russ.).
25. Ван де Г. Холст. Рассеяние света малыми частицами. М.: Иностранная литература, 1961.
Van de G. Hulst. Light scattering by small particles, Moscow: Inostrannaya literatura, 1961 (In Russ.).
26. Уваров В.И., Боровинская И.П., Загнитко А.В., Троценко Н.М., Лукин Е.С. Фильтры для установок по получению воды для инъекционных растворов (апиrogenной воды). *Огнеупоры и техническая керамика*. 2003. No. 5. С. 22–28.
Uvarov V.I., Borovinskaya I.P., Zagnitko A.V., Trotsenko N.M., Lukin E.S. Filters for installations for the production of water for injection solutions (pyrogen-free water). *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2003. No. 5. P. 22–28 (In Russ.).

УДК 620.18

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72

Механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta–Zr–Si–B–C–N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄

© 2020 г. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, А.Е. Левашов, Т.А. Лобова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.12.19 г., доработана 09.01.20 г., подписана в печать 13.01.20 г.

Методом магнетронного напыления в средах аргона, азота и этилена получены покрытия системы Ta–Zr–Si–B–C–N. Структура покрытий исследована с применением методов растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. Механические свойства покрытий определены путем наноиндентирования. Трибологические испытания проведены с помощью автоматизированной машины трения Tribometer при нагрузке 1 Н. Дорожки износа исследованы на оптическом профилометре. Исследована жаростойкость покрытий при температуре 1000 °С. Установлено, что наибольшей твердостью (30 ГПа) и упругим восстановлением (79 %) обладают покрытия, нанесенные в аргоне. Кроме того, они могут сопротивляться окислению до температуры 1000 °С включительно, что было обусловлено формированием на их поверхности защитной пленки, состоящей из оксидов кремния и тантала. Реакционные покрытия, нанесенные в азоте, уступали неактивным покрытиям по жаростойкости, полностью окисляясь уже при 1000 °С. Однако они имели низкий коэффициент трения – менее 0,15.

Ключевые слова: TaSi₂, ZrSiB, покрытия Ta–Zr–Si–B–C–N, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее прессование, магнетронное напыление, структура, твердость, коэффициент трения, износостойкость, жаростойкость.

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

Сытченко А.Д. – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Лобова Т.А. – докт. техн. наук, проф., вед. эксперт кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС». E-mail: smazka39@mail.ru.

Для цитирования: Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов А.Е., Лобова Т.А. Механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta–Zr–Si–B–C–N, полученных при магнетронном распылении мишени TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 2. С. 64–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov A.E., Lobova T.A.

Mechanical properties and oxidation resistance of coatings in the Ta–Zr–Si–B–C–N system obtained by magnetron sputtering of a TaZrSiB target in an Ar, N₂, and C₂H₄ atmosphere

The method of magnetron sputtering in an argon, nitrogen, and ethylene atmosphere was used to obtain Ta–Zr–Si–B–C–N coatings. The coating structure was studied using scanning electron microscopy, energy dispersive and X-ray phase analysis. Mechanical properties of the coatings were determined using the nanoindentation method. Tribological tests were conducted using a Tribometer automated friction machine at a load of 1 N. Wear tracks were examined on an optical profilometer. The coating oxidation resistance was studied at a temperature of 1000 °C. It was found that coatings deposited in an argon atmosphere feature the highest hardness (30 GPa) and elastic recovery (79%). In addition, they can resist to oxidation up to 1000 °C inclusive due to a protective film consisting of silicon and tantalum oxides formed on their surfaces. Reactive coatings deposited in N₂ were inferior to non-reactive coatings in terms of oxidation resistance as they completely oxidized already at 1000 °C. However, they had a low coefficient of friction that was below 0.15.

Keywords: TaSi₂, ZrSiB, Ta–Zr–Si–B–C–N coatings, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), hot pressing, magnetron sputtering, structure, hardness, coefficient of friction, wear resistance, oxidation resistance.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC); Leading researcher, Scientific-Educational Centre of SHS, MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Sytchenko A.D. – Engineer, Scientific-Educational Centre of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Centre of SHS, MISIS–ISMAN; Head of the Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Lobova T.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Leading expert, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: smazka39@mail.ru.

Citation: *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov A.E., Lobova T.A.* Mechanical properties and oxidation resistance of coatings in the Ta–Zr–Si–B–C–N system obtained by magnetron sputtering of a TaZrSiB target in an Ar, N₂, and C₂H₄ atmosphere. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 64–72 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72.

Введение

Одним из направлений современного материаловедения является создание жаростойких тонкопленочных покрытий для повышения срока службы и рабочих характеристик узлов и деталей ракетно-космической техники, летательных аппаратов, высокопроизводительного металлообрабатывающего инструмента, высокотемпературных датчиков и резистивных элементов. За последние 10 лет было разработано большое количество новых составов, апробированы новые концепции их создания. В качестве примеров можно указать покрытия: Cr–Al–B–N [1], Ti–Al–Si–B–N [2] (с жаростойкостью до $t = 900$ °C), Ti–Al–Cr–Y–N [3] (до 950 °C), W–Si–N [4], W–Si–B [5], Ti–Cr–B–N [6], Cr–Ti–Al–C–N [6, 7] и Ti–Al–Si–C–N [8] (до 1000 °C), Ti–Al–Si–C–N/Al–O [9] (до 1100 °C), Me–Si–N (Me: Ta, Zr, Mo) [10], Cr–Al–Si–B [11] (до 1300 °C), Zr–Si–B [12] (до 1500 °C). В настоящее время исследователи вплотную подошли к созданию покрытий, успешно сопротивляющихся окислению на воздухе при $t > 1500$ °C. Покрытия Si–B–C–N характеризуются аморфной структурой, а также жаростойкостью до $t = 1600$ °C [13]. Покрытия Si–B–C–N, полученные в работах [14–16], обладали не только высокой жаростойкостью, но и хорошей термической стабильностью до температуры 1700 °C включительно. Интересные данные получены для покрытий на основе соединений в системе Mo–Si–B. Так, авторами [17] разработаны композиционные покрытия на основе Mo–Si–B, которые сохраняли защитные свойства в среде ионизированного воздуха при $t = 1800 \div 2100$ °C в течение 100 с. В работе [18] исследованы покрытия Mo–Si–B с высоким содержанием кремния,

обладающие высокой жаростойкостью до 1700 °C при выдержке 10 мин.

Дисилицид тантала является ведущим материалом в семействе высокотемпературной керамики из-за высокой температуры плавления (2025 °C), относительно низкого коэффициента теплового расширения ($8,8 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹), значительной прочности при температурах свыше 1000 °C и относительно высокой жаростойкости (до 1700 °C). [19]. Введение добавки циркония и бора в силицид тантала позволяет повысить его стойкость к окислению [20].

Среди силицидов покрытия TaSi₂ нашли широкое применение в полупроводниковой промышленности благодаря своей сверхпроводимости. Дисилицид тантала показывает большой потенциал для использования в качестве износостойкого материала, так как обладает высокой твердостью и хорошей коррозионной стойкостью [21]. Также его используют в качестве добавок в объемные композиционные материалы для увеличения их стойкости к окислению [22] и в качестве функциональных покрытий. Покрытия TaSi₂ можно получать различными методами, такими как электронно-лучевое испарение [23], вакуумное плазменное напыление [24], магнетронное распыление [25, 26], а также химическое осаждение из паровой фазы [27]. Осаждение тонких пленок TaSi₂ путем магнетронного распыления в реакционной среде N₂ позволяет увеличить твердость и термическую стабильность покрытий [28, 29]. В свою очередь, покрытия TaSiC с содержанием углерода 32 мас.% обладают термостабильностью при $t = 750$ °C [30].

Покрытия TaSi₂ в основном рассматриваются с

точки зрения микроструктуры и фазовых превращений, термической стабильности, однако об их жаростойкости информации мало: литературные данные по тонким пленкам на основе $TaSi_2$ ограничиваются результатами исследований после отжига при температурах не более $800\text{ }^\circ\text{C}$. Исключением являются публикации [10, 31], в которых сообщается о покрытиях $Ta-Si-N$ с большим содержанием кремния, которые обладают высокой стойкостью к окислению при $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Целью данной работы являлось установление влияния состава газовой среды (Ar , N_2 , C_2H_4) при магнетронном распылении мишени $TaSi_2-ZrSiB$ на механические свойства и жаростойкость получаемых покрытий.

Материалы и методы исследований

Покрытия были нанесены с помощью метода магнетронного напыления. Распыляемая керамическая мишень $TaZrSiB$ состава, мас. %: 70,8 Ta, 18,6 Si, 7,4 Zr и 2,9 В, диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была получена по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия). В качестве порошков применялись измельченные продукты взаимодействия порошков Ta, Zr, Si и В в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве подложек использовались пластины оксида алюминия марки ВК-100-1 (поликор). Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин. Перед началом осаждения покрытий также производилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника шелевого типа (ионы Ar^+ , 2 кэВ) в течение 20 мин. Покрытия осаждались при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью — 80 мм, остаточное давление — 10^{-3} Па, рабочее давление в вакуумной камере — $0,1\pm 0,2$ Па. В качестве рабочего газа использовались Ar (99,9995 %), N_2 (99,999 %) и C_2H_4 (99,95 %). Мощность на магнетроне с помощью источника питания Pinnacle+ («Advanced Energy», USA) поддерживалась постоянной на уровне 1 кВт, время осаждения составляло 40 мин. Принципиальная схема установки приведена в работе [32].

Элементный состав и структуру покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония), оснащенного пристав-

кой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Phaser D2 Bruker» с использованием CuK_α -излучения. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W) определяли с помощью прецизионного нановердомера Nano-hardness tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного индентором Берковича, при нагрузке 2 мН.

Трибологические испытания покрытий осуществляли на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments»), работающей по схеме «стержень—диск», с использованием контртела в виде шарика Al_2O_3 диаметром 6 мм при нормальной нагрузке 1Н. Канавки износа исследовали с помощью оптического профилометра Wyko-1100NT («Veeco», США).

Для оценки жаростойкости покрытий их отжигали на воздухе в муфельной печи SNOL 7.2/1200 при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 1 ч. Также проводили эксперименты по термоциклированию. Образцы покрытий помещали в печь, предварительно разогретую до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Спустя 5 мин их вынимали и охлаждали на воздухе в течение 5 мин до комнатной температуры, после чего цикл повторяли. После каждой серии испытаний оценивали внешний вид образца. Прозрачность образцов в видимом диапазоне вследствие образования системы MeO_x/Al_2O_3 свидетельствовала об их полном окислении [33]. Отожженные образцы покрытий исследовали с применением перечисленных выше методов.

Результаты и их обсуждение

Состав покрытий

Химический состав покрытий был определен с помощью метода ЭДС (табл. 1). Согласно его данным все элементы были распределены равномерно по толщине покрытий. Помимо Ta, Zr, Si и В в обр. 1 присутствовали углерод и кислород в количестве менее 3 ат.%. При исследовании покрытий наблюдалось некоторое искажение результатов по бору, что может быть связано с проблемами анализа легких элементов с помощью ЭДС.

Структура покрытий

Изображения поперечных изломов изучаемых покрытий представлены на рис. 1. Нереакционное покрытие 1 состава Ta—Zr—Si—В обладает плотной малодефектной структурой без столбчатых

Таблица 1. Химический состав покрытий

№ обр. покрытия	Среда	Состав, ат. %						Скорость роста, нм/мин
		Ta	Zr	Si	B	C	N	
1	Ar	48	6	32	14	—	—	113
2	N ₂	20	3	29	0	—	48	53
3	C ₂ H ₄	16	2	34	0	48	—	15

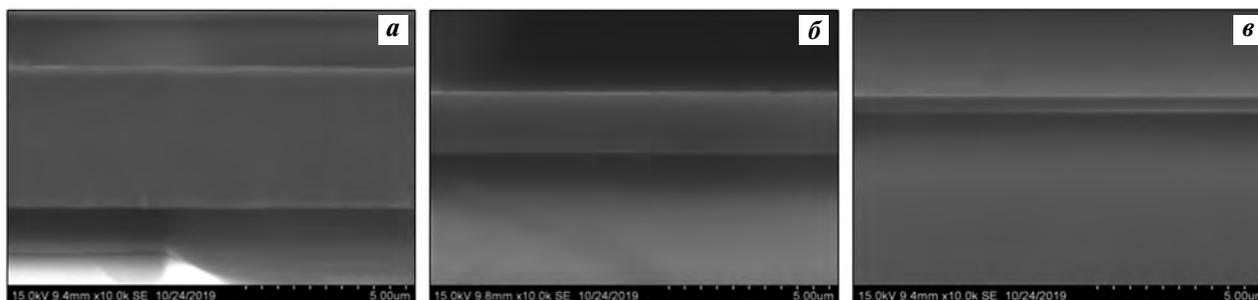


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поперечных изломов покрытий, полученных в средах Ar (а), N₂ (б) и C₂H₄ (в)

зерен, типичных для промышленно выпускаемых ионно-плазменных покрытий. Отметим, что полученные ранее базовые покрытия TaSi₂ имеют выраженную колонную структуру [34], неблагоприятную с точки зрения механических свойств и жаростойкости [35]. Покрытия на основе силицида тантала, описанные в работах [26, 36], также характеризуются высоким уровнем шероховатости, пористости и дефектности.

Покрытия, осажденные в реакционных газах, по морфологическим особенностям принципиально не отличаются от образца 1, однако имеют существенно более низкие скорости роста (см. табл. 1). Толщина покрытий, нанесенных в аргоне, азоте и этилене, определенная на основе данных СЭМ, составила 4,5, 2,1 и 0,6 мкм соответственно. Различия в скорости роста покрытий может быть объяснено двумя факторами:

- сложностью ионизации многоатомных молекул газа по сравнению с аргонном;
- повышенным рассеиванием выбитых атомов мишени на молекулах N₂ и C₂H₄.

Шероховатость образцов 1 и 3, определенная на основе профилей поверхности, существенно не отличается от шероховатости подложки ($R_a = 10$ нм) и составляет для всех исследованных покрытий $R_a = 10,3 \div 11,1$ нм, $R_z = 277 \div 290$ нм. Можно отметить, что в случае подавления столбчатого роста зерен, покрытия, получаемые методом магнетронного распыления СВС-мишеней, как правило, наследу-

ют рельеф подложки [37]. Для образца 2 значения $R_a = 53,5$ нм и $R_z = 1,8$ мкм

Результаты РФА покрытий, полученных в Ar, N₂ и C₂H₄, показаны на рис. 2. Для всех образцов зафиксирован сигнал от подложки Al₂O₃ (карточка JCPDS 88-0107). На дифрактограмме покрытия Ta—Zr—Si—B, полученного в аргоне, наблюдались широкие пики, связанные с отражениями от плоскостей (110), (111) и (212) гексагональной фазы *h*-TaSi₂, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами РФА для покрытий Ta—Si—C, нанесенных в Ar [38]. Размер кристаллитов *h*-TaSi₂, определенный по формуле Шеррера, не отличается для разных рефлексов и составляет порядка 2 нм.

Таким образом, в покрытии 1 атомы тантала и кремния образуют кристаллическую фазу на основе *h*-TaSi₂, атомы остальных элементов, по-видимому, формируют аморфную фазу, не обнаруживаемую методом РФА. При распылении в реакционных средах (N₂ и C₂H₄) формируются рентгеноаморфные покрытия (см. рис. 2).

Важно отметить, что в случае Ta—Zr—Si—B—N положение максимума пика, расположенного в диапазоне $2\theta = 25 \div 40^\circ$, было близко к положению наиболее интенсивных пиков ГЦК-фазы TaN (JCPDS 89-5198). Покрытия, осажденные в этилене, демонстрируют аморфное гало между $2\theta = 32^\circ$ и 46° , положение которого можно объяснить связями как Ta—Si, так и Ta—C (fcc-TaC, JCPDS 89-3831)

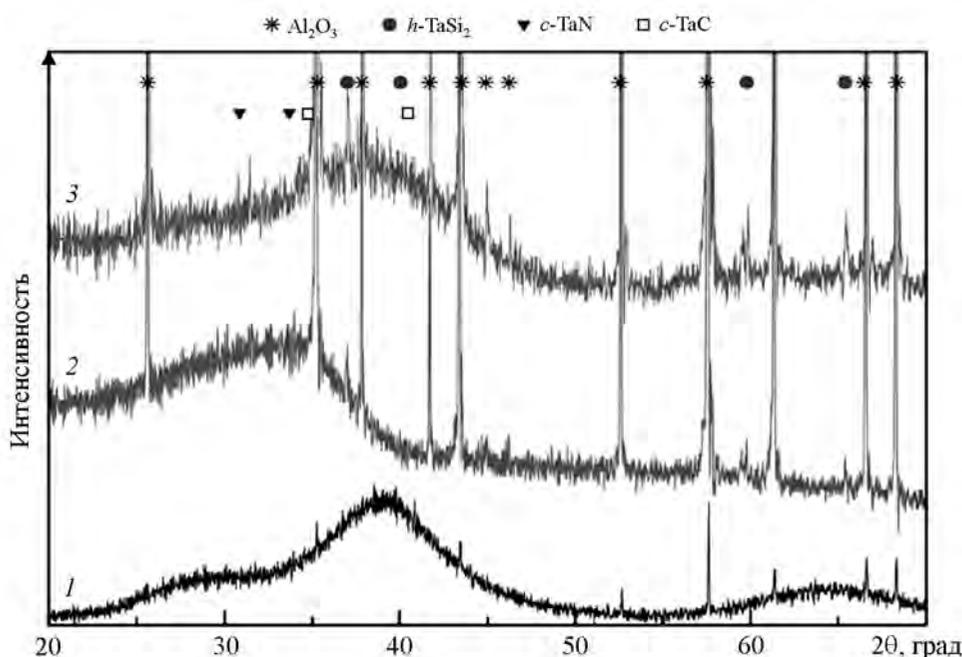


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий, полученных в средах Ag (1), N₂ (2) и C₂H₄ (3)

Таблица 2. Физико-механические, трибологические и химические свойства покрытий

№ обр. покрытия	Среда	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>W</i> , %	<i>H/E</i>	<i>H</i> ³ / <i>E</i> ² , ГПа	<i>f</i>	Кол-во термоциклов до окисления, шт.
1	Ar	30	291	79	0,103	0,319	0,48	> 20
2	N ₂	15	161	70	0,093	0,130	0,13	14
3	C ₂ H ₄	22	317	73	0,069	0,106	—	3

Полученный аморфизирующий эффект при переходе к реакционным средам связан с прерыванием роста кристаллитов из-за конкурирующего роста фаз, таких как TaSi_x, TaN, TaC, ZrB₂, ZrSi_x и др.

Механические свойства

Твердость нереакционного покрытия Ta—Zr—Si—B составляла 30 ГПа (табл. 2), что превышает имеющиеся в литературных источниках значения 25 и 23 ГПа [21] для покрытий основе TaSi_x. Высокая твердость полученных образцов может быть связана с их оптимальным составом, близким к стехиометрическому, низкой концентрацией дефектов, а также высоким уровнем сжимающих напряжений. Покрытие 1 характеризуется также высокими модулем упругости *E* ≈ 291 ГПа, упругим восстановлением *W* = 79 %, индексом пластичности *H/E* = 0,103 и сопротивлением пластической деформации разрушения *H*³/*E*² = 0,319. Введение азота в состав покрытий

привело к 2-кратному снижению значений *H*, *E* и *H*³/*E*² (см. табл. 2). При легировании углеродом ухудшаются все механические характеристики, кроме модуля упругости, по сравнению с нереакционным покрытием. Причинами снижения механических свойств при легировании азотом и углеродом может служить переход от наноконпозиционной структуры покрытий, состоящей из 2-нанометровых кристаллитов *h*-TaSi₂, расположенных в многокомпонентной аморфной матрице, к полностью аморфной структуре.

Трибологические свойства

Покрытие, полученное в аргоне, имеет высокий начальный коэффициент трения *f* = 0,67 (рис. 3). Скачок, наблюдаемый в промежутке 8—15 м, связан с наработкой продуктов износа покрытия. На дистанции от 15 до 50 м значение *f* возрастает от 0,28 до 0,47. Максимальный коэффициент трения на всем протяжении не превышал 0,5. Из 3D-про-

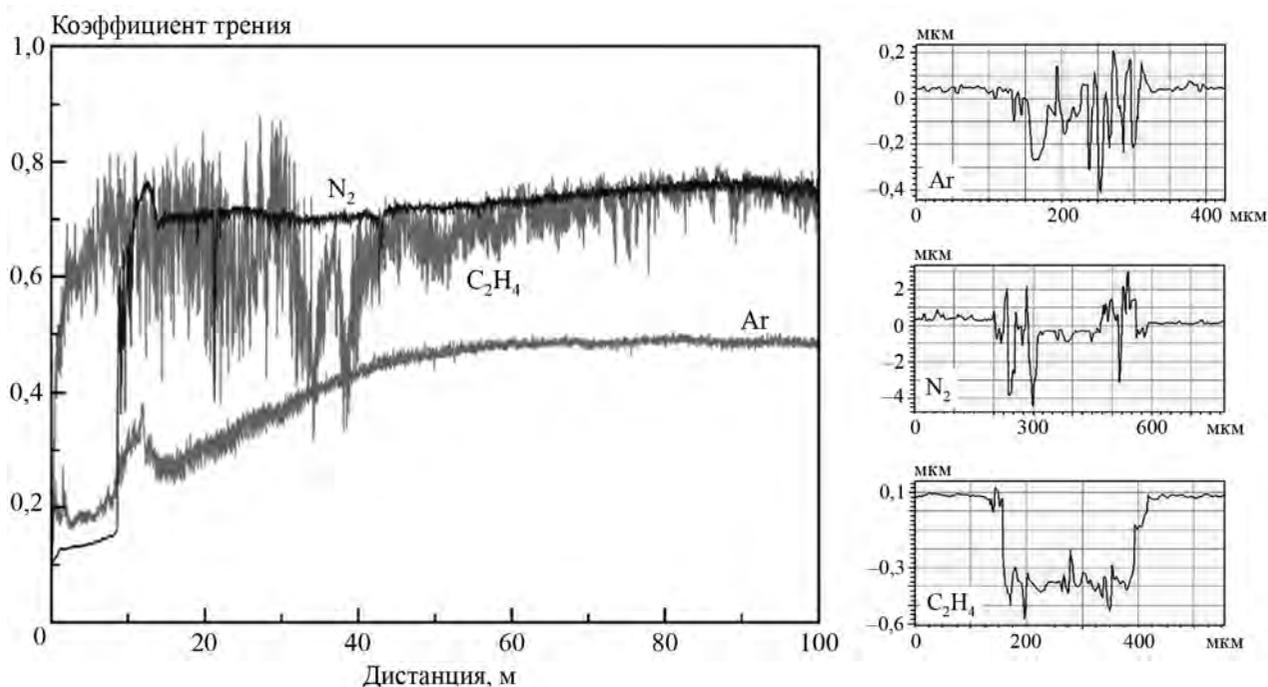


Рис. 3. Коэффициент трения и 3D-профили дорожек износа покрытий системы Ta–Zr–Si–B–C–N, полученных в средах Ar, C₂H₄ и N₂

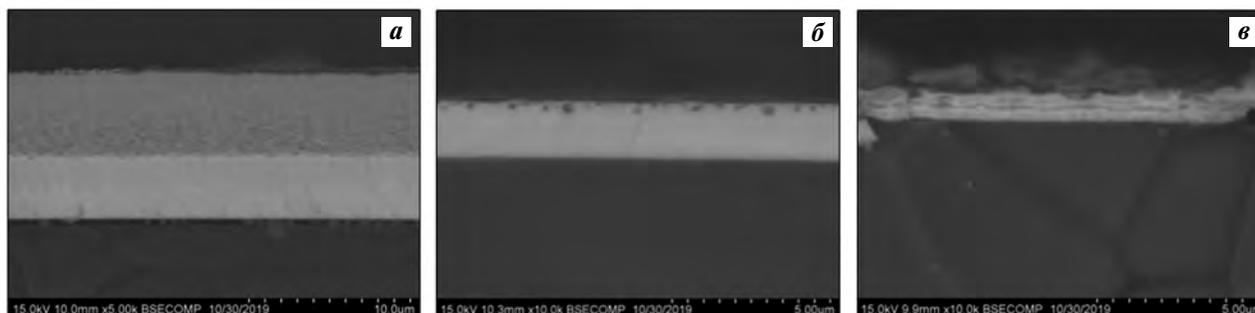


Рис. 4. Данные СЭМ для покрытий, полученных в средах Ar (а), N₂ (б), C₂H₄ (в), после отжига при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч

фия дорожки видно, что глубина износа не более 0,5 мкм при толщине покрытия 4,1 мкм. Приведенный износ образца I составил $2,58 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$. Покрытие, полученное в азоте, показало низкий и стабильный коэффициент трения на дистанции от 0 до 8 м, равный 0,10–0,15.

Резкий скачок f до значения 0,76, соответствующего материалу подложки, говорит о полном износе покрытия, что подтверждается данными профилометрии. Для покрытия, осажденного в этилене, величина f постепенно возрастала с $\sim 0,12$ до 0,77 вследствие непрерывного его разрушения. Выход на подложку наблюдался на дистанции около 10 м.

Жаростойкость

Для оценки жаростойкости были проведены высокотемпературные отжиги покрытий на воздухе и последующие исследования с помощью методов СЭМ и ЭДС. Результаты экспериментов показали, что на поверхности покрытий Ta–Zr–Si–B после выдержки в течение 1 ч при температуре 1000 °C формируется выраженный слой с высокими плотностью и сплошностью на основе оксидов кремния и тантала (состав, ат. %: 73,5 O, 12,1 Si, 12,5 Ta и 1,9 Zr) толщиной 5 мкм (рис. 4). Согласно данным СЭМ и ЭДС под оксидным слоем находится неокисленный слой толщиной 4 мкм, в котором

концентрация кислорода незначительно отличается от уровня в неотожженном образце. Важно отметить отсутствие ярко выраженных процессов рекристаллизации зерен фазы h -TaSi₂. Покрытие Ta—Zr—Si—B—N полностью окислялось при этих условиях. Процесс окисления сопровождался выгоранием азота, в поверхностном слое присутствовали оксиды Ta, Zr и Si.

Вероятно, вследствие малой толщины образец Ta—Zr—Si—B—C также полностью окислился при $t = 1000$ °С. Покрытие 1 было протестировано при 1100 °С и было установлено, что при времени экспозиции 1 ч происходит его окисление на всю глубину, однако при выдержке 30 мин полного окисления не происходит.

Стойкость к термоциклированию

Результаты исследований покрытий 1—3 после термоциклирования показали, что все образцы обладают высокой адгезионной прочностью. После испытаний отслоений и растрескиваний на поверхности образцов не наблюдалось. При увеличении количества циклов отмечено закономерное увеличение толщины оксидной пленки на поверхности вплоть до полного окисления покрытий (образцы 2 и 3).

Структура покрытий после термоциклирования принципиально не отличалась от таковой для образцов после одностадийных изотермических отжигов при тех же температурах. Количество циклов до полного окисления покрытий (см. табл. 2) убывало в ряду покрытий Ta—Zr—Si—B → Ta—Zr—Si—B—N → Ta—Zr—Si—B—C.

Заключение

С помощью магнетронного распыления керамических катодов TaZrSiB в средах Ar, N₂ и C₂H₄ получены покрытия системы Ta—Zr—Si—B—N. Согласно данным РФА, основу нереакционных покрытий составляла фаза TaSi₂ с гексагональной структурой, тогда как образцы, осажденные в азоте и этилене, были рентгеноаморфными. Переход к реакционному распылению сопровождался значительным снижением скорости роста покрытий. Наиболее высокие значения твердости (на уровне 30 ГПа) и упругого восстановления (порядка 79 %) были достигнуты для образцов, полученных в аргоне. Покрытия Ta—Zr—Si—B—N и Ta—Zr—Si—B—C уступали образцам Ta—Zr—Si—B по таким параметрам, как твердость, упругое восстановле-

ние, стойкость материала к упругой деформации разрушения и сопротивление пластической деформации.

Нереакционные покрытия обладали высокой жаростойкостью при $t = 1000$ °С, что может быть связано с положительным влиянием образующейся на их поверхности защитной пленки из стеклофазы и оксида тантала. Введение в состав Ta—Zr—Si—B азота или углерода приводило к значительному снижению жаростойкости, однако добавка азота положительно сказывалась на трибологических свойствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-19-00117.

Авторы выражают благодарность сотрудникам МИСиС П. Логинову, Н.В. Швындиной и М.И. Петржику за помощь в проведении исследований методами РФА, РЭМ и измерений методом наноиндентирования.

Литература/References

1. Nose M., Kawabata T., Watanuki T., Ueda S., Fujii K., Matsuda K., Ikeno S. Mechanical properties and oxidation resistance of CrAlN/BN nanocomposite coatings prepared by reactive dc and rf cosputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. S33—S37.
2. Paternoster C., Fabrizi A., Cecchini R., Spigarelli S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti—Cr—B—N and Ti—Al—Si—B—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203. P. 736—740.
3. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum.* 200. Vol. 57. P. 1—30.
4. Musil J., Daniel R., Soldán J., Zeman P. Properties of reactively sputtered W—Si—N films. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 3886—3895.
5. Lu-Steffes O.J., Sakidja R., Bero J., Perepezko J.H. Multicomponent coating for enhanced oxidation resistance of tungsten. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 207. P. 614—619.
6. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Комаров В.А., Блантер М.С., Скрылёва Е.А., Ширманов Н.А., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Наноструктурные покрытия Ti—Cr—B—N и Ti—Cr—Si—C—N для твердосплавного режущего инструмента. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2010. No. 2. С. 39—47.
Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. Nanostructured Ti—Cr—B—N and Ti—

- Cr—Si—C—N coatings for hard-alloy cutting tools. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. P. 311—318.
7. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Mavrin B.N., Rojas C., Fernandez A., Levashov E.A. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ targets. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3595—3609.
 8. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Fernandez A., Petrzhik M.I. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. 4640—4648.
 9. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Surface modification of TiAlSiCN coatings to improve oxidation protection. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 347. P. 713—718.
 10. Musil J., Zeman P. Hard $a-Si_3N_4/MeN_x$ nanocomposite coatings with high thermal stability and high oxidation resistance. *Solid State Phenomena.* 2007. Vol. 127. P. 31—36.
 11. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.
 12. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Yu. Structure, mechanical properties, and oxidation resistance of ZrB₂, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2018. Vol. 54. P. 1147—1156.
 13. Курюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Исследование тонких покрытий в системе Si—B—C—N, полученных с помощью магнетронного распыления мишеней SiBC. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 4. С. 55—62.
Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V. Investigation of the Si—B—C—N coatings deposited by magnetron sputtering of SiBC targets. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. P. 540—547.
 14. Vlcek J., Hreben S., Kalas J., Capek J., Zeman P., Cerstvy R. Magnetron sputtered Si—B—C—N films with high oxidation resistance and thermal stability in air at temperatures above 1500 °C. *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 2008. Vol. 26. P. 1101—1108.
 15. Zeman P., Capek J., Cerstvy R., Vlcek J. Thermal stability of magnetron sputtered Si—B—C—N materials at temperatures up to 1700 °C. *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 519. P. 306—311.
 16. He J., Zhang M., Jiang J., Vlcek J., Zeman P., Steidl P., Meletis E.L. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si—B—C—N films. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 542. P. 167—173.
 17. Zhestkov B.E., Terent'eva V.S. Multifunctional coating MAI D5 intended for the protection of refractory materials. *Russ. Metallurgy (Metally).* 2010. Vol. 1. P. 33—40.
 18. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo—Si—B and Mo—Al—Si—B coatings. *Corr. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319—327.
 19. Shon I.-J., Ko I.-Y., Chae S.-M., Na K. Rapid consolidation of nanostructured TaSi₂ from mechanochemically synthesized powder by high frequency induction heated sintering. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 679—682.
 20. Li X., Feng J., Jiang Y., Lin H., Feng J. Preparation and properties of TaSi₂—MoSi₂—ZrO₂-borosilicate glass coating on porous SiCO ceramic composites for thermal protection. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 19143—19150.
 21. Xu J., Zhang S.K., Lu X.L., Jiang S., Munroe P., Xie Z.-H. Effect of Al alloying on cavitation erosion behavior of TaSi₂ nanocrystalline coatings. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2019. Vol. 59. No. 104742.
 22. Peng F., Speyer R.F. Oxidation resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂, and TaSi₂ additives. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1489—1494.
 23. Mansour A.N. Effect of temperature on microstructure and electrical properties of TaSi₂ thin films grown on Si substrates. *Vacuum.* 2011. Vol. 85. P. 667—671.
 24. Niu Y., Huang L., Zhai C., Zeng Y., Zheng X., Ding C. Microstructure and thermal stability of TaSi₂ coating fabricated by vacuum plasma spray. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 279. P. 1—8.
 25. Schultes G., Schmitt M., Goettel D., Freitag-Weber O. Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2006. Vol. 126. P. 287—291.
 26. Inui H., Fujii A., Hashimoto T., Tanaka K., Yamaguchi M., Ishizuk K. Defect structures in TaSi₂ thin films produced by co-sputtering. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 2285—2296.
 27. Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. Ablation behavior and thermal protection performance of TaSi₂ coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 3256—3262.
 28. Chung C.K., Chen T.S. Effect of Si/Ta and nitrogen ratios on the thermal stability of Ta—Si—N thin films. *Microelectronic Eng.* 2010. Vol. 87. P. 129—134.
 29. Chung C.K., Chen T.S., Peng C.C., Wu B.H. Thermal stability of Ta—Si—N nanocomposite thin films at different

- nitrogen flow ratios. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3947—3952.
30. Fang J.-S., Su W.-J., Huang M.-S., Chiu C.-F., Chin T.-S. Characteristics of plasma-treated amorphous Ta—Si—C film as a diffusion barrier for copper metallization. *J. Electronic Mater.* 2014. Vol. 43. P. 212—218.
 31. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta—Si—N films with a high Si content. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4091—4096.
 32. Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I., Lev L.C., Mavrin B.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5953—5961.
 33. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Lemesheva M., Rupasov S.I., Levashov E.A. Investigation of Si—B—C—N coatings produced by ion sputtering of SiBC target. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2017. Vol. 53. P. 873—878.
 34. Yoon J.-K., Kim G.-H., Kim H.-S., Shon I.-J., Kim J.-S., Doh J.-M. Microstructure and oxidation behavior of in situ formed TaSi₂—Si₃N₄ nanocomposite coating grown on Ta substrate. *Intermetallics.* 2008. Vol. 16. P. 1263—1272.
 35. Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard nanocomposite coatings. *Comprehensive Mater. Process.* 2014. Vol. 4. P. 325—353.
 36. Ren Y., Qian Y., Xu J., Zuo J., Lia M. Ultra-high temperature oxidation resistance of ZrB₂—20SiC coating with TaSi₂ addition on siliconized graphite. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 15366—15374.
 37. Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moore J.J. Comparative investigation of Ti—Si—N films magnetron sputtered using Ti₅Si₃ + Ti and Ti₅Si₃ + TiN targets. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 204—214.
 38. Bondarev A.V., Vorotilo S., Shchetinin I.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Fabrication of Ta—Si—C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si—Ta—C—(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 359. P. 342—353.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-73-80

Экспериментальное и расчетное определения коэффициента износостойкости покрытий с добавками нанодисперсных частиц карбидов при лазерной наплавке

© 2020 г. В.П. Бирюков, Т.А. Базлова

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова
Российской академии наук (ИМАШ РАН), г. Москва

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

Статья поступила в редакцию 10.01.19 г., доработана 02.11.19 г., подписана в печать 09.11.19 г.

Представлены результаты отечественных и зарубежных исследований по лазерной наплавке покрытий, содержащих упрочняющие карбидные фазы, а также металлографических и трибологических исследований покрытий порошками сплава системы Ni–Cr–B–Si, в том числе с добавлением нанодисперсных частиц карбидов титана и вольфрама. Определены значения коэффициента износостойкости (K_w) покрытий при испытании на абразивное изнашивание по схеме Бринелля–Хаворта. Использование K_w позволило определить коэффициент C при склерометрировании покрытий, зависящий от твердости покрытия, режимов обработки и добавки твердых частиц. Установлено, что на величину C влияет ряд факторов: скорость обработки, плотность подводимой мощности излучения лазера, глубина проплавления основы, наличие и содержание карбидной фазы. Чем выше глубина проплавления, тем ниже износостойкость покрытия, что связано с перемешиванием материала основы и наплавляемого покрытия. Введение наночастиц карбида вольфрама в количестве от 3 до 7 % позволило повысить износостойкость покрытия в 1,5–2,0 раза по сравнению с наплавленным порошковым покрытием из сплава ПР-НХ15СР2 и в 4,6–7,1 раза по отношению к материалу основы – стали 40Х. Микротвердость исходного порошкового покрытия составила 6400–6600 МПа, а с введением в него карбидов она возрастает. Так, при содержании WC 7 % в покрытии микротвердость достигает 7620–9160 МПа. Положительные результаты наплавки получены при плотности энергии излучения до 50 Вт·с/мм², однако при дальнейшем ее увеличении происходят выгорание легирующих элементов и диссоциация карбидов.

Ключевые слова: лазерная наплавка, микротвердость, нанодисперсные частицы карбидов, коэффициент износостойкости.

Бирюков В.П. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории физических методов упрочнения поверхностей трения ИМАШ РАН (101990, г. Москва, Малый Харитоньевский пер., 4). E-mail: laser-52@yandex.ru.

Базлова Т.А. – канд. техн. наук., доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС». (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: tbazlova@mail.ru.

Для цитирования: Бирюков В.П., Базлова Т.А. Экспериментальное и расчетное определения коэффициента износостойкости покрытий с добавками нанодисперсных частиц карбидов при лазерной наплавке. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 73–80.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-73-80.

Biryukov V.P., Bazlova T.A.

Experimental determination and calculation of wear resistance coefficient for coatings with added nanodispersed carbide particles during laser deposition

The paper presents the results of domestic and foreign studies on laser deposition of coatings using hardening carbide phases, as well as metallographic and tribological studies of coatings with Ni–Cr–B–Si alloy powders and with the addition of nanodispersed particles of titanium and tungsten carbides. Wear resistance coefficients of coatings (K_w) were determined in Brinell-Haworth abrasive wear tests. The K_w value was used in coating scratch tests to determine the coefficient C that depends on the coating hardness, treatment modes and addition of solid particles. It was found that the C value is influenced by a number of factors: processing speed, input laser power density, base penetration depth, carbide phase presence and content. The higher the penetration depth, the lower the coating wear resistance due to the mixing of the base material and the deposited coating. The introduction of tungsten carbide nanoparticles in the amount from 3 to 7 % increased the coating wear resistance by 1.5–2.0 times compared to the deposited PR-NiCr15BSi2 coating powder and by 4.6–7.1 times in relation to the base material – 40Cr steel. The microhardness of the initial powder coating was 6400–6600 MPa, and it increases with the introduction of carbides. For example, microhardness reaches 7620–9160 MPa at a WC content of 7 % in the coating. Positive deposition results were

obtained at radiation energy density up to 50 W·s/mm², but its further increase leads to the burnout of alloying elements and dissociation of carbides.

Keywords: laser deposition, microhardness, nanodispersed particles of carbides, wear resistance coefficient.

Biryukov V. P. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Laboratory of physical methods of friction surface hardening, IMASH RAN (101990, Russia, Moscow, Maly Kharitonievsky per., 4). E-mail: laser-52@yandex.ru.

Bazlova T. A. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of casting technologies and artistic processing of materials, NUST «MISIS». E-mail: tbazlova@mail.ru.

Citation: Biryukov V.P., Bazlova T.A. Experimental determination and calculation of wear resistance coefficient for coatings with added nanodispersed carbide particles during laser deposition. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 73–80 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-73-80.

Введение

Одной из основных задач современного машиностроения является повышение ресурса работы машин, станков и агрегатов различного назначения. Даже незначительный износ пар трения приводит к потере функциональных возможностей технических средств. Особую актуальность приобретают технологии восстановления рабочих поверхностей деталей машин и агрегатов. Для восстановления поверхностей трения деталей машин с использованием лазерного излучения применяют порошки на никелевой, кобальтовой и железной основах, а также композиционные покрытия, включающие оксиды и карбиды металлов. Упрочняющими фазами таких покрытий могут быть карбиды и бориды хрома Cr₂₃C₆, Cr₇C₂, CrB, Cr₂B, Cr₇C₃ [1, 2] или высокопрочные карбиды вольфрама WC [3–7], хрома Cr₃C₂ [8], титана TiC [9–13], тантала TaC и др. Они позволяют получать крупные первичные или более мелкие вторичные карбиды этих элементов [14].

Упрочняющие фазы системы Ni–Cr–B–Si покрытий имеют повышенные значения твердости по сравнению с матрицей и вносят существенный вклад в общую твердость покрытий. Однако их наличие в структуре покрытия может неоднозначно влиять на его износостойкость. Известно, что под действием абразивного зерна крупные карбиды склонны к локальной фрагментации [15], также их наличие может приводить к ускоренному износу [16]. Введение в состав хромоникелевого покрытия значительных количеств карбида титана может сопровождаться охрупчиванием покрытия [17]. При наплавке композиционного покрытия состава 75%ПГ-CP2 + 25%TiC происходит резкое снижение (в 2,2–2,5 раза) интенсивности изнашивания по сравнению с покрытием ПГ-CP2 при испытании по корунду [18].

Лазерная наплавка порошка Инконель с добавками до 49 % TiC увеличивает его твердость до 35–40 HRC по сравнению с основой (<15 HRC), а износостойкость при этом повышается до 42 % [19].

Введение в состав порошковой шихты 20 мас.% монокристаллического карбида вольфрама повышает износостойкость покрытия в 6,8 раза по сравнению с материалом основы [20].

Целью настоящей работы являлось определение коэффициента износостойкости покрытий в зависимости от химического состава шихты и режимов лазерной наплавки с помощью склерометрирования и испытаний на абразивное изнашивание.

Оборудование для наплавки образцов и методы исследований

Эксперименты проводили на автоматизированном комплексе ИМАШ РАН [21]. Мощность излучения варьировали в пределах 800–1200 Вт при скорости перемещения луча 5–10 мм/с. Удельная плотность энергии составляла 38–126 Вт·с/мм². Для наплавки выбраны порошки сплава системы Ni–Cr–B–Si с размером частиц $d = 40 \div 100$ мкм марок ПР-НХ15СР2 и ПР-НХ17СР4. В качестве добавок использовали нанопорошки карбидов вольфрама и титана с $d = 20 \div 100$ нм. Перемешивание основного порошкового материала с нанодисперсными частицами карбидов проводили в специальном устройстве «пьяная бочка» в течение 8 ч.

Образцы размерами 15×20×60 мм изготавливали из стали 40Х и чугуна ВЧ60-2. Толщина наплавленного слоя составляла 0,7–0,8 мм. Металлографические исследования выполняли с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 0,98 Н. Структуру и химический состав наплавленных

слоев исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH с системой энергодисперсионного анализа с применением режимов отраженных и вторичных электронов.

Испытания на абразивное изнашивание проводили по схеме Бринелля—Хаворта [22]. К вращающемуся резиновому диску прижимали с нагрузкой 15 Н плоский образец с наплавленным покрытием или образец из основного материала. В зону трения подавали кварцевый песок с размером частиц 0,2—0,6 мм. Продолжительность испытаний составляла 10 мин. Оценку коэффициента износостойкости покрытия и основного материала выполняли склерометрированием [23]. Нагрузка на индентор при царапании на приборе ПМТ-3 составляла 0,98 Н, скорость перемещения алмазного индентора — 10 мм/с.

Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов лазерную наплавку выполняли порошком ПР-НХ15СР2 на образцы из чугуна ВЧ60-2. В табл. 1 представлены результаты определения микротвердости и износостойкости по ширине царапины в сравнении с испытаниями на абразивное изнашивание при наплавке чугуна. Коэффициент износостойкости определялся из соотношения [23]

$$K = Cb/d, \quad (1)$$

где b и d — ширина царапин основного материала и наплавленного слоя соответственно, мкм; $C = 0,7 \div 5,5$ — коэффициент, зависящий от ряда факторов (твердость покрытия, режимы обработки и добавки).

Для определения коэффициента C проводили испытания образцов на абразивное изнашива-

ние по схеме Бринелля—Хаворта. По полученным результатам вычисляли среднюю потерю массы 3 образцов с покрытиями и 3 эталонов из материала основы. Коэффициент износостойкости при абразивном изнашивании ($K_{и}$) рассчитывали делением средних значений потери массы эталона и наплавленного образца. В формуле (1) заменяли расчетное значение K на экспериментальное $K_{и}$ и вычисляли коэффициент C .

При лазерной наплавке обр. 2 глубина зоны оплавления основного материала (чугуна) не превышала 100 мкм. Зона наплавки обр. 3 и 4 имеет пониженное значение микротвердости, связанное с глубоким проплавлением основы на 0,4—0,5 и 0,7—0,8 мм соответственно, что вызвано превышением удельной плотности энергии при обработке образцов. При этом коэффициент износостойкости снизился в 1,3 и 1,7 раза соответственно. Его величина зависит от микротвердости наплавленного слоя, наличия карбидов и глубины проплавления основного материала. При наплавке порошком без карбидов основное влияние на $K_{и}$ оказывает глубина проплавления: чем она больше, тем меньше микротвердость и коэффициент износостойкости.

На рис. 1 представлена макроструктура покрытия ПР-НХ15СР2, нанесенного на чугун ВЧ60-2.

Во второй серии экспериментов лазерную наплавку на образцы из стали 40Х выполняли порошком ПР-НХ17СР4, в том числе с добавками нанокарбида титана. При оптимальных режимах обработки получены значения микротвердости наплавленного покрытия в диапазоне 7840—10600 МПа. При этом значение $K_{и}$ при склерометрировании равно 10, а при испытании на абразивное изнашивание — 10,3 (табл. 2).

При повышенной мощности излучения или низкой скорости перемещения детали (луча) про-

Таблица 1. Результаты определения микротвердости и коэффициента износостойкости при наплавке порошка на основу из чугуна

№ обр.	Марки материалов	Микротвердость, МПа	Ширина царапины, мкм	Коэффициент C	Коэффициенты износостойкости	
					K	$K_{и}$
1	Чугун ВЧ60-2	3910–4380	35	1	1	1
2	ПР-НХ15СР2	4950–5520	28	1,2	1,5	1,53
3	ПР-НХ15СР2	4680–5220	28,5	1	1,18	1,22
4	ПР-НХ15СР2	4390–4960	28,9	0,7	0,85	0,88

Таблица 2. Результаты определения микротвердости и коэффициента износостойкости при наплавке на сталь 40X порошков марок ПР-НХ17СР4 и 1360 («Höganäs», Швеция) с добавками нанокарбида титана

№ обр.	Марки материалов	Микротвердость, МПа	Ширина царапины, мкм	Коэффициент С	Коэффициенты износостойкости	
					К	К _и
1	Сталь 40X	1970–2260	40	1	1	1
2	ПР-НХ17СР4	7840–10600	18	4,5	10	10,3
3	ПР-НХ17СР4	7180–9640	19,2	3	6,25	6,2
4	ПР-НХ17СР4	6120–9180	20,3	1,8	3,54	3,52
5	1360 + 10%TiC	8670–11200	18	5	11,1	11,2
6	1360 + 10%TiC	7650–9870	18,7	3	6,41	6,5
7	1360 + 10%TiC	6580–8960	20,1	1,9	3,78	3,9

Таблица 3. Результаты определения коэффициента износостойкости при наплавке на сталь 40X порошка ПР-НХ15СР2, в том числе с добавками нанокарбида вольфрама

№ обр.	Марки материалов	Микротвердость, МПа	Ширина царапины, мкм	Коэффициент С	Коэффициенты износостойкости	
					К	К _и
1	Сталь 40X	2320–2440	32	1	1	1
2	ПР-НХ15СР2	6400–6600	23	2,5	3,5	3,54
3	ПР-НХ15СР2 + 3%WC	6920–7600	20,5	2,9	4,6	4,58
4	ПР-НХ15СР2 + 5%WC	7180–8060	18,9	3,16	5,8	5,83
5	ПР-НХ15СР2 + 7%WC	7620–9160	17,4	3,85	7,1	7,12

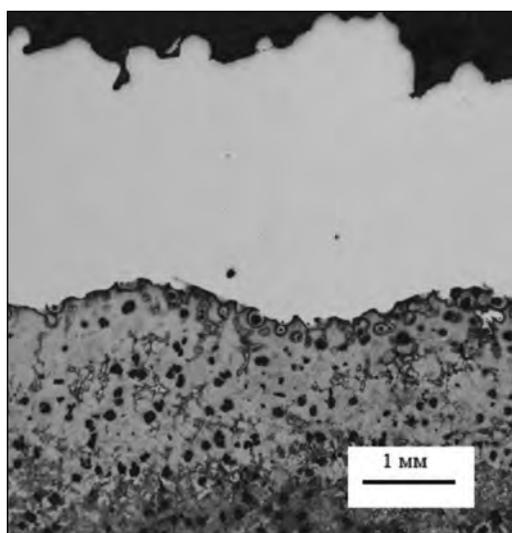


Рис. 1. Макроструктура покрытия ПР-НХ15СР2, нанесенного на чугуны ВЧ60-2 (×50)

исходит проплавление материала основы на глубину 0,4–0,8 мм (см. обр. 6 и 7 в табл. 2). Это приводит к резкому уменьшению микротвердости наплавленного слоя и появлению дефектов в виде пор и трещин. При отклонении от оптимальных режимов наплавки и проплавлении основы на глубину более 0,1 мм наблюдается уменьшение коэффициента износостойкости покрытия в 2–4 раза даже при введении в состав шихты до 10 % нанопорошка карбида титана. Это объясняется тем, что при превышении порогового значения удельной плотности энергии выше 50 Вт·с/мм² происходят диссоциация карбидов и выгорание части легирующих элементов.

В третьей серии экспериментов на образцы из стали 40X наплавляли порошок ПР-НХ15СР2, в том числе с добавками 3–7 % наночастиц карбида вольфрама размером 20–100 нм (табл. 3).

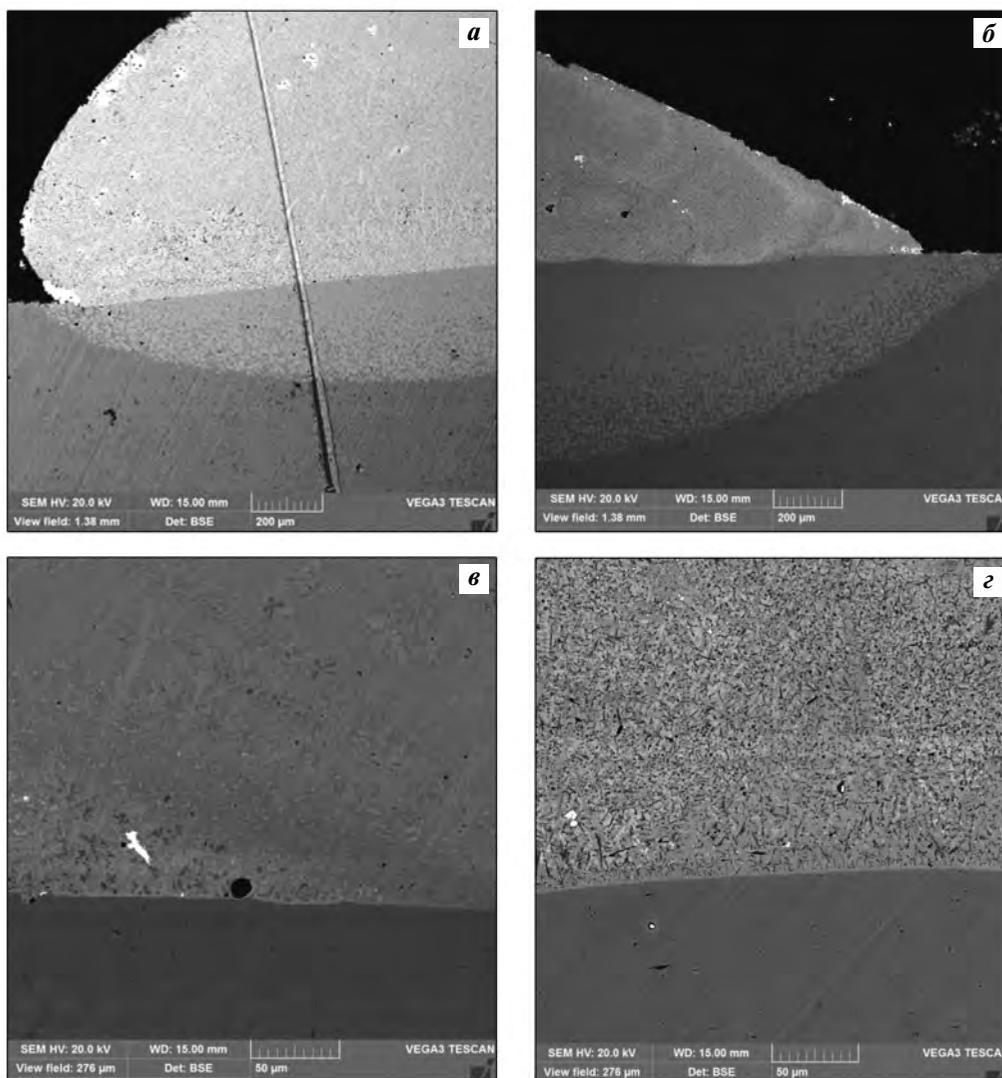


Рис. 2. Микроструктуры наплавленных валиков порошком ПР-НХ15СР2 + WC расфокусированным (*а, в*) и сканирующим (*б, г*) лучами
а, б – увеличение 200^х; *в, г* – 1000^х

Введение наночастиц карбида вольфрама позволяет повысить износостойкость покрытия в 1,5–2,0 раза по сравнению с наплавленным покрытием ПР-НХ15СР2 без добавок и в 4,6–7,1 раза по отношению к материалу основы — стали 40Х. Микротвердость исходного порошкового покрытия составила 6400–6600 МПа, а с введением карбидов она возрастает и при содержании 7 % WC в покрытии ее величина соответствует 7620–9160 МПа.

На рис. 2, *а, б* представлены макроструктуры образца единичной наплавленной дорожки порошком ПР-НХ15СР2 + WC с нанесенной царапиной. Под зоной наплавки расположена зона лазерной закалки из твердого состояния. Равномерная

ширина царапины в зоне наплавки свидетельствует об однородности механических свойств в покрытии.

На рис. 3 показаны графики распределения химических элементов наплавленного слоя на границе с материалом основы расфокусированным лазерным лучом и сканирующим с частотой 220 Гц лазерным лучом. Применение поперечных высокочастотных колебаний лазерного луча приводит к оплавлению стали 40Х на глубину до 50 мкм. На рис. 3, *б* наблюдается железо, количество которого практически равно содержанию никеля на границе со сталью 40Х. Металлургическое соединение материала наплавки и осно-

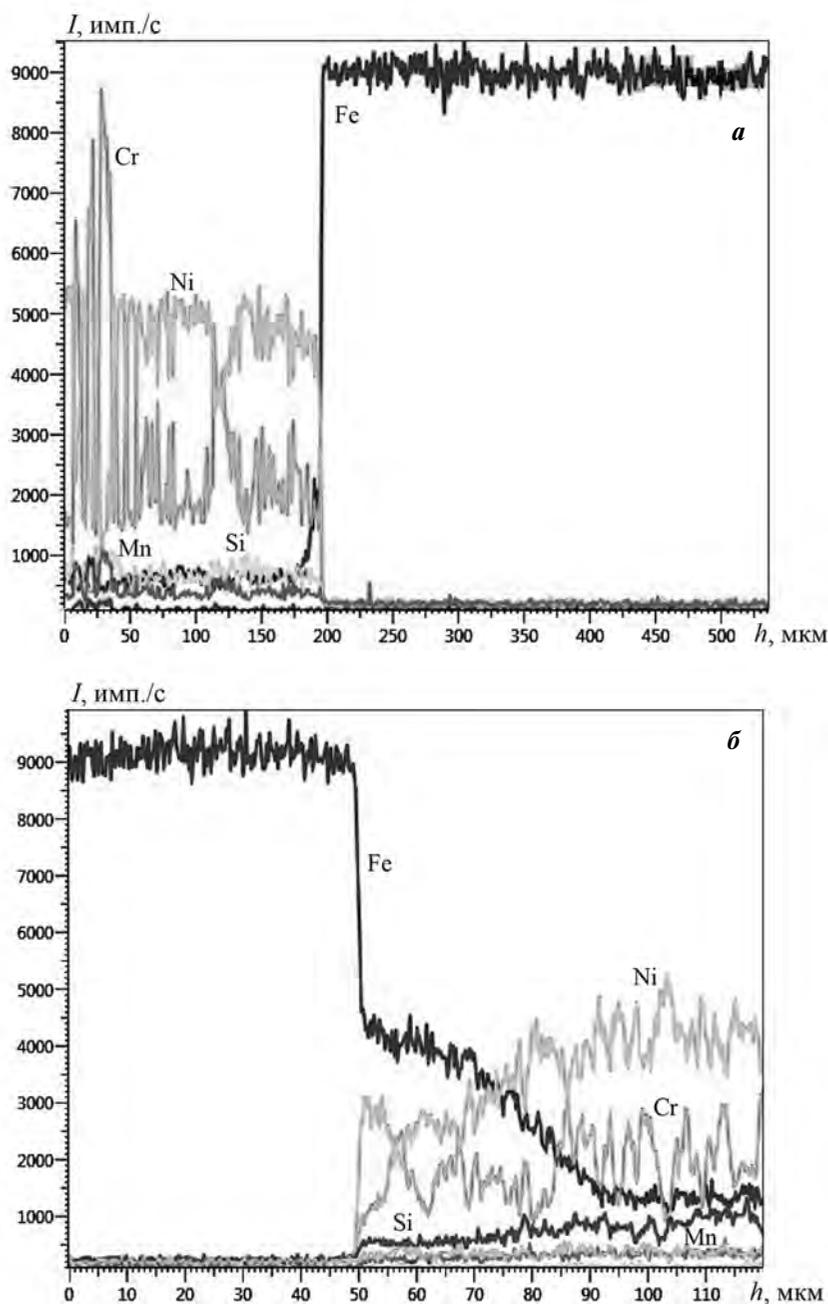


Рис. 3. Распределение химических элементов в наплавленном слое на границе со сталью 40Х
а – наплавка расфокусированным лучом, *б* – наплавка сканирующим с частотой 220 Гц лучом

вы свидетельствует о более высокой прочности межатомных связей между соединяемыми частями при использовании высокочастотного сканирования луча при одинаковых мощности излучения и скорости перемещения образца. Положительные результаты наплавки получены при плотности энергии излучения до $50 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{мм}^2$. При дальнейшем увеличении этого значения происходят выгорание легирующих элементов и диссоци-

ация карбидов. Износостойкость при этом резко снижается.

Разработанная методика определения коэффициента износостойкости с помощью склерометрирования позволяет на образцах-свидетелях металлографическими исследованиями сократить цикл испытаний и в ряде случаев быть единственным способом оценки износостойкости крупногабаритных изделий: коленчатых валов, валков

прокатных станов, шеек валов газовых и паровых турбин и других узлов трения.

Дальнейшие исследования в этой области позволят более точно определять коэффициент износостойкости с учетом поступления новых данных по различным порошковым материалам.

Заключение

Разработаны технологические процессы лазерной наплавки покрытий порошками сплава системы Ni—Cr—B—Si, показывающие повышение износостойкости в 1,5—10,0 и 4,6—11,2 раза (при введении нанодисперсных частиц карбидов титана и вольфрама) по сравнению с материалом основы. Наибольшее влияние на износостойкость оказывают добавки нанодисперсных частиц WC в порошки средней твердости (ПР-НХ15СР2), что связано с увеличением микротвердости с 6400—6600 до 7620—9160 МПа в матрице покрытия и высокой способностью к сопротивлению абразивному изнашиванию карбидов.

Разработана методика определения износостойкости покрытий при лазерной наплавке с помощью склерометрирования и абразивного изнашивания. Отклонение коэффициентов износостойкости покрытий в обоих методах составило не более 5 %. Показано, что превышение плотности энергии лазерного излучения более 50 Вт·с/мм² приводит к диссоциации карбидов и резкому снижению коэффициента износостойкости при лазерной наплавке покрытий.

Литература/References

1. Li Q., Zhang D., Lei T., Chen Ch., Chen W. Comparison of laser-clad and furnace-melted Ni-based alloy microstructures. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 137. P. 122—135.
2. Gomez-del R.T., Garrido M.A., Fernandez J.E., Cadenas M., Rodriguez Y. Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings. *Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 204. No. 1-3. P. 304—312.
3. St-Georges L. Development and characterization of composite Ni—Cr + WC laser cladding. *Wear.* 2007. Vol. 263. No. 1-6. P. 562—566. DOI: 10.1016/j.wear.2007.02.023.
4. Janicki D. Direct diode laser cladding of inconel 625/WC composite coatings. *J. Mech. Eng.* 2016. Vol. 62. No. 6. P. 343—372. DOI: 10.5545/sv-jme.2015.3194.
5. Zhou S., Huang Y., Zeng X., Hu Q. Microstructure characteristics of Ni-based WC composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 480. No. 1-2. P. 564—572. DOI: 10.1016/j.msea.2007.07.058.
6. Rong T., Gu D., Shi Q., Cao S., Xia M. Effects of tailored gradient interface on wear properties of WC/Inconel 718 composites using selective laser melting. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 418—427.
7. Shi Y., Li Y., Liu J., Yuan Z. Investigation on the parameter optimization and performance of laser cladding a gradient composite coating by a mixed powder of Co50 and Ni/WC on 20CrMnTi low carbon alloy steel. *Opt. Laser Technol.* 2018. Vol. 99. P. 256—270. DOI: 10.1016/j.optlastec.2017.09.010.
8. Han B., Li M., Wang Y. Microstructure and wear resistance of laser clad Fe—Cr₃C₂ composite coating on 35CrMo steel. *JMEPEG.* 2013. Vol. 22. P. 3749—3754. DOI: 10.1007/s11665-013-0708-7.
9. Hong C., Gu D., Dai D., Gasser A., Weisheit A., Kelbassa I., Zhong M., Poprawe R. Laser metal deposition of TiC/Inconel 718 composites with tailored interfacial microstructures. *Opt. Laser Technol.* 2013. Vol. 54. P. 98—109. DOI: 10.1016/j.optlastec.2013.05.011.
10. Wilson J.M., Shin Y.C. Microstructure and wear properties of laser-deposited functionally graded Inconel 690 reinforced with TiC. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 207. P. 517—522. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.058.
11. Shibang M., Zhihao D., Zhenwei X., Yang X., Chao L., Houjie S. Parameter optimization and microstructure evolution of in-situ TiC particle reinforced Ni-based composite coating by laser cladding. *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2018. Vol. 11. No. 2. P. 88—95. DOI: 10.25103/jestr.112.13.
12. Lei Y., Sun R., Lei J., Tang Y., Niu W. A new theoretical model for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings on Ti₆Al₄V alloys. *Opt. Laser. Eng.* 2010. Vol. 48. P. 899—905. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2010.03.016.
13. Li J., Chen C., Squartini T., He Q. A study on wear resistance and microcrack of the Ti₃Al/TiAl + TiC ceramic layer deposited by laser cladding on Ti—6Al—4V alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 257. P. 1550—1555. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.08.094.
14. Nurminen J., Nakki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 472—478. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.10.008.
15. Leech P. W., Li X. S., Alam N. Comparison of abrasive wear of a complex high alloy hardfacing deposit and WC—Ni based metalmatrix composite. *Wear.* 2012. Vol. 294-295. P. 380—386.

16. *Van Acker K., Vanhoyweghen D., Persoons R., Vangrunderbeek J.* Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings. *Wear*. 2005. Vol. 258. P. 194–202. DOI: 10.1016/j.wear.2004.09.041.
17. *Cai B., Tan Y.F., He L., Tan H., Li G.* Tribological Properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 13. P. 1681–1688. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62648-5.
18. *Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю.* Роль упрочняющих фаз в сопротивлении абразивному изнашиванию NiCrBSi покрытий, сформированных лазерной наплавкой. *Трение и износ*. 2017. No. 4. (38). С. 311–318.
Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Y. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *J. Friction and Wear*. 2017. Vol. 38. No. 4. P. 272–278.
19. *Wilson J.M., Shin Y.C.* Microstructure and wear properties of laser-deposited functionally graded Inconel 690 reinforced with TiC. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 207. No. 25. P. 517–522. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.058.
20. *Ma Q., Li Y., Wang J., Liu K.* Microstructure evolution and growth control of ceramic particles in wide-band laser clad Ni60/WC composite coatings. *Mater. Design*. 2016. Vol. 92. P. 897–905. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.121.
21. *Бирюков В.П., Дозоров А.В.* Лазерные системы для упрочнения, наплавки деталей и точного раскроя листового материала. *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 2006. Т. 35. No. 1. С. 60–66.
Biryukov V.P., Dozorov A.V. Laser systems for hardening and surfacing of parts and for precise sheet layout. *J. Mach. Manufact. Reliabil.* 2006. Vol. 35. No. 1. P. 46–51.
22. *Хрущов М.М., Бабичев М.М.* Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970.
Hrushchov M.M., Babichev M.M. Abrasive wear. Moscow: Nauka, 1970 (In Russ.).
23. *Бирюков В.П., Гудушаури Э.Г., Фишков А.А., Татаркин Д.Ю.* Способ определения износостойкости покрытия: Пат. 2644440 (РФ). 2018.
Biryukov V.P., Gudushauri E.G., Fishkov A.A., Tatarkin D.Yu. Method for determining the wear resistance of the coating: Pat. 2644440 (RF). 2018 (In Russ.).

Вышел в свет учебник «**Твердые сплавы**» (авторы: Панов В.С., Коняшин И.Ю, Левашов Е.А., Зайцев А.А.) – издательский дом НИТУ «МИСиС», 2019 г., 398 с.

Даны современные представления о теории и практике твердых сплавов, рассмотрены общие и специальные вопросы технологии производства современных спеченных твердых сплавов, их структурные особенности и свойства. Изложены физико-химические основы получения материалов нового поколения, в том числе наноструктурированных, иерархических, функционально-градиентных твердых сплавов. Освещены технологические процессы получения исходных порошков карбидов, твердосплавных смесей и изделий из них, а также методы контроля полуфабрикатов и готовых изделий. Проанализированы фундаментальные основы металловедения, особенности формирования структуры твердых сплавов, технологии нанесения износостойких покрытий. Даны области применения твердых сплавов в различных отраслях промышленности.

Заказать учебник можно по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, издательский дом НИТУ «МИСиС», а также по телефонам: (495) 638-44-16, (495) 638-44-43.