

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

3 - 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» (издательство)

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, НИТУ «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.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://powder.misis.ru>

Ведущий редактор: Соснина О.В.

Выпускающий 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. 10,75

Подписано в печать 15.09.2020 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
Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск
Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород
Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва
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
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
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., СПбГИ (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
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
Bagliuk G.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria
Estrin Yu. – 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
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA
Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy
Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India
Vityaz' P.A. – Prof., Dr., Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

©  ГИИ 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

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

3 - 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: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Sosnina O.V.

Executive 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 10,75

Signed print 15.09.2020 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration 10.06.2016

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

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya», 2020

Editor-in-Chief

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

Editorial Board

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 RAS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia

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

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

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

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

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

Vityaz' P.A. – Prof., Dr., Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Дворник М.И., Михайленко Е.А.

Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава VK15 в воде 4

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Баглюк Г.А., Кирилюк С.Ф.

Численный анализ процесса объемной штамповки пористых заготовок в штампе с реализацией активных сил трения 17

Ревущий А.В., Сырнев Б.В., Лопатин В.Ю., Семилюцкая О.В., Сегада Т.А.

Исследование формирования армирующей фазы на границах зерен спеченного бериллия 25

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Акопджанян Т.Г., Чемагина Е.А., Боровинская И.П.

Изучение возможности получения плотных материалов на основе твердого раствора AlN–SiC в одну стадию методом СВС-газостатирования 34

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А., Волкова В.А., Ташев В.П., Тимофеев А.Н.

Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе HfB₂–SiC 41

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Щитов Н.Н., Лозован А.А.

Оптимизация свойств пиролитических карбидохромовых покрытий 55

Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Харин Е.В., Усманова Г.Ш., Жигалина О.М.

Исследование процессов формирования неравновесного фазово-структурного состояния в пленках FeTiB, полученных магнетронным напылением 65

Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Баграмов Р.Х., Аксененков В.В., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н.

Наноструктурированные деформационно-упрочняемые алюминий-магниевого сплавы, модифицированные фуллереном C₆₀, полученные методом порошковой металлургии. Часть 1. Влияние концентрации магния на структуру и фазовый состав порошков 76

Хроника

Памяти Гопала Шанкара Упадхья 85

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Dvornik M.I., Mikhailenko E.A.

Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water 4

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Bagliuk G.A., Kyryliuk S.F.

Numerical analysis of porous blank die forging in the die with the implementation of active friction forces 17

Revutsky A.V., Syrnev B.V., Lopatin V.Yu., Semilutskaya O.V., Segeda T.A.

Research of reinforcement phase formation on the borders of sintered berillium grains 25

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Akopdzhanyan T.G., Chemagina E.A., Borovinskaya I.P.

Study into the feasibility of obtaining dense materials based on AlN–SiC solid solution in one stage by SHS gasostatic processing 34

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A., Volkova V.A., Tashev V.P., Timofeev A.N.

Structure, properties and oxidation resistance of prospective HfB₂–SiC based ceramics 41

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Schitov N.N., Lozovan A.A.

Optimization of pyrolytic chromium carbide coating properties 55

Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Harin E.V., Usmanova G.Sh., Zhigalina O.M.

Investigation of the processes of the formation of a nonequilibrium phase-structural state in FeTiB films obtained by magnetron sputtering 65

Evdokimov I.A., Khayrullin R.R., Bagramov R.Kh., Aksenkov V.V., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Kulnitskiy B.A., Kirichenko A.N.

Nanostructured strain hardened aluminum-magnesium alloys modified by C₆₀ fullerene obtained by powder metallurgy. Part 1. Effect of magnesium concentration on the structure and phase composition of powders 76

Chronicle

In memory of Gopal Shankar Upadhyaya 85

УДК 621.762.27

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16

Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава ВК15 в воде

© 2020 г. М.И. Дворник, Е.А. Михайленко

Институт материаловедения Хабаровского научного центра (ИМ ХНЦ) ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 16.09.19 г., доработана 16.11.19 г., подписана в печать 23.01.20 г.

Аннотация: Проведено исследование возможности производства ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием (ЭЭД) отходов твердого сплава ВК15 в воде. В результате ЭЭД сплава в кислородсодержащей жидкости концентрация углерода в образующемся порошке снижается с 5,3 до 2,3 %. При нагреве порошка до температуры 900 °С в вакууме содержание углерода падает до 0,2 % из-за наличия кислорода. Полученный порошок включает фазы WC, W₂C и Co. Частицы имеют дендритную структуру, состоящую из вновь сформированных вольфрамсодержащих зерен и кобальтовых прослоек. В ходе работы проведено контролируемое удаление кислорода и восполнение углерода в образовавшемся порошке при нагреве в атмосфере CO до $t = 900$ °С. Прошедший обработку порошок имеет необходимый фазовый состав (WC + Co) и содержит 5,3 % углерода. Частицы после восполнения углерода сохраняют сферическую форму. Зерна WC в частицах приобретают пластинчатую конфигурацию, пространство между которыми заполнено кобальтом. Средний диаметр зерен оказался меньше, чем в исходном сплаве. В результате спекания полученного порошка в вакууме при температуре 1390 °С получен ультрамелкозернистый твердый сплав WC–15Co, средний диаметр зерен WC в котором составил 0,44 мкм, что в несколько раз меньше, чем в исходном сплаве (1,8 мкм). При этом большинство зерен сохраняют пластинчатую форму. За счет мелкозернистости и 15%-ного содержания кобальта полученный сплав имеет высокие показатели твердости (1620 HV), трещиностойкости (13,2 МПа·м^{1/2}) и прочности (1920 МПа). По совокупности характеристик этот материал не уступает аналогам, полученным другими методами.

Ключевые слова: ультрамелкозернистый твердый сплав, электроэрозионное диспергирование, дефицит углерода, спекание, твердость.

Дворник М.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории порошковой металлургии ИМ ХНЦ ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Михайленко Е.А. – канд. физ.-мат. наук, ученый секретарь ИМ ХНЦ ДВО РАН. E-mail: mea80@list.ru.

Для цитирования: Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава ВК15 в воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 4–16.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16.

Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water

M.I. Dvornik, E.A. Mikhailenko

Institute of Materials Science of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (IM FEB RAS), Khabarovsk

Received 16.09.2019, revised 16.11.2019, accepted for publication 23.01.2020

Abstract: The study covers the possibility of WC–15Co ultrafine cemented carbide production from powder obtained by spark erosion (SE) of VK15 cemented carbide waste in water. As a result of SE in an oxygen-containing liquid (H₂O), the carbon content in the resulting powder decreases from 5.3 to 2.3 %. When the powder is heated to 900 °C in vacuum, the carbon content decreases to 0.2 % due to the presence of oxygen. The powder obtained consists of WC, W₂C and Co phases. Particles have a dendritic structure consisting of newly formed tungsten-containing grains and cobalt interlayers. The controlled removal of oxygen and carbon replenishment in the resulting powder were carried out by heating in the CO atmosphere to $t = 900$ °C. The processed powder has a required phase composition (WC + Co) and carbon content (5.3 %). Particles retain

their spherical shape after carbon replenishment. WC grains in particles become plate-shaped with the space between them filled with cobalt. The average grain diameter is smaller than in the initial alloy. The vacuum sintering of the resulting powder at 1390 °C made it possible to obtain WC–15Co ultrafine-grained cemented carbide with an average WC grain diameter of 0.44 μm . It is several times smaller than the average grain diameter in the initial alloy (1.8 μm). Most grains retain their plate shape. The resulting alloy combines high hardness (1620 HV), increased fracture toughness (13.2 MPa·m^{1/2}) and strength (1920 MPa) due to its fine-grain structure and 15 % cobalt content. In terms of the set of its properties, this alloy is not inferior to analogues obtained by other methods.

Keywords: ultrafine cemented carbide, spark erosion, carbon deficiency, sintering, hardness.

Dvornik M.I. – Cand. Sci. (Eng.), Senior research scientist, Powder metallurgy laboratory, Institute of Materials Science of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (IM FEB RAS) (680042, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Mikhailenko E.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math), Scientific secretary, IM FEB RAS. E-mail: mea80@list.ru.

For citation: Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya* (Powder Metallurgy and Functional Coatings). 2020. No. 3. P. 4–16 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16.

Введение

Благодаря сочетанию высокой износостойкости и надежности твердые WC–Co-сплавы (ТС) уже почти 100 лет остаются наиболее распространенным инструментальным материалом, применяемым для обработки резанием [1–3]. Современные ученые работают над созданием и исследованием ультрамелкозернистых (УМЗ) ТС, которые значительно превосходят существующие мелкозернистые по износостойкости за счет высокой твердости [2–19]. Одной из проблем производства УМЗ-сплавов является высокая себестоимость получения порошков карбида вольфрама ввиду необходимости длительного измельчения или применения дорогостоящих методик их получения [2, 4, 6, 10, 11, 20].

В качестве недорогого исходного сырья можно использовать отходы твердых сплавов [1, 21], которые накапливаются на предприятиях в виде изношенных и сломанных пластин и инструментов. Перспективным экономичным способом получения наноструктурных порошков из отходов ТС является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) [22–30]. В основе этой технологии лежит действие искрового разряда между анодом и катодом (рис. 1). Измененные под воздействием искровых разрядов приповерхностные слои электродов эродируют в жидкой, паровой и твердой фазах [31–33]. При этом в области разряда реализуются определенные условия: разогрев до $T \approx 10^4$ К и последующее охлаждение со скоростью 10^6 – 10^9 К/с, приводящие к образованию наноструктурных и даже аморфных частиц

с равномерным распределением в них элементов [26, 30, 34].

Несмотря на потенциальную возможность производства УМЗ-сплавов из полученных путем ЭЭД наноструктурных частиц [26, 35], их применение ограничено восстановлением деталей машин [36] и добавками в порошок обычного твердого сплава [25]. Одной из причин этого является изменение химического состава, возникающее при взаимодействии компонентов жидкости и поверхности эродируемых кусков (образование измененного поверхностного слоя) и формирующихся частиц [26, 30]. При ЭЭД в масле или керосине формируется избыток углерода [37–40], а в дистиллированной воде — его недостаток [26, 29]. Так, при ЭЭД сплава ВК8 в воде содержание углерода в порошке снижается до 2–3 % [24, 26, 29] вместо исходного значения 5,6 %. Кроме этого, отметим неоднородный гранулометрический состав, включающий относительно крупные частицы, полученные хрупким разрушением [26, 28], и низкую производительность процесса.

Решить задачу восполнения углерода в вольфрам-кобальтовом порошке после ЭЭД в воде можно путем обработки его в атмосфере СО [25, 26, 34, 41]. Увеличить производительность и избавиться от крупных частиц (диаметром около 100 мкм) позволяет реализация ЭЭД в специальной установке в насыпном слое [25, 30] с возможностью контроля гранулометрического состава получаемого порошка.

Целью данной работы являлось получение WC–Co-порошка путем ЭЭД в воде с последую-

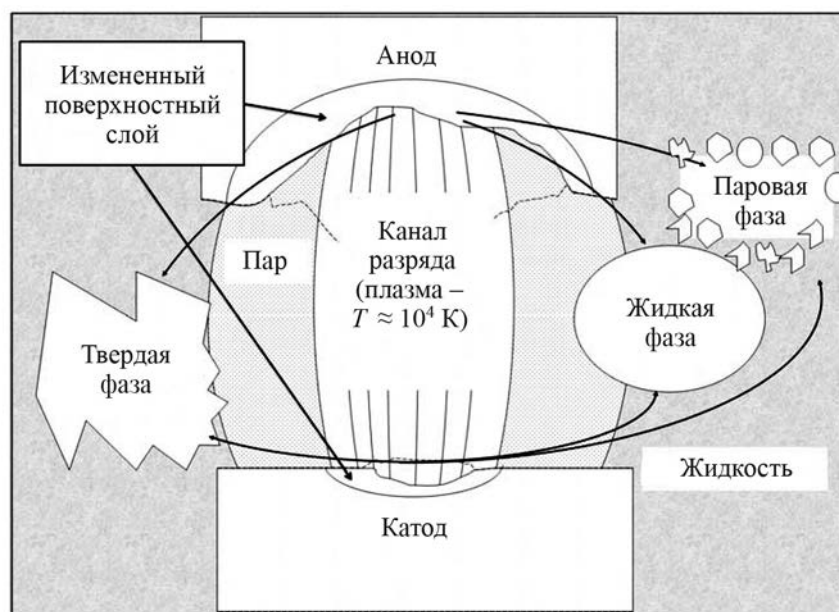


Рис. 1. Схема образования частиц при ЭЭД

Fig. 1. SE particle formation diagram

щим восполнением углерода и спекание из порошка ультрамелкозернистого твердого сплава, обладающего повышенной твердостью.

Методика экспериментов

Исходным материалом для диспергирования был выбран среднезернистый вольфрам-кобальтовый твердый сплав ВК15 (85%WC + 15%Co). Очищенные пластины ТС размерами 10–20 мм и общей исходной массой 200 г диспергировали в специально разработанной установке (рис. 2), которая состоит из генератора импульсов, сосуда с электродами внутренним диаметром 60 мм, сосуда объемом 25 л для отстаивания порошка, перистальтического насоса EcoLine VC-280, трубок и кабелей. Параметры генератора импульсов ($C = 200$ мкФ, $U = 200$ В, $f = 125$ Гц) были подобраны таким образом, чтобы обеспечить необходимую дисперсность при приемлемой производительности. Исходную воду объемом 25 л получали в дистилляторе ДЭ-4. При диспергировании ее постоянно прокачивали через сосуд с электродами, откуда она выносила образованный порошок в емкость для осаждения, где большая часть объема порошка оседала. Подачу воды осуществляли с помощью насоса таким образом, чтобы обеспечить вынос из сосуда с электродами только мелких частиц.

После диспергирования порошок осаждали в течение 2 сут. Затем воду сливали, порошок высушивали на воздухе, определяли его массу, химический (содержание углерода), фазовый и гранулометрический составы. Далее порошок пересыпали в керамический тигель и окончательно высушивали нагревом с 20 до 500 °С в вакуумной печи Carbolite STF. Восполнение недостающего углерода в образце диспергированного порошка массой $m = 70$ г проводили в атмосфере СО при дальнейшем нагреве с 500 до 900 °С в течение 80 мин со скоростью 5 °С/мин и изотермической выдержке 10 мин при $t = 900$ °С. Газ СО для восполнения углерода получали при температуре 1250 °С в отдельной печи, наполненной графитом, через которую пропускали СО₂ со скоростью 175 мл/мин. С помощью газоанализатора Кедр-1а измеряли объемную концентрацию СО₂ после выхода газа из печи, в которой находился диспергированный порошок. По результатам этого измерения определяли количество добавленного углерода по описанной в [41] методике.

Распределение частиц по размерам определяли на лазерном дифракционном анализаторе Analysette 22 Microtec (погрешность 5 %). Оценку дисперсности порошков проводили по среднему диаметру частиц (d) [4, 3], который наилучшим образом учитывает объем, занимаемый частицами. Содержание углерода определяли с помо-

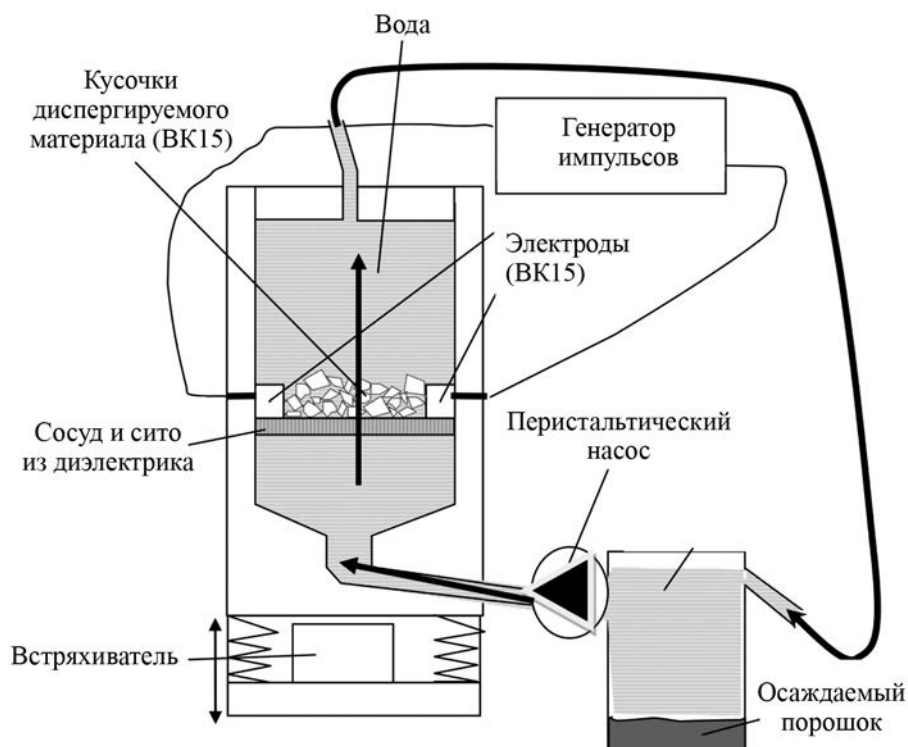


Рис. 2. Схема установки для ЭЭД [42]

Fig. 2. SE installation diagram [42]

щью анализатора EMIA-320V2. Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН 7 в CuK_α -излучении ($\lambda_1 = 1,54051$, $\lambda_2 = 1,54433$, $\lambda_m = 1,54178$, $R = 0,497$). Для удаления линий K_β -серии был использован кобальтовый фильтр, который снизил интенсивность пиков фазы Co . Анализ микроструктуры порошков и полученных образцов сплавов осуществляли в режиме отраженных электронов на растровых микроскопах EVO 40 и Tescan Vega 3. Для выявления микроструктуры частиц был подготовлен шлиф смешанных с эпоксидной смолой частиц. Средний диаметр зерен WC в образцах оценивали методом секущих (ASTM E112-13).

Полученный порошок гранулировали, добавив 1 % каучука, затем прессовали 5 образцов массой по 12 г и спекали в вакуумной печи Carbolite STF при максимальной температуре 1390 °C в течение 60 мин. Полученные образцы шлифовали до размеров, соответствующих ISO (5,25×6×20 мм). Плотность сплава определяли гидростатическим взвешиванием на весах. Испытание на прочность при поперечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) проводили на прессе ИП-250 по ISO 3327:2009. Твердость по Виккерсу всех исследуемых образцов ТС измеряли с помо-

щью твердомера HVS-50 (погрешность 2 %) при нагрузке 30 кгс. Трещиностойкость (K_{IC}) рассчитывали по суммарной длине трещин (l) по схеме Палмквиста (ИСО 28079:2009) с помощью уравнения Шетти:

$$K_{\text{IC}} = 0,028 \sqrt{HV \cdot P / \Sigma l}, \quad (1)$$

где HV — твердость образца, P — нагрузка твердомера.

Результаты и их обсуждение

Эффективность и энергозатраты

Измерения показали, что за 2 ч диспергирования было потреблено 2,9 кВт·ч электроэнергии. Учитывая, что за это время масса электродов уменьшилась на 92 г, производительность установки составила 41 г/ч, а удельные затраты энергии — около 34 кВт·ч/кг. Диспергирование позволило после слива воды собрать 99 % исходного порошка (91 из 92 г).

Принимая, что основная работа при электроэрозионном диспергировании заключается в плавлении небольших объемов исходного материала в лунках и его быстром охлаждении, можно оце-

нить КПД разработанной установки. Оценочные расчеты показали, что для плавления 1 кг сплава WC—15Co требуется затратить 0,33 кВт·ч тепловой энергии (теплоемкость и удельная теплота плавления WC составляют 243 Дж/(кг·К) и 560 кДж/кг соответственно, а Co — 318 Дж/(кг·К) и 275 кДж/кг). Оценивая КПД как соотношение теоретических затрат энергии на плавление и ее реальных затрат на диспергирование, определили, что КПД установки равен 1,1 %. Его относительно низкое значение показывает перспективы повышения эффективности установки.

Состав порошка, полученного диспергированием Морфология частиц

Анализ морфологического состава показал (рис. 3), что подавляющее большинство частиц

имеют сферическую форму, которой обладают частицы, полученные кристаллизацией жидкой фазы [27—32]. Гранулометрическое исследование выявило, что 99 % объема порошка составляют частицы диаметром $d = 1\div 30$ мкм (рис. 4, а), что также соответствует частицам, полученным кристаллизацией жидкой фазы. Избавиться от относительно крупных частиц (размером до 100 мкм [26]), полученных хрупким разрушением, позволило ограничение подачи жидкости насосом до 1,1 л/мин. Это ограничило скорость потока внутри сосуда с электродами значением 6,5 мм/с, равным расчетной скорости осаждения частиц (по закону Стокса) с $d = 30$ мкм и $\rho = 14,1$ г/см³ (плотность ВК15) в воде (плотность 1000 г/см³ и динамическая вязкость 0,001 Па·с). Средний диаметр частиц полученного порошка составил 7,8 мкм.

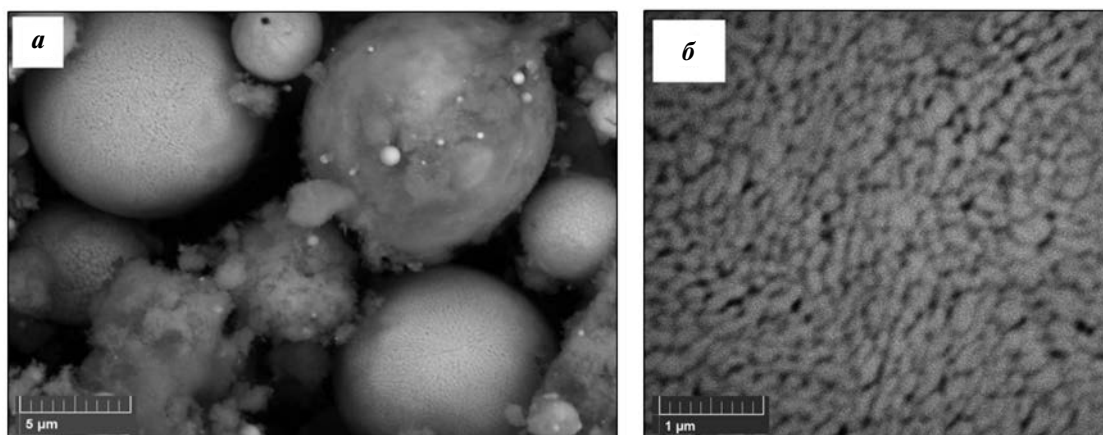


Рис. 3. Морфология (а) и микроструктура (б) частиц, полученных после ЭЭД

Fig. 3. Morphology (a) and microstructure (b) of particles obtained after SE

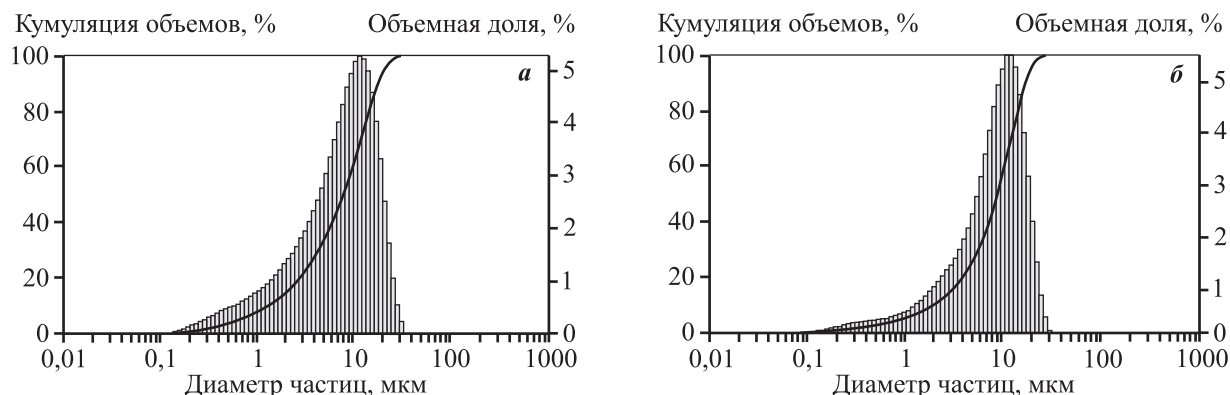
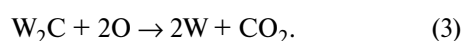
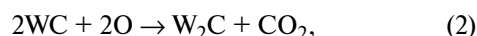


Рис. 4. Распределение объема частиц по размерам после ЭЭД (а) и после восполнения углерода (б)

Fig. 4. Particle size distribution after SE (a) and after carbon replenishment (b)

Фазовый состав и микроструктура частиц

Исходный твердый сплав состоит из зерен WC, пространство между которыми заполнено кобальтом (рис. 5, *а*). Изменение фазового состава начинается в поверхностном слое под тепловым воздействием искровых разрядов и химическим воздействием паров жидкости [26]. Фазовый анализ показал, что в поверхностном слое теряется углерод, а α -WC превращается в W_2C и α -W, что можно представить в виде следующей последовательности реакций:



Из рис. 5, *б* видно, что в измененном поверхностном слое не остается исходной фазы WC. Наибольшую интенсивность имеют пики α -W. Порошок так же, как и поверхностный слой, состоит из фаз α -W и W_2C . При этом содержание W_2C в нем

меньше (см. рис. 5, *в*), чем в поверхностном слое, что объясняется дополнительной потерей углерода в процессе формирования частиц. На фазовой диаграмме не обнаружено метастабильных фаз (β -W и β -WC), которые обычно образуются при ЭД твердых сплавов WC—Co [26—28]. Данный факт можно объяснить особенностью конструкции установки, в которой мелкие частицы многократно попадают под тепловое воздействие искровых разрядов, в результате чего метастабильные фазы распадаются. Под таким длительным воздействием высоких температур происходит дальнейшая потеря углерода в результате протекания реакции (3). Его содержание в полученном порошке, по результатам анализа, составило 2,3 мас.%, что соответствует обнаруженному фазовому составу (W и W_2C). Это ниже, чем значения, полученные при ЭД WC—Co-сплавов в других экспериментах без наличия циркуляции воды.

Из-за малого времени существования расплава (около 100 мкс) и высокой скорости охлаждения

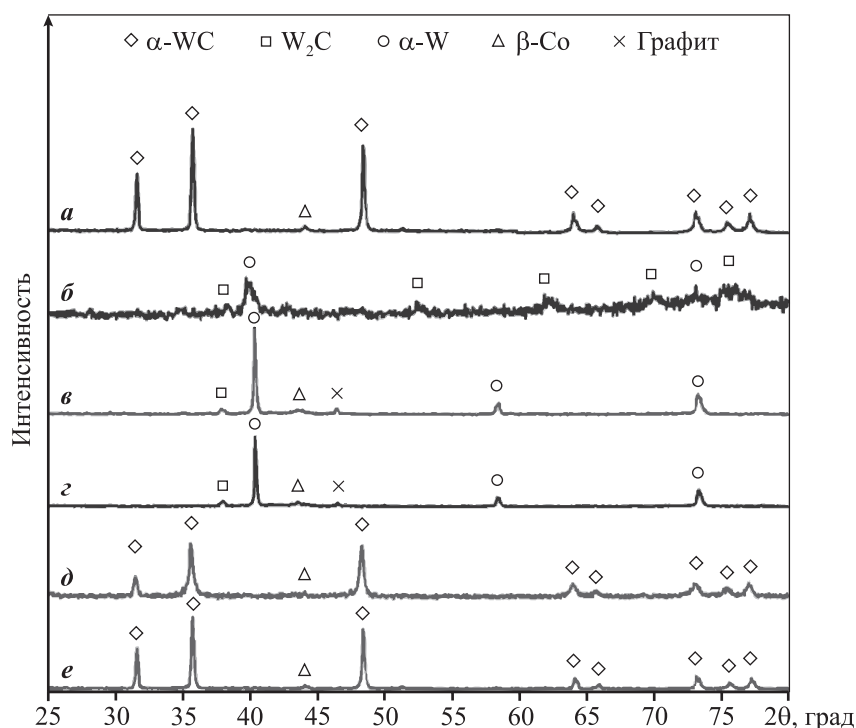


Рис. 5. Фазовый состав частиц

а — исходный среднезернистый сплав WC—15Co; *б* — измененный поверхностный слой; *в* — порошок, полученный диспергированием; *г* — диспергированный порошок, отожженный в вакууме; *д* — порошок после восполнения недостатка углерода; *е* — спеченный ультрамелкозернистый сплав

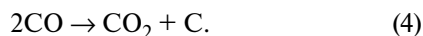
Fig. 5. Particle phase composition

а — initial WC—15Co medium-grained alloy; *б* — modified surface layer; *в* — powder obtained by spark erosion; *г* — spark eroded powder annealed in vacuum; *д* — powder after carbon replenishment; *е* — sintered ultrafine-grained alloy

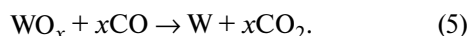
ния частиц (106 К/с) испарение кобальта из них не происходит, и все частицы имеют приблизительно то же содержание Со и W, что и исходные электроды [26, 27, 30]. На микроструктуре частицы, полученной после ЭЭД, видно (рис. 3, б), что она имеет дендритную структуру, в которой W-содержащие зерна окружены Со-прослойками. Высокая скорость процессов нагрева и охлаждения предотвращает укрупнение фаз вольфрама и кобальта и выделение их в отдельные частицы. Из-за высокой скорости охлаждения также не успевают образоваться сложные соединения в виде η - и α -фаз (см. рис. 5, в).

При нагреве порошков в вакууме до 900 °С кислород, присутствующий в них, взаимодействует по реакции (3) с оставшимся углеродом, что приводит к потере последнего. Содержание α -W при этом увеличилось (рис. 5, г), а углерода, соответственно, уменьшилось с 2,3 до 0,2 %.

Сушку и восполнение углерода проводили в ходе увеличения температуры с 500 до 900 °С (см. рис. 6, а). Для этого в трубчатую печь с диспергированным порошком подавали газ СО со скоростью 350 мл/мин. Углерод образовывался в результате разложения на поверхности порошка по известной реакции



Кроме разложения СО в печи происходит восстановление оксидов:



Массу добавленного в образец углерода (см. рис. 4 и 6) рассчитывали по формуле

$$m_{\text{C}}(\tau) = \frac{Ar_{\text{C}} \int_0^{\tau} \vartheta_{\text{CO}_2} d\tau}{V_{\text{н.у.}} \cdot m}, \quad (6)$$

где ϑ_{CO_2} — текущая скорость образования CO_2 , л/мин; $Ar_{\text{C}} = 12$ г/моль — атомная масса углерода; $V_{\text{н.у.}} = 22,4$ л/моль — объем 1 моль газа при нормальных условиях.

Массовую концентрацию углерода в процессе его восполнения (см. рис. 6, в) определяли следующим образом:

$$\omega_{\text{C}}(\tau) = \frac{\omega_{\text{C ЭЭД}}(m + m_{\text{C}})}{m + m_{\text{C}}}, \quad (7)$$

где $\omega_{\text{C ЭЭД}} = 0,2$ % — концентрация углерода в порошке после сушки.

Скорость образования CO_2 (л/мин) в печи Carbolite STF рассчитывали по уравнению

$$\vartheta_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2} + 1} \vartheta_{\text{CO(Ar)}}, \quad (8)$$

где C_{CO_2} — объемная доля CO_2 на выходе из печи, определяемая экспериментально (см. рис. 6, б); $\vartheta_{\text{CO(Ar)}}$ — скорость подачи газа СО в печь с порошком, л/мин.

На рис. 6, а показан температурный режим восполнения углерода, разработанный специально, чтобы обеспечить восстановление оксидов на начальной стадии (при температуре 500—700 °С), высокую скорость поступления углерода (при $t = 600\div 800$ °С) и диффузию углерода внутрь частиц на последней стадии (при 900 °С). Анализ на углерод подтвердил, что его содержание в полученном порошке достигло необходимого значения 5,23 %.

Фазовый анализ показал, что весь образованный углерод диффундировал внутрь частиц и сформировал зерна WC (см. рис. 5, д). Можно заметить, что пики WC на дифрактограмме значительно шире, чем у исходного сплава, что подтверждает меньший диаметр кристаллитов в полученном порошке [26, 30]. За счет агломерации средний диаметр частиц возрос с 7,8 до 9,0 мкм (см. рис. 4, б). Основное влияние на свойства получаемого ТС оказывает средний диаметр зерен WC, а размер частиц влияет лишь на прессование порошков, спекание и немного на пористость сплавов.

В результате диффузии углерода в W—Со-частицы образуются фазы W_2C , $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$ (η -фаза), которые затем превращаются в WC и Со [25, 26, 34, 41]. Мы не зафиксировали η -фазы, так как не исследовали порошки на промежуточных стадиях восполнения углерода. Значительного укрупнения фаз WC и Со не происходит, так как их скорости диффузии слишком малы. Анализ микроструктуры полученной частицы подтверждает, что она состоит из зерен WC и прослоек Со (рис. 7). Зерна WC после восполнения углерода приобрели вытянутую форму внутри большинства частиц, что вызвано ускоренным ростом кристаллитов WC в наиболее энергетически выгодном направлении [0001] внутри частиц в результате диффузии углерода в вольфрам и η -фазу [48, 49]. По мере роста кристаллитов WC более мобильные атомы Со диффундируют в образующиеся промежутки, заполняя их. Данные условия полностью реализуются при вос-

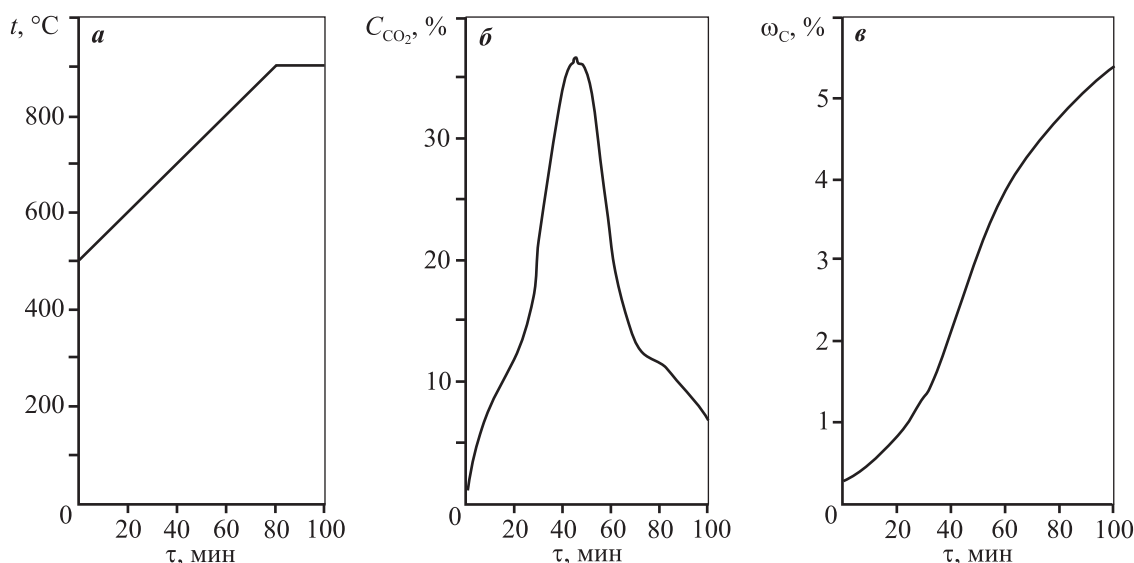


Рис. 6. Температура в печи (а), объемная концентрация CO_2 в исходящей газовой смеси (б), расчетное значение содержания углерода в порошке (в) в зависимости от времени восполнения углерода
Fig. 6. Furnace temperature (a), CO_2 volume concentration in the output gas mixture (b), calculated carbon content in powder (v) depending on carbon replenishment time

полнении углерода в диспергированном порошке, что открывает перспективы применения метода для получения сплавов WC—Co с пластинчатой формой зерен.

Полученный материал сильно отличается по микроструктуре от исходного (рис. 8, а). Большинство зерен в спеченном сплаве сохранили вытянутую (пластинчатую) форму (рис. 8, б), также

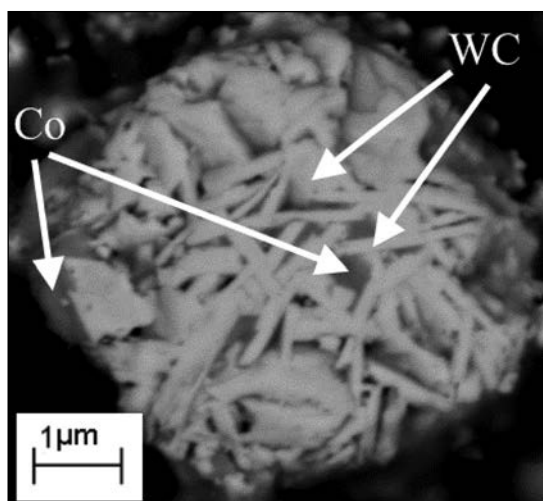


Рис. 7. Микроструктура частицы после восполнения углерода
Fig. 7. Particle microstructure after carbon replenishment

присутствуют относительно крупные зерна WC, образованные в результате ускоренного роста при спекании. Отсутствие ингибиторов роста зерен и относительно высокая концентрация кобальта не позволяют избежать формирования таких частиц.

Из рис. 8 видно, что размеры зерен в сплаве WC—15Co во много раз меньше, чем в исходном BK15. Уширение пиков сохранилось на рентгенограмме полученного ТС (см. рис. 5, е), что говорит о сохранении ультрадисперсных кристаллитов. Средний диаметр зерен в спеченном сплаве оказался ниже (0,44 мкм), чем в исходном BK15 (1,8 мкм).

В результате уменьшения среднего диаметра зерен произошло увеличение твердости с 1060 до 1620 HV и уменьшение трещиностойкости до 13,2 МПа·м^{1/2} (см. таблицу), но при этом прочность ТС снизилась незначительно (с 2010 до 1920 МПа), что можно объяснить относительно небольшой пористостью (около 0,1 %), которая оказывает решающее влияние на этот параметр. По сочетанию твердости и трещиностойкости полученный ТС мало отличается от УМЗ-сплавов, содержащих 15 % Co и спеченных более прогрессивными методами [5—7].

Благодаря высокому содержанию кобальта трещиностойкость полученного сплава WC—15Co оказалась выше, чем у УМЗ-сплавов, где кобальта

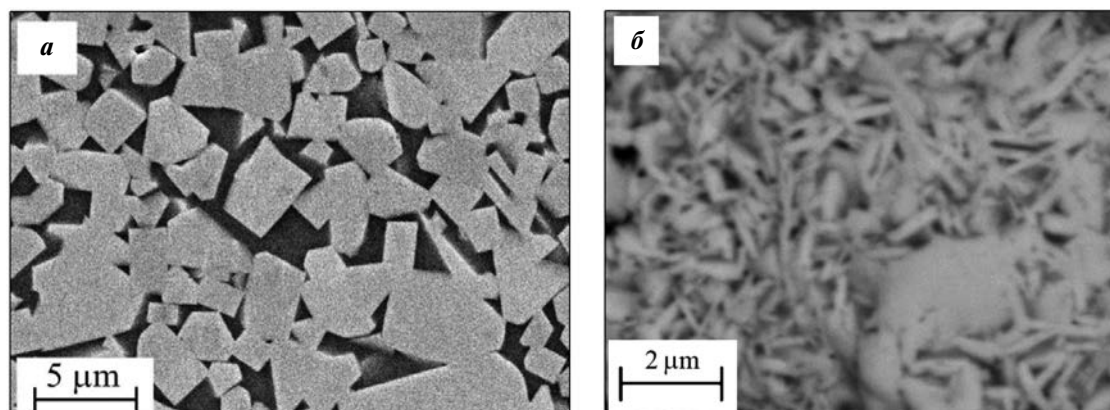


Рис. 8. Микроструктура среднезернистого твердого сплава ВК15, используемого в качестве исходного материала для диспергирования (а), и твердого сплава WC–15Co, спеченного из полученных диспергированием порошков (б)

Fig. 8. Microstructure of the initial WC15 medium-grained hard alloy used as an initial material for spark erosion (a) and WC–15Co hard alloy sintered from powders obtained by spark erosion (b)

Сравнительный анализ механических характеристик исходного твердого сплава, спеченного из полученных путем ЭЗД порошков, и аналогов, описанных в литературе

Comparative analysis of the initial hard alloy sintered from spark eroded powders and equivalents from literary sources

Co, мас. %	d, мкм	Метод спекания	HV	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	$\sigma_{изг}$, МПа	Лит. источник (образец)
15	0,44	Жидкофазное	1620±30	13,2±1,2	1920±170	(WC–15Co, ЭЗД)
15	1,8		1060	—	2010	(ВК15)
15	0,07		1940	8,05		[5]
8	1,65		1356	21,4	2080	[47]
8	0,75		1548	12,7	1670	
8	0,37		1941	8,7	1210	
15	2,9	Коммерческие сплавы	1029			[6]
15	1,4		1172			
15	0,8		1388			
15	0,49		1615			
15	0,258	Индукционное	1992	11,9		[7]
8	0,28	Искровое	1918	11,4		[46]
10	0,2		1710	12,8±0,2		[45]
12	0,27		1813	13,21	1796	[44]
12	0,30		1801	12,30	1658	
12	0,27		1840	12,25	1960	
12	0,18		1660	9,2		[8]
12	0,32	В вакууме	1600	10,85		
6	0,81		1506	13,0		[9] (ВК60М)
17	1,7	Под давлением	1204	14,46	2867	[43]

меньше, при близких значениях твердости [8]. При этом твердость спеченного ТС оказалась ниже, чем у аналогов с меньшими значениями содержания кобальта и трещиностойкости [3, 7]. Полученный УМЗ-сплав превосходит ТС с большим диаметром зерен [6, 9] по твердости, включая наиболее твердый стандартный сплав ВК6ОМ. По прочности полученный ТС уступает только образцам [43, 44], изготовленным более дорогим методом спекания, либо значительно уступающим по твердости.

Таким образом, ЭЭД отходов твердого сплава ВК15 с последующим восполнением углерода позволяет относительно простым способом получить порошок, из которого можно создать УМЗ твердый сплав, не уступающий аналогам, получаемым более дорогими методами.

Заключение

В результате электроэрозионного диспергирования твердого сплава ВК15 в воде, последующего восполнения углерода в атмосфере СО и спекания полученного порошка в вакууме при $t = 1390^\circ\text{C}$ был получен ультрамелкозернистый твердый сплав, обладающий высокими твердостью (1620 НВ) и прочностью (1920 МПа), а также приемлемой трещиностойкостью ($13,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Процесс ЭЭД в специальной установке позволяет при небольших затратах энергии (30 кВт·ч/кг) получать мелкодисперсный порошок, состоящий преимущественно из сферических частиц.

Расчетная эффективность процесса, учитывающая плавление исходного сплава как полезную работу, составила 1,1 %. В результате температурного и химического воздействий содержание углерода при ЭЭД снижается с 5,3 % (в исходном сплаве ВК15) до 2,4 % (в полученном порошке). Присутствие оксидов в частицах приводит к тому, что при нагреве порошка в вакууме до 900°C концентрация углерода в нем снижается до 0,2 %. Нагрев в атмосфере СО с 500 до 900°C в течение 100 мин позволил избавиться от нежелательного кислорода, восстановить концентрацию углерода до требуемого значения (5,23 %) и сформировать необходимый фазовый состав (WC + Co).

Равномерное распределение кобальта и вольфрама в полученных ЭЭД-частицах, низкая температура формирования карбидов и спекание при пониженной температуре обеспечили формирование ультрамелкозернистого сплава, в котором средний диаметр зерен WC составил 0,44 мкм про-

тив 1,8 мкм у исходного ВК15. Сочетание низких затрат и высоких характеристик открывает перспективы применения метода ЭЭД для переработки твердых сплавов.

Литература/References

1. Панов В.С., Чувиллин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001.
Panov V.S., Chuvililn A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and products from them. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
2. 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. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-3-38-48.
Panov V.S., Zaitsev A.A. Development trends of technology of ultrafine and nanosized hard alloys WC—Co the over-look. Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings). 2014. No. 3. P. 38—48 (In Russ.).
3. Geoffrey E. Spriggs. A history of fine grained hardmetal. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. No. 13. P. 241—255.
4. Zak Fang Z., Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide — A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 288—299.
5. Jia K., Fischer T.E., Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC—Co composites. *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. No. 5. P. 875—891.
6. Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A. The wear of ultrafine WC—Co hard metals. *Wear*. 2001. Vol. 250. P. 604—610.
7. Hwan-Cheol Kim, Dong-Young Oh and In-Jin Shon. Sintering of nanophase WC—15 vol. %Co hard metals by rapid sintering process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2004. Vol. 22. No. 4-5. P. 197—203.
8. Huang S.G., Li L., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. VC, Cr₃C₂ and NbC doped WC—Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. P. 417—422. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2006.11.003.
9. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Получение ультрамелкозернистого твердого сплава WC—8CO—0,4VC—0,4CR₃C₂ жидкофазным спеканием и сравнительный анализ его характеристик. *Материаловедение*. 2017. No. 9. С. 7—12.

- Dvornik M.I., Mikhaylenko E.A.* Preparation of ultrafine hard alloy WC—8Co—0.4VC—0.4Cr₃C₂ by liquid-phase sintering and comparative analysis of its characteristics. *Materialovedenie*. 2017. No. 9. P. 7—12. (In Russ.).
10. *Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W., Lee G.G.* Chemical processing of nanostructured cemented carbide. *Adv. Perf. Mater.* 1998. No. 5. P. 341—352.
11. *Andreas Bock, Burghard Zeiler.* Production and characterization of ultrafine WC powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20. P. 23—30. DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00067-1.
12. *Egashira Y.K., Hosono S., Takemoto S.* Fabrication and cutting performance of cemented tungsten carbide microcutting tools. *Precision Eng.* 2011. Vol. 35. P. 547—553. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2011.06.002.
13. *Roebuck B.* Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. No. 24. P. 101—108.
14. *Hiroyuki Saito, Akira Iwabuchi, Tomoharu Shimizu.* Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear*. 2006. Vol. 261. P. 126—132. DOI: 10.1016/j.wear.2005.09.034.
15. *Jia K., Fischer T.E.* Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides. *Wear*. 1997. Vol. 203-204. P. 310—318.
16. *Bonny K., Baets P.D., Vleugels J., Huang S., Wan der Biest O., Lauwers B.* Impact of Cr₃C₂ VC additions on dry sliding friction and wear response of WC—Co cemented carbides. *Wear*. 2009. Vol. 267. No. 9-10. P. 1642—1652.
17. *Gee M.G., Gant A., Roebuck B.* Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals. *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 137—148. DOI: 10.1016/j.wear.2006.12.046.
18. *Krakhmalev P.V., Adeva Rodil T., Bergstrom J.* Influence of microstructure on the abrasive edge wears of WC—Co hardmetals. *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 240—245. DOI: 10.1016/j.wear.2006.10.019.
19. *Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A.* The wear of ultrafine WC—Co hard metals. *Wear*. 2001. Vol. 250. 604—610. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00667-6.
20. *Gusev A.I., Kurlov A.S.* Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: Model and experiment. *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. No. 265302.
21. *Lin J.-C., Lin J.-Y., Jou S.-P.* Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43. No. 1-3. P. 47—61.
22. *Carrey J., Radousky H.B., Berkowitz A.E.* Spark-eroded particles: Influence of processing parameters. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. No. 3. P. 823—840.
23. *Дворник М.И., Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Палажченко В.И.* Влияние энергии и длительности искрового разряда на состав порошка, полученного электроэрозионным диспергированием твердого сплава ВК8 в воде. *Электронная обработка материалов*. 2005. No. 2. С. 15—19.
- Dvornik M.I., Verhoturov A.D., Ershova T.B., Palazchenko V.I.* Influence of spark energy and duration on composition of powder obtained by spark erosion of hard alloy VK8 in water. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2005. No. 2. P. 15—19 (In Russ.).
24. *Агеев Е.В., Семенихин Б.А., Агеева Е.В., Латыпов Р.А.* Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава. *Изв. Юго-Западного гос. ун-та*. 2011. No. 5-1. С. 138—144.
- Ageev E.V., Semenichin B.A., Ageeva E.V., Latypov R.A.* Research of a chemical structure of powders, obtained by an electroerosive dispersion of a rigid alloy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011. No. 5-1. P. 138—144 (In Russ.).
25. *Дворник М.И., Верхотуров А.Д.* Переработка вольфрамокобальтового твердого сплава электроэрозионным диспергированием в воде с последующей карбидизацией. *Порошковая металлургия*. 2008. No. 7-8. С. 137—145.
- Dvornik M.I., Verhoturov A.D.* Spark erosion processing of hard tungsten-cobalt alloy in water and subsequent carbonization. *Powder Metal. and Metal Ceram.* 2008. Vol. 47. No. 7-8. P. 486—492. DOI: 10.1007/s11106-008-9050-2.
26. *Dvornik M.I.* Nanostructured WC—Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. P. 523—528. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.02.011.
27. *Путинцева М.Н.* Химический и фазовый состав порошков, полученных электроэрозионным диспергированием из WC—Co-сплавов. *МТМ*. 2004. No. 4. С. 20—24.
- Putintseva M.N.* Chemical and phase composition of powders obtained by electroerosion dispersion from alloys WC—Co. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2004. No. 4. P. 20—24 (In Russ.).
28. *Путинцева М.Н., Иевлев В.П.* Влияние условий диспергирования сплавов WC—Co на гранулометрический состав порошка и морфологию его поверхности. *СТИН*. 2004. No. 3. С. 17—19.
- Putintseva M.N., Ievlev V.P.* Influence of the dispersion conditions of WC—Co alloys on the particle size distribution of the powder and the morphology of its surface. *STIN*. 2004. No. 3. P. 17—19 (In Russ.).

29. Путинцева М.Н. Среды для диспергирования твердых сплавов. *Физика и химия обработки материалов*. 2006. No. 2. С. 78—83.
Putintseva M.N. Solid alloy dispersion media. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2006. No. 2. P. 78—83 (In Russ.).
30. Дворник М.И., Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Метлицкая Л.П., Бруй В.Н. Получение наноструктурного вольфрамокобальтового порошка при электроэрозионном диспергировании твердого сплава ВК8. *Перспективные материалы*. 2006. No. 3. С. 25—34.
Dvornik M.I., Verhoturov A.D., Ershova T.B., Metlitskaya L.P., Brui V.N. Obtaining nanostructured tungsten-cobalt powder by electroerosive dispersion of VK8 hard alloy. *Perspektivnyye materialy*. 2006. No. 3. P. 25—34. (In Russ.).
31. Намитокоев К.К. Об агрегатном составе и строении продуктов электрической эрозии металлов. В кн.: *Физические основы электроискровой обработки материалов*. Под ред. Б.А. Красюка. М.: Наука, 1966.
Namitokov K.K. On the aggregate composition and structure of products of electrical erosion of metals. In: *Physical fundamentals of electrospark processing of materials* (Ed. B.A. Krasnyuk). Moscow: Nauka, 1966 (In Russ.).
32. Золотых Б.Н., Мельдер Р.Р. Физические основы электроэрозионной обработки. М.: Машиностроение, 1977.
Zolotych B.N., Melder R.R. Physical fundamentals of electric discharge machining. Moscow: Mashinostroyeniye, 1977 (In Russ.).
33. Золотых Б.Н., Коробова И.П., Стрыгин Э.М. О роли механических факторов в процессе эрозии в импульсном разряде. В кн.: *Физические основы электроискровой обработки материалов*. Под ред. Б. А. Красюка. М.: Наука, 1966.
Zolotych B.N., Korobova I.P., Strygin E.M. On the role of mechanical factors in the process of erosion in a pulsed discharge. In: *Physical fundamentals of electrospark processing of materials* (Ed. B.A. Krasnyuk). Moscow: Nauka, 1966 (In Russ.).
34. Fu L., Cao L.H., Fan Y.S. Two-step synthesis of nanostructured tungsten carbide-cobalt powders. *Scripta materialia*. 2001. Vol. 44. P. 1061—1068. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00668-6.
35. Исхакова Г.А., Марусина В.И., Рахмиев Х.М. Определение микротвердости частиц карбида вольфрама, полученных в искровом разряде. *Порошковая металлургия*. 1987. No. 10. С. 87—89. DOI: 10.1007/BF00794373.
Iskhakova G.A., Marusina V.I., Rakhimyanov H.M. Determination of the microhardness of tungsten carbide particles obtained in a spark discharge. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1987. No. 10. P. 87—89 (In Russ.).
36. Агеев Е.В., Латыпов Р.А. Восстановление и упрочнение деталей автотракторной техники порошками, полученными электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов. *Международ. науч. журн.* 2011. No. 5. С. 103—106.
Ageev E.V., Latypov P.A. Restoring and Hardening of automotive machinery parts with powders obtained by electroerosion dispersal of hard alloy waste. *Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal*. 2011. No. 5. P. 103—106 (In Russ.).
37. Фоминский Л.П., Мюллер А.С., Левчук М.В., Тарабрина В.П. Переработка вольфрамового лома в порошки электроэрозионным диспергированием. *Порошковая металлургия*. 1985. No. 11. С. 17—22.
Fominsky L.P., Muller A.S., Levchuk M.V., Tarabrina V.P. Processing of tungsten scrap into powders by electroerosive dispersion. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1985. No. 11. P. 17—22 (In Russ.).
38. Фоминский Л.П., Левчук М.В., Мюллер А.С., Попов А.В., Чеботников В.Н. Структура порошка, полученного электроэрозионным диспергированием вольфрама в углеводородных жидкостях. *Электрон. обраб. матер.* 1985. No. 3. С. 22—24.
Fominsky L.P., Levchuk M.V., Mueller A.S., Popov A.V., Chebotnikov V.N. The structure of the powder obtained by electroerosive dispersed tungsten in hydrocarbon liquids. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 1985. No. 3. P. 22—24 (In Russ.).
39. Марусина В.И., Исхакова Г.А., Филимонов В.Н., Синдеев В.И. Структура и фазовый состав диспергированного электроискровым методом сплава WC—Co. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 5. С. 75—79.
Marusina V.I., Iskhakova G.A., Filimonenko V.N., Sindeev V.I. The structure and phase composition of the WC—Co alloy dispersed by the spark method. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991. No. 5. P. 75—79 (In Russ.).
40. Филимонов В.Н., Марусина В.И. Получение карбидов вольфрама в искровом разряде. *Электрон. обраб. матер.* 1980. No. 4. С. 47—49.
Filimonenko V.N., Marusina V.I. Production of tungsten carbides in a spark discharge. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 1980. No. 4. P. 47—49 (In Russ.).
41. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Контроль содержания углерода в ультраfine цементованном карбиде при термообработке в средах, содержащих оксиды углерода. *J. Mater. Eng. Performance*. 2018. Vol. 27. No. 7. P. 3610—3618. DOI: 10.1007/s11665-018-3460-1.
42. Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Ершова Т.Б., Зайцев А.В. Получение вольфрамокобальтовых дисперсных

- порошков электроэрозионным диспергированием компактных образцов твердых сплавов, в том числе отходов. *Электрон. обраб. матер.* 2015. No. 51(3). P. 6—10.
- Verchoturov A.D., Dvornik M. I., Ershova T.B., Zaitsev A.V. Production of dispersed powders of tungsten-cobalt by spark erosion dispersion of compact samples of hard alloys, including scrap. *Surface engineering and applied electrochemistry*. 2015. Vol. 51. No. 3. P. 208—212. DOI: 10.3103/S1068375515030151.
43. Cheng Chen, Zhixing Guo, Shenhou Li, Ya Xiao, Binbin Chai, Junbo Liu. Microstructure and properties of WC—17Co cermets prepared using different processing routes. *Ceram. Int. Pt. A*. 2019. Vol. 45. Iss. 7. P. 9203—9210.
 44. Zhenhua Wang, Jiheng Jia, Boxiang Wang, Yulin Wang. Two-step spark plasma sintering process of ultrafine grained WC—12Co—0.2VC cemented carbide. *Materials*. 2019. Vol. 12. Iss. 15. No. 2443. P. 1—11.
 45. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Чувиладель В.Н., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Нохрин А.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Семеничева А.В., Попов А.А., Грязнов М.Ю., Жарков Е.А. Разработка и исследование ультрамелкозернистых твердых сплавов на основе карбида вольфрама с высокой твердостью и трещиностойкостью. *Фазовые превращения и прочность кристаллов: Сб. тез. VIII Междунар. конф. Черногловка: Институт физики твердого тела РАН*, 2014. С. 69.
 - Boldin M.S., Sakharov N.V., Chuvildeev V.N., Blagoveshchensky Yu.V., Isaeva N.V., Nokhrin A.V., Shotin S.V., Lopatin Yu.G., Semenicheva A.V., Popov A.A., Gryaznov M.Yu., Zharkov E.A. Development and research of ultrafine hard alloys based on tungsten carbide with high hardness and fracture toughness. In: *Phase transformations and crystal strength: Abstr. of the VIII Int. Conf. 2014. Chernogolovka: Institut fiziki tverdogo tela RAN*, P. 69 (In Russ.).
 46. Boxiang Wang, Zhenhua Wang, Zengbin Yin, Kui Liu, Juntang Yuan. Effects of powder preparation and sintering temperature on consolidation of ultrafine WC—8Co tool material produced by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 16. P. 19737—19746.
 47. Дворник М.И., Зайцев А.В. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплав. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. No. 2. С. 39—46.
 - Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Variation in strength, hardness, and fracture toughness in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. Iss. 5. P. 563—569.
 48. Yan Wen, Jiaxi Liao, Qiumin Yang, Shusheng Yu, Jinzhong Li, Liyong Chen, Shengda Guo, Hao Chen. Effect of particle size and high-energy ball milling time on microstructure and mechanical properties of WC—10Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6. Iss. 10. P. 106570.
 49. Qiumin Yang, Dengfei Deng, Jinzhong Li, Liyong Chen, Shengda Guo, Jue Liu, Hao Chen. Fabrication and mechanical properties of WC—10Co cemented carbides with plate-like WC grains. *J. Alloys Compd.* 2019. No. 803. P. 860—865.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-17-24

Численный анализ процесса объемной штамповки пористых заготовок в штампе с реализацией активных сил трения

© 2020 г. Г.А. Баглюк, С.Ф. Кирилук

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев

Статья поступила в редакцию 05.01.19 г., доработана 06.02.20 г., подписана в печать 19.03.20 г.

Аннотация: Приведены результаты моделирования процесса горячей штамповки пористых порошковых заготовок в штампе, обеспечивающем действие активных сил трения по боковой поверхности деформируемой заготовки, которые реализуются за счет внутренних связей системы матрица–материал. Изучалась эволюция распределения относительной плотности по сечению заготовки на разных стадиях деформации, напряженно-деформированного состояния и общего усилия деформации при варьировании граничных условий нагружения путем изменения усилия начального сжатия упругих элементов, препятствующих смещению матрицы. Показано, что в результате действия активных сил трения в периферийной области поковки, прилегающей к внутренней боковой поверхности матрицы, наблюдаются участки с существенно более высокой интенсивностью деформаций по сравнению с деформациями в центральной части объема заготовки. При этом объем области повышенной интенсивности деформаций и максимальные значения деформации возрастают с уменьшением усилия начального сжатия пружин и, соответственно, с увеличением величины смещения матрицы в процессе деформации. Реализация автоперемещения матрицы за счет внутренних связей системы матрица–материал приводит к снижению общего усилия деформации, причем с уменьшением величины смещения матрицы в процессе деформации усилие деформации растет.

Ключевые слова: штамповка, моделирование, пористое тело, деформация, уплотнение, усилие, трение.

Баглюк Г.А. – докт. техн. наук, акад. НАН Украины, проф., зам. директора по научной работе Института проблем материаловедения НАН Украины (02180, Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3). E-mail: gbag@ukr.net.

Кирилук С.Ф. – аспирант Института проблем материаловедения НАН Украины. E-mail: psihya@gmail.com.

Для цитирования: Баглюк Г.А., Кирилук С.Ф. Численный анализ процесса объемной штамповки пористых заготовок в штампе с реализацией активных сил трения. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 17–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-17-24.

Numerical analysis of porous blank die forging in the die with the implementation of active friction forces

G.A. Bagliuk, S.F. Kyryliuk

Frantsevich Institute for Problems in Material Science of NASU, Kyiv, Ukraine

Received 05.01.2019, revised 06.02.2020, accepted for publication 19.03.2020

Abstract: The paper provides the results of simulating the hot die forging of porous powder preforms with active friction forces applied along the lateral surface of the deformable blank by means of internal cohesion in the die-material system. The study covers the evolution of relative density distribution over the blank cross section at different stages of deformation, stress-strain state and total strain force while varying the loading boundary conditions by changing the initial compression force applied to elastic elements that prevent the die from displacement. It is shown that active friction forces acting on the periphery of the forging adjacent to the die inner side result in areas with a significantly higher deformation intensity compared to deformations in the center of the blank volume. At the same time, the volume of the high deformation intensity area and maximum values of deformation increase with a decrease in the spring initial compression force and, accordingly, with an increase in the die displacement value during deformation. Automatic die displacement due to internal cohesion in the die-deformable material system leads to a decrease in the total deformation force, and with a decrease in the die displacement value during deformation, the deformation force increases.

Keywords: forging, modeling, porous body, deformation, compaction, force, friction.

Bagliuk G.A. – Dr. Sci. (Eng.), Acad. of NASU, Prof., Deputy director of the Frantsevich Institute for Problems in Material Science of NASU (02180, Ukraine, Kyiv, Krzhizhanovsky str., 3). E-mail: gbag@ukr.net.

Kyryliuk S.F. – Postgraduate student, Frantsevich Institute for Problems in Material Science of NASU. E-mail: psihyha@gmail.com.

For citation: Bagliuk G.A., Kyryliuk S.F. Numerical analysis of porous blank die forging in the die with the implementation of active friction forces. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 17–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-17-24.

Введение

Важнейшим направлением совершенствования и интенсификации процессов обработки давлением как сплошных, так и пористых порошковых заготовок является изыскание более эффективных схем пластического деформирования, которые позволяют снизить общие энерго- и трудозатраты на изготовление деталей при улучшении их качества [1–7]. При этом новые подходы в совершенствовании технологических процессов деформирования основываются, как правило, на изменении напряженного состояния заготовки с целью более полного использования пластических свойств металла. Управление напряженным состоянием при этом достигается как за счет существенного изменения граничных и контактных условий, так и в результате дополнительного силового воздействия на заготовку или часть ее, что приводит к изменению напряженно-деформированного состояния в очаге деформации [8–14].

В совершенствовании процессов обработки давлением спеченных пористых заготовок, деформирующего инструмента и технологического оборудования все отчетливее в последнее время проявляется важная роль внешнего трения [15–17]. Трение является одним из основных факторов, определяющих граничные условия технологических процессов прессования, штамповки или экструзии порошковых материалов, так как в значительной мере формирует очаг деформации и обуславливает неравномерность распределения деформации по объему тела. Его роль чрезвычайно велика и существенно характеризует не только энергосиловые и деформационные показатели этих процессов, а в ряде случаев в значительной степени влияет и на структурные параметры получаемых из деформируемых материалов изделий.

В связи с этим, учитывая большие потери энергии на преодоление трения и неоднородность деформации по объему деформируемой заготовки, рациональной становится постановка и решение проблемы использования трения в технологи-

ческих целях [15, 16]. При этом если в борьбе с негативным трением основным является снижение этих сил за счет применения в составе прессуемой шихты пластификаторов, использования смазки элементов пресс-оснастки и др., то при превращении негативного трения в активное задача сводится, прежде всего, к изменению направления сил трения, величина которых в этом случае может быть значительной, что одновременно позволяет в ряде случаев исключить использование смазки.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния граничных условий схемы нагружения при штамповке пористой заготовки в штампе с реализацией активных сил трения на эволюцию напряженно-деформированного состоянияковки, энергосиловых параметров процесса и распределения пористости по ее сечению на всех этапах деформации.

Схема процесса и методика численного эксперимента

Ранее в работе [18] была предложена конструкция штампа, в котором реализация активных сил трения осуществляется не принудительно, а за счет внутренних сил системы матрица–деформируемый материал (рис. 1).

Конструкция штампа включает в себя матрицу 1, имеющую в верхней части на внутренней поверхности технологический уступ «а», которая установлена на нижней плите 2 на упругих элементах 3, верхний пуансон 4, закрепленный на верхней плите 5, и нижний пуансон 6.

Работает штамп следующим образом. Перед штамповкой матрица 1 находится в крайнем верхнем положении под действием упругих элементов 3. Внутренний технологический уступ матрицы «а» находится выше или на уровне торцевой поверхности пуансона 6. В процессе уплотнения пористая заготовка осаживается, касается матрицы, и на конечной стадии штамповки материал

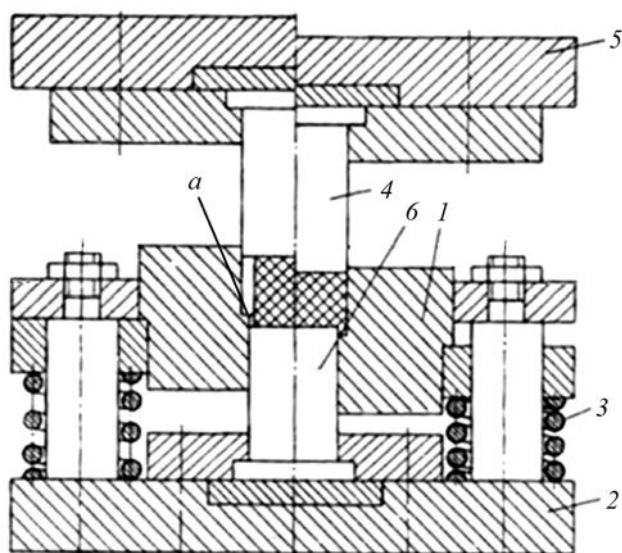


Рис. 1. Схема штампа для штамповки в условиях реализации активных сил трения [18]
Пояснения см. в тексте

Fig. 1. Die diagram for forging with the implementation of active friction forces [18]
See explanations in the text

заготовки воздействует на технологический уступ матрицы, вызывая ее движение в направлении действующего усилия деформирования со скоростью большей, чем скорость движения пуансона 4, вследствие значительной разницы площадей сечений пуансона 4 и торцевого уступа матрицы.

Если масса заготовки равна или меньше расчетной массы поковки, доуплотнение заготовки прекращается, когда технологический уступ займет положение на уровне торца нижнего пуансона. В случае наличия избыточного материала в массе заготовки уступ в процессе штамповки сдвигается ниже уровня торца нижнего пуансона.

Наличие в устройстве зазора-компенсатора между боковой поверхностью нижнего пуансона 6 и матрицей создает условия, когда вытесняемый в зазор прессуемый материал не только не препятствует уплотнению, но и за счет воздействия на уступ реализует активное действие сил трения, снижая усилие прессования и износ инструмента.

Очевидно, что за счет изменения размеров технологического уступа и начального усилия сжатия упругих элементов 3 появляется возможность управлять граничными условиями процесса в части регулирования начала и скорости перемещения матрицы в направлении движения дефор-

мирующего пуансона. Вследствие этого можно ожидать соответствующего изменения напряженно-деформированного состояния деформируемой поковки и, соответственно, общего усилия штамповки.

Численная оценка характера влияния граничных условий схемы деформации на эволюцию напряженно-деформированного состояния поковки была проведена с использованием программного комплекса DEFORM 2D/3D.

В качестве реологической модели деформируемой среды при разработке численной модели процесса деформации в данном программном комплексе принята модель жесткопластического пористого тела, материал которого подчиняется условию пластичности вида [19, 20]

$$f(\sigma_{i,j}) = \sigma_i^2 + 6,2(1-\rho)^{1,028} p^2 = \rho^5 \sigma_s^2, \quad (1)$$

где ρ — относительная плотность пористого материала; σ_s — предел текучести твердой фазы материала при заданных температурно-скоростных условиях деформирования; σ_i — интенсивность напряжений в пористом теле; p — гидростатическое давление напряжений, которые определяются как

$$p = \frac{\sigma_z + \sigma_r + \sigma_\theta}{3}, \quad (2)$$

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\sigma_z - \sigma_r)^2 + (\sigma_z - \sigma_\phi)^2 + (\sigma_r - \sigma_\phi)^2 + 6\tau_{rz}^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

В результате моделирования определяли распределение по осевому сечению заготовки относительной плотности (ρ) и интенсивности деформаций (ϵ_i):

$$\epsilon_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \left[(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})^2 + (\epsilon_{22} - \epsilon_{33})^2 + (\epsilon_{33} - \epsilon_{11})^2 + \frac{3}{2} (\gamma_{12}^2 + \gamma_{23}^2 + \gamma_{31}^2) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

а также характер изменения общего усилия деформации ($P_{шт}$, кН) в процессе штамповки при использовании режимов с различными начальными усилиями сжатия пружин.

В качестве исходной заготовки принимали полую цилиндрическую прессовку $\varnothing 44$ мм, высотой 12,5 мм и исходной пористостью 20 %, спрессованную из порошка алюминиевого сплава Aluminium 2024 (Д16). Диаметр полости матрицы соста-

вил 45 мм; ширина технологического уступа «а» на боковой поверхности матрицы — 1,5 мм; температура нагрева заготовки — 350 °С, температура матрицы — 20 °С. Коэффициент трения между заготовкой и инструментом принимали равным 0,35.

Варьирование граничных условий нагружения осуществляли путем изменения усилия начального сжатия упругих элементов 3 (см. рис. 1): рассматривали 3 варианта с усилиями сжатия пружин $P_0 = 45, 75$ и 95 кН. Жесткость пружин принимали равной 200 Н/мм.

Учитывая симметричность деформируемой заготовки относительно осей координат, моделирование проводили для половины ее продольного сечения.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты моделирования, на начальной стадии деформации происходит свободная осадка заготовок до момента касания со стенками матрицы. При этом по объему заготовки формируется заметная разнотекучность: тогда как ее центральная часть уплотнена до 88–90 %, относительная плотность периферийных участков заготовки составляет лишь 82–84 % (рис. 2, а).

При достижении основной частью объема заготовки плотности 92–95 % усилие, возникающее в результате воздействия уплотняемого материала на технологический уступ «а», преодолевает усилие начального сжатия упругих элементов и матрица смещается в направлении движения деформирующего пуансона (рис. 2, б).

С увеличением степени осевой деформации центральная зона поковки приобретает практически беспористое состояние, тогда как в периферийной области, и особенно в зоне, прилегающей к технологическому уступу «а», наблюдается наличие значительной остаточной пористости (до 7 %) (рис. 2, в), которая устраняется на конечном этапе процесса, сопровождающемся сдвигом матрицы вниз и выдавливанием избытка материала в компенсационную щель (рис. 2, г).

С повышением усилия начального сжатия (P_0) упругих элементов 3 (см. рис. 1) до 75 и 95 кН перемещение матрицы за счет воздействия уплотняемого материала на технологический уступ «а» начинается при значениях относительной плотности основного объема заготовки около 99 % (рис. 2, д, з), а общая величина смещения матрицы в осевом направлении снижается с увеличением зна-

чения P_0 . При этом для варианта с максимальным начальным усилием пружины (95 кН) матрица практически неподвижна (ее смещение не превышает ~0,6 мм).

Вариации кинематики движения элементов рабочей штамповой оснастки в процессе штамповки ожидаемо приводят и к изменению компонентов тензора деформаций по сечению поковки для различных вариантов технологических режимов штамповки. Оценка величины интенсивности деформаций (ϵ_i) показала, что для всех рассматриваемых режимов штамповки в преобладающей части объема поковки ее значения находятся в пределах 0,35–0,38, тогда как в периферийной области, прилегающей к внутренней боковой поверхности матрицы, наблюдаются участки с существенно более высокой интенсивностью деформаций (до 0,45–0,61), обусловленной реализацией активных сил трения (рис. 3). Обращает на себя внимание то, что объем области повышенной интенсивности деформаций и максимальные значения ϵ_i заметно возрастают с уменьшением усилия начального сжатия пружин и, соответственно, с увеличением величины смещения матрицы в процессе деформации.

Отмеченная закономерность является крайне положительной с технологической точки зрения, так как вследствие реализации активных сил трения обеспечивается лучшая проработка приграничных слоев штампуемой заготовки, вследствие чего не только практически устраняется пористость в этих объемах и улучшается качество поверхности изделий, но и происходят диспергирование зеренной структуры и повышение прочности качественного металлического контакта между частицами материала за счет усиления межзеренных диффузионных процессов, разрыва адсорбированных межчастичных пленок оксидов, сульфидов и неметаллических включений в процессе пластического деформирования с локальными интенсивными сдвиговыми деформациями [8, 21].

Показательным с технологической точки зрения является также положительное влияние активных сил трения на энергосиловые параметры процесса. Как показали результаты оценки изменения усилия штамповки для режимов с различными начальными усилиями сжатия упругих элементов (рис. 4), на начальном и промежуточном этапах деформации (при неподвижной матрице) зависимости величины $P_{шт}$ от хода деформирую-

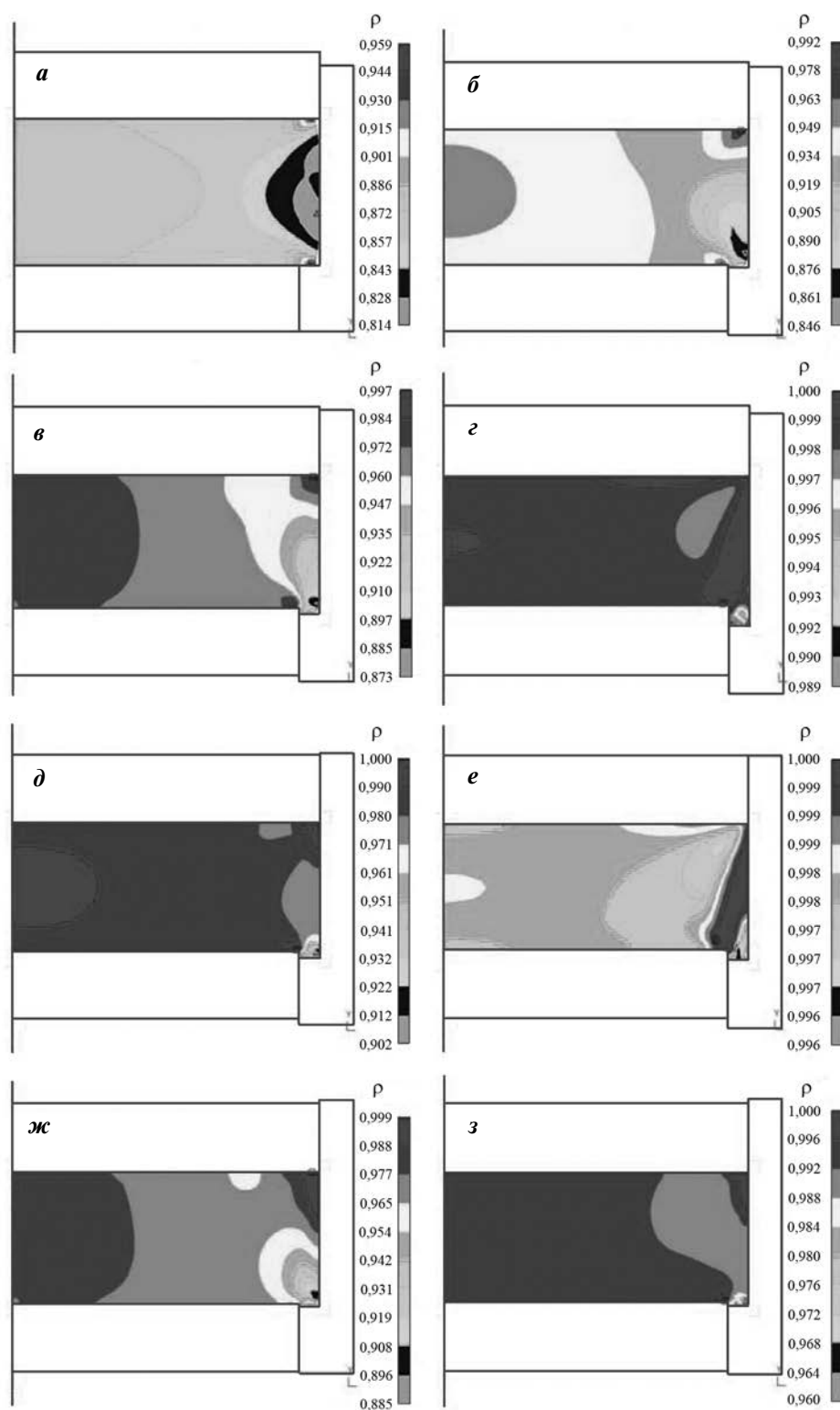


Рис. 2. Распределение относительной плотности по сечению поковки

Начальные (*а, б*), промежуточные и конечные (*в–з*) этапы деформации для режимов с различными исходными усилиями сжатия пружин: $P_0 = 45$ кН (*а–г*), 75 кН (*д, е*) и 95 кН (*ж, з*)

Fig. 2. Relative density distribution over the forging cross section

Initial (*a, б*), intermediate and final (*в–з*) deformation stages for modes with different initial spring compression conditions: $P_0 = 45$ kN (*а–г*), 75 kN (*д, е*) and 95 kN (*ж, з*)

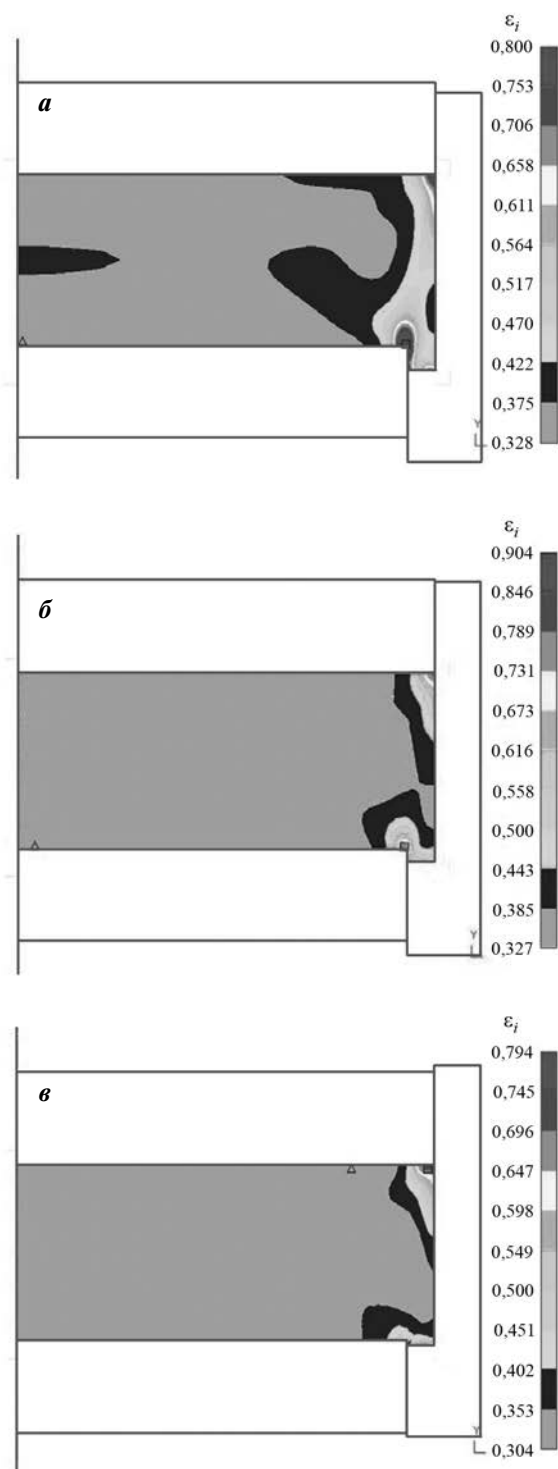


Рис. 3. Распределение интенсивности деформаций по сечению поковки для режимов с различными начальными усилиями сжатия пружин $P_0 = 45$ кН (а), 75 кН (б), 95 кН (в)

Fig. 3. Deformation intensity distribution over the forging cross section for modes with different initial spring compression conditions $P_0 = 45$ кН (а), 75 кН (б), 95 кН (в)

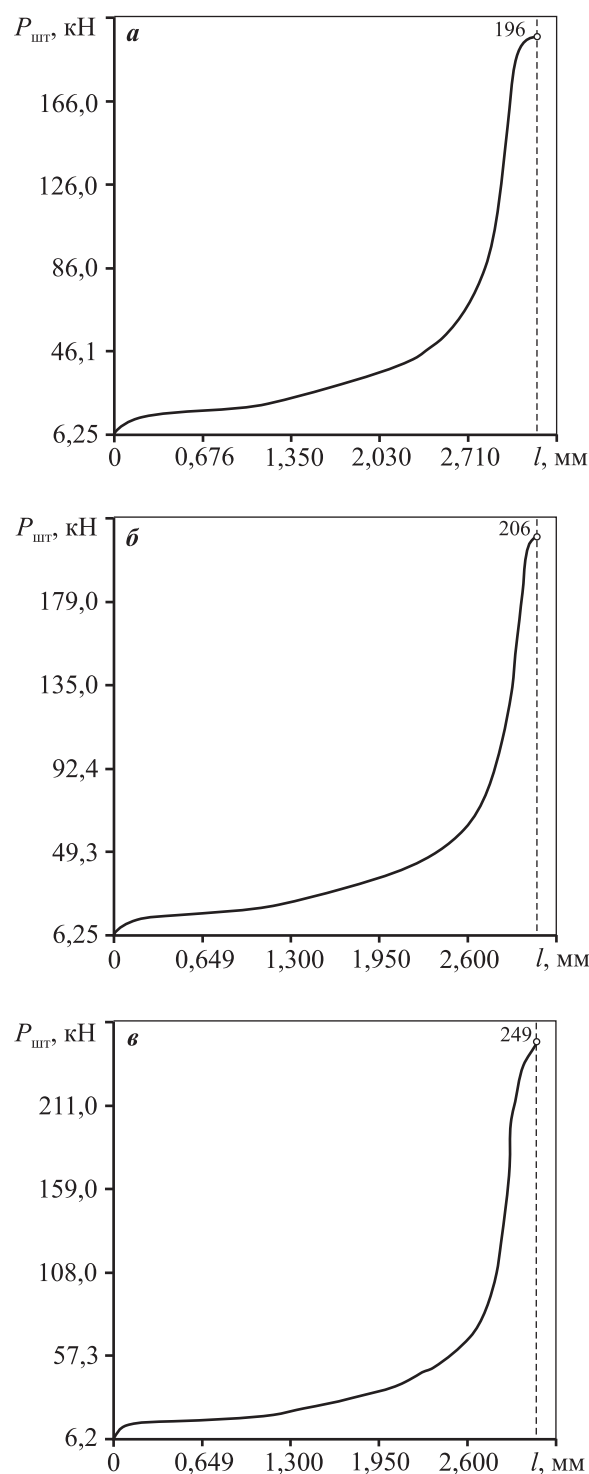


Рис. 4. Графики изменения усилий в процессе штамповки с различными начальными усилиями сжатия пружин

а – $P_0 = 45$ кН, б – 75 кН, в – 95 кН

Fig. 4. Curves showing force variation during forging with different initial spring compression forces

а – $P_0 = 45$ кН, б – 75 кН, в – 95 кН

шего пуансона (l) практически идентичны. В то же время величины усилия сжатия упругих элементов и, соответственно, перемещения матрицы в направлении приложения деформирующего усилия оказывают существенное влияние на максимальные значения $P_{шт}$. Так, если для режима с начальным усилием сжатия пружин $P_0 = 45$ кН значение $P_{шт} = 196$ кН, а для промежуточного режима ($P_0 = 75$ кН) $P_{шт} = 206$ кН, то в случае с максимальным начальным сжатием упругих элементов ($P_0 = 95$ кН) усилие штамповки возрастает уже до 249 кН, что объясняется как снижением затрат усилия, необходимого для преодоления сил трения между матрицей и уплотняемым материалом, так и действием активных сил трения, которые реализуются за счет внутренних связей системы матрица—материал.

Выводы

1. Результаты моделирования показали эффективность применения предложенной конструкции штампа, обеспечивающей автосмещение матрицы в направлении движения деформирующего инструмента на заключительной стадии штамповки, инициирующее действие активных сил трения, которые реализуются за счет внутренних связей системы матрица—материал.

2. С увеличением усилия начального сжатия (P_0) упругих элементов перемещение матрицы за счет воздействия уплотняемого материала на технологический уступ начинается при больших значениях относительной плотности заготовки, а величина смещения матрицы в осевом направлении при этом снижается.

3. В результате инициируемого воздействием уплотняемого материала на технологический уступ перемещения матрицы и формирования компенсационной полости на заключительной стадии деформации в периферийной области, прилегающей к внутренней боковой поверхности матрицы, наблюдаются участки с существенно более высокой интенсивностью деформаций (ϵ_p) по сравнению с деформациями в центральной части объема заготовки. При этом объем области повышенной интенсивности деформаций и максимальные значения ϵ_p возрастают с уменьшением усилия начального сжатия пружин и, соответственно, с увеличением величины смещения матрицы в процессе деформации.

4. Реализация автоперемещения матрицы за

счет внутренних связей системы матрица—материал приводит к снижению общего усилия деформации, причем с уменьшением величины смещения матрицы в ходе деформации усилие деформации растёт.

Литература/References

1. Dixit U.S., Joshi S.N., Davim J.P. Incorporation of material behavior in modeling of metal forming and machining processes: A review. *Mater. Design*. 2011. Vol. 32. P. 3655—3670.
2. Narayanasamy R., Ramesh T., Pandey K.S. Some aspects on cold forging of aluminium—iron powder metallurgy composite under triaxial stress state condition. *Mater. Design*. 2008. Vol. 29. P. 891—903.
3. Baglyuk G. Densification and shape change of porous billets in closed and open dies. In: *Recent Developments in Computer Modeling of Powder Metallurgy Processes*. IOS Press. NATO Sci. Ser. 2001. P.163—168.
4. Горохов В.М., Дорошкевич Е.А., Звонарев Е.В. Уплотнение и формоизменение порошковых материалов при горячем прессовании в условиях неоднородного напряженно-деформированного состояния. *Порошковая металлургия*. 1984. No. 5. С. 100—105. Gorokhov V.M., Doroshkevich E.A., Zvonarev E.V. Compaction and shaping of powder materials during hot pressing in conditions of non-uniform stress-strain state. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1984. No. 5. P. 100—105 (In Russ.).
5. Баглюк Г.А., Хоменко А.И. Особенности деформированного состояния пористых заготовок при их закрытой и открытой горячей штамповке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 1. С. 57—62. Bagliuk G.A., Khomenko A.I. Features of the deformed state of porous blanks with their closed and open hot forging. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2015. No. 1. P. 57—62 (In Russ.).
6. Qiu J.W., Liu Y., Liu B., Liu Y.B. Optimizing the hot-forging process parameters for connecting rods made of PM titanium alloy. *J. Mater. Sci*. 2012. Vol. 47. P. 3837—3848. DOI: 10.1007/s10853-011-6239-4.
7. Narayanasamy R., Senthilkumar V., Pandey K.S. Some aspects on hot forging features of P/M sintered iron preforms under various stress state conditions. *Mech. Mater*. 2006. Vol. 38. P. 367—386.
8. Баглюк Г.А. Влияние деформационных параметров на структуру и свойства горячештампованных порошковых материалов. *Обработка материалов давлением*. 2011. No. 1 (26). С. 139—145. Bagliuk G.A. Influence of deformation parameters on the structure and properties of hot-forged powder materials.

- Obrabotka materialov davleniem*. 2011. No. 1 (26). P. 139—145 (In Russ.).
9. Цыркин А.Т., Рябичева Л.А., Любчик К.В., Рябовол Т.А. Влияние противодавления на качество изделий при прямом выдавливании порошковых пористых заготовок. В кн: *Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні*. Луганск: Изд-во СНУ им. В. Даля, 2009. С. 20—26.
Tsirkin A.T., Riabicheva L.A., Liubchich K.V., Riabovol T.A. The influence of back pressure on the quality of products in the direct extrusion of powder porous blanks. In: *Resursozberigayuchi tekhnologii virobnitstva ta obrobki tiskom-materialiv u mashinobuduvanni*. Lugansk: SNU, 2009. P. 20—26 (In Russ.).
10. Buckingham R. C., Argyrakis C., Hardy M. C., Biroscas S. The effect of strain distribution on microstructural developments during forging in a newly developed nickel base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 654. P. 317—328.
11. Ma Q., Lin Z.-Q., Yu Z.-Q. Prediction of deformation behavior and microstructure evolution in heavy forging by FEM. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2009. Vol. 40. P. 253—260.
12. Bontcheva N. Microstructure evolution during metal forming processes. *Comput. Mater. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 563—573.
13. Das S., Klotz M., Klocke F. EDM simulation: finite element-based calculation of deformation, microstructure and residual stresses. *J. Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 142. P. 434—451.
14. Jeong H.S., Cho J.R. Microstructure prediction of Nimonic 80A for large exhaust valve during hot closed die forging. *J. Mater. Process. Technol.* 2005. Vol. 162. P. 504—511.
15. Охрименко Я.М. Полезное действие трения в процессах штамповки, прессования и выдавливания. *Кузнечно-штамповочное производство*. 1981. No. 6. С. 17—20.
Okhrymenko Ya.M. The beneficial effect of friction in the processes of forging, pressing and extrusion. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo*. 1981. No. 6. P. 17—20 (In Russ.).
16. Баглюк Г.А. Усовершенствование процессов деформирования порошковых материалов на основе управления силами контактного трения. *Порошковая металлургия*. 2002. No. 1-2. С. 19—25.
Bagliuk G.A. Improving the processes of powder materials deformation based on the control of contact friction forces. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2002. No. 1-2. P. 19—25 (In Russ.).
17. Manisekar K., Narayanasamy R., Malayappan S. Effect of friction on barreling in square billets of aluminium during cold upset forging. *Mater. Design*. 2006. Vol. 27. No. 2. P. 147—155.
18. Баглюк Г.А., Мажарова Г.Е. Штамп для штамповки порошковых заготовок с активными силами трения. *Порошковая металлургия*. 1989. No. 4. С. 92—94.
Bagliuk G.A., Mazharova G.E. The die for forging of powder preforms with active friction forces. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1989. No. 4. P. 92—94 (In Russ.).
19. Shima S., Oyane M. Plasticity theory for porous metals. *Int. J. Mech. Sci.* 1976. Vol. 18. P. 285—291.
20. Khoei A.R. Computational plasticity in powder forming processes. Elsevier Sci., 2005.
21. Дорофеев В.Ю., Егоров С.Н. Межчастичное сращивание при формировании порошковых горячедеформированных материалов. М.: Металлургиздат, 2003.
Dorofeev V.Yu., Egorov S.N. Interparticle concretion during the formation of powder hot-deformed materials. Moscow: Metallurgizdat, 2003 (In Russ.).

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-25-33

Исследование формирования армирующей фазы на границах зерен спеченного бериллия

© 2020 г. **А.В. Ревуцкий, Б.В. Сырнев, В.Ю. Лопатин, О.В. Семилуцкая, Т.А. Сегеда**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ) им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 15.06.19 г., доработана 20.09.19 г., подписана в печать 30.09.19 г.

Аннотация: Представлены результаты исследований влияния состояния границ зерен, формирующихся в процессах консолидации бериллиевых порошков методом вакуумного горячего прессования, на прочностные свойства спеченного бериллия. С использованием растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа изучены зависимости морфологии, элементного состава и структуры дисперсной упрочняющей фазы – оксида бериллия – от содержания легкоплавких примесей на границах зерен спеченного бериллия. Предложена новая гипотеза, объясняющая различие морфологии и структуры армирующих частиц, основывающаяся на особенностях перехода аморфного оксида бериллия в кристаллическое состояние (расстеклования) на межзеренных границах металлического бериллия. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что в зависимости от содержания и соотношения примесей кремния и алюминия механизм расстеклования может быть гомогенным или гетерогенным. Это различие обуславливает образование либо мелкодисперсных высокопрочных армирующих частиц оксида бериллия, либо крупных менее прочных оксидных кластеров. Изменение морфологии и структуры армирующих оксидных частиц на межзеренных границах металлического бериллия, в свою очередь, влияет на динамику роста зерен микроструктуры бериллия в процессах вакуумного горячего формования и в конечном итоге на эффект дисперсно-зернограничного упрочнения спеченного бериллия. Приведены результаты статистической обработки результатов испытаний механических свойств промышленных горячепрессованных заготовок из порошков дисперсностью менее 56 мкм для определения влияния различных факторов (содержания примесей, их соотношения и размера частиц исходных порошков) на прочностные свойства горячепрессованного бериллия. Проведена оценка адекватности полученных закономерностей с помощью коэффициентов достоверности аппроксимации, которая подтвердила выводы теоретического и экспериментального анализов исследуемой проблемы. В результате проведенных статистических исследований обоснован комплексный показатель качества исходных порошков, позволяющий прогнозировать прочностные свойства горячепрессованного бериллия. Полученные результаты обосновывают новые возможности по управлению механическими свойствами спеченного бериллия различного назначения.

Ключевые слова: бериллий, порошок, горячее вакуумное прессование, микроструктура, границы зерен, примеси кремния и алюминия, расстеклование оксида бериллия, микрорентгеноспектральный анализ, механические свойства.

Ревуцкий А.В. – докторант факультета Международной высшей технической школы (МВТШ) «Оскемен» ВКГТУ им. Д. Серикбаева (070000, Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19). E-mail: RevutskiyAV@mail.ru.

Сырнев Б.В. – докт. техн. наук, профессор МВТШ «Оскемен» ВКГТУ им. Д. Серикбаева. E-mail: izusan@mail.ru.

Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: lopatin63@mail.ru.

Семилуцкая О.В. – ст. преподаватель МВТШ «Оскемен» ВКГТУ им. Д. Серикбаева. E-mail: 2009genius@mail.ru.

Сегеда Т.А. – канд. физ.-мат. наук, декан МВТШ «Оскемен» ВКГТУ им. Д. Серикбаева. E-mail: tsegeda@mail.ru.

Для цитирования: Ревуцкий А.В., Сырнев Б.В., Лопатин В.Ю., Семилуцкая О.В., Сегеда Т.А. Исследование формирования армирующей фазы на границах зерен спеченного бериллия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 25–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-25-33.

Research of reinforcement phase formation on the borders of sintered berillium grains

A.V. Revutsky, B.V. Syrnev, V.Yu. Lopatin, O.V. Semilutskaya, T.A. Segeda

D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university (EKSTU), Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
National University of Science and Technology «MISIS», Moscow

Received 15.06.2019, revised 20.09.2019, accepted for publication 30.09.2019

Abstract: The paper presents the results of studying the effect of the state of grain boundaries (formed in the consolidation of beryllium powders by vacuum hot pressing on the strength properties of sintered beryllium. Scanning electron microscopy and

X-ray spectral microanalysis were used to study the dependences of the morphology, elemental composition and structure of a dispersion hardening phase – beryllium oxide – on the content of low-melting impurities at the grain boundaries of sintered beryllium. A new hypothesis is proposed to explain the difference in the morphology and structure of reinforcing particles based on the transition features of amorphous beryllium oxide to a crystalline state (devitrification) at the grain boundaries of metallic beryllium. It is theoretically substantiated and experimentally confirmed that the devitrification mechanism can be homogeneous or heterogeneous depending on the content and ratio of silicon and aluminum impurities. This difference leads to the formation of either finely dispersed high-strength reinforcing particles of beryllium oxide or large, lower-strength oxide clusters. Changes in the morphology and structure of reinforcing oxide particles at the metallic beryllium grain boundaries, in its turn, influence the dynamics of beryllium microstructure grain growth during vacuum hot forming and, ultimately, the effect of dispersed grain-boundary hardening of sintered beryllium. The paper provides the statistically processed results of testing the mechanical properties of industrial hot-pressed blanks produced of less than 56 μm powders to determine the effect of various factors (the content of impurities, their ratio and particle size of the initial powders) on the strength properties of hot-pressed beryllium. The adequacy of the obtained regularities was evaluated using the approximation confidence coefficients and confirmed the conclusions made in the theoretical and experimental analysis of the research problem. The statistical studies substantiated a comprehensive quality indicator of initial powders in order to predict the strength properties of hot-pressed beryllium. The results obtained substantiate new possibilities for controlling the mechanical properties of sintered beryllium for various purposes.

Keywords: beryllium, powder, hot vacuum pressing, microstructure, grain boundaries, silicon and aluminum impurities, beryllium oxide devitrification, X-ray spectral microanalysis, mechanical properties.

Revutsky A.V. – PhD student of the International higher technical school «Oskemen» (ITPS OK), D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university (EKSTU) (070000, Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk, Serikbayev str. 19). E-mail: RevutskiyAV@mail.ru.

Syrnev B.V. – Dr. Sci. (Eng.), Professor of ITPS OK of EKSTU. E-mail: izusan@mail.ru.

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: lopatin63@mail.ru.

Semilutskaya O.V. – Senior lecturer of ITPS OK of EKSTU. E-mail: 2009genius@mail.ru.

Segeda T.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Dean of ITPS OK of EKSTU. E-mail: tsegeda@mail.ru.

For citation: Revutsky A.V., Syrnev B.V., Lopatin V.Yu., Semilutskaya O.V., Segeda T.A. Research of reinforcement phase formation on the borders of sintered beryllium grains. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 25–33 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-25-33.

Введение

Бериллиевая промышленность выпускает изделия преимущественно с использованием методов порошковой металлургии — путем получения порошков и их дальнейшей консолидации в компактный спеченный материал. Частицы Ве-порошка в результате поверхностного окисления при механическом измельчении литого бериллия покрываются тонкой (в несколько нанометров) пленкой аморфного оксида бериллия (BeO) [1]. При нагреве до 950–1000 °С в процессе уплотнения и спекания порошков происходит деградация оксидной пленки, а при дальнейшем повышении температуры — формирование армирующих частиц BeO на наследственных границах зерен металлического бериллия [2]. Таким образом, спеченный бериллий представляет собой дисперсно-упрочненный композиционный материал, в котором роль армирующей фазы выполняют частицы BeO . Известно, что содержание оксида бериллия оказывает существенное влияние на физико-механические свойства спеченного бериллия, а морфология армирующей фазы в значи-

тельной степени определяет ряд его механических свойств [3–6].

В указанных работах механизм формирования армирующих частиц BeO представляется состоящим из двух стадий:

— растрескивание пленки BeO при нагреве порошка до 700–750 °С из-за разницы коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) оксида и металла;

— коагуляция мелких частиц оксида при дальнейшем нагреве и уплотнении порошков.

Показано также, что присутствие в бериллии легкоплавких примесей (Al, Si, Mg) влияет на процесс коагуляции BeO [2]. Несмотря на наличие значительного количества работ по исследованию полиморфизма оксида бериллия [7–10], механизм и кинетика процесса формирования армирующих частиц BeO представляются недостаточно изученными, что затрудняет разработку количественных зависимостей влияния химического состава и режимов обработки на механические свойства спеченного бериллия.

Цель работы состояла в дальнейшем изучении механизма формирования армирующих частиц оксида бериллия на границах зерен в процессах консолидации Be-порошков и их влияния на прочность спеченного бериллия.

Методика работы

Для исследований были отобраны 32 горяче-прессованных цилиндрических заготовки диаметром 210 мм и высотой 210–250 мм из разных промышленных партий бериллиевых порошков марки ПТБ-56. Примеси в исходных порошках находились в пределах, регламентированных действующими техническими условиями. Заготовки получали по штатной технологии: холодное изостатическое прессование порошков на установке УГС 350 конструкции ВНИИМетмаш (г. Москва) с последующим горячим вакуумным прессованием в печи ГПВ-200 при температуре 1030 °С.

Аттестация полученных заготовок по химическому составу проводилась аккредитованной лабораторией, а по механическим свойствам — по ГОСТ 1497-84. После механических испытаний на растяжение вырезанных из заготовок образцов отбирались разорванные половинки тех из них, которые значительно отличались по прочностным свойствам. Эту выборку исследовали на растровом электронном микроскопе с микроанализатором Jeol ISM 5610. На трансграничных участках изломов образцов изучали морфологию, структуру и состав оксидных частиц.

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние примесей на морфологию и структуру оксидной фазы

Характеристики отобранных для металлографических исследований образцов приведены в табл. 1. Указанные в ней значения предела проч-

ности на растяжение (σ_p) охватывают практически весь диапазон разброса механических характеристик промышленно выпускаемого бериллия. Наблюдаемое различие величины σ_p имеет существенное значение, так как заготовки с $\sigma_p < 350$ МПа признаются некондиционными (браком) и снижают технико-экономические показатели производства.

Анализ микрофрактограмм (рис. 1) изломов образцов показал, что структурные различия состоят не только в величине зерна (d), но и в морфологии и структуре упрочняющих частиц оксидной фазы. Было установлено, что в структуре образца из заготовки 1 с повышенным содержанием кремния (0,023 %) имеются зоны с крупным зерном ($d_{cp} = 41$ мкм) и скоплением вторичных фаз — оксидных кластеров размером 4–5 мкм на основе оксида бериллия, включающих его наночастицы величиной $\sim 50\div 100$ нм (см. рис. 1, т. 1).

В изломе образца заготовки 2 с низким содержанием кремния (0,012 %) микроструктура более мелкозернистая ($d_{cp} = 26$ мкм), а на межзеренных участках поверхности разрушения имеются вторичные фазы — монокристаллические частицы оксида бериллия размером около 1 мкм (см. рис. 1, т. 2).

Микрорентгеноспектральный анализ оксидных частиц в точках 1 и 2 (см. рис. 1) показал, что их основу составляет BeO (табл. 2). Пониженное содержание оксида бериллия (87,59 %), обнаруженное при исследовании обр. 1, связано с тем, что в зону анализа попали элементы примесей (Si, Al, Fe), из которых состоит металлическое связующее, цементирующее наночастицы BeO в кластер. После затвердевания это связующее, по-видимому, состоит из эвтектики Be–Al–Si и соединения $AlFeBe_4$ [11].

Таким образом, при одинаковых режимах прессования в одном случае (обр. 2 с 0,012 мас.% Si) формируются мелкодисперсные частицы кристаллического оксида бериллия, а в другом (обр. 1

Таблица 1. Характеристики образцов

Table 1. Specifications of samples

№ обр.	Содержание осн. примесей, мас.%				d_{cp} , мкм	σ_p^* , МПа
	O	Si	Al	Fe		
1	0,8	0,023	0,023	0,12	41	337
2	0,75	0,012	0,027	0,13	26	405

* Значения предела прочности получены усреднением по результатам 3 испытаний.

Таблица 2. Химический состав оксидных включений на границе спеченного бериллия

Table 2. Chemical composition of oxide inclusions on the sintered beryllium boundary

№ обр.	Морфология	Химический состав, мас. %			
		BeO*	Si	Al	Fe
1	Кластер	87,59	2,67	2,89	6,97
2	Моночастица	95,5	1,3	—	2,84

* Содержание оксида бериллия определено расчетом по элементному составу.

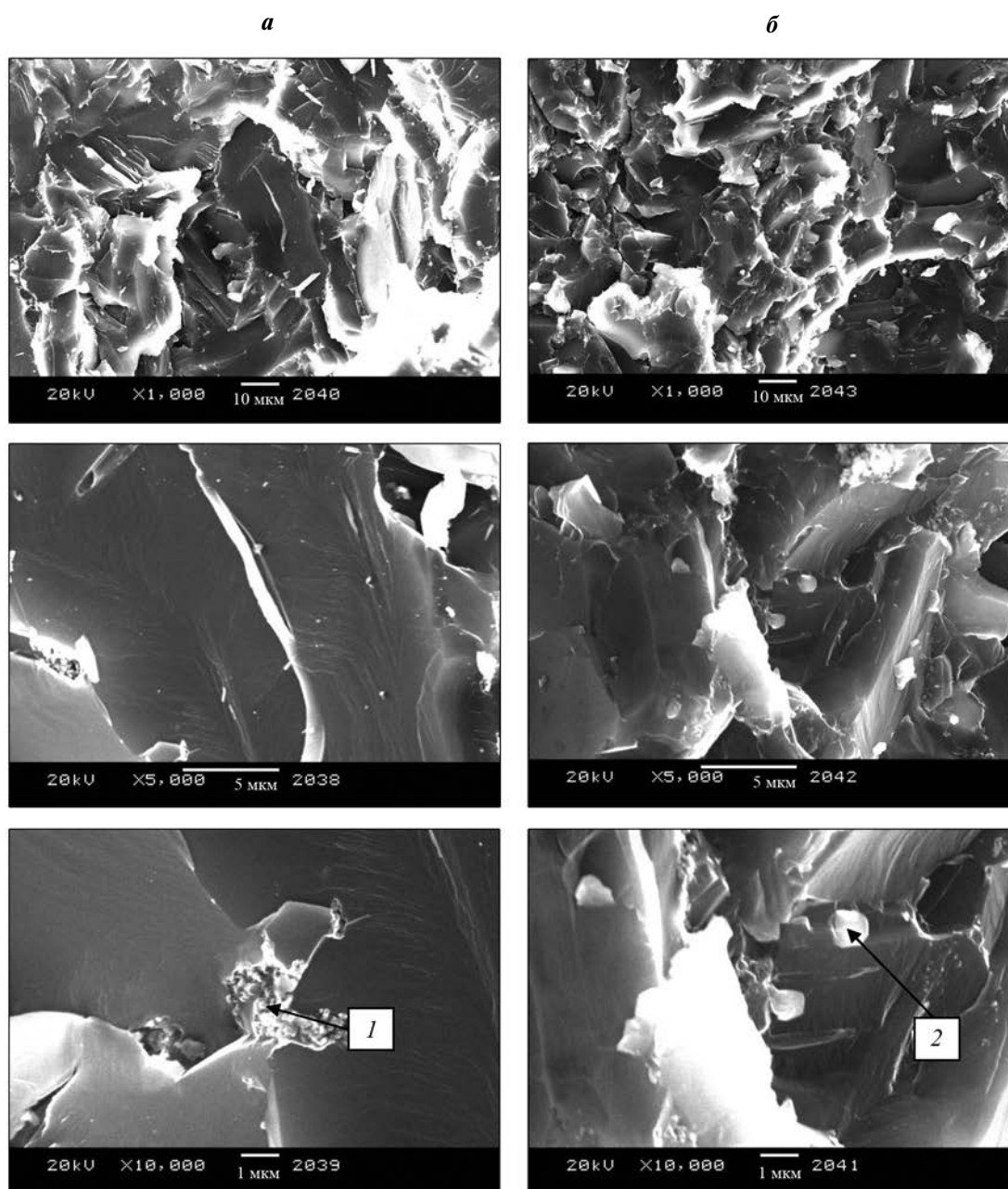


Рис. 1. Микрофрактография изломов образцов 1 (а) и 2 (б) при различном увеличении

Fig. 1. Microfractography of hot-pressed beryllium fractures 1 (a) and 2 (b)

с 0,023 мас.% Si) — крупные кластеры, состоящие из наночастиц BeO, цементированных металлической связкой на основе Si и Al, что существенно влияет на упрочняющий эффект и механические свойства спеченного бериллия.

Анализ особенностей механизма расстеклования оксида бериллия

Объяснить различия в морфологии, составе и структуре армирующих частиц можно, основываясь на том, что образование частиц BeO на границах зерен спеченного бериллия является результатом не растрескивания оксидной пленки под действием напряжений, вызванных разницей КТЛР металла и оксида [3, 6], а переходом аморфного оксида бериллия в кристаллическое состояние.

Известно, что энергетические условия перехода из аморфного в кристаллическое состояние подчиняются тем же законам, что и при кристаллизации из расплава [13]:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{св}} V_3 + \Delta \sigma S_3,$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса, Дж; $\Delta G_{\text{св}}$ — избыток свободной энергии, обусловленный «перегревом» аморфного вещества относительно равновесного с кристаллическим состоянием, Дж; V_3 — объем зародыша кристаллов, см³; S_3 — площадь поверхности зародыша кристаллов, см²; $\Delta \sigma$ — удельная поверхностная энергия на границе раздела двух фаз, Дж/см².

В этом уравнении величина $\Delta \sigma$ в значительной мере определяет механизм кристаллизации, а именно, скорости зарождения и роста зародышей кристаллов. Отношение поверхностной энергии оксида бериллия и межфазной энергии на границе оксид бериллия — эвтектика определяет гомогенный или гетерогенный характер кристаллизации.

В работах [14–17] методом «сидячей капли» исследована система BeO—Si_ж. Была выведена формула, позволяющая по результатам измерения краевого угла смачивания рассчитывать значения поверхностной и межфазной энергий, Дж/см²:

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{ж}} \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{2(1 - \cos \theta)} \right]^{1/2},$$

$$\sigma_{\text{т}} = \sigma_{\text{ж}} \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{2(1 - \cos \theta)} \right]^{1/2} + \sigma_{\text{ж}} \cos \theta.$$

где $\sigma_{\text{тж}}$ — межфазная энергия на границе твердое тело — расплав; $\sigma_{\text{ж}}$ и $\sigma_{\text{т}}$ — поверхностная энергия

расплава и твердого тела соответственно; θ — краевой угол смачивания.

После подстановки в это уравнение экспериментальных значений $\sigma_{\text{ж}}$ и θ [1, 14] рассчитанные по этим формулам значения $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$ для системы BeO—Si_ж составили 752 и 727 мкДж/см² соответственно. Если учесть, что угол смачивания θ со временем уменьшается [1], то это различие становится еще более значимым.

Из изложенного следует, что без жидкого кремния зародыши кристаллов будут образовываться в объеме аморфного оксида (гомогенная кристаллизация при скорости роста существенно выше скорости зарождения зародышей), а в присутствии жидкого кремния — на границе фаз оксид бериллия—кремний (гетерогенная кристаллизация при скорости зарождения, опережающей скорость роста зародышей).

В изученном температурном диапазоне жидкий кремний на границах зерен не возникает, но формируется легкоплавкая эвтектика на основе Si—Al переменного состава с изменяющимися свойствами в зависимости от содержания и соотношения этих примесей. Известно, что при нагреве технического бериллия в интересующем нас диапазоне температур 700–750 °C (деградация пленки оксида) [3] в нем образуется жидкая эвтектика Si—Al ($t = 430$ °C) и Be—Al (645 °C). При этом кремний хорошо смачивает оксид бериллия, а алюминий практически на него не влияет [11]. С увеличением соотношения Si : Al аддитивная смачиваемость будет улучшаться (краевой угол — уменьшаться). У исследованных образцов это соотношение составляет 1,0 (обр. 1) и 0,45 (обр. 2).

Как следует из анализа морфологии и наноструктуры оксидной фазы (см. рис. 1), в случае, когда контактирующая с аморфной оксидной пленкой жидкая фаза бедна по кремнию (обр. 2, Si : Al = 0,45), в результате гомогенной кристаллизации возникают зародыши кристаллического оксида (рис. 2, а). При этом количество и размер кристалликов BeO определяются скоростью диффузионного массопереноса и избытком свободной энергии $\Delta G_{\text{св}}$, т.е. от факторов, зависящих от температуры и скорости нагрева при горячем прессовании.

Следует отметить, что при переходе аморфного оксида бериллия в кристаллическое состояние уменьшается объем оксидной фазы, что может сопровождаться некоторым увеличением пористости. Возможно, по этой причине оксид-

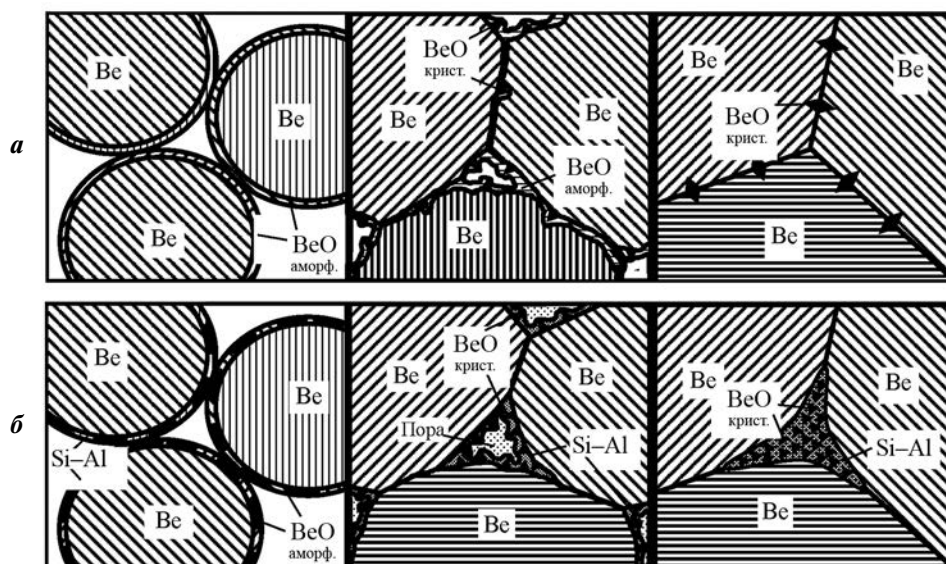


Рис. 2. Формирование структуры армирующей фазы BeO на границах зерен спеченного бериллия при различном содержании примеси кремния

Переход оксида из аморфного состояния в кристаллическое по механизму гомогенной (а) и гетерогенной (б) кристаллизации

Fig. 2. BeO reinforcing phase structure formation on sintered beryllium boundary grains at different silicon impurity content

Oxide transition from amorphous to crystalline phase by the homogeneous (a) and heterogeneous (b) crystallization mechanism

ная фаза часто наблюдается в порах бериллиевой матрицы.

В случае когда контактирующая с оксидной пленкой жидкая фаза обогащена кремнием (обр. 1, Si : Al = 1), зарождение зародышей кристаллического оксида происходит на межфазной границе оксид—эвтектика (см. рис. 2, б).

Поскольку $\sigma_{тж} < \sigma_t + \sigma_{ж}$, то энергетически целесообразны обволакивание жидкой фазой кристалликов оксида и их «отрыв» от аморфной пленки [18]. После этого диффузионный рост зародышей замедляется, и размер элементарных кристаллов в металлокерамических кластерах в заготовках не превышает 100 нм (см. рис. 1, обр. 1, т. 1). Одновременно жидкая эвтектика, «поглощая» кристаллы оксидной фазы, под действием капиллярных сил стремится к сфероидизации. В результате металлокерамические оксидные кластеры чаще всего оказываются в порах тройных стыков зерен, а границы бериллиевых зерен очищаются от вторичных фаз. Этот эффект уменьшает энергетические барьеры для миграции границ зерен, что проявляется в огрублении структуры — увеличении среднего размера зерна практически в 2 раза (см. табл. 1) и снижении прочностных свойств. Полученные данные не противоречат результатам работ по ис-

следованию рекристаллизации и механических свойств спеченного бериллия [19, 20].

Таким образом, гомогенный механизм расстеклования BeO на границах зерен спеченного бериллия обеспечивают высокий упрочняющий эффект за счет образования как высокодисперсной армирующей фазы, так и более мелкого размера зерен микроstructures металлического бериллия. Гетерогенный механизм расстеклования оксида бериллия, обусловленный неблагоприятным соотношением кремния к алюминию, снижает упрочняющий эффект из-за формирования при расстекловании оксида крупных «оксидно-кремний-алюминиевых» кластеров и значительного роста зерен бериллия (см. рис. 2, б). Изложенное составляет особенность «дисперсно-зернограничного» механизма упрочнения спеченного бериллия.

Количественная оценка эффекта дисперсно-зернограничного упрочнения спеченного бериллия

Для количественной оценки вклада различных факторов в упрочнение спеченного бериллия была проведена статистическая обработка результатов определения прочностных свойств (предела проч-

Таблица 3. Результаты статистической обработки по аппроксимации зависимости прочностных свойств партии промышленных заготовок от показателей качества исходных порошков

Table 3. Statistical processing results for approximating the dependence of commercial blank lot strength properties on the quality indicators of initial powders

Показатель качества	Функция аппроксимации	R^2
Si + Al + Mg	$Y = 40,289e^{-1,878x}$	0,1951
$(Si + Al + Mg) \cdot d$	$Y = -3,8335x^2 + 7,873x + 33,531$	0,2451
$(Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$	$Y = 39,414e^{-1,454x}$	0,3729
$d \cdot (Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$	$Y = 39,588e^{-0,054x}$	0,4037

Примечание. Si, Al, Mg – содержание примесей, мас.%; d – средний размер частиц порошка, мкм.

ности на растяжение) промышленной продукции, полученных при аттестации горячепрессованных заготовок. Были отобраны 32 цилиндрические заготовки диаметром 210 мм и высотой 210–250 мм из порошка технического бериллия дисперсностью менее 56 мкм, спрессованных в вакууме при температуре 1030 ± 20 °С. В качестве параметров были выбраны различные комбинации показателей качества, характеризующих химический состав и дисперсность исходных порошков, а в качестве функции – предел прочности на растяжение (табл. 3, рис. 3 и 4). Эта методика использована для получения возможности сравнения с результатами работ других исследователей [6].

Первый столбец диаграммы на рис. 4 показывает влияние параметра Si + Al + Mg, взятого из работы [6], на разупрочнение бериллия. Коэффициент достоверности аппроксимации составляет $R^2 = 0,1951$. Если дополнительно учесть размер частиц исходного порошка $(Si + Al + Mg) \cdot d$, то значение R^2 увеличивается до 0,2451. Другими словами, статистически подтверждается, что крупность частиц исходного порошка (d) при изменениях гранулометрического состава в пределах требований технических условий к порошку марки ПТБ-56 (который в определенной степени определяет размер зерна компактной заготовки) влияет на предел прочности. Влияние соотношения примесей $(Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$, связанного с формированием армирующей фазы еще более существенно: величина R^2 увеличивается до 0,3729. Это указывает на то, что роль дисперсного упрочнения (третий столбец на рис. 4) значительнее, чем зернограницного. Совместный эффект от обоих видов упрочнения $d \cdot (Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$ еще выше: $R^2 = 0,4037$.

Анализ результатов, полученных после статистической обработки, показывает, что кроме сум-

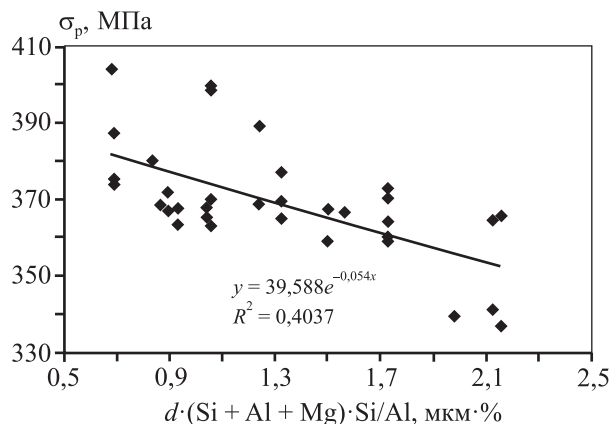


Рис. 3. Влияние характеристик исходных порошков (содержания примесей, их соотношения и средневзвешенного размера частиц) на прочностные свойства горячепрессованных заготовок

Fig. 3. Effect of initial powder specifications (impurity content, ratio and weighted average particle size) on strength properties of hot-pressed blanks

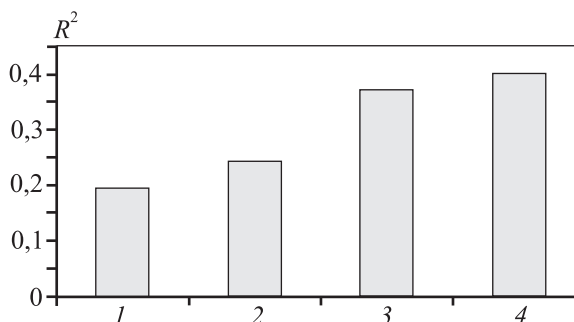


Рис. 4. Зависимость коэффициента достоверности аппроксимации R^2 от показателей качества исходных порошков

1 – Si + Al + Mg, 2 – $(Si + Al + Mg) \cdot d$, 3 – $(Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$, 4 – $d \cdot (Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$

Fig. 4. Dependence of the approximation certainty factor on the quality indicators of initial powders

1 – Si + Al + Mg, 2 – $(Si + Al + Mg) \cdot d$, 3 – $(Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$, 4 – $d \cdot (Si + Al + Mg) \cdot Si/Al$

марного количества примесей, образующих легкоплавкую эвтектику $\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg}$, значимыми являются размер частиц порошка (d) и соотношение примесей Si/Al . Еще большая достоверность прогноза прочностных свойств достигается при учете обоих параметров $d(\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg})\text{-Si}/\text{Al}$.

Полученные экспериментальные данные подтверждают значимость механизма зернограницного упрочнения, описываемого уравнением Петча—Стро [12, 21], применительно к прогнозу свойств горячепрессованного бериллия, но основной вклад в увеличение прочностной характеристики спеченного бериллия вносит механизм дисперсного упрочнения, описываемый 2-й и 3-й моделями теории Мота—Набарро [22]. В соответствии с этой теорией взаимодействие дислокаций с дисперсными частицами может быть «упругим» (в твердых растворах), «пластичным» (перерезание—сдвиг когерентных частиц) и «разрывным» (разрыв дислокаций и образование петель Орована). Последний случай обеспечивает наибольший эффект упрочнения: приращение касательных напряжений пропорционально $G_{\text{Be}} b/(2l)$, где G_{Be} — модуль сдвига Be, b — вектор Бюргерса Be, $2l$ — расстояние между частицами. Он применим, когда модуль сдвига матричного материала меньше соответствующего модуля упрочняющей частицы ($G_{\text{Be}} < G_{\text{BeO}}$). В случае, когда частица представляет собой оксидный поликристаллический кластер, сцементированный эвтектическим сплавом на основе кремния, его модуль сдвига, по-видимому, близок к модулю кремния ($G_{\text{Be}} \sim G_{\text{Si}}$), и упрочнение будет пропорционально $b\sqrt{G_{\text{Be}}G_{\text{Si}}}/(2l)$, а эффект упрочнения меньше, чем при упрочнении оксидными моночастицами (уменьшается числитель и увеличивается знаменатель).

Понимание рассмотренных процессов важно для технологов-материаловедов при разработке сортов бериллия приборного и реакторного назначения, требования к которым существенно различаются. Структура приборного сорта бериллия, упрочненная дисперсными оксидными частицами, должна обеспечить хорошую размерную стабильность, т.е. иметь высокие значения прецизионного предела упругости. Реакторный сорт бериллия помимо повышенной чистоты должен иметь микроструктуру, по возможности с межзеренными границами без армирующих частиц, что обеспечит релаксацию термических напряжений в бериллиевых деталях, возникающих при работе атомного реактора.

Заключение

В ходе проведенных исследований выявлено, что упрочняющий эффект спеченного бериллия, получаемого методами горячего формования, в значительной степени определяется механизмом расстеклования оксида бериллия на границах зерен металлического бериллия. В зависимости от содержания и соотношения примесей (кремния и алюминия) этот механизм может быть либо гомогенным, либо гетерогенным. В зависимости от этого изменяются морфология, состав и структура армирующей фазы, а также размер зерна металлического бериллия, что в конечном итоге определяет упрочняющий эффект по дисперсно-зернограницному механизму.

Статистически подтверждена значимость роли механизма дисперсно-зернограницного упрочнения при прогнозировании прочностных свойств горячепрессованного бериллия марки ТГП-56 при использовании стандартных порошков ПТБ-56.

Литература/References

1. Беляев Р.А. Окись бериллия. М.: Атомиздат, 1980. Belyaev R.A. Beryllium oxide. Moscow: Atomizdat, 1980 (In Russ.).
2. Webster D. The effect of low melting phases on the elevated temperature microstructural stability of hot pressed beryllium. *Met. Trans. A*. 1975. Vol. 6. No. 4. P. 803—808.
3. Давыдов Д.А., Холопова О.В., Колбасов Б.Н. Образование и деградация оксидных пленок на бериллии. *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез*. 2010. Вып. 2. С. 39—49. Davydov D.A., Kholopova O.V., Kolbasov B.N. Formation and degradation of oxide films on beryllium. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: Termoyadernyi sintez*. 2010. No. 2. P. 39—49 (In Russ.).
4. Taylor N., Baker D., Cattaglia S. Key issues in the safety and licensing of ITER. In: *IAEA, 3-rd TM «First generation of fusion power plants: Design and technology»* (Vienna, Austria, 13—15 July 2009); 9-th TM «Fusion power plant safety» (Vienna, Austria, 15—17 July 2009). CD-ROM proc., Thursday-2009-07-16.
5. Davydov D.A., Kholopova O.V., Kolbasov B.N. Inflammation and oxidation characteristics of beryllium: ITER Final Report, TA. No. ITA-81-06 Be Dust Explosion, July 2005.
6. Николаенко А.А., Тузов Ю.В. Влияние зернограницных включений оксида на механические свойства горячепрессованного бериллия. *Вопросы атом-*

- ной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. 2012. Вып. 2. С. 52—59.
- Nikolaenko A.A., Tuzov Yu.V. The effect of grain boundary oxide inclusions on the mechanical properties of hot-pressed beryllium. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: Termoyadernyi sintez*. 2012. No. 2. P. 52—59 (In Russ.).
7. Mori Y., Niiya N., Ukegawa K., Mizuno T., Takarabe K., Ruoff A.L. High-pressure X-ray structural study of BeO and ZnO to 200 GPa. *Physica Stat. Sol. B*. 2004. Vol. 241. No. 14. P. 3198.
 8. Cai Y., Wu S., Xu R., Yu J. Pressure-induced phase transition and its atomistic mechanism in BeO: A theoretical calculation. *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. Iss. 18. No. 184104.
 9. Sebahaddin A., Murat D. Pressure-induced phase transition of BeO. *Solid State Commun.* 2009. Vol. 149. No. 9-10. P. 345—348.
 10. Шабловский Я.О. Термодинамические закономерности полиморфизма оксида бериллия. *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 8. No. 12. С. 2211—2216.
Shablovskii Ya.O. Thermodynamic laws of beryllium oxide polymorphism. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2010. Vol. 8. No. 12. P. 2211—2216 (In Russ.).
 11. Weisz M., Mollen J., Voron J. Possibility of the appearance of a liquid phase at 430 °C in commercial beryllium. *J. Nucl. Mater.* 1963. Vol. 10. P. 56—59.
 12. Тузов Ю.В., Хомутов А.М. Разработка обобщающего критерия работоспособности изделий из бериллия. *Цветные металлы*. 2010. No. 2. С. 76—78.
Tuzov Yu.V., Khomutov A.M. Development of a general criterion for the performance of products from beryllium. *Tsvetnye metally*. 2010. No. 2. P. 76—78 (In Russ.).
 13. Кан Р. Физическое металловедение. М.: Мир. 1968. Т. 2.
Kan R. Physical metal science. Moscow: Mir. 1968. Vol. 2 (In Russ.).
 14. Дохов М.П. Межфазная энергия на границах твердая фаза — расплав и твердая фаза—пар некоторых металлокерамических систем. *Фундаментальные исследования*. 2008. No. 8. С. 50—51.
Dokhov M.P. Interfacial energy at the boundaries of the solid phase — melt and solid phase-pairs of some metal-ceramic systems. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2008. No. 8. P. 50—51 (In Russ.).
 15. Humenik M., Kingery W.D. Metal-ceramic interactions: III. Surface tension and wettability of metal-ceramics systems. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1954. Vol. 37. No. 1. P. 18—23.
 16. Rhee S.K. A method for determining surface energies of solids: Temperature-variant contact angle method. *Mater. Sci. Eng.* 1977. Vol. 16. No. 1. P. 45—51.
 17. Дохов М.П. Новый вариант термодинамической оценки межфазной энергии на границе раздела твердое тело—расплав. *Изв. вузов. Физика*. Томск: ВИНТИ, 1987.
Dokhov M.P. New version of the thermodynamic assessment of interfacial energy at the solid-melt interface. *Izvestiya vuzov. Fizika*. Tomsk: VINITI, 1987 (In Russ.).
 18. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984.
Geguzin Ya.E. Sintering physics. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
 19. Turner G.I., Lane R.A. The effect of powder particle size on the mechanical properties of hot pressed P1 beryllium. In: *Proc. Conf. «Beryllium»* (London, October, 1977). P. 1—15.
 20. Webster D., Crooks D.D., Vidoz A.E. The effect of oxide dispersion on the recrystallization of beryllium. *Met. Trans.* 1974. Vol. 4. No. 12. P. 2841—2847.
 21. Пануров И.И., Тухинский Г.Ф. Пластическая деформация бериллия. М.: Атомиздат, 1973.
Papirov I.I., Tikhinskii G.F. Plastic deformation of beryllium. Moscow: Atomizdat, 1973 (In Russ.).
 22. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972.
Khonikomb R. Plastic deformation of metals. Moscow: Mir, 1972 (In Russ.).

УДК 546 : 54.057 : 539.25 : 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-34-40

Изучение возможности получения плотных материалов на основе твердого раствора AlN-SiC в одну стадию методом СВС-газостатирования

© 2020 г. Т.Г. Акопджанян, Е.А. Чемагина, И.П. Боровинская

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 02.03.20 г., подписана в печать 10.03.20 г.

Аннотация: Проведены исследования процессов синтеза и спекания твердого раствора $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ в условиях СВС-газостатирования при высоких давлениях (до 110 МПа) газообразного азота. Изучено фазообразование в процессе горения смесей алюминия и карбида кремния с разным количеством горючей составляющей (количество алюминия от 35 до 60 мас.%). Показано, что оптимальное содержание алюминия в смеси с карбидом кремния для получения однофазного твердого раствора (с полным превращением Al в AlN, а также без диссоциации SiC) составляет 45–50 мас.%. Использование шихты, включающей 55–60 мас.% Al, приводит к избыточно высоким температурам, что, в свою очередь, влечет за собой разложение карбида кремния до элементов Si + C. Определены оптимальные параметры для получения плотного материала в одну стадию. Измеренные пористость и плотность полученных материалов показали, что для образцов с 50 мас.% Al существенное значение на конечную плотность оказывает предварительное прессование: при давлении прессования 10 МПа достигнута максимальная плотность. Установлено, что добавка 5 мас.% оксида иттрия повышает плотность материала почти на 10 %. Подобное влияние оказывает также повышение начального давления газа с 80 до 110 МПа. В этом случае максимальная плотность полученных образцов достигала 2,7 г/см³, что составляет 83 % от ее теоретического значения. Общая объемная усадка полученного материала была $10 \pm 0,5$ %, что можно практически полностью нивелировать добавкой 3 мас.% бора. Микротвердость образцов составила 2000 кг/мм².

Ключевые слова: СВС-газостатирование, нитридная керамика, нитрид алюминия, карбид кремния, твердый раствор.

Акопджанян Т.Г. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). E-mail: tigj@yandex.ru.

Чемагина Е.А. – инженер-исследователь лаборатории СВС ИСМАН. E-mail: ea.chemagina@ism.ac.ru.

Боровинская И.П. – докт. хим. наук, профессор.

Для цитирования: Акопджанян Т.Г., Чемагина Е.А., Боровинская И.П. Изучение возможности получения плотных материалов на основе твердого раствора AlN-SiC в одну стадию методом СВС-газостатирования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 34–40.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-34-40.

Study into the feasibility of obtaining dense materials based on AlN-SiC solid solution in one stage by SHS gasostatic processing

T.G. Akopdzhanian, E.A. Chemagina, I.P. Borovinskaya

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN)

Received 09.12.2019, revised 02.03.2020, accepted for publication 10.03.20

Abstract: The synthesis and sintering of the $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ solid solution were studied under the conditions of SHS gasostatic processing at high nitrogen gas pressures (up to 110 MPa). Phase formation during the combustion of aluminum and silicon carbide mixtures with the different amount of a combustible component (aluminum content is 35 to 60 wt.%) was studied. It was shown that the optimal amount of aluminum mixed with silicon carbide to obtain a single-phase solid solution (with the complete Al conversion to AlN and without SiC dissociation) is 45–50 wt.%. A mixture with 55–60 wt.% Al leads to excessively high temperatures, which in turn leads to the silicon carbide decomposition to Si + C elements. The optimal parameters for obtaining a dense material in one stage were determined. The measured porosity and density of materials obtained demonstrated that preforming is essential for the

final density of samples containing 50 wt.% Al: maximum density was achieved at a preforming pressure of 10 MPa. It was found that the 5 wt.% yttrium oxide additive increases the material density by almost 10 %. A similar effect is also obtained by increasing the initial gas pressure from 80 to 110 MPa. The maximum density in this case reached 2.7 g/cm³, i.e. 83 % of the theoretical density. The total volumetric shrinkage of the material was 10 ± 0.5 %, and this indicator can be almost completely smoothed over by the 3 wt.% boron additive. The microhardness of samples was 2000 kg/mm².

Keywords: SHS gasostatic processing, nitride ceramics, aluminum nitride, silicon carbide, solid solution.

Akopdzhanyan T.G. – Cand. Sci. (Eng.), 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: tigj@yandex.ru.

Chemagina E.A. – Research engineer, Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: ea.chemagina@ism.ac.ru.

Borovinskaya I.P. – Dr. Sci. (Chem.), Professor.

For citation: Akopdzhanyan T.G., Chemagina E.A., Borovinskaya I.P. Study into the feasibility of obtaining dense materials based on AlN–SiC solid solution in one stage by SHS gasostatic processing. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 34–40 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-34-40.

Введение

Одними из важнейших задач современной электроники являются синтез и применение сложных многокомпонентных твердых растворов, которые позволяют создавать новые приборы с широким диапазоном рабочих характеристик. С этой точки зрения перспективными материалами являются композиционные материалы (КМ) на основе нитрида алюминия и карбида кремния, обладающие сочетанием диэлектрических и полупроводниковых свойств и способные работать в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред, в том числе при высоких уровнях радиации. Эти КМ могут применяться при создании высокотемпературных и оптоэлектронных приборов, таких как датчики температуры, устройства для диагностики плазмы и детектирования следов от двигателей ракет, твердотельных источников излучения, высокоэффективных устройств светодиодов, инжекторных лазеров, фотокатодов и т.п. [1–3]. Основным направлением работ в настоящее время является выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов (AlN)_x(SiC)_{1-x} на разных подложках [4–7]. Важной задачей в решении проблемы создания материалов и изделий на основе твердых растворов (AlN)_x(SiC)_{1-x} является синтез поликристаллической керамики с образованием непрерывных твердых растворов в виде как порошков, так и плотных компактов [8–11]. Известны работы, посвященные использованию процесса горения для получения порошков (AlN)_x(SiC)_{1-x} [12, 13], а также их синтеза с последующим спеканием или горячим прессованием [14–16].

Классическая схема получения керамических материалов на основе нитрида алюминия и твердо-

го раствора AlN–SiC заключается в предварительном синтезе порошкового материала и последующем его спекании как классическими методами без применения давления, так и используя сложное оборудование для горячего прессования и горячего изостатического прессования [17–19].

Целью данной работы являлось изучение возможности использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения твердых растворов (AlN)_x(SiC)_{1-x} с одновременным их спеканием в процессе горения смесей алюминия с карбидом кремния в газобразном азоте высокого давления.

Материалы и методика эксперимента

В качестве основного сырья использовали порошок алюминия марки АСД-4 (с размером частиц $d \sim 7,5$ мкм) и карбида кремния (получен методом СВС, кубическая модификация, $d \sim 10$ мкм), а газообразным реагентом был азот марки ОЧ (>99,4 %). Порошки смешивали в шаровой мельнице в стальном барабане с помощью стальных мелющих тел (в соотношении шары : порошок = 1 : 10) в течение 4 ч. Навеску смеси 50 г изостатически прессовали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой до 60 мм при различном давлении (до 100 МПа) и помещали в тигель из нитрида бора (внутренний диаметр 30 мм, высота 700 мм). Температуру горения измеряли двумя вольфрам-рениевыми термопарами, позволяющими определять скорость распространения волны горения по времени их срабатывания.

Тигель помещали в СВС-реактор высокого давления (СВС-газостат, до 300 МПа) и вводили азот давлением до 110 МПа. Горение смеси инициировали нагревом нихромовой 80/20 спирали сверху образца. После охлаждения половину объема сгоревшего образца измельчали в металлической ступке и просеивали через сито с размером ячеек 315 мкм.

Фазовый состав изучали методом рентгеновской дифракции (DRON-3M diffractometer) с Си-излучением. Микроструктуру материала исследовали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на микроскопе LEO-1450, оснащенный приставкой IN-CA ENERGY 350 для EDS-анализа. Плотность и пористость образцов оценивали гидростатическим взвешиванием на весах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Начальное давление газообразного азота, температура горения и плотность исходных образцов при синтезе материалов в режиме фильтрационного горения являются одними из важнейших параметров, определяющих степень полноты протекания реакций и качество целевых продуктов.

Применение высокого давления реагирующего газа позволяет увеличить в порах исходных образцов концентрацию азота, создает благоприятные условия для фильтрационного подвода газообразного реагента в зону реакции. Высокое давление азота важно также с точки зрения получения компактных материалов непосредственно в процессе СВС, так как с повышением давления реагирующего газа увеличивается температура горения, подавляется диссоциация нитрида алюминия и создаются условия для спекания продуктов в процессе горения.

На начальном этапе работы было необходимо определить оптимальное содержание алюминия, при котором будет образовываться твердый раствор AlN-SiC_{ss} . С изменением количества алюминия будет варьироваться также и состав композиции, а вместе с этим и свойства получаемого материала, однако состав можно регулировать замещением части карбида кремния в составе шихты на нитрид алюминия без существенных изменений условий синтеза.

На рис. 1 представлена дифрактограмма продуктов горения смеси $\text{Al} + \text{SiC}$ с содержанием 35–60 мас.% Al . Как видно, наиболее приемлемыми для получения однофазной керамики являют-

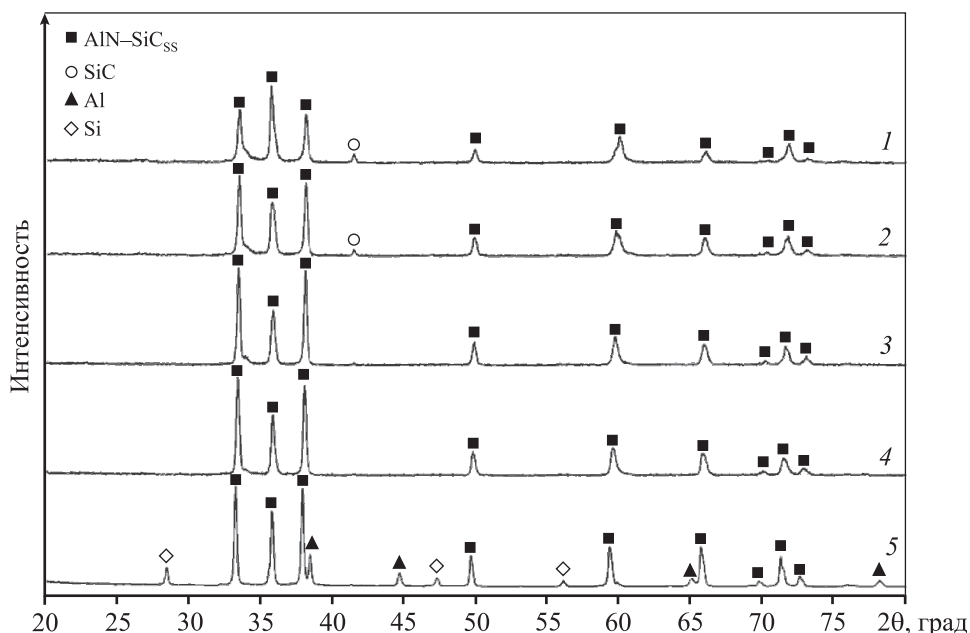


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов горения смеси $\text{Al} + \text{SiC}$
Содержание Al , мас. %: 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 (4), 60 (5)

Fig. 1. XRD patterns of $\text{Al} + \text{SiC}$ mixture combustion products
 Al content, wt%: 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 (4), 60 (5)

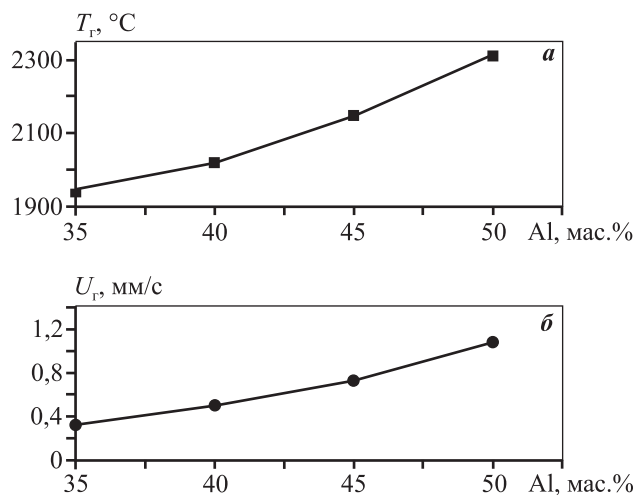


Рис. 2. Температура (а) и скорость горения (б) смесей Al + SiC с различным содержанием алюминия

Fig. 2. Burning temperature (a) and rate (b) for Al + SiC mixtures with different aluminum content

ся составы с 45 и 50 мас.% алюминия. Измерения температуры горения (T_r) показали максимальные значения — 2150 и 2300 °C соответственно (рис. 2). Температура горения образца с 45 мас.% Al является наиболее оптимальной для получения керамики из AlN—SiC [9, 10].

По данным рентгенофазового анализа твердый раствор формируется в структуре вюрцита (2H) и при содержании алюминия 45 мас.% имеет кристаллическую решетку с параметрами $a = 3,09562 \text{ \AA}$ и $c = 5,00677 \text{ \AA}$. Согласно составу шихты и с учетом полного азотирования алюминия и образова-

ния твердого раствора последний соответствует составу $\text{AlN}_{0,54}\text{SiC}_{0,46}$.

Динамика образования твердого раствора AlN—SiC хорошо прослеживается на разных стадиях формирования продуктов горения с помощью СЭМ-изображений высокого разрешения. Промежуточные продукты были получены путем закалки образцов резким сбросом давления газа. В этом случае возможно охладить образец со скоростью до $10^3\text{--}10^4 \text{ K/s}$. Как известно, процесс горения Al в N_2 начинается с расплава алюминия в зоне прогрева и его азотирования с образованием смеси Al + AlN [20—22]. При горении смеси Al + SiC жидкий алюминий покрывает частицы SiC тонкой пленкой и просачивается через поры вглубь реакционной массы благодаря капиллярным силам.

Таким образом, азотирование алюминия происходит в тонкой пленке расплава, в котором формируются равноосные частицы AlN, размер которых сравним с толщиной пленки и составляет в среднем ~20 нм (рис. 3). Высокое давление азота способствует активному азотированию алюминия и предотвращает диссоциацию нитрида. Частицы AlN с остатками Al-расплава покрывают поверхность частиц SiC и диффундируют в его зерна, образуя твердый раствор AlN—SiC, а высокая температура обеспечивает полноту протекания процесса его образования.

Давление (P) начальной опрессовки, как известно, оказывает существенное влияние на плотность конечной керамики. На рис. 4 представлена зависимость начальной пористости образцов

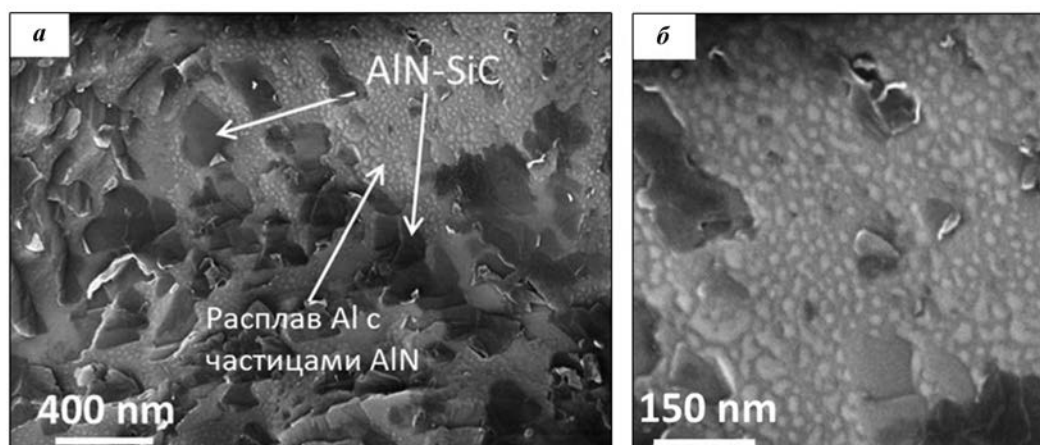


Рис. 3. СЭМ-изображения расплава алюминия с наночастицами AlN

а — общий вид, б — увеличенное изображение

Fig. 3. SEM images of aluminum melt with AlN nanoparticles

а — general view, б — magnified image

после изостатического прессования (ИП). Инициировать горение образцов, спрессованных при $P > 20$ МПа, не удалось.

На рис. 5 представлена зависимость плотности керамики, полученной из шихты двух составов. Как видно, плотность керамики из шихты с содержанием 50 мас.% Al возрастает с увеличением давления ИП и достигает $2,4 \text{ г/см}^3$ (74 % от теоретического значения). На плотность керамики из шихты состава 45Al/55SiC влияние данного фактора обнаружено только при $P = 20$ МПа. Как уже было отмечено, инициировать горение образцов, спрессованных при $P > 20$ МПа, не получилось.

Для повышения конечной плотности было использовано 3 различных подхода. Первый заключался в поднятии начального давления азота с 80 до 110 МПа, что привело к повышению плотности

до $2,7 \text{ г/см}^3$ (83 % от теоретической). Усадка образца по диаметру при этом превысила 4 %, а общая объемная усадка составила 12,2 %. Снижение давления азота до 50 МПа не оказало влияния на плотность, она осталась на том же уровне, как и при $P = 80$ МПа.

Второй способ заключался в введении оксида иттрия в качестве спекающего агента. На рис. 6 представлена зависимость плотности образцов от количества спекающей добавки. Максимальная конечная плотность составила $2,7 \text{ г/см}^3$ (80,1 % от теоретической) при содержании 5 мас.% Y_2O_3 . Это можно объяснить образованием жидкой спекающей фазы, увеличивающей подвижность частиц и, соответственно, спекаемость образца под давлением.

Третий метод заключался в максимальной теплоизоляции образца для сохранения наибольшей температуры и увеличения времени остывания образца. Для этого он помещался в тигель увеличенного размера и обсыпался порошком нитрида бора, который, как известно, обладает выдающимися теплоизоляционными свойствами. Это позволило увеличить плотность образца до $2,6 \text{ г/см}^3$ (80 % от теоретической).

Использование всех трех методов совместно должно обеспечить получение высокоплотного керамического материала на основе твердого раствора AlN—SiC.

Изучение возможности получения керамических материалов «в размер» показало, что добавка 3 мас.% бора в реакционную массу позволяет снизить общую объемную усадку материала до менее чем 1 % за счет большого объемного эф-

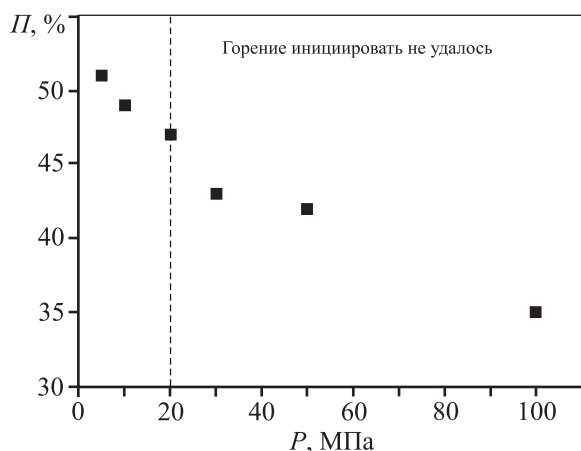


Рис. 4. Начальная пористость образцов после изостатического прессования

Fig. 4. Initial porosity of samples after isostatic pressing

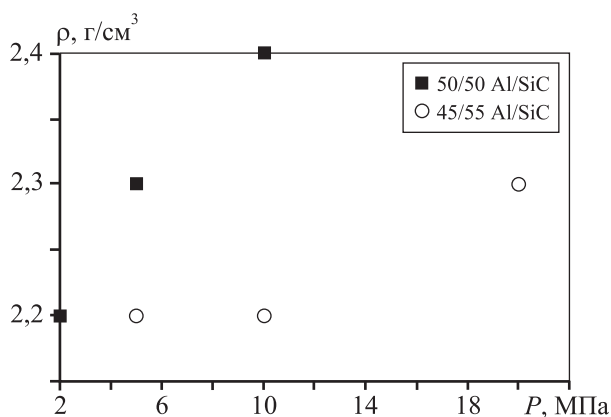


Рис. 5. Влияние давления ИП на конечную плотность керамики

Fig. 5. Effect of IP pressure on the final ceramics density

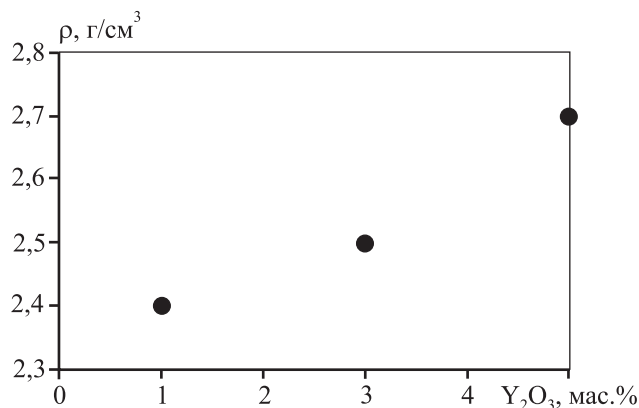


Рис. 6. Влияние количества оксида иттрия на плотность керамики

Fig. 6. Effect of yttrium oxide amount on ceramics density

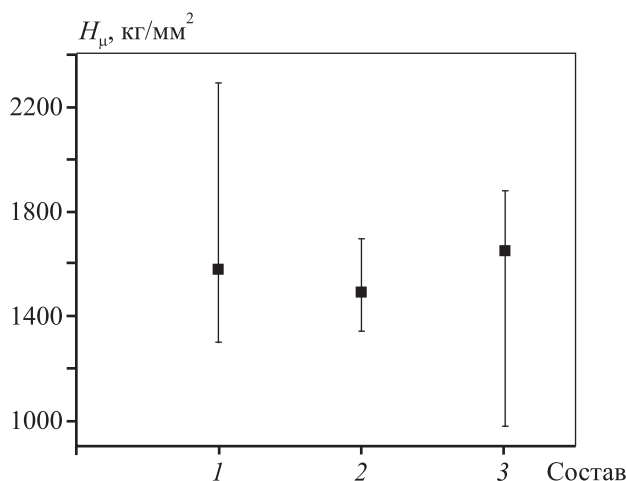


Рис. 7. Микротвердость (нагрузка 100 г) образцов, полученных из шихты состава 45Al/55SiC в чистом виде (1), а также с добавлением 3 % бора (2) и 5 % оксида иттрия (3)

Fig. 7. Microhardness (100 g load) of samples obtained from 45Al/55SiC charge in pure form (1), and with 3 % boron (2) and 5 % yttrium oxide (3) additives

факта реакции образования нитрида бора в газообразном азоте.

На рис. 7 представлены данные по микротвердости керамики состава 45Al/55SiC, а также образцов с добавлением оксида иттрия и нитрида бора, полученных при давлениях опрессовки — 10 МПа и начального газа — 80 МПа

Заключение

В результате проведенных исследований фазового состава и структуры продуктов горения смесей Al + SiC в условиях СВС-газостатирования при высоких давлениях газообразного азота (до 110 МПа) были найдены оптимальные параметры синтеза в одну стадию плотных керамических материалов на основе твердого раствора AlN—SiC. Проведенные исследования позволили установить условия, влияющие на плотность керамики. Введение до 5 % оксида иттрия, увеличение начального давления азота, а также теплоизоляция образца позволяют повысить плотность керамики почти на 10 % в каждом отдельном случае. Добавка 3 мас.% бора в шихту снижает объемную усадку материала до менее чем 1 %.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № КР22.

Funding: The research was supported by RAS Presidium Program No. КР22.

Литература/References

1. Kobayashi R., Tatami J., Wakihara T., Meguro T., Komeya K. Electrical properties of AlN—SiC ceramics. *Key Eng. Mater.* 2006. No. 317-318. P. 641—644. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.641.
2. Kobayashi R., Tatami J., Chen I., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Goto T., Tu R., Zangvil A. High temperature mechanical properties of dense AlN—SiC ceramics fabricated by spark plasma sintering without sintering additives. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. No. 12. P. 4150—4153. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04901.x.
3. Kobayashi R., Tatami J., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Tu R., Goto T. Evaluation of grain-boundary conduction of dense AlN—SiC solid solution by scanning nonlinear dielectric microscopy. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. Iss. 12. P. 4026—4029. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04230.x.
4. Cutler I.B., Miller P.D., Rafaniello W., Park H.K., Thompson D.P., Jack K.H. New materials in the Si—C—Al—O—N and related systems. *Nature*. 1978. Vol. 275. No. 5679. P. 434—435. DOI: 10.1038/275434a0.
5. Kurbanov M.K., Bilalov B.A., Safaraliev G.K., Ramazanov Sh. Effect of sublimation epitaxy conditions on the properties of (SiC)_{1-x}(AlN)_x solid solutions. *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43. No. 12. P. 1301. DOI: 10.1134/S0020168507120084.
6. Ruh R., Zangvil A., Barlowe J. Elastic properties of SiC—AlN and their solid solutions and particulate composites. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1985. Vol. 64. No. 10. P. 1368—1373.
7. Курбанов М.К., Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Гусейнов М.К. Получение твердых растворов (SiC)_{1-x}(AlN)_x. *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. No. 4. С. 13—16. Kurbanov M.K., Safaraliev G.K., Bilalov B.A., Guseinov M.K. Obtaining of (SiC)_{1-x}(AlN)_x solid solution. *Pis'ma v ZhTF*. 2005. Vol. 31. No. 4. P. 13—16 (In Russ.).
8. Rafaniello W., Cho K., Virkar A.V. Fabrication and characterization of SiC—AlN alloys. *J. Mater. Sci.* 1981. Vol. 16. No. 12. P. 3478—3479.
9. Lee R.R., Wei W.C. Fabrication, microstructure, and properties of SiC—AlN ceramic alloys. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1990. Vol. 11. No. 7-8. P. 1094—1121.
10. Xu Y., Zangvil A., Landon M., Thevenot F. Microstructure and mechanical properties of hotpressed silicon carbide—aluminum nitride compositions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. No. 2. P. 325—333. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb08182.x.
11. Сафаралиев Г.К., Тацров Ю.М., Цветков В.Ф., Шабанов Ш.Ш., Пацук В.Г., Офицерова Н.В., Авров Д.Д., Садыков С.А. Получение и свойства поликристаллических твердых растворов SiC—AlN. *Физика и*

- техника полупроводников. 1993. Vol. 27. No. 3. P. 402—408.
- Safaraliev G.K., Tairov Yu.M., Tsvetkov V.F., Shabanov Sh.Sh., Pashchuk V.G., Ofitserova N.V., Avrov D.D., Sadykov C.A. Production and properties of SiC—AlN polycrystalline solid solutions. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 1993. Vol. 27. No. 3. P. 402—408 (In Russ.).
12. Juang R.C., Chen C.C., Kuo J.C., Huang T.Y., Li Y.Y. Combustion synthesis of hexagonal AlN—SiC solid solution under low nitrogen pressure. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. Iss. 2. P. 928—933. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.102.
13. Kexin Ch., Haibo J., Zhou H., Ferreira J. Combustion synthesis of AlN—SiC solid solution particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. No. 20. P. 2601—2606. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00119-9.
14. Xue H., Munir Z.A. Synthesis of AlN—SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 17. No. 15-16. P. 1787—1792. DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00075-7.
15. Kexin C., Haibo J., Heping Z., Ferreira J. Combustion synthesis of AlN—SiC solid solution particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 26. P. 1—6. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00119-9.
16. Li Zh., Jiang J.X., Wei Y.P., Yan M., Chen Y.L., Chang Y. Self-combustion synthesis of AlN—SiC solid solution powder in air with assistance of highenergy mechanical milling. *Adv. Mater. Res.* 2013. No. 629. P. 39—43. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.629.39.
17. Ruh R., Zangvil A. Composition and properties of hot-pressed SiC—AlN solid solutions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65. No. 5. P. 260—265. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10429.x.
18. Li J.-F., Watanabe R. Preparation and mechanical properties of SiC—AlN ceramic alloy. *J. Mater. Sci.* 1991. Vol. 26. No. 17. P. 4813—4817. DOI: 10.1007/BF00612422.
19. Bu W., Xu J., Qiu T. Investigation of reaction synthesis of AlN—SiC solid solution. *J. Mater. Sci. Let.* 2002. No. 21. P. 731—732. DOI: 10.1023/A:1015745307820.
20. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. A new class of combustion processes. *Combust. Sci. Technol.* 1975. Vol. 10. No. 5-6. P. 195—201.
21. Mukasyan A.S., Stepanov B.V., Galchenko Yu.A., Borovinskaya I.P. Mechanism of silicon nitride structure formation at silicon combustion in nitrogen. *Combust., Explos. Shock Waves*. 1990. Vol. 26. No. 1. P. 39—45.
22. Zakorzhnevskii V.V., Borovinskaya I.P. Combustion synthesis of submicron AlN particles. *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. No. 6. P. 566—571. DOI: 10.1134/S0020168515060187.

УДК 621.762.4 : 620.22

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54

Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе $\text{HfB}_2\text{--SiC}$

© 2020 г. Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов, В.А. Волкова, В.П. Ташев, А.Н. Тимофеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

АО «Композит», г. Королев, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 13.05.20 г., доработана 26.05.20 г., подписана в печать 01.06.20 г.

Аннотация: Работа посвящена получению гетерофазной порошковой и консолидированной керамики на основе диборида гафния и карбида кремния путем комбинирования методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). Структура синтезированного СВС-порошка состоит из зерен диборида гафния и агломерированных зерен карбида кремния полиэдрической формы размером 2–6 мкм. Полученные порошки характеризуются средним размером частиц ~10 мкм при максимальном его значении порядка 30 мкм. Фазовые составы консолидированной методом ГП керамики и синтезированного порошка идентичны. Полученный компактный образец обладает высокой структурной и химической однородностью, пористостью 3,8 %, твердостью $19,8 \pm 0,4$ ГПа, прочностью 597 ± 59 МПа и трещиностойкостью $8,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. Проведены газодинамические испытания (ГДИ) по определению окислительной стойкости при воздействии высокотемпературного газового потока. Исследованы фазовый состав и микроструктура поверхности образца после испытания. ГП-образец продемонстрировал отличную стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока при температуре 2150 °С и плотности теплового потока 5,6 МВт/м² в течение 300 с. В процессе газодинамических испытаний на поверхности керамики $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ образуется плотный защитный слой толщиной 30–40 мкм, состоящий из каркаса оксидных зерен HfO_2 , пространство между которыми заполнено аморфным боросиликатом $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$. Из композиционного СВС-порошка $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ методом горячего прессования изготовлены экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги, предназначенные для проведения ГДИ в приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Ключевые слова: СВС, горячее прессование, керамика, HfB_2 , SiC , газодинамические испытания, плотность теплового потока, аморфный слой $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$.

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

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Рупасов С.И. – вед. эксперт кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@isis.ru.

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

Волкова В.А. – начальник группы АО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: osinkina.v.a@gmail.com.

Ташев В.П. – канд. техн. наук, начальник сектора АО «Композит». E-mail: vitality.tashev@gmail.com.

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, 1-й зам. ген. директора АО «Композит». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Для цитирования: Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А., Волкова В.А., Ташев В.П., Тимофеев А.Н.

Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе $\text{HfB}_2\text{--SiC}$. Известия вузов.

Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. No. 3. С. 41–54.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54.

Structure, properties and oxidation resistance of prospective $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ based ceramics

Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, S.I. Rupasov, E.A. Levashov, V.A. Volkova, V.P. Tashev, A.N. Timofeev

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow

JSC «Kompozit», Moscow reg., Korolev

Received 13.05.2020, revised 26.05.2020, accepted for publication 01.06.2020

Abstract: The paper focuses on obtaining a heterophase powdered and sintered ceramics based on hafnium diboride and silicon carbide by combined self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and hot pressing (HP). The structure of the synthesized

SHS powder consists of hafnium diboride grains and agglomerated polyhedral 2–6 μm silicon carbide grains. The powders obtained had an average particle size of $\sim 10 \mu\text{m}$ with a maximum value of $30 \mu\text{m}$. Phase compositions were identical for the ceramics sintered by hot pressing and the synthesized powder. The resulting compact featured by a high degree of structural and chemical uniformity, porosity of 3.8 %, hardness of $19.8 \pm 0.4 \text{ GPa}$, strength of $597 \pm 59 \text{ MPa}$, and fracture toughness of $8.8 \pm 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Plasma torch testing (PTT) was carried out to determine the oxidation resistance under the influence of a high-enthalpy gas flow. The phase composition and surface microstructure of the compact after testing were investigated. The HP compact demonstrated an outstanding resistance to the high-temperature gas flow at 2150°C and heat flow density of 5.6 MW/m^2 for 300 s. A dense protective oxide layer 30–40 μm thick was formed on the surface of HfB_2 – SiC ceramics during the plasma torch testing. The layer consisted of a scaffold formed by HfO_2 oxide grains with a space between them filled with SiO_2 – B_2O_3 amorphous borosilicate glass. The HfB_2 – SiC SHS composite powder was hot pressed to produce experimental samples of model bushings for the combustion chamber of a low thrust liquid rocket engine designed for PTT in the environment close to actual operating conditions.

Keywords: SHS, hot pressing, ceramics, HfB_2 , SiC , plasma torch testing, heat flow density, amorphous SiO_2 – B_2O_3 layer.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Senior researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Rupasov S.I. – Leading expert of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: rupasov@isis.ru

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

Volkova V.A. – Team leader of the JSC «Kompozit» (141070, Russia, Moscow reg., Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: osinkina.v.a@gmail.com

Tashev V.P. – Cand. Sci. (Eng.), Chief of section of the JSC «Kompozit». E-mail: vitya.tashev@gmail.com.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Eng.), 1-st Deputy director general of the JSC «Kompozit». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

For citation: Pogozhev Yu.S., Potantin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A., Volkova V.A., Tashev V.P., Timofeev A.N. Structure, properties and oxidation resistance of prospective HfB_2 – SiC based ceramics. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 41–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54.

Введение

Разработка новых высокотемпературных материалов с улучшенными характеристиками для использования в узлах и конструкциях современных летательных аппаратов и ракетно-космической техники, а также энергетических двигательных установках нового поколения является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Для ее решения активно ведется поиск композиционных материалов, пригодных для эксплуатации в динамической окислительной среде при температурах свыше 2000°C . Серийные углерод-углеродные композиционные материалы и композиты на основе карбида кремния надежно работают при температурах, не превышающих 1700°C [1].

Перспективным классом конструкционных материалов является высокотемпературная керамика на основе диборидов циркония и гафния [2]. Помимо высокой температуры плавления ($>3000^\circ\text{C}$) и фазовой стабильности в широком диапазоне температур данные керамические материалы характеризуются высокими физико-меха-

ническими свойствами, такими как твердость, трещиностойкость, износостойкость, электро- и теплопроводность, а также повышенными термостойкостью и жаропрочностью, небольшим коэффициентом термического расширения. Совокупность перечисленных свойств керамики на основе боридов ZrB_2 и HfB_2 позволяет рассматривать их в качестве перспективных конструкционных материалов для применения в ответственных узлах и конструкциях ракетно-космической техники [3].

Несмотря на более высокую себестоимость, керамика на основе HfB_2 имеет ряд преимуществ по сравнению с ZrB_2 [4]. Во-первых, стойкость к окислению у HfB_2 примерно в 2–3 раза выше, чем у ZrB_2 . Во-вторых, HfB_2 и HfO_2 обладают более высокой температурой плавления (на $\sim 130^\circ\text{C}$) по сравнению с ZrB_2 и ZrO_2 соответственно. Кроме того, температура плавления эвтектик HfB_2 – SiC , HfB_2 – C , HfB_2 – B_4C и HfB_2 – HfC в среднем на 100 – 200°C выше, чем у соответствующих материалов на основе ZrB_2 . В-третьих, энергия иони-

зации и стойкость HfB_2 в вакууме больше, чем у ZrB_2 . Более высокая плотность HfB_2 ($10,5 \text{ г/см}^3$) по сравнению с ZrB_2 ($6,08 \text{ г/см}^3$) также является полезным свойством для выноса центра тяжести летательного аппарата [5].

Основным механизмом защиты от окисления HfB_2 при температурах выше 1000°C является формирование барьерного слоя HfO_2 ($t_{\text{пл}} \sim 2758^\circ\text{C}$) [6], который обладает высокой жаростойкостью, низким давлением пара и повышенной механической прочностью. Однако одним из его основных недостатков является низкая трещиностойкость. Легирование HfB_2 карбидом кремния значительно повышает механическую прочность при высоких температурах, теплопроводность и жаростойкость, а также снижает коэффициент термического расширения [7–18]. Для повышения надежности и прочности композиционного материала на основе HfB_2 используется армирование керамической матрицы непрерывными или дискретными волокнами SiC [19, 20]. Повышенная окислительная стойкость бинарной керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$, необходимая для обеспечения работоспособности в высокотемпературном потоке окислительного газа, достигается за счет взаимодействия оксидов HfO_2 , B_2O_3 , SiO_2 с образованием HfSiO_4 и сравнительно вязкого боросиликатного стекла [14–18]. Продукты окисления создают эффективный диффузионный барьер от проникновения кислорода вглубь материала, понижают каталитическую активность за счет торможения процесса испарения B_2O_3 . Помимо роста окислительной стойкости легирующая добавка SiC снижает температуру спекания, является ингибитором роста боридных зерен, тем самым увеличивая термическую стойкость, прочность и износостойкость.

Значительное количество исследований в области высокотемпературной бинарной керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ сосредоточены в интервале концентраций карбида кремния от 10 до 30 об. %. В ряде работ отмечалась высокая эффективность материала с 45 об. % SiC в условиях интенсивного взаимодействия с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа [16, 17].

Наиболее распространенными способами получения высокотемпературных бинарных керамик из смесей порошков HfB_2 и SiC являются горячее прессование (ГП) [7, 8, 10, 11, 14] и искровое плазменное спекание (ИПС) [7, 9, 12, 13, 15–18] при температурах $1900\text{—}2200^\circ\text{C}$.

Прогрессивным методом получения гетерофаз-

ных керамических материалов с высокой структурной и химической однородностью является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [21]. Данная технология позволяет использовать в качестве исходных реагентов элементные порошки Hf , Si , C и B , химическое взаимодействие между которыми протекает в режиме горения с выделением значительного количества тепла и образованием целевых продуктов — диборида гафния и карбида кремния. В волне горения происходит самоочистка продуктов синтеза от летучих примесей. Процесс СВС успешно применяется для получения высокотемпературной керамики на основе $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$, $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$, $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{—(ZrC)—SiC}$ и $\text{HfB}_2\text{—(HfC)—SiC}$ с высокими прочностными и теплофизическими свойствами [22–29]. Сочетание СВС с механическим активированием реакционных смесей в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) позволяет получать высокодисперсные порошки композиционных боридно-карбидных частиц со средним размером $4\text{—}5 \text{ мкм}$ [25, 30]. Высокая дефектность порошков способствует спеканию [31–33], что позволяет получить керамику с относительной плотностью до 98 %.

В работе [25] исследованы особенности СВС гетерофазных порошков $75\text{мас.}\%\text{ZrB}_2 + 25\text{мас.}\%\text{SiC}$ (38,7 об. % SiC) с использованием различного сырья и схем приготовления реакционных смесей. Показано, что двухстадийная схема получения реакционной смеси с предварительным механическим активированием смеси $\text{Si} + \text{C}$ и последующее домешивание Zr и B в валковой мельнице позволяют получить конечную керамику с остаточной пористостью 1,5 %, твердостью 25 ГПа, модулем упругости 418 ГПа и теплопроводностью $56,2 \text{ Вт/(м·К)}$. Изучены кинетика и механизмы окисления такой керамики в статических условиях при $t = 1200^\circ\text{C}$ [34, 35] и при воздействии высокотемпературного потока окислительного газа [35]. В процессе газодинамических испытаний (ГДИ) максимальная температура на фронтальной поверхности в зоне контакта с газовым потоком достигала 2100°C , при этом образец сохранял свою форму в течение 130 с, унос материала не наблюдался. В процессе высокотемпературного воздействия окислительного газового потока на поверхности формировался оксидный слой толщиной до 200 мкм , состоящий из зерен $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ размером $10\text{—}50 \text{ мкм}$, между которыми располагались фазы SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$.

С учетом более высокой окислительной стойкости HfB_2 по сравнению с ZrB_2 можно предположить, что композиция $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ при сохранении объемной концентрации SiC (38,7 об. %) может обладать повышенной стойкостью к окислению в условиях динамического воздействия высокоэнтальпийного газового потока.

Настоящая работа посвящена синтезу композиционного материала $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ путем сочетания процессов СВС и ГП и изучению окислительной стойкости в ходе газодинамических испытаний.

Методика исследований

В качестве исходных реагентов использовали следующие порошки: гафния марки ГФМ-2 дисперсностью $d \sim 30\div 180$ мкм; кремния, полученного размолом монокристаллов марки КЭФ-4.5, с $d \sim 2\div 45$ мкм; бора аморфного марки Б-99А со средним размером частиц $\sim 0,2$ мкм; сажи марки П804Т с $d \sim 0,2$ мкм. Состав реакционной смеси рассчитывали на образование продукта, содержащего, об. %: 61,3 HfB_2 и 38,7 SiC. Исходные реагенты смешивали в ПЦМ «Активатор-2S» (ООО «Завод химического машиностроения», г. Новосибирск) в течение 5 мин в среде аргона при скорости вращения барабанов 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1 : 15.

Для получения гетерофазного порошка синтез проводили в режиме послойного горения в реакторе СВС-20 (ИСМАН, г. Черноголовка, Московская обл.) в среде аргона. Продукты горения в виде пористых спеков размалывали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) с твердосплавной футеровкой в течение 3 ч при соотношении масс размалываемого продукта и твердосплавных мелющих тел 1 : 10. Гранулометрический состав полученного порошка определяли методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 MicroTec plus («Dr. Fritsch GmbH», Германия).

Адиабатическую температуру горения рассчитывали с помощью специализированного программного обеспечения «Термо» (ИСМАН).

Для получения компактной керамики гетерофазный порошок консолидировали методом горячего прессования на прессе DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) в вакууме при скорости нагрева 10 °С/мин, температуре 1800 °С, давлении 35 МПа и длительности изотермической выдержки 10 мин. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитичес-

ких весах AND1 GR-202 (A&D, Япония), а истинную плотность — на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 («Micromeritics», США). Твердость по Виккерсу (HV) измеряли с использованием цифрового твердомера HVS-50 («LH Testing», Китай) при нагрузке 10 кг. Трещиностойкость (K_{IC}) рассчитывали по схеме Палмквиста с помощью уравнения Шетти [36] по суммарной длине трещин, исходящих из углов отпечатка после индентирования четырехгранной пирамидкой. Предел прочности ($\sigma_{изг}$) определяли методом трехточечного изгиба на универсальной сервогидравлической испытательной машине LF100kN («Walter+Bai» AG, Швейцария) на образцах размером $3\times 6\times 40$ мм.

Структурные исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN X-ray system 7 («Thermo Fisher Scientific», США) для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) структурных составляющих. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в монохроматическом CuK_α -излучении. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ\div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при времени экспозиции 4 с на каждую точку. Полученные спектры обрабатывали с привлечением картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

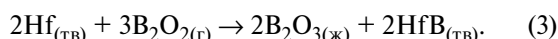
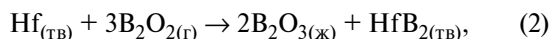
Газодинамические испытания по определению окислительной стойкости при воздействии высокоэнтальпийного газового потока осуществляли на специализированном стенде на базе плазмотрона УПИМ-200 [24]. Испытывались образцы в форме цилиндров диаметром 20 мм и высотой 13 мм. Температуру на фронтальном торце в зоне прямого контакта с газовым потоком фиксировали пирометром спектральных отношений Термоконт-ТЦ5С6М (г. Королев, Московская обл.). Для регистрации температурного поля на поверхности образца и его геометрических размеров использовали тепловизор Тандем VS415 (г. Королев, Московская обл.). Перед началом ГДИ образцы подвергали предварительному прогреву при плотности теплового потока $3,8$ МВт/м² в течение 100 с. Испытания проводили в режиме со ступенчатым увеличением плотности теплового потока в интервале $4,5\text{—}6,0$ МВт/м² с шагом $0,4$ МВт/м². Длительность экспериментов на каждой ступени составляла $25\text{—}60$ с. Газовый поток характеризо-

вался следующими параметрами: расход рабочего газа — 60 л/мин при давлении 0,4 МПа; расход обжигающего газа — 100 л/мин при давлении 0,1 МПа. Расстояние между соплом плазматрона и фронтальной поверхностью образца составляло 80 мм.

Результаты и их обсуждение

Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения реакционной смеси в исследуемой 4-компонентной системе показали, что ее значение достигает 2823 °С и превышает температуру плавления исходных компонентов Hf ($t_{\text{пл}} = 2233$ °С), В ($t_{\text{пл}} = 2076$ °С) и Si ($t_{\text{пл}} = 1414$ °С), а также целевого продукта SiC ($t_{\text{пл}} = 2730$ °С). Однако в реальных условиях температура горения на 200—300 °С ниже адиабатического значения, поэтому возможно плавление только исходных компонентов и бинарных эвтектик.

Известно, что в волне горения образование боридов гафния начинается в зоне прогрева при участии газотранспортных реакций [23, 37]



С ростом температуры происходят массоперенос газообразного субоксида $\text{В}_2\text{О}_2$ к частицам гафния и его хемосорбция с формированием боридов гафния по реакциям (2) и (3). В зоне горения при достижении температуры 1880 °С возможно контактное плавление на границе раздела Hf/HfВ с образованием эвтектического расплава. По мере насыщения расплава бором происходит кристаллизация зерен HfВ_2 . Кроме того, учитывая масштаб гетерогенности 4-компонентной порошковой системы, кристаллизация зерен HfВ_2 возможна из пересыщенного бором расплава бинарной эвтектики Hf—Si ($t_{\text{пл}} = 1330$ °С). Карбид кремния SiC образуется по механизму реакционной диффузии из пересыщенного углеродом кремниевого расплава [25, 38].

В работе [25] исследована стадийность фазообразования при горении реакционной смеси в 4-компонентной системе Zr—Si—В—С, рассчитанной на образование керамики ZrВ_2 —38,7 об.% SiC. Показано, что в волне горения первоначально выделяется фаза ZrВ_2 , а SiC формируется с неболь-

шим временным отрывом в 0,5 с. Аналогичной последовательности фазообразования можно ожидать и в исследуемой системе Hf—Si—В—С.

На рис. 1 представлены микроструктура, granulometricheskii и фазовый составы полученного гетерофазного СВС-порошка системы HfВ_2 —SiC. Порошок состоит из светло-серых зерен HfВ_2 и агломерированных темно-серых зерен SiC полиэдрической формы (рис. 1, а) размером 2—6 мкм. Размер агломератов достигает 10—15 мкм. Из рис. 1, б видно, что порошок имеет нормальное распределение со средним размером 9,8 мкм, а максимальный размер агломератов не превышает 30 мкм.

Фазовый состав продуктов синтеза (рис. 1, в) близок к расчетному и включает в себя гексагональный диборид гафния $h\text{-HfВ}_2$ и низкотемпературную кубическую модификацию $\beta\text{-SiC}$, которая при температуре выше 1700 °С может переходить в гексагональную и ромбическую [39]. Также присутствуют небольшие количества кубического моноборида гафния $c\text{-HfВ}$ и оксида гафния $m\text{-HfО}_2$ с моноклинной кристаллической решеткой. Суммарное содержание этих фаз не превышает 8 %. Фаза $m\text{-HfО}_2$ образуется при окислении гафния примесным кислородом. Наличие в конечном продукте моноборида гафния $c\text{-HfВ}$ подтверждает вышеописанный механизм структурообразования.

На рис. 2 показана микроструктура горячепрессованных образцов, полученных из СВС-порошка HfВ_2 —SiC. Видно, что керамика состоит из ограненных зерен HfВ_2 и SiC размером 2—6 мкм. Округлые включения внутри спеченных зерен HfВ_2 близки по составу к оксиду гафния HfО_2 . ГП-образцы обладают гомогенной и плотной структурой. В табл. 1 представлены результаты количественного РФА ГП-образца в сравнении с исходным СВС-порошком. Фазовые составы обоих материалов идентичны, что позволяет сделать вывод об отсутствии химического взаимодействия при температуре спекания 1800 °С. Основными фазами являются $h\text{-HfВ}_2$ и $\beta\text{-SiC}$, а их соотношение соответствует расчетному. Так же, как и в исходном СВС-порошке, зафиксированы фазы моноборида HfВ и оксида HfО_2 в количестве до 8 %.

В табл. 2 представлены характеристики горячепрессованного образца HfВ_2 —SiC при комнатной температуре в сравнении с литературными данными. Керамика из СВС-порошка имеет остаточную пористость 3,8 %, твердость $19,8 \pm 0,4$ ГПа, прочность на трехточечный изгиб 597 ± 59 МПа и

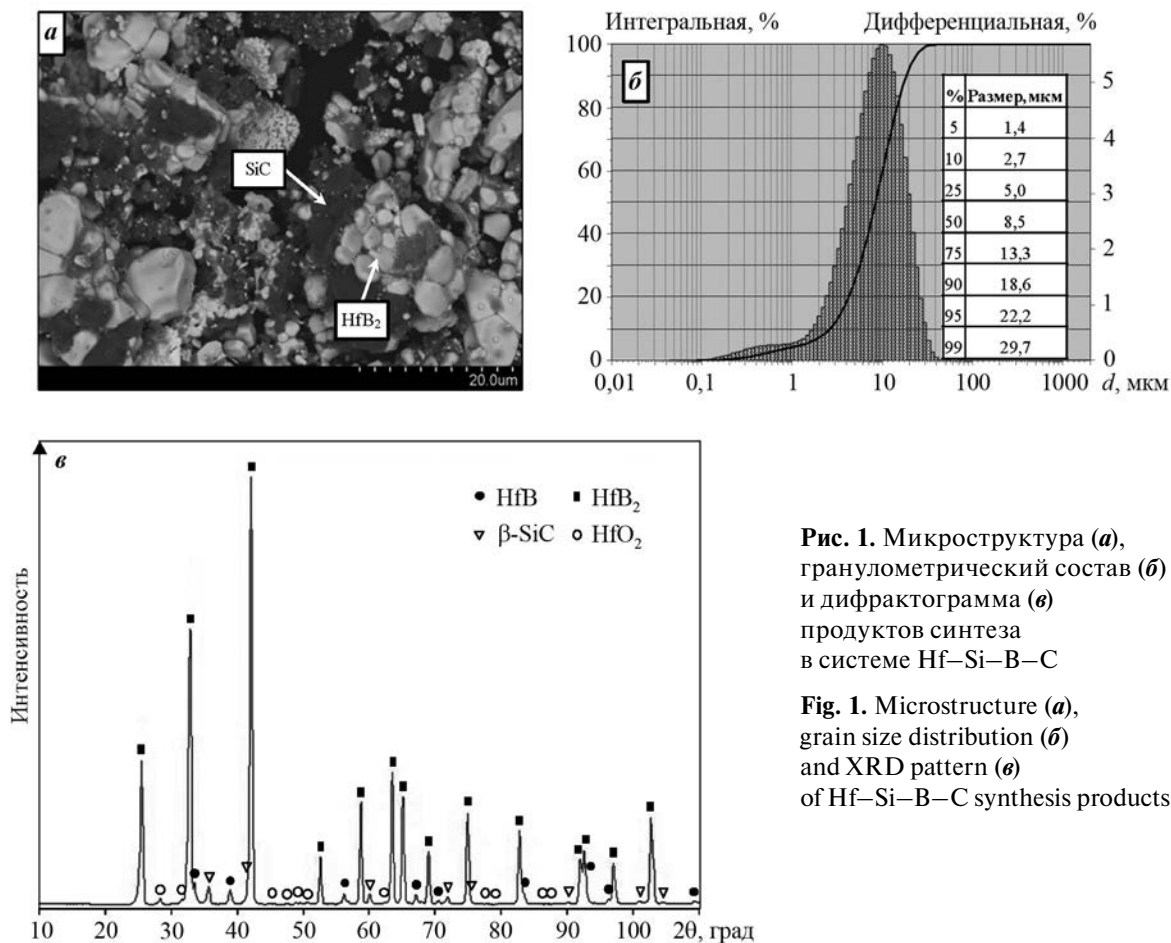


Рис. 1. Микроструктура (а), гранулометрический состав (б) и дифрактограмма (е) продуктов синтеза в системе Hf–Si–B–C

Fig. 1. Microstructure (a), grain size distribution (b) and XRD pattern (e) of Hf–Si–B–C synthesis products

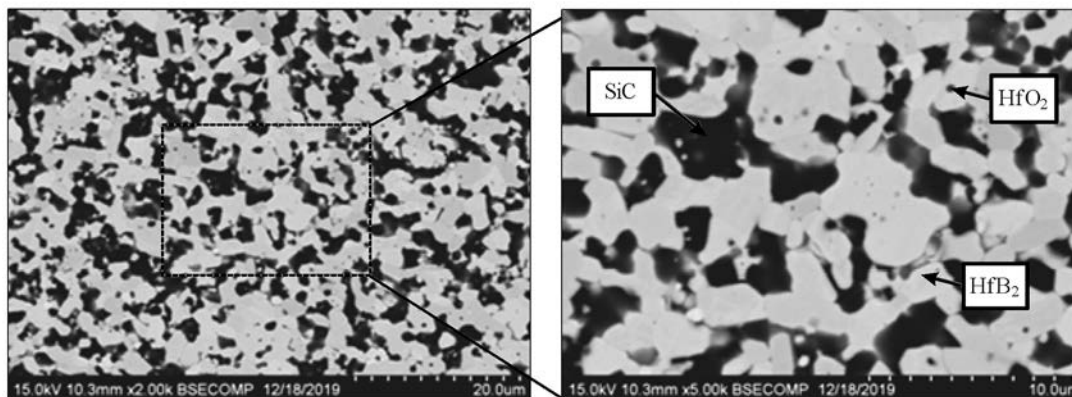


Рис. 2. Микроструктура ГП-керамики, полученной из гетерофазного СВС-порошка HfB₂–SiC

Fig. 2. Microstructure of hot-pressed ceramics obtained from heterophase SHS powder HfB₂–SiC

трещиностойкость $8,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. В сравнении с результатами других исследований компактные образцы обладают сопоставимыми твердостью и прочностью, но более высокой трещиностойкостью. Снижение остаточной пористости может быть достигнуто за счет введения малого количе-

ства легирующих добавок WC [10] или B₄C [40], а также за счет увеличения температуры и давления горячего прессования.

На рис. 3 показан внешний вид ГП-образцов до и после газодинамических испытаний. После ГДИ на фронтальной поверхности появляется белый

Таблица 1. Результаты РФА образцов СВС-порошка и ГП-керамики

Table 1. X-ray phase analysis results for SHS powder and hot-pressed ceramics samples

ГП-образец	Фаза	Структ. тип	Содержание, мас. %	Периоды решетки, Å
СВС-порошок	HfB ₂	<i>hP3/4</i>	77	$a = 3,141$ $c = 3,474$
	β-SiC	<i>cF8/3</i>	17	$a = 4,351$
	HfB	<i>cF8/2</i>	3	$a = 4,621$
	HfO ₂	<i>mP12/3</i>	3	—
ГП-керамика	HfB ₂	<i>hP3/4</i>	76	$a = 3,142$ $c = 3,475$
	β-SiC	<i>cF8/3</i>	16	$a = 4,355$
	HfB	<i>cF8/2</i>	3	$a = 4,611$
	HfO ₂	<i>mP12/3</i>	5	—

Таблица 2. Свойства горячепрессованной керамики HfB₂–SiC, полученной из СВС-порошка, в сравнении с литературными данными

Table 2. Properties of hot-pressed HfB₂–SiC ceramics obtained from SHS powder in comparison with literature data

Состав, об. %	$P_{ост}$, %	HV , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	$\sigma_{изг}$, МПа	Лит. источник
HfB ₂ –38,7SiC	3,8	19,8±0,4	8,8±0,4	597±59	Наст. работа
HfB ₂ –30SiC	0,4	21,4±0,9	5,5±0,5	421±135	[8]
HfB ₂ –26SiC	0,2	18,3±0,3	5,23±0,1	692±58	[19]
HfB ₂ –20SiC	1,4	19,5±0,8	3,95±0,4	526±86	[10]
HfB ₂ –20SiC	—	20,2±0,1	6,29±0,65	993±90	[11]
HfB ₂ –30SiC	<1,0	26,0±1,0	3,9±0,1	590±50	[12]
HfB ₂ –20SiC	<1,0	27,0±0,6	5,0±0,4	620±50	[13]

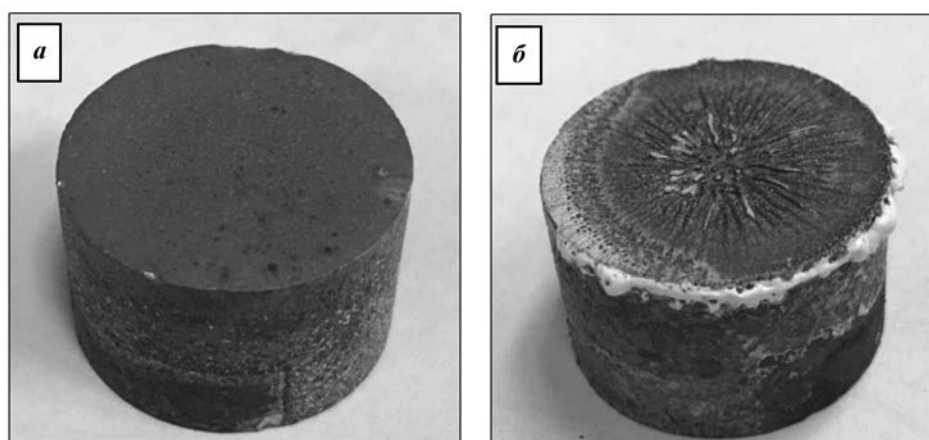


Рис. 3. Внешний вид ГП-образца исследуемой керамики до (а) и после (б) газодинамических испытаний со ступенчатым подъемом мощности теплового потока

Fig. 3. Appearance of the studied ceramics hot-pressed sample before (a) and after (b) plasma torch testing (PTT) with step-by-step heat flow intensification

налет, состоящий из оксидов кремния и гафния, а на боковой поверхности наблюдаются застывшие капли оксидного расплава. Существенного изменения формы и размеров в процессе испытаний не выявлено, что свидетельствует о минимальном

уносе материала и высокой окислительной стойкости исследуемой керамики в условиях термического и эрозионного воздействия высокоэнтальпийного газового потока мощностью до 6 МВт/м².

На рис. 4 представлены термограммы поверх-

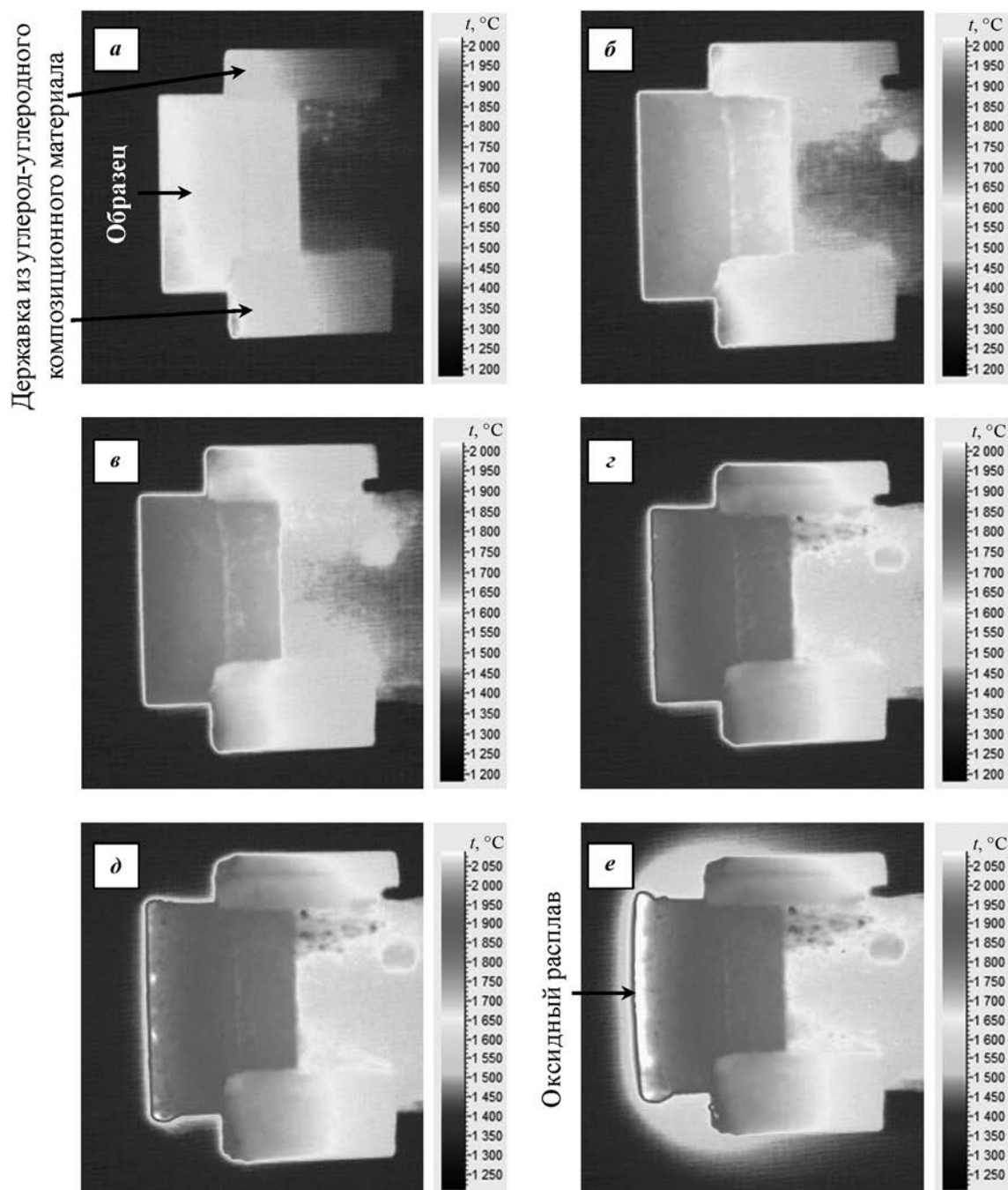


Рис. 4. Термограммы поверхности исследуемой керамики в процессе ГДИ

a – 50 с (1-я ступень – прогрев); *б* – 150 с (2-я ступень); *в* – 200 с (3-я ступень); *г* – 250 с (4-я ступень); *д* – 300 с (5-я ступень); *е* – 320 с (6-я ступень)

Fig. 4. Heat patterns of the studied ceramics surface during PTT

a – 50 s (Stage 1 – preheating); *б* – 150 s (Stage 2); *в* – 200 s (Stage 3); *г* – 250 s (Stage 4); *д* – 300 s (Stage 5); *е* – 320 s (Stage 6)

ности исследуемой керамики на различных ступенях ГДИ, а на рис. 5 приведен температурный профиль фронтальной поверхности в контакте с газовым потоком. В ходе испытаний температура на фронтальной поверхности образца ступенчато увеличивалась от 1875 до 2150 °С с ростом плот-

ности теплового потока от 3,8 до 5,6 МВт/м². При этом значения t стабилизировались на каждой отдельной ступени испытаний. Плавление и унос материала с поверхности образца не наблюдались вплоть до достижения плотности теплового потока 5,6 МВт/м² (до 300 с испытаний — 5-я ступень

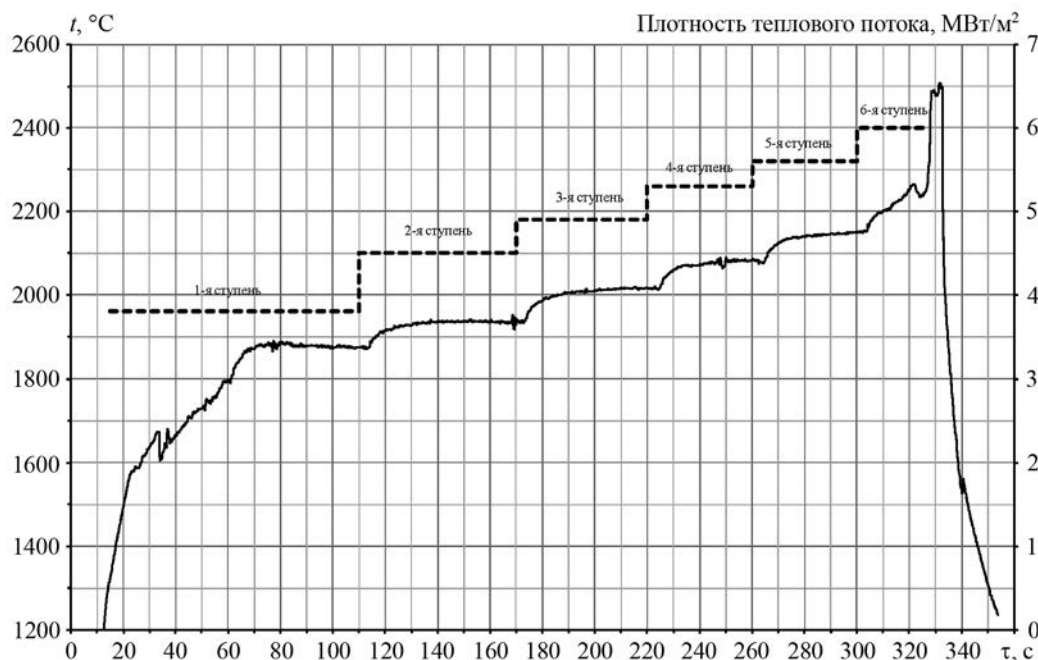


Рис. 5. Температурный профиль фронтальной поверхности (сплошная линия) и плотность теплового потока (штриховая) в процессе ГДИ

Fig. 5. Temperature profile of the front surface (solid line) and heat flow density (dashed line) during PTT

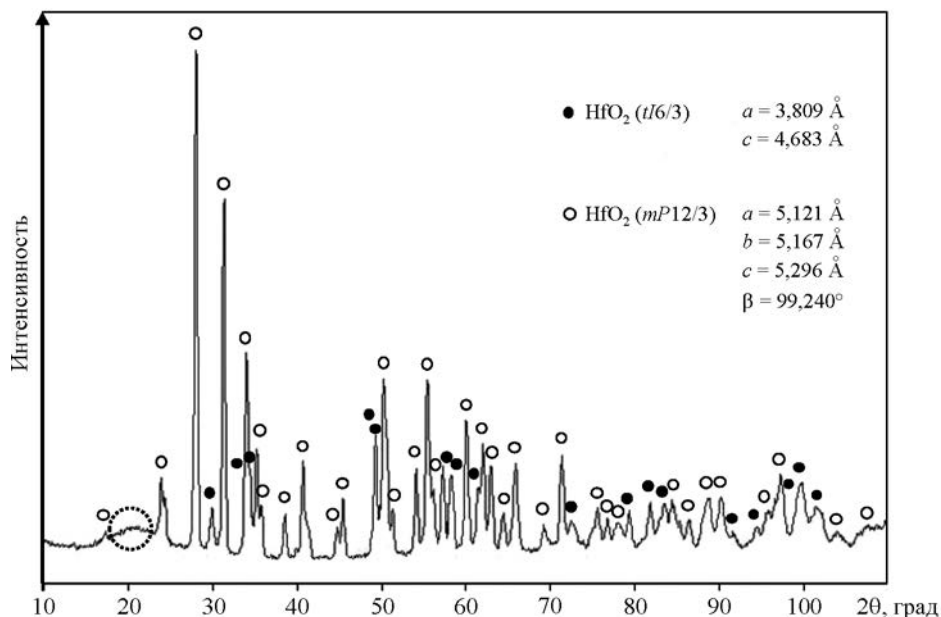


Рис. 6. Дифрактограмма окисленного слоя керамики после ГДИ

Fig. 6. XRD pattern of the oxidized ceramics layer after PTT

пень). Это позволяет сделать вывод о высокой окислительной стойкости керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ за счет формирования защитного слоя, эффективно препятствующего эрозионному и окислительному воздействию высокоэнтальпийного газового потока. Рост плотности теплового потока до 6 МВт/м^2 при переходе на 6-ю ступень испытания (305—330 с) привел к увеличению температуры фронтальной поверхности до $2200\text{—}2250^\circ\text{C}$ и образованию оксидного расплава (см. рис. 4, е). После этого наблюдался скачок температуры до 2500°C , связанный с

увеличением каталитической активности, ростом доли расплава и уносом оксидного слоя.

Дифрактограмма окисленного слоя, образовавшегося при взаимодействии с высокотемпературным газовым потоком, приведена на рис. 6. Наличие гало при $2\theta = 20^\circ \pm 22^\circ$ соответствует оксиду кремния в аморфном состоянии. В аморфной фазе может находиться и оксид бора в состоянии боросиликатного стекла $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ [41]. Основной кристаллической фазой является оксид гафния HfO_2 с моноклинной решеткой, устойчивой ниже 1650°C .

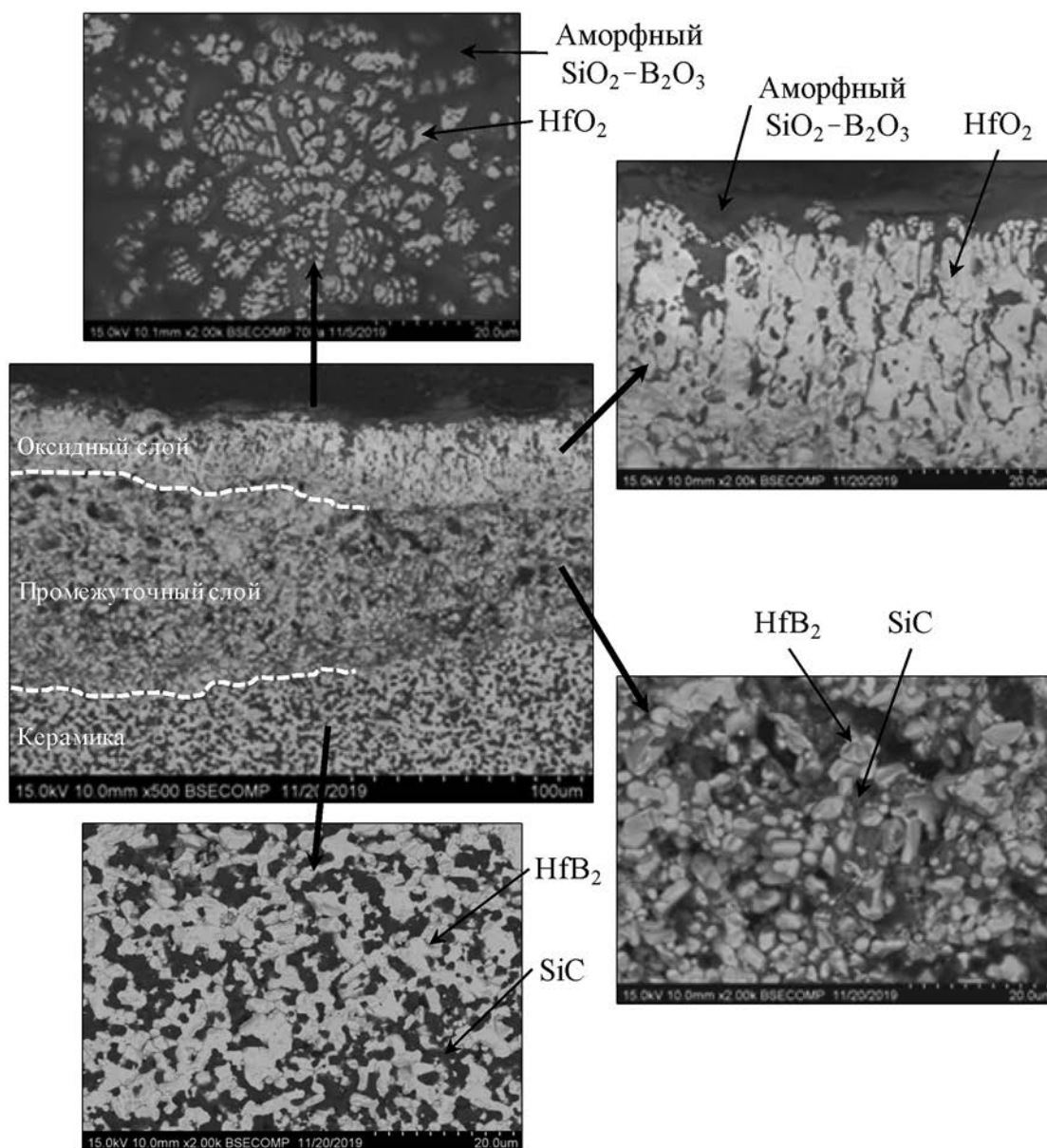


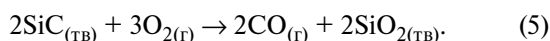
Рис. 7. Микроструктура окисленного слоя СВС-керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ после ГДИ

Fig. 7. Microstructure of the oxidized SHS $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ ceramics layer after PTT

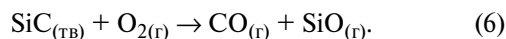
Кроме того, в окисленном слое обнаружено около 3 % высокотемпературной тетрагональной фазы HfO_2 , что связано с высокой скоростью охлаждения образца.

Микроструктура окисленного слоя представлена на рис. 7. В процессе ГДИ формируется сплошной окисленный слой толщиной 30–40 мкм, состоящий из каркаса зерен оксида гафния HfO_2 , пространство между которыми заполнено боросиликатным стеклом $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$. Трещины, поры и кратеры не обнаружены. Между окисленным слоем и матрицей находится безоксидный переходный слой толщиной 60–100 мкм из зерен HfB_2 и SiC , но обедненный по карбиду кремния.

Процесс окисления в исследуемой системе начинается при температуре выше 1000 °С по реакциям



Образующийся расплав оксида бора B_2O_3 растекается по поверхности зерен HfO_2 за счет малого краевого угла смачивания под действием сил поверхностного натяжения, заполняет образующиеся поры и трещины, затрудняя дальнейшую диффузию кислорода вглубь материала [6]. При температуре выше 1100 °С теряются защитные свойства расплава B_2O_3 из-за его активного испарения. Наряду с этим в интервале $t = 1000 \div 1200$ °С происходит окисление карбида кремния с образованием SiO_2 по реакции (5). Взаимодействие оксидов SiO_2 и B_2O_3 приводит к формированию вязкого боросиликатного стекла и заполнению дефектов между зернами HfO_2 . Это затрудняет дальнейшую диффузию кислорода вглубь материала, подавляя газификацию B_2O_3 . В результате диффузионных затруднений на границе раздела фаз создается пониженное парциальное давление кислорода, недостаточное для окисления HfB_2 , но обеспечивающее при $t > 1500$ °С переход к активной фазе окисления SiC по реакции



Таким образом, окисленный слой представляет собой пористый каркас, состоящий из зерен HfB_2 , заполненных расплавом боросиликатного стекла. За счет образования газообразных продуктов окисления (SiO , CO) в промежуточном слое расплав выдавливается к поверхности образца и удерживается, благодаря сцеплению со стенками

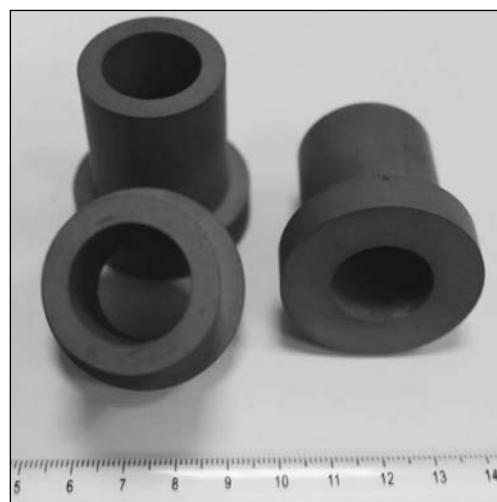


Рис. 8. Экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги, изготовленные из керамоматричного композита $\text{HfB}_2\text{—SiC}$

Fig. 8. Prototypes of module bushings for the combustion chamber of a low thrust liquid rocket engine made of the $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ ceramic-matrix composite

каналов HfO_2 за счет сил поверхностного натяжения. Реакция



протекающая на границе окисленного и промежуточного слоев, приводит к росту толщины расплавленного слоя. Подобное распределение слоев выгодно с точки зрения теплообмена при аэродинамическом нагреве [42].

Из композиционного материала $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ методом горячего прессования изготовлены экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги (рис. 8), предназначенные для проведения ГДИ в приближенных к реальным условиям эксплуатации.

Выводы

1. Методом СВС получен гетерофазный порошок, состоящий из агломерированных частиц HfB_2 и SiC полиэдрической формы со средним размером частиц 9,8 мкм при максимальном размере агломератов до 30 мкм. Основными фазами являются $h\text{-HfB}_2$ (77 мас.%) и $\beta\text{-SiC}$ (17 мас.%). Содержание фаз $c\text{-HfB}$ и $m\text{-HfO}_2$ не превышало 8 мас.%.

2. По технологии горячего прессования СВС-порошка получена керамика с остаточной пористостью 3,8 %, твердостью $19,8 \pm 0,4$ ГПа, прочностью 597 ± 59 МПа и трещиностойкостью $8,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}.

3. Выявлено, что при ступенчатом росте плотности теплового потока с 3,8 до 5,6 МВт/м² происходит увеличение температуры на фронтальной поверхности от 1875 до 2150 °С. Плавление и унос материала не обнаружены, что свидетельствует о высокой стойкости керамики к эрозионному и окислительному воздействию высокоэнтальпийного газового потока. Однако рост плотности потока до 6 МВт/м² приводит к скачку температуры до 2500 °С, увеличению доли расплава, в результате чего повышается каталитическая активность и происходит унос материала.

4. При ГДИ на поверхности керамики HfB₂—SiC образуется защитный слой толщиной 30—40 мкм, состоящий из каркаса оксидных зерен HfO₂, каналы между которыми заполняются аморфным боросиликатным стеклом SiO₂—B₂O₃, обеспечивающим надежную защиту от проникновения кислорода вглубь материала.

5. Изготовлены экспериментальные образцы модельных втулок камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги для проведения испытаний.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

Funding: The research was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the state assignment (Project No. 0718-2020-0034).

Литература/References

1. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. No. S1. С. 62—90.
Gunayev G.M., Gofin M.Ya. Carbon-carbon composite materials. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2013. No. S1. P. 62—90 (In Russ.).
2. Jastin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *Aerospacelab J*. 2011. No. 3. P. 1—11.
3. Mallik M., Kailath A.J., Ray K.K., Mitra R. Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. Iss. 10. P. 2545—2555.
4. Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. (Eds.). *Ultra-high temperature ceramics. Materials for extreme environment applications*. New Jersey: Wiley, 2014.
5. Squire T.H., Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. Iss. 11. P. 2239—2251.
6. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. Iss. 17. P. 5999—6010.
7. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂—SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. Iss. 1-2. P. 197—205.
8. Соколов П.С., Аракчеев А.В., Михальчик И.Л., Плясункова Л.А., Георгиу И.Ф., Фролова Т.С., Миронов Р.А., Ланин А.В., Забезжайлов А.О., Келина И.Ю., Русин М.Ю. Сверхвысокотемпературная керамика на основе HfB₂—30%SiC: Получение и основные свойства. *Новые огнеупоры*. 2017. No. 5. С. 48—55.
Sokolov P.S., Arakcheev A.V., Mikhali'chik I.L., Plyasunkova L.A., Georgiu I.F., Frolova T.S., Mironov R.A., Lanin A.V., Zabezhailov A.O., Kelina I.Yu., Rusin M.Yu. Ultra-high-temperature ceramics based on HfB₂—30% SiC: Production and basic properties. *Refract Ind Ceram.* 2017. Vol. 58. Iss. 3. P. 304—311.
9. Marschall J., Erlich D.C., Manning H., Duppler W., Ellerbey D., Gasch M. Microhardness and high-velocity impact resistance of HfB₂/SiC and ZrB₂/SiC composites. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5959—5968.
10. Liu J.-X., Zhang G.-J., Xu F.-F., Wu W.-W., Liu H.-T., Sakka Y., Nishimura T., Suzuki T.S., Ni D.-W., Zou Ji. Densification, microstructure evolution and mechanical properties of WC doped HfB₂—SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. Iss. 10. P. 2707—2714.
11. Zhang G.-J., Guo W.-M., Ni D.-W., Kan Y.-M. Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: Powder synthesis, densification and mechanical properties. *J. Physics: Conf. Ser.* 2009. Vol. 176. No. 012041.
12. Monteverde F., Melandri C., Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 100. Iss. 2-3. P. 513—519.
13. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. Iss. 7. P. 1373—1386.
14. Monteverde F., Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. Iss. 4. P. 1130—1138.

15. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Получение керамических материалов состава $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (10—20 об.%) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха. *ЖНХ*. 2014. Т. 59. No. 12. С. 1611—1632.
Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (10—20 vol.%) ceramic materials: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. Iss. 12. P. 1361—1382.
16. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Получение керамического материала состава $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 об.%) и исследование его поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха. *ЖНХ*. 2014. Т. 59. No. 11. С. 1542—1556.
Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 vol.%) ceramic material: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. Iss. 11. P. 1298—1311.
17. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Поведение керамического материала $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 об.%) в потоке диссоциированного воздуха и анализ спектра излучения пограничного слоя над его поверхностью. *ЖНХ*. 2015. Т. 60. No. 11. С. 1485—1499.
Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T. Behavior of a sample of the ceramic material $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (45 vol.%) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 60. Iss. 11. P. 1360—1373.
18. Lee S.J., Kang E.S., Baek S.S., Kim D.K. Reactive hot pressing and oxidation behavior of Hf-based ultra-high-temperature ceramics. *Surf. Rev. Lett.* 2010. Vol. 17. No. 2. P. 215—221.
19. Leslie C.J., Boakye E.E., Keller K.A., Cinibulk M.K. Development of continuous SiC fiber reinforced $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ composites for aerospace applications. In: *Processing and properties of advanced ceramics and composites* (N.P. Bansal, J.P. Singh, S.W. Ko, et al., eds.). 2013. Vol. 240. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, P. 3—12.
20. Musa C., Licheri R., Orrù R., Marocco R., Cao G. Fabrication and Characterization of SiC fiber reinforced HfB_2 ceramics for space propulsion components. *Ceram. Modern Technol.* 2019. Vol. 1. Iss. 1. P. 51—58.
21. 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.
22. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ with superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 4. P. 1118—1127.
23. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A. Combustion synthesis of ultra-high-temperature materials based on $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$. Pt. 1: The mechanisms of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 3. P. 4067—4075.
24. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A., Vorotilo S., Timofeev A.N. Pt. 2: Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics based on $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 3. P. 4076—4083.
25. Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 7. P. 2792—2801.
26. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense $\text{ZrB}_2\text{—ZrC—SiC}$ composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. Iss. 3. P. 432—435.
27. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. Iss. 19. P. 6406—6413.
28. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra high temperature ceramics prepared by SHS. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2009. Vol. 18. Iss. 1. P. 15—24.
29. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Consolidation via spark plasma sintering of HfB_2/SiC and $\text{HfB}_2/\text{HfC}/\text{SiC}$ composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. Iss. 1-2. P. 572—578.
30. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Lobova T.A., Levashov E.A. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics $\text{MoSi}_2\text{—HfB}_2\text{—MoB}$. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 16. P. 20354—20361.
31. Mishra S.K., Das S., Pathak L.C. Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-Propagating high-temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 364. Iss. 1-2. P. 249—255.

32. Khanra A K., Godkhindi M.M., Pathak L.C. Comparative studies on sintering behavior of self-propagating high-temperature synthesized ultra-fine titanium diboride powder. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. P. 1619—1621.
33. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense ZrB_2 — ZrC — SiC composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 432—435.
34. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB_2 — SiC — $MoSi_2$. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 6. С. 63—69.
Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A. Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in the ZrB_2 — SiC — $MoSi_2$ system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. Iss. 1. P. 76—81.
35. Яцюк И.В. Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2018.
Iatsyuk I.V. Preparation by the SHS method of promising ceramic materials based on borides, zirconium silicides and silicon carbide: Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2018 (In Russ.).
36. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Clauer A.H. Indentation fracture of WC—Co cermets. *J. Mater. Sci.* 1985. Vol. 20. P. 1985—1973.
37. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogožhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics $MoSi_2$ — HfB_2 — MoB . *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 1. P. 96—107.
38. Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogožhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Shtansky D.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si—C—B mixtures. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. Iss. 3. P. 119—127.
39. Derevyanko I.V., Polyakov O.I. Studies of polytype silicon carbide produced from recycled materials. *Metallurgical and Mining Industry*. 2012. Vol. 4. P. 14—18.
40. Weng L., Han W., Hong Ch. Fabrication and thermal shock resistance of HfB_2 — SiC composite with B_4C additives. *Mater. Sci. Poland*. 2011. Vol. 29. P. 248—252.
41. Sciti D., Brach M., Bellosi A. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB_2 — $MoSi_2$ ceramic. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1297—1302.
42. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Cinibulk M.K. Modeling oxidation kinetics of SiC -containing refractory diborides. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. Iss. 1. P. 338—349.

УДК 621.793

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-55-64

Оптимизация свойств пиролитических карбидохромовых покрытий

© 2020 г. Н.Н. Щитов, А.А. Лозован

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики (ВНИИА) им. Н.Л. Духова, г. Москва

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва

Статья поступила в редакцию 11.03.20 г., доработана 25.03.20 г., подписана в печать 06.04.20 г.

Аннотация: Обсуждаются пути оптимизации свойств пиролитических карбидохромовых покрытий (ПХХП) для различных отраслей промышленности. Область применения ПХХП – это защита поверхностей различных деталей и узлов, выполненных из разных материалов, от коррозии, залипания, высоких температур, различных видов износа. Подобная многофункциональность ПХХП объясняется, в частности, особенностями их структуры, представляющей собой, как правило, «сверхрешетку» из чередующихся относительно твердых и мягких слоев, отличающихся по составу и, соответственно, функциональным характеристикам, таким как микротвердость или модуль Юнга. Подобная структура при определенных периодах и отношениях толщин этих слоев соответствует максимуму критерия качества задачи теории оптимального управления (ТОУ) – обратной задачи, поставленной на классе решений прямой, моделирующей конкретное взаимодействие, например абразивный износ. При этом сама прямая задача, например описание индентирования, является некорректной обратной задачей математической физики, и для ее решения требуется своя оптимальная стратегия. Таким образом, возникает некая иерархия оптимизационных алгоритмов, с помощью которых можно добиться получения лучших функциональных характеристик ПХХП. В случае, если прямая задача типа абразивного износа не поддается формализации, предложено использовать разработанный авторами расчетно-экспериментальный метод, также основанный на применении ТОУ. Основной акцент сделан на совершенствовании технологии осаждения ПХХП для каждого конкретного применения при использовании теории оптимального управления. Для получения ПХХП, отвечающих этим условиям, необходимо при разработке технологического процесса учитывать физико-химические особенности процесса пиролиза прекурсоров, а также влияние различных добавок и катализаторов.

Ключевые слова: пиролитические карбидохромовые покрытия, коррозионная стойкость, износостойкость, теория оптимального управления.

Щитов Н.Н. – канд. техн. наук, гл. специалист ВНИИА им. Н.Л. Духова (127055, г. Москва, ул. Сущевская, 22).
E-mail: nschitov@mail.ru.

Лозован А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологий и систем автоматизированного проектирования металлургических процессов Московского авиационного института (национального исследовательского университета) (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Для цитирования: Щитов Н.Н., Лозован А.А. Оптимизация свойств пиролитических карбидохромовых покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 55–64.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-55-64.

Optimization of pyrolytic chromium carbide coating properties

N.N. Schitov, A.A. Lozovan

Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA), Moscow

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow

Received 11.03.2020, revised 25.03.2020, accepted for publication 06.04.2020

Abstract: The paper discusses ways to optimize the properties of pyrolytic chromium carbide coatings (PCCC) for different industries. PCCC applications include protecting surfaces of different parts and units made of various materials against corrosion, sticking, high temperatures, and various types of wear. Such versatility of PCCCs is explained partly by the peculiarities of their structure that is generally a «superlattice» of alternating relatively hard and soft layers of different composition and, accordingly, functional characteristics such as microhardness and Young modulus. These structures with specific periods and layer thickness ratios correspond to the maximum quality criterion of the optimal control theory (OCT) problem, an inverse problem stated on the class of solutions for a direct problem simulating specific interaction, e.g. abrasive wear. At the same time, the direct problem itself,

e.g. an indentation description, is an incorrect inverse problem of mathematical physics, and it needs its own optimal strategy to be solved. This results in a hierarchy of optimization algorithms that can be used to obtain best PCCC functional properties. When an abrasive-wear type direct problem cannot be formalized, it is suggested to use a computational-experimental method elaborated by the authors that is also based on OCT. The main focus is on the improvement of the PCCC deposition technology for every specific application using the optimal control theory. To obtain PCCCs that meet these conditions, it is required to take into account the physical and chemical features of precursor pyrolysis as well as the effect of different additives or catalysts in the process development.

Keywords: pyrolytic chromium carbide coatings, corrosion resistance, wear resistance, optimal control theory.

Schitov N.N. – Cand. Sci. (Eng.), Chief specialist, Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA) (127055, Russia, Moscow, Sushevskaya str., 22). E-mail: nschitov@mail.ru.

Lozovan A.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of technologies and systems for computer-aided design of metallurgical processes, Moscow Aviation Institute (National Research University) (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

For citation: Schitov N.N., Lozovan A.A. Optimization of pyrolytic chromium carbide coating properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 55–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-55-64.

Введение

Перспективность защиты изделий от коррозии и износа путем нанесения на их поверхность пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП) доказана уже сравнительно давно [1, 2]. Их преимущества обусловлены высокими эксплуатационными качествами, технологичностью производственного процесса, а также возможностью получения покрытий на изделиях сложной конфигурации и различных габаритов. Описание технологического процесса нанесения ПКХП для авиационной промышленности на современных установках приведено, например, в работах [3, 4]. Относительная простота как самого процесса, так и соответствующего оборудования побуждает исследователей, работающих в совершенно разных областях, изготавливать такое оборудование для своих целей, например для нанесения ПКХП на уплотняющие и маслосъемные кольца двигателей внутреннего сгорания производительностью 120 колец в час [5–7]. Использование технологии ПКХП в узлах трения описано авторами [8]. Большой объем исследований, посвященных как собственно технологии, так и особенно свойствам ПКХП на внутренней поверхности труб с большим аспектным отношением, выполнен за последние годы французскими учеными [9–13].

Область применения ПКХП — это защита поверхности различных деталей и узлов, изготовленных из разных материалов, от коррозии, залипания, высоких температур, различных видов износа. Подобная многофункциональность ПКХП объясняется, в частности, особенностями их структуры, представляющей собой, как правило, в

широком смысле «сверхрешетку» из чередующихся относительно твердых и мягких слоев, отличающихся по составу. Улучшенные, а иногда и оптимальные свойства таких сверхрешеток отмечены уже довольно давно (см., например, [14, 15]).

Достаточно подробная библиография на эту тему дана в работе [9], где авторы прежде всего ссылаются на известный справочник [16], в котором отмечены улучшенные свойства дуплексных структур, сочетающих индивидуальные характеристики различных компонентов или же комбинации градиентных слоев. При этом лучшие результаты достигнуты с применением двух подходов — нанокомпозитные покрытия, в которых нанокристаллиты погружены в аморфную матрицу [11], и многослойные периодические покрытия с периодом в несколько нанометров. Отмечено [17–19], что величина периода и количество слоев являются важнейшими параметрами, определяющими функциональные свойства подобных многослойных покрытий. Однако, какими именно должны быть величина периода и соотношение между толщинами разных слоев (скважность), не поясняется.

В работе [9], например, приведена таблица, из которой следует, что величины периодов исследованных структур варьировались от 5 до 2300 нм. Там же представлена классификация многослойных покрытий — изоструктурные и неизоструктурные, в которых комбинируются материалы с термодинамически стабильными межслойными границами. Это, в частности характерно для многослойных нитрид/нитридных покрытий [20] с метастабильной структурой слоев, сформирован-

ной для когерентного сопряжения между собой. Стабилизация метастабильных фаз наблюдается в структурах с периодом в нанометровом диапазоне. Что же касается изоструктурных многослойных покрытий, эпитаксиальное межслойное сопряжение приводит к росту сверхрешетки (в узком смысле) с толщинами слоев, сравнимыми с параметром решетки, т.е. созданием нового материала [21].

Авторы [15] преимущества многослойных периодических структур объясняют с точки зрения концепции оптимальных материалов, сокращенно — «оптиматов» [22], основанной на теории оптимального управления (ТОУ). При этом постоянство состава внутри каждого слоя — следствие принципа максимума Понтрягина (ПМП) [24]. Наилучшим свойствам *для каждого конкретного применения* действительно должны отвечать совершенно определенные соотношения между толщинами слоев, так же, как и период структуры [23].

Задача ТОУ ставится на классе решений задач, описывающих поведение поверхности при различных видах нагрузки, например контактных задач теории упругости [25] (в частности, внедрение индентора или же воздействие штампа). Если же корректная формализация процесса, например износа, невозможна, то можно применить разработанный также с применением ТОУ экспериментально-расчетный метод определения оптимальных параметров многослойных структур [26]. В частности, этот метод позволил предсказать дальнейшее улучшение свойств сверхрешетки, описанной в [21], при некоторой коррекции скважности, но том же периоде.

Все исследователи, работающие в области нанесения покрытий, стремятся оптимизировать их свойства в том или ином смысле. Как правило, речь идет об однородности по толщине, адгезии, модулю упругости и т.д. Оптимизация в указанном выше смысле, а именно достижение *необходимых для данного применения* значений периода и скважности, до сих пор не рассматривалась. Она подразумевает прежде всего расчет или хотя бы оценку данных параметров, а затем уже разработку технологии, обеспечивающей их достижение. Сами же свойства отдельных слоев являются, скорее, предметом оптимизации массивного материала, осуществляемой по большей части с помощью допирования. Таким образом, говоря об оптимизации свойств покрытий, в частности ПКХП, следует иметь в виду некую *иерархию оптимизационных алгоритмов*.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в кратком описании и сравнительном анализе особенностей этих алгоритмов и их предпочтительной последовательности.

Основные особенности и проблемы технологии

В данной работе первый этап оптимизации, а именно решение задачи ТОУ на классе решений контактных задач теории упругости, подробно не описывается, так как относится, скорее, к области теоретической механики и математической физики. Точно так же не будем останавливаться и на расчетно-экспериментальном методе, призванном заменить расчет в случае невозможности корректной постановки как прямой, так и обратной задач. Перейдем сразу же к особенностям ПКХП, у которых, как отмечено во Введении, периодическая структура в большинстве случаев возникает самопроизвольно. Поэтому важно определить, как оптимизировать процесс для того, чтобы или эта естественная структура не возникала вообще, или же ее параметры соответствовали оптимальным. Первый вариант достигается ограничением числа прекурсоров или же подбором соответствующих ингибиторов, предотвращающих внедрение углерода (C_6H_5SH , C_6Cl_6 и т.д. [13]). Но этот способ резко удорожает процесс и снижает его производительность, а отсутствие в покрытии карбидов ухудшает его функциональные свойства. Поэтому имеет смысл рассматривать только 2-й вариант.

Теоретические основы технологии ПХКП, разработанной под руководством акад. Г.А. Разуваева, достаточно подробно изложены в монографиях [1, 2]. Актуальная расчетная модель МОСVD применительно к ПКХП детально описана в работе [10], где приведена «полная система уравнений», включающая уравнения баланса импульса и энергии, числа частиц и непрерывности и описывающая процесс осаждения. Адекватность этой модели подтверждена сравнением с экспериментом. Общность выводов для всех применяемых в настоящее время технологий ПКХП несколько снижается из-за использования в расчетах реакций с участием только одного хромсодержащего прекурсора — бисбензолхрома. Его распад до монобензолхрома рассматривается как гомогенная реакция, а уже осаждение хрома на поверхность описано просто с помощью коэффициента прилипания монобензолхрома (см. формулу (8) в [10]). Тем самым из

рассмотрения вообще исключаются гетерогенные реакции, а стало быть, и периодические процессы, детально изученные в [1, 2], приводящие к возникновению естественных периодических структур покрытий.

Различные объяснения возникновения естественной многослойной структуры (характерные снимки — рис. 1) представлены в монографии [2, гл. 3]. Рассмотрены кинетика осаждения и автоколебательный характер реакций. В общем случае для описания поверхностных реакций необходимо вводить *поверхностные концентрации*, которые связаны с объемными, используемыми в [10], через изотермы Ленгмюра, Генри или более сложные зависимости, например

$$\frac{da_i}{dt} = f_i(\theta_i, \theta_j) J_i^0 - \sum_j v'_{ij} a_i + v_d^i a_i + \sum_j \alpha_{ij} v'_{ij} a_j,$$

где a_i и a_j — поверхностные концентрации i -го и j -го компонентов соответственно; f_i — вероятность адсорбции молекулы i -го соединения при ударе о поверхность; J_i^0 — поток i -х молекул, падающий на поверхность; v_d^i — константа скорости десорбции i -го соединения; v'_{ij} — константа скорости распада i -го соединения с образованием j -го; θ_i и θ_j — степени заполнения по i -му и j -му соединениям соответственно; α_{ij} — стехиометрический коэффициент реакции $j = \alpha_{ij} i + x$; f_i и v_d^i определяются изотермами адсорбции и зависят от степени заполнения по продуктам. Индекс j в последнем слагаемом правой части означает переменную суммирования, так как в производстве и исчезновении i -го вещества участвуют все j -е компоненты.

На основе анализа кинетики описаны концентрационные колебания в процессе осаждения покрытий из паровой фазы металлоорганических соединений (МОС), ответственные за многослойную структуру ПКХП. Они обусловлены несколькими возможными причинами.

1. Образование при распаде МОС большого количества газообразных углеродсодержащих продуктов, упругость пара которых превышает таковую исходных соединений, например бисаренхромовых, в 10^2 — 10^3 раз. В этом случае колебания концентрации МОС определяются конечной скоростью откачки продуктов распада из реактора. Предложена простая система уравнений, из анализа диаграмм распределения корней которой следует, в частности, что *чем больше скорость откачки и меньше константа массопереноса*, тем более вероятно установление состояния равновесия типа фокус, т.е. колебательного режима осаждения. Приведены выражения для частоты колебаний в зависимости от введенных обобщенных параметров, характеризующих эти процессы, рассмотрена зависимость декремента затухания от этих параметров. Таким образом, варьируя эти обобщенные параметры, можно добиться совпадения периода, а также, возможно, и скважности возникающей структуры с наперед заданными.

2. Акустические колебания (распределенная модель). Выделение продуктов распада приводит к локальному повышению (импульсу) давления. При таком механизме спектр колебаний в основном определяется характерным размером камеры и эффективной толщиной продуктов распада око-

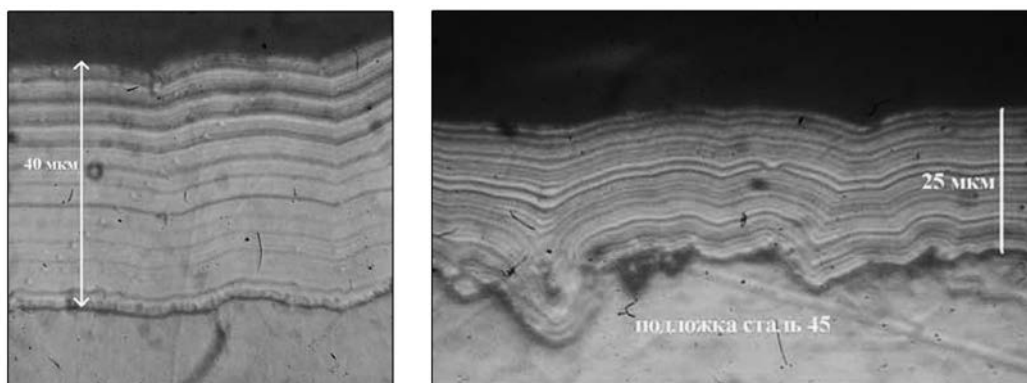


Рис. 1. Микрошлифы пленок хрома, полученных в разных условиях
Адаптировано из работы [27]

Fig. 1. Microsections of chromium films obtained in different conditions
Adapted from the research [27]

ло поверхности подложки, которая *зависит от скорости их откачки*. Другими словами, достижение заданных параметров будет осуществляться помимо дросселирования откачки еще и изменением размеров зоны осаждения.

3. Колебание температуры подложки, обусловленное эндотермичностью процесса.

Таким образом, слоистая структура поверхности может быть вызвана по крайней мере тремя различными причинами, а значит, для описания необходима усовершенствованная система уравнений [10]. На классе решений этой системы также может быть поставлена задача ТОУ в классическом варианте, т.е. когда все переменные, включая управления, являются функциями времени.

Наконец, помимо рассмотренных причин возникновения концентрационных колебаний возможны и многие другие [2, стр.119]: «В реальных системах, как правило, больше степеней свободы, чем в разобранных случаях. В силу этого возникновение неустойчивостей в них гораздо вероятнее. С увеличением числа степеней свободы возможно существование нескольких положений равновесия и возникновение неустойчивостей типа «триггер» или «кипп-реле», «мультивибратор». В то же время отмеченная выше определяющая роль скорости откачки позволяет «навязать» процессу режим вынужденных колебаний, при котором «собственные» будут оказывать незначительное воздействие. С другой стороны, возможны и резонансные явления, если характерные частоты «вынуждающей силы» сопоставимы с собственными.

Характерные времена различных процессов, протекающих при пиролизе МОС, варьируются в диапазоне от 10^{-8} с (время, необходимое для протекания процесса на поверхности), до 10^2 с (время переноса МОС от испарителя к реакционной зоне) [2]. При этом реальные частоты колебаний состава в процессе осаждения могут превышать 100 Гц при автокатализе.

Таким образом, для управления неоднородностью «в режиме резонансов» могут быть использованы:

- периодическое изменение температуры поверхности, например при воздействии ИК-нагрева (частоты 0,01—0,10 Гц);
- периодическая подача МОС и/или катализатора;
- увеличение скорости откачки (частоты 0,1—10,0 Гц);
- воздействие энергетическими пучками — фо-

тонами, электронами, ионами — на обрабатываемую поверхность (частоты — до 1 ГГц, если не рассматривать пико- и фемтосекундные лазеры).

Для характерных скоростей роста ПКХП порядка 100 мкм/ч (или 30 нм/с) такое периодическое воздействие может приводить в самом медленном тепловом случае к появлению слоев толщиной порядка 3 мкм, а в самом быстром — субатомной толщиной. Если считать, что интересующие разрабочков ПКХП для конкретных применений толщины лежат в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм, оказывается, что для осуществления эффективного управления вполне достаточно зонирования реакционной камеры и перемещения из зоны в зону за время до 0,3 с.

Функциональные свойства ПКХП

Для реализации эффективного управления необходимо прежде всего экспериментально определить не только зависимости показателей структуры, но и самих функциональных характеристик покрытия от параметров технологического процесса. Это необходимо как в случае возможности решения задачи ТОУ, так и при применении расчетно-экспериментального метода [26]. Но само по себе определение микротвердости методом индентирования является некорректной обратной задачей математической физики, и ее решение предлагается находить путем подбора наиболее близкого численного решения прямой задачи для конкретного закона изменения параметров Ламе по глубине покрытия [25].

Разработанный авторами [25] математический аппарат в принципе позволяет достаточно точно интерпретировать результаты испытаний неоднородных покрытий, определять необходимый для этого набор экспериментальных данных, учитывать влияние материала индентора. Эффективный модуль упругости, являющийся некоторой средней величиной между средними же значениями модуля упругости покрытия и подложки, или *функция жесткости*, могут быть найдены из решения контактной задачи о внедрении осесимметричного штампа в неоднородное покрытие. На классе же решений этой задачи и следует ставить задачу ТОУ для определения оптимальных параметров сверхтвердых, износостойких покрытий.

Решение же прямой задачи, т.е. задачи об определении отпечатка при заданной нагрузке индентора или штампа, и *заданном, а не подлежащем опре-*

делению, как в обратной задаче, законе изменения упругих параметров по толщине, определяет связь между вдавливающей силой и осадкой индентора, однако функция жесткости более информативна. При использовании параболического индентора функция жесткости имеет вид

$$E_w(a) = \frac{3}{4} \frac{P}{a\delta} \frac{1}{1-v^2},$$

где a — радиус зоны контакта, P — действующая сила, δ — перемещение индентора. Для неоднородного покрытия она является функцией безразмерного параметра — отношения радиуса зоны контакта к толщине покрытия (a/H). Каждый индентор фиксированного диаметра позволяет измерить некоторые средние характеристики слоя, толщина которого пропорциональна диаметру индентора. Поэтому с помощью набора инденторов на основе разработанного в [25] метода расчета можно определить функцию жесткости в зависимости от глубины. Этот алгоритм напоминает тот, что предложен в [26], а именно — использование тестового набора покрытий с периодической структурой кратно изменяющегося периода.

Приняв во внимание вышесказанное о корректности определения твердости, приведем лишь некоторые ее значения для ПКХП из разных источников. (Покрытия с нанокompозитной структурой, детальные и всеобъемлющие исследования которых представлены в [11], однако так же, как и обсуждение природы их сверхтвердости, в данной статье не рассматриваются в силу отсутствия в них периодики.)

В работах [3, 4] приведены средние значения твердости ПКХП на узлах и деталях, используемых в авиационной промышленности, из литейных алюминиевых сплавов АЛ25 и АЛ26 без конкретизации их формы, габаритов и материалов, составляющие 13–15 ГПа. Это существенно ниже максимальных значений, приведенных в других работах, — порядка 27 ГПа. Такое различие может быть обусловлено материалом подложки. Температура осаждения — 450–550 °С, остаточное давление не приведено, но отмечено, что для установок, описанных в [3, 4], скорость откачки должна быть больше 400 л/с. (По-видимому, имеется в виду истинная скорость откачки, т.е. с учетом пропускной способности откачной арматуры, так как использовался бустерный насос 2НВБМ-160 производительностью 1600 л/с.) Отмечена стойкость к абразивному изнашиванию и нагреву без приведения конкретных цифр.

Из относительно свежих и в то же время подробных работ, посвященных исследованию ПКХП, правда полученных в лабораторной установке, следует упомянуть работу [27]. В ней приведены результаты исследований различных характеристик ПКХП, осажденных в диапазоне температур 400–500 °С «...как на подложки из различных материалов (Al, Cu, Ni, Zr, Mo, монокристаллический Si, сталь ХВГ, сталь 45, стекло) при одинаковых условиях осаждения, так и на подложки из стали при разных температурах процесса». Толщины полученных ПКХП составляли от 10 до 70 мкм при скорости роста в исследованном диапазоне температур до 3,5 мкм/мин. Эта скорость определялась фактически скоростью подвода МОС к поверхности осаждения и скоростью отвода продуктов распада из зоны реакции. При осаждении покрытия МОС подавали как порционно, так и непрерывно, при этом средняя скорость подачи прекурсора за время осаждения была практически одинаковой.

Важно, что авторы [27] отметили роль материала подложки на свойства получаемого покрытия, а также различные температурные зависимости твердости и модуля Юнга, определяющих эксплуатационные свойства ПКХП. На рис. 2 приведены гистограммы, полученные по данным индентирования наноиндентором G-200.

Так, твердость покрытия (H , ГПа) изменялась от 19 на стали ХВГ (значение для стали 4,8) до 16,5 на алюминии (для алюминия — 0,9), а модуль Юнга (E , ГПа) — от 269 (215) до 210 (80) также от стали к алюминию. Зато относительная износостойкость ($H/E \cdot 10^2$) возрастала от 7,1 (2,23) для стали до 7,9 (1,13) для алюминия. Относительная стойкость к пластической деформации покрытий ($H^3/E^2 \cdot 10^2$ — показатель, использованный автором [14] в качестве основного) изменялась от минимального значения 7 (цирконий) до максимального 10 (алюминий). Из-за разных температурных зависимостей твердости и модуля Юнга, а также разных степенных зависимостей относительной износостойкости и стойкости к пластической деформации оптимальные температуры осаждения для этих характеристик отличаются. Износостойкость и стойкость к пластической деформации оказались наилучшими для осаждения в диапазоне температур 500–530 °С (неизотермический режим с повышением температуры).

Специально исследовались коррозионная стойкость и кавитационный износ ПКХП на подложках из сплава ZrNb (2,5 %), используемого для

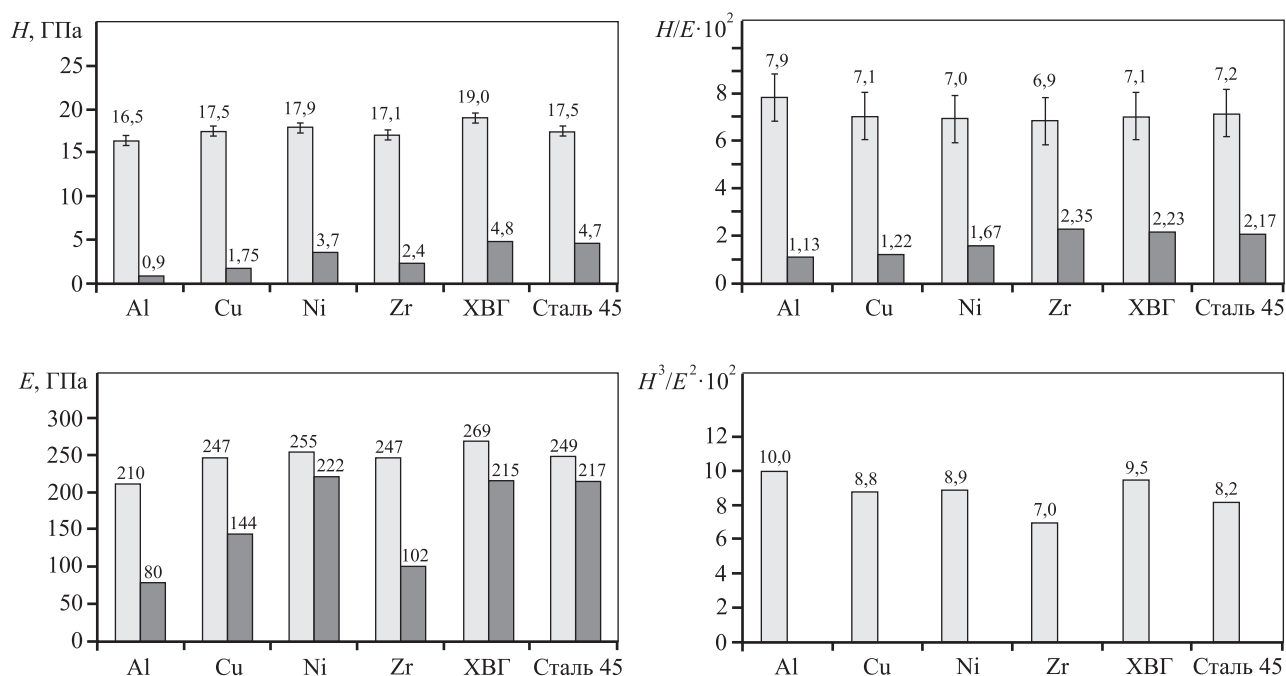


Рис. 2. Гистограммы механических свойств ПКХП (светлые столбцы) и материалов подложек (темные)

Адаптировано из работы [27]

Fig. 2. Hystograms of mechanical properties for pyrolytic chromium carbide coatings (light columns) and substrate materials (dark columns) [27]

изготовления ТВЭЛ в атомной промышленности. Покрытия показали хорошую совместимость с этим сплавом, а также высокие коррозионную стойкость и стойкость к кавитационному износу. Как уже отмечалось во Введении, именно ТВЭЛ, точнее, их внутренняя поверхность, являются основным объектом исследования авторов [9–13]. В работе [13] это объяснено наличием международного проекта по созданию материалов с улучшенными против ядерных катастроф свойствами «Enhanced Accident Tolerant Fuels» (EATF).

Что касается оптимизации собственно технологического процесса, то в [27] отмечено, что: «Регулирование сечения отверстий для откачки из объема реакционной зоны и изменение скорости подачи прекурсора в зону осаждения дают возможность управления скоростью роста покрытия, толщинами получаемых слоев и размерами их структурных элементов». Объективными же показателями являются, конечно, плотности потоков, падающих на поверхность молекул МОС и покидающих ее молекул продуктов распада.

Наконец, можно привести еще и максимальные значения микротвердости для покрытий с добавками [2, стр. 239]: «Добавление молибде-

на и ванадия увеличивает твердость пленок в среднем до 2100–2300 кг/мм². Особенно высока микротвердость хромомолибденовых покрытий (до 2700 кг/мм²) на образцах, предварительно покрытых слоем никеля (5–10 мкм)». Схожие данные приводятся и в [11], но не при введении тугоплавких добавок, а при повторном использовании продуктов распада.

Если же говорить об искусственно созданных многослойных структурах, например CrC_x/CrN [9], то для них заявленная микротвердость возрастает с увеличением числа слоев: с 18,7 ГПа для 10 слоев до 25 ГПа для 20. Это подтверждает необходимость *корректного определения* этого показателя, отмеченная выше. В то же время износостойкость была максимальной для покрытия с 40 слоями — 8·10⁻¹⁰ мм³/(Н·м), в отличие от износа покрытия с 20 слоями — 3·10⁻⁹ мм³/(Н·м), хотя твердость его несколько ниже — 24,1 ГПа.

Вариация оптимальных параметров ПКХП для конкретных применений прямо констатирована в работе [28]. Она посвящена разработке технологии осаждения ПКХП в атмосфере аммиака, т.е., как и в [9], покрытие содержит слои как с карбидом хрома, так и его нитридом. Так, например, для

мелкоразмерного осевого режущего инструмента рекомендовано предварительное азотирование на толщину 7–10 мкм при твердости по Виккерсу $HV_{0,49} = 1200$ и ПКХП толщиной 2–4 мкм при $HV_{0,49} = 1600$. А вот для деталей машин при сложном нагружении такое же двухслойное покрытие должно иметь толщину первого слоя 40 мкм при $HV = 900$ и второго — 10 мкм при $HV = 1300$. При этом в подтверждение правильности полученных результатов приводятся данные о повышении стойкости сверл в 6–8 раз в ходе промышленных испытаний в ПО «Стрела» (г. Оренбург) без описания вида испытаний. Ясно, что подобный сугубо эмпирический подход, хотя и полезен в ряде случаев, не может служить надежной основой получения наилучших результатов.

Оптимизация технологического процесса

Очевидно, что оптимизация свойств ПКХП для конкретного применения подразумевает и оптимизацию технологического процесса, разумеется, после завершения первого этапа, состоящего в расчете или оценке оптимальных параметров структуры.

Отличительной особенностью ПКХП является возможность управления периодом и скважностью многослойного покрытия при стационарных значениях ключевых технологических параметров. Речь идет о скорости подачи прекурсоров, температуре обрабатываемой поверхности и скорости откачки. Тогда 2-й этап оптимизации состоит в определении параметров возникающей периодики как функций этих ключевых показателей при исследовании шлифов ПКХП и с использованием «меток времени». Подобные метки могут быть введены разными способами, в том числе и с помощью кратковременного введения катализаторов/ингибиторов. Если таким образом удастся найти набор ключевых параметров, которому соответствуют оптимальные для данного применения период и скважность, то дальнейшая оптимизация может сводиться только к изменению свойств отдельных слоев при введении малых добавок.

Если все же необходимо принудительное, зависящее от времени управление, то следует придерживаться известных общих принципов, прежде всего принципа «зонирования обработки», если иметь в виду однокамерное исполнение установки. Оно предполагает, что в разных зонах, областях,

сегментах установки *превалируют* те или иные процессы — очистка, нагрев, нанесение покрытия, последующая модификация и т.д. На практике чаще всего зонирование заменяется или сочетается с временным разделением операций, что оправданно в случаях, когда переходные процессы достаточно малы по сравнению с длительностью основных операций или же несущественно меняют свойства многослойного покрытия. В случае зонирования в каждой из зон при построении расчетной модели можно пренебречь теми или иными процессами, например описанием травления в плазме разряда в области, где этого разряда нет.

Все уравнения усовершенствованной расчетной модели процесса с учетом упрощений могут быть линеаризованы в приближении линейной неравновесной термодинамики, так что при постановке задачи ТОУ на классе решений этих уравнений и применении принципа максимума Понтрягина (ПМП) получим кусочно-постоянные решения. Другими словами, управления, к которым могут быть отнесены состояния различных клапанов, положения заслонок или потенциалы вспомогательных электродов, должны быть кусочно-постоянными функциями времени, а моменты переключений — соответствовать смене знака множителей при этих управлениях в оптимальном гамильтониане в силу ПМП.

Итак, общие рекомендации по оптимизации технологического процесса нанесения ПКХП одновременно на большую группу деталей или крупное изделие могут быть сведены к следующим:

- зонирование обработки, позволяющее добиваться равномерности и воспроизводимости свойств ПКХП;
- обеспечение широкого диапазона скоростей откачки в зонах откачки при ее максимальной равномерности по характерной координате;
- прецизионный нагрев и регулировка температуры обрабатываемой поверхности, что может быть достигнуто комбинацией общих резистивных источников косвенного нагрева, обеспечивающих температуру в камере не ниже температуры испарителя, и ИК-нагревателей в зоне нагрева.

Заключение

Описанный выше алгоритм оптимизации свойств ПКХП, включающий и собственно технологический процесс, позволит наносить покрытия с воспроизводимыми функциональными характе-

ристиками на широкую номенклатуру деталей и узлов для различных областей промышленности. Этот алгоритм включает:

- расчет или оценку оптимальных периода и скважности многослойной структуры;
- проведение тестовых экспериментов для определения зависимости этих параметров от ключевых технологических показателей;
- постановку и решение задачи ТОУ на классе решений задачи массопереноса и многокомпонентной химической кинетики, возможно в присутствии плазмы;
- разработку или модернизацию имеющегося оборудования для реализации найденных в результате этого решения технологических режимов.

Результаты исследований функциональных характеристик, на основании которых ставится задача ТОУ для технологического процесса, должны быть скорректированы с учетом некорректности обратной задачи для неоднородных по толщине покрытий.

Литература/References

1. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин Б.А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
Razuvaev G.A., Gribov B.G., Domrachev G.A., Salamatina B.A. Organometallic compounds in electronics. Moscow: Nauka, 1972 (In Russ.).
2. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В., Каверин Б.С., Козыркин Б.И., Мельников В.В., Суворова О.Н. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981.
Gribov B.G., Domrachev G.A., Juk B.V., Kaverin B.S., Kozyrkin B.I., Mel'nikov V.V., Suvorova O.N. Films and coatings deposition by organometallic compounds decomposition. Moscow: Nauka, 1981 (In Russ.).
3. Ильин В.А., Панарин А.В. Пиролитическое карбидохромное покрытие (Технология, оборудование, свойства). *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13. No. 4(2). С. 357—360.
Ilyin V.A., Panarin A.V. Pyrolytic chromium coating (Technology, equipment, properties). *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2011. Vol. 13. No. 4(2). P. 357—360 (In Russ.).
4. Панарин А.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Закономерности формирования микроструктуры, фазовый и химический состав пиролитических карбидохромовых покрытий. *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ»*. 2015. No. 7. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6.
Panarin A.V., Ilyin V.A., Salahova R.K., Smirnova T.B. The patterns of pyrolytic chromium carbide coatings' microstructure, phase and chemical composition formation. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Trudy VIAM»*. 2015. No. 7 (In Russ.).
5. Kostylev A., Pokrovsky Y., Lumpov A. Advanced chromium carbide coatings on piston rings by CVD: A highly adaptable new method with relatively low cost. *Adv. Mater. Proces.* 2012. Vol. 170. No. 7. P. 22—26.
6. Bryskin B., Kostylev A., Pokrovsky Y., Lumpov A. Innovative processing technology of chromium carbide coating to apprise performance of piston rings. *SAE Int. J. Mater. Manf.* 2013. Vol. 6. Iss. 2. P. 131—134. DOI: 10.4271/2012-01-2327.
7. Bryskin B., Kostylev A., Pokrovsky Y., Lumpov A. CVD technology for preparing wear-resistive chromium carbide coatings of engine components. *SAE Int. J. Mater. Manf.* 2014. Vol. 7. Iss. 3. P. 630—632. DOI: 10.4271/2014-01-1020.
8. Vasin V.A., Krit B.L., Nevrovskii V.A., Somov O.V., Morozova N.V. Application of pyrolytic chromium-carbide coatings in friction units of machines. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. Vol. 52. No. 5. P. 475—479. DOI: 10.3103/S1068375516050136.
9. Maury F., Douard A., Delclos S., Samelot D., Tendero C. Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. No. 6-7. P. 983—987. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.020.
10. Michau A., Maury F., Schuster F., Nuta I., Gazal Y., Boichot R., Pons M. Chromium carbide growth by direct liquid injection chemical vapor deposition in long and narrow tubes, experiments, modeling and simulation. *Coatings*. 2018. Vol. 8. No. 6. 220. P. 1—19. DOI: 10.3390/coatings8060220.
11. Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M., Monsifrot E. Chromium carbide growth at low temperature by a highly efficient DLI-MOCVD process in effluent recycling mode. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 332. P. 96—104. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.077.
12. Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M. Evidence for a Cr metastable phase as a tracer in DLI-MOCVD chromium hard coatings usable in high temperature environment. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 422. P. 198—206. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.253.
13. Michau A., Maury F., Schuster F., Lomello F., Brachet J-C., Rouesne E., Le Saux M., Boichot R., Pons M. High-temperature oxidation resistance of chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD for enhanced protection

- of the inner surface of long tubes. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 349. P. 1048–1057. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.05.088.
14. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. Iss. 1-3. P. 322–330. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00586-1.
 15. Погребняк А.Д., Лозован А.А., Кирик Г.В., Щитов Н.Н., Стадник А.Д., Братушка С.Н. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011.
Pogrebnyak A.D., Lozovan A.A., Kirik G.V., Schitov N.N., Stadnik A.D., Bratushka S.N. The structure and properties of nanocomposite, hybrid and polymer coatings. Moscow: Knizhnyi dom «LIBROCOM», 2011 (In Russ.).
 16. Knotek O., Löffler F., Krämer G. in: Bunshah R.F., McGuire G.E., Rossmagel S.M. (Eds.), Handbook of hard coatings: Deposition technologies, properties and applications. N.Y.: William Andrew, 2000.
 17. Holleck H., Schulz H. Advanced layer material constitution. *Thin Solid Films.* 1987. Vol. 153. P. 11–17. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90165-9.
 18. Martinez E., Romero J., Lousa A., Esteve J. Mechanical strengthening in nanometric CrN/Cr multilayers measured by nanoindentation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. No. 15. P. 1880–1883. DOI: 10.1088/0022-3727/35/15/311.
 19. Martinez E., Romero J., Lousa A., Esteve J. Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163–164. P. 571–577. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00664-3.
 20. Park J.K., Baik Y.J. The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 1519–1523. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.099.
 21. Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.E., Markert L.C., Greene J.E. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 62. P. 481–484. DOI: 10.1063/1.339770.
 22. Щитов Н.Н. Оптические метаматериалы — реальность сегодняшнего и рутина завтрашнего дня. *Фотоника.* 2019. Т. 13. No. 8. С. 750–759. DOI: 10.22184/1993-7296.
 23. Лозован А.А., Щитов Н.Н. Оптимизация процесса разработки вакуумных наногradientных покрытий. *Технология машиностроения.* 2007. No. 9. С. 36–40.
Lozovan A.A., Schitov N.N. The optimization of vacuum nanogradient coatings elaboration process. *Technologiya Mashinostroeniya.* 2007. No. 9. P. 36–40 (In Russ.).
 24. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов. М.: Наука, 1983.
Pontryagin L.S., Boltyanskiy V.G., Gamkrelidze R.V., Mischenko E.F. The mathematical theory of optimal processes. Moscow: Nauka, 1983 (In Russ.).
 25. Айзикович С.М., Александров В.М., Белоконь А.В., Кренев Л.И., Трубчик И.С. Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред. М.: Физматлит, 2006.
Ajzikovich S.M., Alexandrov V.M., Belokon' A.V., Krennev L.I., Trubchik I.S. Contact problems of the elasticity theory for non-uniform media. Moscow: Fizmatlit, 2006 (In Russ.).
 26. Schitov N.N. The experiment-calculated method of the ordered structure coatings optimal parameters determination. *J. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A 7 (7-8). P. 216–227. DOI: 10/17265/2161-6213/2017.7-8.006.
 27. Крохмаль С.А., Зуева Т.Н., Сушчая А.А. Структура и свойства многослойных карбидохромовых покрытий, получаемых методом МОСVD из технического продукта ХОЖ «Бархос». *Журнал физики и инженерии поверхности* (Украина). 2016. Т. 1. No. 2. С. 194–206.
Krokhmal' S.A., Zueva T.N., Sushchaya A.A. Structure and properties of multilayer chromium carbide coatings deposited by MOCVD method from technical product HOZH «BARKHOS». *Zhurnal fiziki i inzhenerii poverkhnosti* (Ukraine). 2016. Vol. 1. No. 2, P. 194–206 (In Russ.).
 28. Бойко С.В. Разработка технологии осаждения пиролитических хромовых покрытий в атмосфере аммиака: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МАДИ, 1990.
Boyiko S.V. The elaboration of pyrolytic chromium coatings deposition technology in the ammonia atmosphere: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: MADI, 1990 (In Russ.).

УДК 621.793.18:539.216.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-65-75

Исследование процессов формирования неравновесного фазово-структурного состояния в пленках FeTiB, полученных магнетронным напылением

© 2020 г. **Е.Н. Шефтель, В.А. Теджетов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.В. Харин, Г.Ш. Усманова, О.М. Жигалина**

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, г. Москва

Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.02.20 г., доработана 06.07.20 г., подписана в печать 10.07.20 г.

Аннотация: Основными тенденциями современной развивающейся магнитной микроэлектроники являются миниатюризация и быстроедействие при обеспечении эффективности работы в МГц- и ГГц-интервалах частот магнитных полей. Создание новых магнитных материалов, характеризующихся свойствами, обеспечивающими реализацию этих тенденций, является важнейшей фундаментальной и прикладной проблемой материаловедения. В этой связи проявляется интерес к нанокристаллическим магнитомягким сплавам систем Fe–Me–X (Me – один из переходных металлов IVb группы Периодической системы элементов, X – один из легких элементов N, C, O, B), получаемых в виде пленок. Такие пленки, характеризующиеся двухфазной структурой Fe/MeX, способны, как было показано ранее авторами настоящей статьи на пленках системы Fe–Zr–N, обеспечить сочетание высокой индукции насыщения (B_s), низкой коэрцитивной силы (H_c) и повышенных показателей твердости и термической стабильности структуры. Пленки готовили по технологии магнетронного напыления. Полученные и опубликованные ранее авторами настоящей статьи данные о пленках системы Fe–Ti–B свидетельствуют о перспективности их применения в современной микроэлектронике. Какие-либо другие опубликованные результаты исследований пленок FeTiB в контексте их применения в устройствах микроэлектроники отсутствуют. В настоящей работе продолжены начатые ранее исследования пленок FeTiB, направленные на выявление химического и фазового составов, обеспечивающих требуемый для применения в микроэлектронике уровень свойств. Методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока получены нанокристаллические пленки, содержащие Ti от 0 до 14,3 ат.% и B от 0 до 28,9 ат.%. Фазово-структурное состояние пленок исследовано методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. По фазовому составу все пленки делятся на 3 группы: однофазные (пересыщенный твердый раствор Ti в α -Fe), двухфазные (α -Fe(Ti)/ α -Ti, α -Fe(Ti)/TiB₂, α -Fe(Ti)/FeTi, α -Fe(Ti)/Fe₂B) и рентгеноаморфные. Показано, что пленки, обозначенные как рентгеноаморфные, характеризуются смешанной структурой, представленной твердым раствором α -Fe(Ti) с размером зерна в интервале от 0,7 до 2,0 нм и аморфной фазой. Сделано обоснованное предположение об обогащении аморфной фазы бором. Дана количественная оценка размера зерна фазы α -Fe(Ti) и его зависимости от химического и фазового составов пленок. Установлено, что механизмы твердорастворного и дисперсионного упрочнения определяют размер зерна этой фазы.

Ключевые слова: магнитомягкие нанокристаллические пленки FeTiB, магнетронное напыление, фазовый состав, структурные характеристики.

Шефтель Е.Н. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории № 7 Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49).
E-mail: esheftel@imet.ac.ru.

Теджетов В.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории № 7 ИМЕТ РАН. E-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru.

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

Харин Е.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории № 7 ИМЕТ РАН. E-mail: ekharin@imet.ac.ru.

Усманова Г.Ш. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории № 7 ИМЕТ РАН. E-mail: gusmanova@imet.ac.ru.

Жигалина О.М. – докт. физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотрудник лаборатории электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Института кристаллографии им. А.В. Шубникова (119333, г. Москва, Ленинский пр-т, 59); профессор кафедры материаловедения МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 5). E-mail: zhigal@crys.ras.ru.

Для цитирования: Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Харин Е.В., Усманова Г.Ш., Жигалина О.М. Исследование процессов формирования неравновесного фазово-структурного состояния в пленках FeTiB, полученных магнетронным напылением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 65–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-65-75.

Investigation of the processes of the formation of a nonequilibrium phase-structural state in FeTiB films obtained by magnetron sputtering

E.N. Sheftel, V.A. Tedzhetov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.V. Harin, G.Sh. Usmanova, O.M. Zhigalina

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMMS) of RAS, Moscow

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow

Federal Research Center Crystallography and Photonics of RAS, Moscow

Bauman Moscow State Technical University, Moscow

Received 06.02.2020, revised 06.07.2020, accepted for publication 10.07.2020

Abstract: The main trends of modern developing magnetic microelectronics are miniaturization and speed, while ensuring efficient operation in the MHz and GHz frequency ranges of magnetic fields. Developing new magnetic materials featured by properties that ensure the implementation of these trends is the key fundamental and applied problem of materials science. In this regard, Fe–Me–X nanocrystalline soft magnetic alloys (Me is one of the metals from Group IVb of the Periodic Table, X is one of the N, C, O, B light elements) obtained in the form of films are of interest. As shown earlier by the authors of this article on Fe–Zr–N films, such films featuring by the Fe/MeX two-phase structure can provide a combination of high saturation induction (B_s), low coercive force (H_c), high hardness, and thermal stability of the structure. The films were produced by magnetron sputtering. The data obtained and published by the authors on the Fe–Ti–B films earlier indicate great prospects for their application in modern microelectronics. There are no any other published results of FeTiB film studies in the context of microelectronics applications. In this paper, we continue the studies of FeTiB films started earlier to identify the chemical and phase composition providing the level of properties required for film application in microelectronics. Nanocrystalline films containing 0 to 14.3 at.% Ti and 0 to 28.9 at.% B were obtained by DC magnetron sputtering. The phase-structural state of the films was studied by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. All films are divided into 3 groups according to phase composition: single-phase (supersaturated solid solution of Ti in α -Fe), two-phase (α -Fe(Ti)/ α -Ti, α -Fe(Ti)/TiB₂, α -Fe(Ti)/FeTi, α -Fe(Ti)/Fe₂B) and XRD amorphous. It is shown that XRD amorphous films feature by a mixed structure represented by a solid solution of α -Fe(Ti) with a grain size between 0.7 and 2 nm and an amorphous phase. A reasonable assumption is made on the amorphous phase enrichment by boron. A quantitative assessment of the α -Fe(Ti) phase grain size and its dependence on the chemical and phase composition of the films is given. The mechanisms of solid solution and dispersion hardening determine the grain size of this phase.

Keywords: FeTiB soft magnetic nanocrystalline films, magnetron sputtering, phase composition, structural characteristics.

Sheftel E.N. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Leading researcher of the Laboratory No. 7, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMMS) of RAS (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: esheftel@imet.ac.ru.

Tedzhetov V.A. – Junior researcher of the Laboratory No. 7, IMMS RAS. E-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Leading research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS; Associate professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Harin E.V. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory No. 7, IMMS RAS. E-mail: ekharin@imet.ac.ru.

Usmanova G.Sh. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Laboratory No. 7, IMMS RAS. E-mail: gusmanova@imet.ac.ru.

Zhigalina O.M. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading research scientist of the Laboratory of electron microscopy, Federal Research Center Crystallography and Photonics of RAS (119333, Russia, Moscow, Leninskii pr., 59); Professor of the Department «Material science», Bauman Moscow State Technical University (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 5). E-mail: zhigal@crys.ras.ru.

For citation: Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Harin E.V., Usmanova G.Sh., Zhigalina O.M. Investigation of the processes of the formation of a nonequilibrium phase-structural state in FeTiB films obtained by magnetron sputtering. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 65–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-65-75.

Введение

Основными тенденциями современной развивающейся магнитной микроэлектроники являются миниатюризация и быстродействие при обеспечении эффективности работы в МГц- и ГГц-интервалах частот магнитных полей. В этой связи создание новых магнитных материалов, характеризующихся свойствами, обеспечивающими реализацию этих тенденций, является актуальнейшей задачей материаловедения. Революционные изменения в магнитной микроэлектронике, начавшиеся в середине 90-х годов прошлого столетия, в значительной степени были инициированы экспериментальным доказательством того, что нанокристаллические ферромагнетики обладают уникальными магнитными свойствами [1]. Это привело к созданию и применению ряда нанокристаллических сплавов на основе Fe, получаемых методом быстрой кристаллизации расплава в виде лент толщиной 10–50 мкм [2].

В то же время в научном сообществе был проявлен интерес к новому классу нанокристаллических магнитомягких сплавов систем Fe—Me—X (Me — один из переходных металлов IV группы Периодической системы элементов, X — один из легких элементов — N, C, O, B), получаемых в виде пленок [3–5]. Особый интерес к таким пленкам был проявлен в связи с перспективой их применения в миниатюрных и быстродействующих устройствах аудио- и видеотехники в качестве магнитных сердечников головок записи/воспроизведения [6]. Для нового класса пленок в работе [7] впервые для магнитных материалов был сформулирован физико-химический подход к выбору химического состава и условий формирования структуры, обеспечивающих, как было позже показано на примере пленок Fe—Zr—N [8], сочетание высокой индукции насыщения (B_s), низкой коэрцитивной силы (H_c) и высокой твердости.

Этот подход состоит в выборе в квазибинарной системе Fe—MeX сплава эвтектического состава, получении его пленок в аморфном или кластерном состоянии методом магнетронного напыления и последующем отжиге, формирующем в пленках нанокристаллическую структуру. Последняя должна быть представлена основной ферромагнитной фазой на основе Fe и упрочняющими ее дисперсными включениями неферромагнитной термодинамически стабильной и твердой фазы внедрения MeX (структура нанокомпозита Fe/MeX).

Описанный подход был применен к магнитомягким объемным сплавам на основе Fe, получаемым через отливку. В результате были разработаны сплавы, в том числе состава, мас. %: (Fe—9,5Si—5,5Al)—TiB₂, характеризующиеся комплексом магнитных (высокие значения индукции насыщения и магнитной проницаемости в интервале МГц-частот) и механических (твердость, износостойкость) свойств, не достигаемых на других объемных магнитомягких сплавах [9, 10].

В доступной литературе отсутствуют данные о пленочных сплавах на основе Fe, содержащих твердую неферромагнитную фазу TiB₂, кроме выполненной нами ранее работы [11]. В настоящей работе, посвященной изучению фазово-структурного состояния пленок сплавов системы Fe—Ti—B, значительно расширен диапазон составов по Ti и B и условий магнетронного осаждения пленок по сравнению с рассмотренными ранее в работе [11].

Материалы и методы исследований

Пленки системы Fe—Ti—B получали методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока из составных мишеней, представлявших собой Fe-диск площадью 110 см², покрытый керамическими пластинами TiB₂ или TiB, которые располагались в зоне эрозии мишени (69 см²). Пластины TiB₂ и TiB получали методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Первую серию пленок, содержащих Ti и B в атомном соотношении 1 : 2, получали из мишеней Fe + TiB₂, в которых площадь, занятая керамическим компонентом, менялась от 0 до 37 см². Учитывая, что при наличии примесного кислорода в пленках Fe—Ti—B концентрационная область составов, отвечающих условию Ti/B = 1 : 2, смещается к большим концентрациям Ti [12, 13], вторую серию пленок получали из мишеней Fe + TiB, в которых площадь керамических пластин изменялась от 15 до 34 см². В качестве подложек применяли стекло и титановый сплав ВТ1-0. Напыление проводили в атмосфере Ar при давлении 0,1–0,3 Па. Для напыления пленок применяли установку на базе откачивающей системы УВН-2М, в вакуумной камере которой расположен магнетрон марки ВИ-2. Типовая схема установки представлена в работе [14].

Структуру поперечных изломов и химический состав пленок, нанесенных на подложки из стекла, изучали с помощью сканирующей электрон-

ной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный приставкой Noran 7 Thermo Scientific. Для точного определения содержания легких элементов (В, О, N) в пленках, осажденных на подложки из Ti-сплава, использовали метод оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке Profiler-2 фирмы «Horiba Jobin Yvon». Тонкую структуру покрытий исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах Tescan G2 30ST и FEI Osiris при ускоряющих напряжениях 300 и 200 кВ соответственно.

Анализ фазово-структурного состояния пленок осуществляли методами рентгеновской дифракции (РД) и просвечивающей электронной микроскопии. РД-исследования выполняли на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный графитовым монохроматором, в геометрии Брэгга—Бретано с использованием CuK_α -излучения. Для количественного фазового анализа был задействован специализированный пакет программного обеспечения [15], использующего полнопрофильный анализ по методу Ритвелда. Были определены объемные доли кристаллических фаз и средние размеры их зерен. Для корректной оценки размера

зерна физическое уширение РД-максимумов анализировали с учетом не только дисперсности, но и микродеформации частиц. Для уменьшения влияния погрешности определения межплоскостных расстояний (Δd) периоды решетки a и c рассчитывали по положению центров тяжести большеугловых линий фаз с помощью Фойгт-аппроксимации. Для оценки размера зерна (D) в рентгеноаморфных (РА) пленках использовали формулу Шеррера:

$$D = \lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где λ — длина волны CuK_α -излучения (0,154059 нм); β и θ — интегральная ширина и центр тяжести рефлекса соответственно.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ и микроструктура пленок

Химический анализ показал, что в пленках содержание Ti и В повышается от 0 до 14,3 ат.% и от 0 до 28,9 ат.% соответственно (рис. 1) с увеличением доли TiB_2 в мишени от 0 до 37 см². Для пленок, полученных при использовании TiB-мишени, увеличение доли керамики от 15 до 34 см² приводит к росту концентраций Ti от 15,7 до 16,6 ат.% и В от

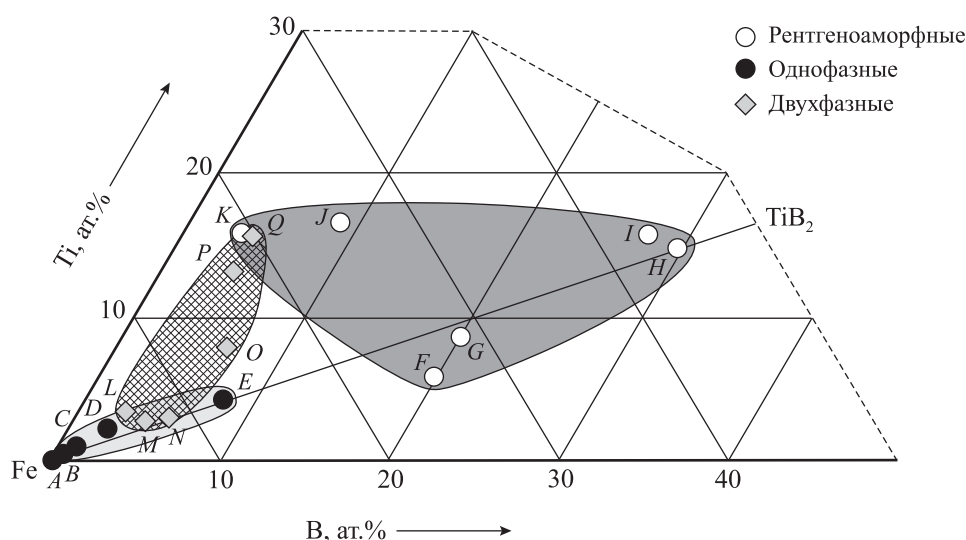


Рис. 1. Химические составы исследованных пленок на концентрационном треугольнике системы Fe—Ti—В в области расположения квазибинарного разреза Fe—TiB₂

Для удобства восприятия выделены области, соответствующие группам пленок одинакового фазового состава: светло-серая — однофазные, заштрихованная — двухфазные и темно-серая — рентгеноаморфные

Fig. 1. Chemical compositions of studied films on the Fe—Ti—B composition triangle in the Fe—TiB₂ quasi-binary section area

Areas corresponding to the groups of films with the same phase composition are highlighted for perception convenience: light grey is single-phase, dashed is two-phase and dark grey is X-ray amorphous

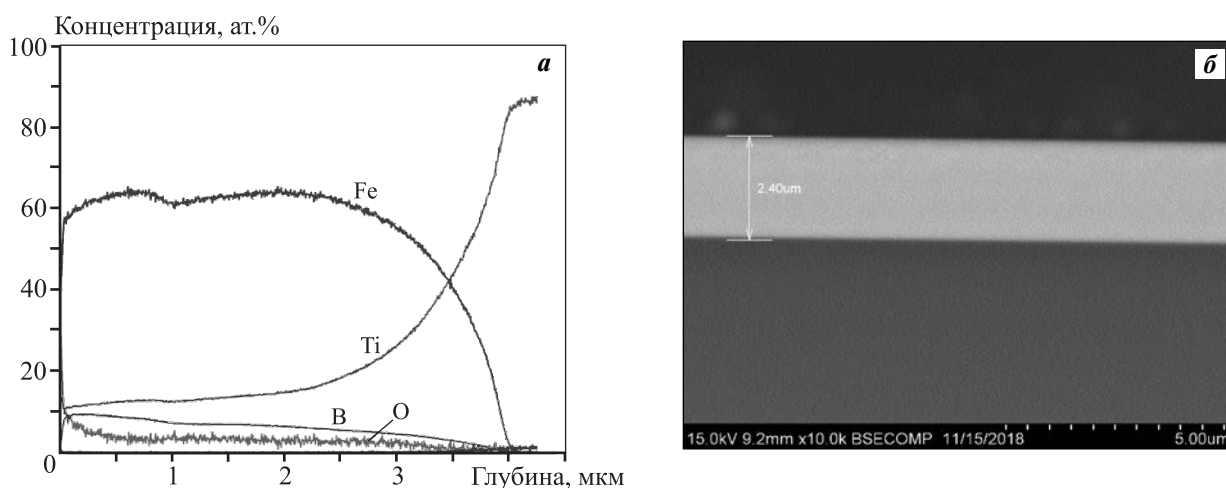


Рис. 2. Распределение элементов по толщине (а) и микрофотография поперечного сечения (б) пленки состава $\text{Fe}_{81.5}\text{Ti}_{13.1}\text{B}_{3.9}\text{O}_{1.5}$ (см. т. *P* на рис. 1)

Fig. 2. Distribution of elements by thickness (a) and cross section micrograph (b) of the $\text{Fe}_{81.5}\text{Ti}_{13.1}\text{B}_{3.9}\text{O}_{1.5}$ film (see Point *P* in Fig. 1)

3,4 до 8,9 ат.%. Почти все пленки содержат примесный кислород в количестве, не превышающем 4 ат.%, что может быть связано с его проникновением в осаждаемую пленку из остаточного газа в вакуумной камере (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па), из рабочей газовой среды (Аг чистотой 99,9995 %) и материала катода (пластины СВС-керамики).

Профили распределения элементов, полученные методом ОЭСТР (рис. 2, а), свидетельствуют о равномерном их распределении по толщине пленок, которые характеризуются плотной беспористой структурой (рис. 2, б).

Фазовый состав и период решетки α -Fe

По данным РД в пленках в зависимости от химического состава (см. рис. 1) и условий осаждения формируется однофазное (пленки *A, B, C, D* и *E*), двухфазное (пленки *L, M, N, O, P* и *Q*) или рентгено-аморфное (РА) (пленки *F, G, H, I, J* и *K*) состояния (рис. 3).

В однофазных пленках *A, B, C, D* и *E* дифрактограммы демонстрируют 3 рефлекса при углах $2\theta \sim 44,5^\circ$, $\sim 65^\circ$ и $\sim 82^\circ$, которые соответствуют дифракционным отражениям плоскостей (110), (002) и (112) объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазы на основе α -Fe (см. рис. 3, а). Положение всех рефлексов на этих дифрактограммах смещено в область меньших углов 2θ (относительно эталонной фазы α -Fe), при этом смещение тем больше, чем выше содержание Ti + B в пленке. Период решетки фазы на основе α -Fe в этих образцах, рас-

считанный по линии (112), увеличивается с 2,872 до 2,882 Å по мере повышения содержаний Ti от 0 до 3,7 ат.% и B от 0 до 7,2 ат.% (рис. 4). Это свидетельствует об образовании твердого раствора на основе α -Fe.

Двухфазные пленки *L, M, N, O, P* и *Q* (см. рис. 3, б) характеризуются сложной дифракционной картиной, которая является суперпозицией рефлексов от основной ОЦК-фазы и дополнительной фазы, состав которой варьируется при изменении химического состава пленки. Наиболее интенсивные линии дополнительных фаз расположены на углах $2\theta \sim 40^\circ$ (α -Ti в гексагональной плотноупакованной модификации (ГПУ) в пленках *L, M* и *N*), $\sim 44,5^\circ$ (ГПУ TiB_2 в пленках *P*), $\sim 43^\circ$ (ОЦК FeTi в пленках *O* и *Q*), $\sim 42,6^\circ$ и $\sim 45^\circ$ (Fe_2B в тетрагональной объемно-центрированной модификации (ТОЦ) в пленках *N*). Расположение рефлексов от этих фаз вблизи $2\theta \sim 45^\circ$ объясняет ярко выраженную асимметрию рефлекса от ОЦК-фазы на основе α -Fe.

Отметим, что фаза α -Fe в пленках *L* (содержащих наименьшее для данной группы количество Ti и B) имеет период решетки 2,865 Å, что меньше, чем его табличное значение для α -Fe (2,866 Å). В пленках *M, N, O* и *Q* по мере увеличения содержания Ti + B рефлексы ОЦК-фазы смещаются в область меньших углов 2θ (см. рис. 3, б), а период кристаллической решетки возрастает вплоть до 2,879 Å, что значительно превышает его величину для α -Fe (рис. 4).

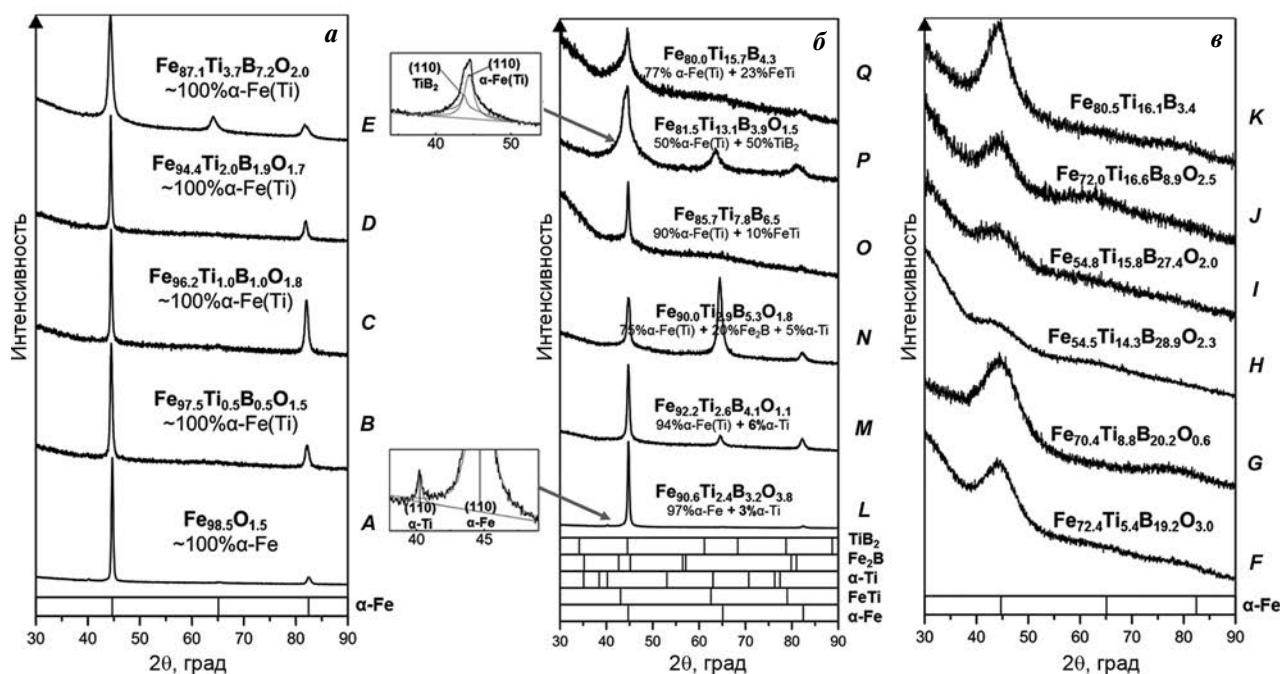


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исследованных пленок, сгруппированных по фазовому составу: однофазные (а), двухфазные (б) и рентгеноаморфные (в)

Фазовый состав указан под химическим составом каждой пленки. На вставках показано разложение двойных дифракционных пиков

Fig. 3. X-ray diffractograms of studied films grouped by phase composition: single-phase (a), two-phase (b) and X-ray amorphous (c)

Phase composition is specified under the chemical composition of each film. Inserts show decomposition of double diffraction peaks

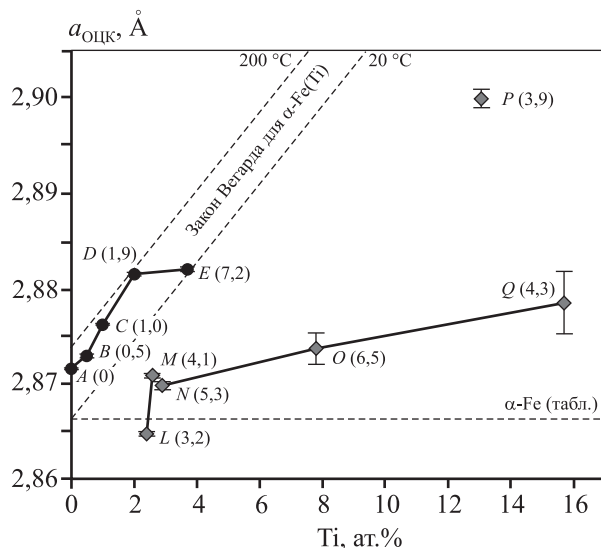


Рис. 4. Период решетки фазы α -Fe в зависимости от содержания Ti в пленках

В скобках указано содержание бора, ат. %.

Пунктирными линиями показаны линейные зависимости, описывающие закон Вегарда для твердого раствора α -Fe(Ti) при температурах 20 и 200 °C

Fig. 4. α -Fe lattice parameter as a function of Ti content in films

B content in at. % is provided in brackets.

Dashed lines show linear relationships describing Vegard's law for the α -Fe(Ti) solid solution at 20 and 200 °C

В РА-пленках F, G, H, I, J и K (см. рис. 3. в) дифрактограммы демонстрируют широкие диффузные максимумы вблизи угла $2\theta \sim 44,5^\circ$, что соответствует положению наиболее интенсивной линии α -Fe. Интегральная угловая ширина этих

максимумов такова, что, если все физическое уширение приписывать размеру зерна, пренебрегая их микродеформацией, то размер нанозерна в соответствии с формулой Шеррера (1) составил бы $\sim 1\div 3$ нм.

Размер зерна образующихся фаз

Известно, что присутствие широких максимумов на рентгеновских дифрактограммах не всегда свидетельствует об аморфном состоянии материала [16]. Для прецизионного исследования структуры РА-пленок *F* и *H* использовали метод ПЭМ.

Электронная дифракция (рис. 5) демонстрирует размытые дифракционные кольца, которые соответствуют межплоскостным расстояниям (110) и (112) фазы α -Fe, что согласуется с результатами РД. Отметим, что точный анализ обнаруженных дифракционных колец затруднен в силу их малой интенсивности и сильной размытости. Темнопольные изображения структуры показывают присутствие кристаллитов. Статистический анализ показал, что размер этих кристаллитов находится в интервалах 0,7–2,0 и 0,5–1,0 нм в пленках *F* и *H* соответственно. При этом средняя величина кристаллитов, рассчитанная из распределения по размерам, составила в пленках *F* порядка 1,3 нм, а в *H* (с большим содержанием Ti + B, чем в *F*) ~0,7 нм (см. рис. 5).

Средний размер зерна фазы α -Fe в первых двух группах пленок (см. рис. 3, *a* и *б*) уменьшается от 46 до 4 нм при увеличении в них содержания Ti + B

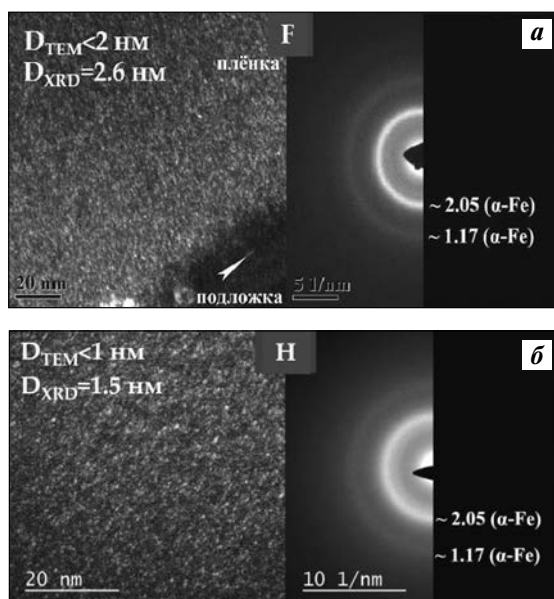


Рис. 5. Темнопольные изображения и электронная дифракция рентгеноаморфных пленок *F* (*a*) и *H* (*б*)
Стрелкой отмечена граница пленка–подложка

Fig. 5. Dark-field images and electron diffraction patterns of *F* (*a*) and *H* (*б*) X-ray amorphous films
The arrow shows the film/substrate boundary

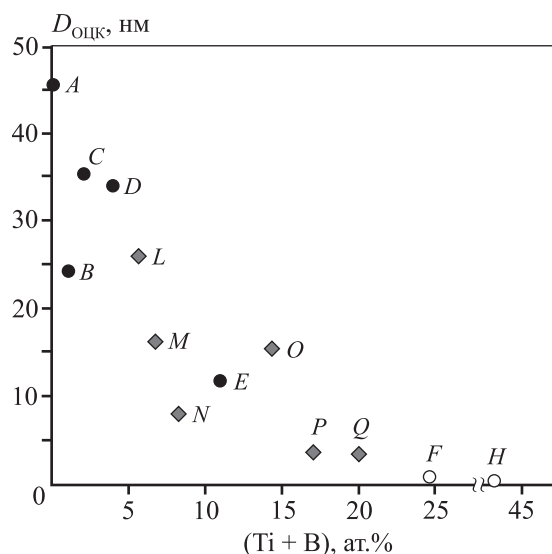


Рис. 6. Размер зерна фазы α -Fe в зависимости от суммарного содержания Ti и B

Fig. 6. α -Fe phase grain size as a function of the total Ti and B content

(рис. 6), при этом в однофазных пленках он значительно больше (от 12 до 46 нм), чем в двухфазных (от 4 до 26 нм).

Размер зерна дополнительных фаз в двухфазных пленках также уменьшается при увеличении в них суммарного содержания Ti и B. Так, в пленках *L*, *M*, *N* и *O*, содержащих Ti + B в диапазоне 5–15 ат.%, размер зерна этих фаз уменьшается от 48–49 нм (α -Ti) до 23 нм (Fe_2B) и 24 нм (FeTi). И далее в пленках *P* и *Q*, в которых Ti + B порядка 17–20 ат.%, размер зерна второй фазы составляет 2 нм (TiB_2) и 5 нм (FeTi) соответственно.

Растворимость бора в α -Fe

В равновесной системе Fe–B растворимость бора в α -Fe чрезвычайно мала и составляет 0,13 ат.% при $t = 900$ °C и 0,001 ат.% при 500 °C [17]. Согласно фундаментальным представлениям [18, 19] основными условиями для образования твердого раствора легирующего элемента, в частности в ОЦК-Fe, являются:

- способность легирующего элемента ионизироваться под воздействием потенциального поля решетки Fe;
- близость диаметров (разница не должна превышать 15 %) металлических ионов легирующего элемента и Fe (для образования твердого раствора замещения);
- изоструктурность.

В равновесной системе Fe—B, в которой *d*-переходный металл Fe существует в двух модификациях — ОЦК и ГЦК, а бор — в ромбоэдрической, не все из указанных условий реализуются:

— потенциал ионизации до состояния B^{3+} составляет $I_v = 37,92$ эВ, а потенциал, создаваемый металлической решеткой Fe^{2+} , 65—75 эВ;

— диаметр иона B^{3+} (1,78 Å) значительно меньше, чем Fe^{2+} (2,52 Å);

— сферическая электронная конфигурация иона B^{3+} имеет внешнюю $2s^2 2p^1$ -оболочку, что исключает возможность образования ОЦК твердых растворов замещения [19].

Кроме того, диаметр иона B^{3+} слишком велик для его внедрения в междоузлия ОЦК-решетки α -Fe с тетраэдрическим (размер поры 0,72 Å) или октаэдрическим (размер поры 0,382×1,57 Å) окружением [19]. Таким образом, образование твердого раствора внедрения B в α -Fe также исключается.

Очевидно, что условия, необходимые для формирования твердых растворов бора в α -Fe, не могут реализоваться и при получении пленок Fe—Ti—B методом магнетронного напыления.

Отсутствие растворимости бора в α -Fe при его содержании вплоть до 7,2 ат.% в однофазных и не содержащих соединений бора двухфазных исследованных пленках (см. рис. 3, *a*, *b* и рис. 4) свидетельствует о локализации B в межзеренных пространствах (на границах зерен), которые не участвуют в формировании РД-картины. Сделанное предположение хорошо согласуется с данными работ [20—27], показавших, что в закаленных из расплава ленточных сплавах Fe—Me—B (Me — Zr, Hf или Nb) с неравновесной структурой концентрация бора в зернограничной аморфной области значительно выше, чем в зерне α -Fe. Авторами [28] методом атомно-зондовой томографии показано, что в быстрозакристаллизованном из расплава ленточном сплаве $Fe_{50}Ni_{29}B_{21}$ бор локализуется на границах зерен с аморфной структурой, не участвуя в формировании РД-картины.

Растворимость титана в α -Fe

Вышеописанные результаты указывают на то, что твердый раствор в α -Fe образует титан. Как видно из рис. 4, значения периода решетки твердых растворов, формирующихся в исследованных пленках, превышают этот показатель для твердого раствора α -Fe(Ti), формирующегося в равновесной системе Fe—Ti (2,874 Å при 3 ат.% Ti) [17]. Это свидетельствует об образовании в исследованных

пленках пересыщенных твердых растворов на основе α -Fe.

В равновесной системе Fe—Ti [17] растворимость ОЦК-Ti в α -Fe при температурах выше 882 °С достаточно большая, вплоть до 13,7 ат.%. Незначительная растворимость при $t < 882$ °С (3 ат.% при 500 °С и практически отсутствие растворимости при комнатной температуре) связана с отсутствием изоструктурности α -Fe и титана, который в этих условиях имеет ГПУ-кристаллическую решетку. Вместе с тем формирование в исследованных пленках пересыщенных твердых растворов титана в α -Fe свидетельствует о том, что при конденсации на подложках элементов (ионов) из газовой фазы реализуются все три условия, необходимые для образования твердого раствора замещения:

— потенциал ионизации до состояния Ti^{4+} составляет $I_v = 43,24$ эВ, что меньше потенциала, создаваемого металлической решеткой Fe^{2+} (65—75 эВ);

— металлические диаметры Ti (2,98 Å) и Fe (2,52 Å) отличаются на ~15 %;

— оба элемента конденсируются в высокотемпературной ОЦК-модификации. При этом согласно [19] перекрывание орбиталей $3p^6$ иона Ti^{4+} и $3d^6$ растворителя Fe^{2+} приводит к образованию ОЦК-твердого раствора замещения.

Для количественного описания состава образующегося твердого раствора α -Fe(Ti) были применены правило аддитивности (закон Вегарда) в системе Fe—Ti [29] и данные о тепловом расширении кристаллических решеток α -Fe [30] и β -Ti [31]. Основываясь на результатах этих работ, период решетки при $t = 20$ °С и 200 °С соответственно равен

$$a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}} = 2,8664 + 0,4099 c_{Ti}, \quad (2)$$

$$a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}} = 2,8738 + 0,4096 c_{Ti}, \quad (3)$$

где c_{Ti} — атомная доля Ti в твердом растворе, а постоянные величины получены линейной экстраполяцией зависимостей периода решетки от температуры для α -Fe и β -Ti.

Зависимости $a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}}$ от содержания Ti в однофазных пленках *A*, *B*, *C*, *D* и *E* имеют вид, подчиняющийся закону Вегарда (3) при $t = 200$ °С (верхняя штриховая линия на рис. 4). Такое поведение $a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}}$ объясняется следующим. При магнетронном осаждении материала высокая скорость его охлаждения на подложке (10^{13} — 10^{14} К/с) предопределяет формирование неравновесного устойчивого фазово-структурного состояния.

Отметим, что в двухфазных пленках *L*, *M*, *N*, *O*, *P* и *Q* зависимость $a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}}$ от содержания Ti имеет существенно меньшее приращение, чем прогнозируется законом Вегарда (2) и (3). Это связано с тем, что только часть Ti идет на образование твердого раствора, в то время как остальной титан участвует в образовании Ti-содержащих фаз ($\alpha\text{-Ti}$, FeTi, TiB_2), идентифицированных в этих пленках (см. рис. 3, б).

Отметим, что в пленке *L* величина периода кристаллической решетки фазы $\alpha\text{-Fe}$ меньше ее табличного значения 2,866 Å (рис. 4). О таком эффекте в нанокристаллических пленках и покрытиях различных составов сообщалось авторами [32, 33].

Одно из объяснений предложено в работе [32], посвященной нанокристаллическим покрытиям из TiN. Авторы связывают это с формированием при нанесении покрытия внутренних сжимающих напряжений, приводящих к деформации кристаллической решетки и уменьшению ее периода.

Растворимость кислорода в $\alpha\text{-Fe}$

Во всех исследованных пленках присутствует кислород в количестве от 1,5 до 4,3 ат.%. Его растворимость в $\alpha\text{-Fe}$ незначительная, не более 0,1 ат.% [17], что объясняется недостаточной ионизирующей способностью металлической решетки Fe^{2+} по отношению к O^{4+} ($I_v = 77,4$ эВ). Учитывая высокую растворимость O в Ti (вплоть до 33 ат.% для $\alpha\text{-Ti}$) и чрезвычайно высокое сродство O к Ti ($-H_f^{298} = 543\div 3405$ кДж/моль), нельзя исключить влияние кислорода на формирование фазового состава исследованных пленок. Об этом свидетельствует появление в пленках *L*, *M* и *N* помимо твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ дополнительной фазы, идентифицированной как $\alpha\text{-Ti}$, а вероятнее всего, твердого раствора O в $\alpha\text{-Ti}$.

Связь химического и фазового составов исследованных пленок

Обобщая полученные результаты о связи фазового состояния исследованных пленок с их химическим составом, видно (см. рис. 1), что в образцах, составы которых отвечают содержанию Ti $\leq 4\div 5$ ат.% и которые располагаются в концентрационном треугольнике Fe—Ti—B на линии квазибинарного разреза Fe— TiB_2 (пленки *B*, *C*, *D*, *E*), формируется однофазная нанокристаллическая структура, представленная пересыщенным титаном твердым раствором на основе $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe(Ti)}$.

Это свидетельствует о преобладании кинетического фактора, определяющего образование устойчивого неравновесного фазового состояния данных пленок.

При дальнейшем увеличении содержания Ti в пленках до значений, превышающих 4—5 ат. %, без изменения концентрации в них бора (пленки *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*) образуются Ti- и B-содержащие фазы. Это свидетельствует о превалировании в процессе фазообразования термодинамического фактора и о формировании более равновесного, чем в однофазных пленках, фазового состояния.

Увеличение содержания бора в пленках до значений 8,3—29,0 ат.% (пленки *J*, *G*, *F*, *I*, *H*) независимо от содержания Ti (порядка 5, 16 и 16 ат.% в пленках *F*, *I* и *J* соответственно) приводит к формированию РА-фазы, обуславливающей появление на РД-картине широких дифракционных рефлексов (см. рис. 3). Полученный результат свидетельствует о том, что в изучаемых пленках элементом-аморфизатором является бор.

Электронно-микроскопические исследования (см. рис. 5) показали, что пленки с высоким содержанием бора (8,3—29 ат. %), обозначенные как рентгеноаморфные, характеризуются смешанной структурой, представленной аморфной и нанокристаллической фазой $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ с размерами зерен, как показано на примере пленок *F* и *H*, в диапазоне от 0,7—2,0 нм. Бор, как обсуждалось выше, должен располагаться в аморфной фазе.

Размер зерна образующихся фаз

Следует отметить, что высокая скорость охлаждения пленки (10^{13} — 10^{14} К/с) в процессе ее роста на подложке должна приводить к формированию аморфной фазы. Однако, как показывают полученные данные, в ходе роста пленки успевает пройти частичная кристаллизация аморфной фазы с образованием и укрупнением зерен кристаллических фаз.

Зависимость размера зерна образующейся фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ от суммарного содержания Ti и B в пленке (см. рис. 6) указывает на совместное влияние этих элементов на размер зерна. Титан, участвуя в формировании твердого раствора, препятствует росту зерна по механизму твердо-растворного упрочнения, а бор, локализуясь в аморфной фазе, расположенной в области границ нанокристаллических зерен (обоснованное выше

допущение), приводит к повышению термической стабильности аморфной фазы, тормозящей рост зерна кристаллической фазы.

В пленках *P* и *Q*, содержащих большую объемную долю (50 и 23 %) высокодисперсных (2 и 5 нм) фаз TiB_2 и FeTi соответственно, рост зерна фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ должен сдерживаться еще и по механизму дисперсионного упрочнения. Это объясняет наименьший среди всех одно- и двухфазных пленок размер зерна фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ в пленках *P* и *Q* (см. рис. 3, *a* и *b*).

Следует отметить, что размеры зерна ОЦК-фазы, рассчитанные по физическому уширению рефлексов РД, находятся в хорошем согласии с величиной кристаллитов, оцененной по микрофотографиям ПЭМ.

Заключение

Методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока получены нанокристаллические пленки системы Fe-Ti-B , содержащие 0–14,3 ат.% Ti и 0–28,9 ат.% В. По фазовому составу все пленки делятся на 3 группы:

- однофазные (пересыщенный твердый раствор Ti в $\alpha\text{-Fe}$);
- двухфазные ($\alpha\text{-Fe(Ti)}/\alpha\text{-Ti}$, $\alpha\text{-Fe(Ti)}/\text{TiB}_2$, $\alpha\text{-Fe(Ti)}/\text{FeTi}$ или $\alpha\text{-Fe(Ti)}/\text{Fe}_2\text{B}$);
- рентгеноаморфные.

Показано, что РА-пленки характеризуются смешанной структурой, представленной твердым раствором $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ с размером зерна, распределенным в интервале от 0,7 до 2,0 нм, и аморфной фазой.

Сделано обоснованное предположение об обогащении аморфной фазы бором. С увеличением суммарного содержания Ti и В в пленках размер зерна фазы $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ уменьшается в пределах от 46 до 12 нм в однофазных и от 26 до 4 нм в двухфазных пленках. Показано, что механизмы твердорастворного и дисперсионного упрочнения определяют размер зерна фазы $\alpha\text{-Fe(Ti)}$, формирующейся при осаждении пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00502).

Электронно-микроскопические исследования были проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН (проект RFMEFI62119X0035) в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-03-00502).

Electron microscopic studies were conducted using the equipment from the common use center of the RAS Institute of Crystallography (Project RFMEFI62119X0035) as part of the government task of the RAS Federal research and Development Center «Crystallography and Photonics» with support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Литература/References

1. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed on ultrathin grain structure. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. P. 6044–6046.
2. McHenry M.E., Laughlin D.E. Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 223–238.
3. Nago K., Sakakima H., Ihara K. Microstructures and magnetic properties of Fe-(Ta,Nb,Zr)-N alloy films. *IEEE Trans. J. Magn. Japan.* 1992. Vol. 7. No. 2. P. 119–127.
4. Chakraborty A., Mountfield K.R., Bellesis G.H., Lambeth D.N., Kryder M.H. Search for high moment soft magnetic materials: FeZrN . *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 10–12.
5. Viala B., Minor M.K., Barnard J.A. Microstructure and magnetism in FeTaN films deposited in the nanocrystalline state. *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 39–41.
6. Rask M.T., Longworth L.L. Tungsten and tantalum diffusion barriers for metal-in-gap magnetic heads: Pat. 5001589A (USA). 1991.
7. Банных О.А., Шефтель Е.Н., Капуткин Д.Е., Струг Р.Е., Усманова Г.Ш., Зубов В.Е. Отчет по контракту ИМЕТ-Philips PLW-938018-D-WZ-86512. 1995. Bannykh O.A., Sheftel E.N., Kaputkin D.E., Strug R.E., Usmanova G.Sh., Zubov V.E. Report on the contract IMET-Philips PLW-938018-D-WZ-86512. 1995 (In Russ.).
8. Шефтель Е.Н. Магнитомягкие нанокристаллические пленки сплавов Fe — тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи. *Материаловедение*. 2009. No. 4. С. 10–17. Sheftel E.N. Soft magnetic nanocrystalline films of alloys of Fe — refractory interstitial phase for application in devices for magnetic recording. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2010. Vol.1. No. 1. P. 17–24.
9. Банных О.А., Шефтель Е.Н., Григорович В.К., Струг Р.Е., Мкртумов А.С., Полохова И.Р., Евдокимов А.В. Магнитно-мягкий сплав: Пат. 4775860/02 (РФ). 1992. Bannykh O.A., Sheftel E.N., Grigorovich V.K., Strug R.E., Mkrtumov A.S., Polyukhova I.R., Evdokimov A.V. Soft magnetic alloy: Pat. 4775860/02 (RF). 1992 (In Russ.).
10. Григорович В.К., Шефтель Е.Н., Струг Р.Е., Полохова И.Р. Дисперсионное упрочнение сплава типа сендаст

- добавками борида. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1993. No. 6. С. 173—177.
- Grigorovich V.K., Sheftel' E.N., Strug R.E., Polyukhova I.R. Precipitation hardening of a sendust-type alloy by means of boride additives. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Metall.* 1993. No. 6. P. 173—177 (In Russ.).
11. Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Usmanova G.S., Kiryukhantsev-Korneev F.V. High-induction nanocrystalline soft magnetic $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$ films prepared by magnetron sputtering. *Physica Status Solidi C*. 2016. Vol. 13. No. 10-12. P. 965—971.
 12. Tanaka K., Saito T. Phase equilibria in TiB_2 -reinforced high modulus steel. *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20. No. 3. P. 207—214.
 13. Raghavan V. B—Fe—Ti (boron-iron-titanium). *J. Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24. No. 5. P. 455—456.
 14. Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Tyurina M. Ya., Sheveyko A.N. Multifunctional nanostructured coatings: formation, structure, and the uniformity of measuring their mechanical and tribological properties. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2010. Vol. 10. P. 917—935.
 15. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *МИТОМ*. 2000. No. 8. С. 16—20.
Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2000. Vol. 42. No. 7-8. P. 309—313.
 16. Кутаigorodский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Гостехиздат, 1952.
Kitaigorodsky A.I. X-ray structural analysis of fine-crystalline and amorphous solids. Moscow-Leningrad: Gos-tekhnizdat, 1952 (In Russ.).
 17. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997.
Lyakishev N.P. (Ed.). Phase diagrams of binary metallic systems. Moscow: Mashinostroenie, 1997 (in Russ.).
 18. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959.
Hume-Rothery W., Raynor G.V. The structure of metals and alloys. London. The Inst. of metals, 1956.
 19. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970.
Grigorovich V.K. Electronic structure and thermodynamics of iron alloys. Moscow: Nauka, 1970 (In Russ.).
 20. Makino A., Yamamoto Y., Hirotsu Y., Inoue A., Masumoto T. Microstructure of nanocrystalline b.c.c. FeMB(MNb,Hf) soft magnetic alloys. *Mater. Sci. Eng.* 1994. Vol. A179-180. P. 495—500.
 21. Makino A., Suzuki K., Inoue A., Hirotsu Y., Masumoto T. Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline bcc Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys. *J. Magnetism Magnetic Mater.* 1994. Vol. 133. P. 329—333.
 22. Makino A., Yoshida S., Masumoto T. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe—Nb—B soft magnetic alloys. *IEEE Trans. Magn.* 1994. Vol. 30. No. 6. P. 4848—4850.
 23. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization. *Nanostr. Mater.* 1995. Vol. 6. P. 985—988.
 24. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Nanocrystalline soft-magnetic Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys produced by crystallization of amorphous phase. *Mater. Trans. JIM*. 1995. Vol. 36. No. 7. P. 924—938.
 25. Makino A., Hatanai T., Inoue A., Masumoto T. Nanocrystalline soft magnetic Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their applications. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Vol. A226-228. P. 594—602.
 26. Makino A., Bitoh T., Kojima A., Inoue A., Masumoto T. Magnetic properties of zero-magnetostrictive nanocrystalline Fe—Zr—Nb—B soft magnetic alloys with high magnetic induction. *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2000. Vol. 215-216. P. 288—292.
 27. Makino A., Bitoh T., Kojima A., Inoue A., Masumoto T. Compositional dependence of the soft magnetic properties of the nanocrystalline Fe—Zr—Nb—B alloys with high magnetic flux density. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. No. 9. P. 7100—7102.
 28. Горшенков М.В., Глезер А.М., Корчуганова О.А., Алеев А.А., Шурыгина Н.А. Эффект стабилизации размера кристаллов γ -(Fe,Ni) в Fe—Ni—B аморфной ленте. *ФММ*. 2017. Т. 118. No. 2. С. 186—192.
Gorshenkov M.V., Glezer A.M., Korchuganova O.A., Aleev A.A., Shurygina N.A. Effect of γ -(Fe,Ni) crystal-size stabilization in Fe—Ni—B amorphous ribbon. *Phys. Metals Metallogr.* 2017. Vol. 118. No. 2. P. 176—182.
 29. Rickerby D.S. Lattice parameters of iron-titanium solid solutions. *Metal Sci.* 1982. Vol. 16. No. 10. P. 495—496.
 30. Hwang J.W. Thermal expansion of nickel and iron, and the influence of nitrogen on the lattice parameter of iron at the Curie temperature: Masters Thesis. 1972. P. 49—50.
 31. Senkov O.N., Chakoumakos B.C., Jonas J.J., Froes F.H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. P. 1431—1440.
 32. Rickerby D.S., Jones A.M., Bellamy B.A. X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1989. Vol. 37. No. 1. P. 111—137.
 33. Vaz F., Rebouta L., Goudeau Ph., Girardeau T., Pacaud J., Rivière J.P., Traverse A. Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: The effect of bias voltage and temperature. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 146-147. P. 274—279.

УДК 66-669.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-76-84

Наноструктурированные деформационно-упрочняемые алюминий-магниевого сплавы, модифицированные фуллереном C₆₀, полученные методом порошковой металлургии

Часть 1. Влияние концентрации магния на структуру и фазовый состав порошков

© 2020 г. И.А. Евдокимов, Р. Р. Хайруллин, Р.Х. Баграмов, В.В. Аксененков, С.А. Перфилов, А.А. Поздняков, Б.А. Кульницкий, А.Н. Кириченко

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ), г. Москва, г. Троицк

Статья поступила в редакцию 09.10.19 г., доработана 23.10.19 г., подписана в печать 01.11.19 г.

Аннотация: Представлена первая часть проведенных исследований о влиянии магния на структурно-фазовый состав и физико-механические свойства наноструктурных алюминий-магниевого композиционных материалов состава Al_xMg_y + 0,3 мас.% фуллерена C₆₀. Порошки композитов были получены методом совместной механоактивационной обработки исходных материалов в планетарной шаровой мельнице в среде аргона. Установлено, что они обладают сложной иерархической структурой, представляющей собой агрегаты размером 50–200 мкм, состоящие из прочных высокоплотных агломератов величиной 5–10 мкм, которые, в свою очередь, являются совокупностью наноразмерных (30–60 нм) кристаллитов. Выявлено, что увеличение концентрации магния в композите до 18 мас.% обеспечивает в процессе измельчения получение кристаллитов со средним размером менее 30 нм, при этом величина агрегатов составляет менее 50 мкм. Предельная растворимость магния в алюминии с размером кристаллитов 30–70 нм при механоактивации составила 15 мас.% (17 ат.%). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что при термической обработке в диапазоне температур 250–400 °С исследуемые наноструктурные композиционные материалы претерпевают необратимые структурно-фазовые превращения: рекристаллизацию, распад α-твёрдого раствора магния в алюминии и образование интерметаллидных β-(Al₃Mg₂), γ-(Al₁₂Mg₁₇) и карбидной (Al₄C₃) фаз. Кроме того, на спектрах комбинационного рассеяния света присутствуют пики, соответствующие, согласно некоторым литературным источникам, ковалентным соединениям алюминия с фуллереном C₆₀ – алюминий-фуллереновым комплексам. На основании полученных данных в дальнейших работах будут определены параметры термобарической обработки порошковых смесей нанокompозитов для получения объемных образцов и их испытаний.

Ключевые слова: алюминий, композит, наноструктура, углерод, механоактивация, фуллерен C₆₀, карбид.

Евдокимов И.А. – канд. техн. наук, науч. сотрудник отдела конструкционных и функциональных наноматериалов ТИСНУМ (108840, г. Москва, г. Троицк, Центральная ул., 7а). E-mail: ivan_911@mail.ru.

Хайруллин Р.Р. – стажер-исследователь отдела конструкционных и функциональных наноматериалов ТИСНУМ. E-mail: khayrullin@phystech.edu.

Баграмов Р.Х. – канд. техн. наук, науч. сотрудник отдела конструкционных и функциональных наноматериалов ТИСНУМ. E-mail: bagramov@tisnum.ru.

Аксененков В.В. – науч. сотрудник отдела структурных исследований ТИСНУМ. E-mail: aksvv@tisnum.ru.

Перфилов С.А. – канд. техн. наук, зав. отделом конструкционных и функциональных наноматериалов ТИСНУМ. E-mail: nhoots@mail.ru.

Поздняков А.А. – канд. техн. наук, зав. лабораторией синтеза новых сверхтвёрдых материалов ТИСНУМ. E-mail: pozdnjakov@yandex.ru.

Кульницкий Б.А. – докт. физ.-мат. наук, науч. сотрудник отдела структурных исследований ТИСНУМ. E-mail: boris@tisnum.ru.

Кириченко А.Н. – канд. хим. наук, науч. сотрудник отдела структурных исследований ТИСНУМ. E-mail: akir73@mail.ru.

Для цитирования: Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Баграмов Р.Х., Аксененков В.В., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н. Наноструктурированные деформационно-упрочняемые алюминий-магниевого сплавы, модифицированные фуллереном C₆₀, полученные методом порошковой металлургии. Часть 1. Влияние концентрации магния на структуру и фазовый состав порошков. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 76–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-76-84.

Nanostructured strain hardened aluminum-magnesium alloys modified by C₆₀ fullerene obtained by powder metallurgy. Part 1. Effect of magnesium concentration on the structure and phase composition of powders

I.A. Evdokimov, R.R. Khayrullin, R.Kh. Bagramov, V.V. Aksenonkov, S.A. Perfilov,
A.A. Pozdnyakov, B.A. Kulnitskiy, A.N. Kirichenko

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (TISNCM), Moscow

Received 09.10.2019, revised 23.10.2019, accepted for publication 01.11.2019

Abstract: This paper provides the first part of the study on the magnesium effect on the structural phase composition, physical and mechanical properties of nanostructured aluminum-magnesium composite materials with the composition Al_xMg_y + 0.3 wt.% C₆₀ fullerene. Composite powders were obtained by the simultaneous mechanical activation of initial materials in a planetary ball mill in an argon atmosphere. It was found that the obtained powders have a complex hierarchical structure made up of 50–200 μm aggregates consisting of 5–10 μm strong high-density agglomerates, which in turn are a combination of nanoscale (30–60 nm) crystallites. It was found that the increase in magnesium concentration in the composite up to 18 wt.% makes it possible to obtain crystallites with an average size of less than 30 nm during mechanical activation, while the size of aggregates is less than 50 μm. The maximum solubility of magnesium in aluminum with a crystallite size of 30–70 nm during mechanical activation was 15 wt.% (17 at.%). Using the differential scanning calorimetry method, it was found that nanostructured composites undergo irreversible structural phase transformations during heat treatment in a temperature range of 250–400 °C: recrystallization, decomposition of the α-solid solution of magnesium in aluminum and formation of intermetallic β-(Al₃Mg₂), γ-(Al₁₂Mg₁₇) and carbide (Al₄C₃) phases. In addition, the Raman spectra contain peaks that, according to some sources, correspond to covalent compounds of aluminum with C₆₀ fullerene – aluminum-fullerene complexes. The data obtained will be used in further research to determine parameters for the thermobaric treatment of nanocomposite powder mixtures in order to obtain and test bulk samples.

Keywords: aluminum, composite, nanostructure, carbon, mechanical activation, C₆₀ fullerene, carbide.

Evdokimov I.A. – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Department of functional and constructional nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (TISNCM) (108840, Russia, Moscow, Troitsk, Tsentral'naya str., 7a). E-mail: ivan_911@mail.ru.

Khayrullin R.R. – Research engineer, Department of functional and constructional nanomaterials, TISNCM. E-mail: khayrullin@phystech.edu.

Bagramov R.Kh. – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Department of functional and constructional nanomaterials, TISNCM. E-mail: bagramov@tisnum.ru.

Aksenonkov V.V. – Research scientist, Department of structural research, TISNCM. E-mail: aksvv@tisnum.ru.

Perfilov S.A. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of functional and constructional nanomaterials, TISNCM. E-mail: nhoots@mail.ru.

Pozdnyakov A.A. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory for the synthesis of new superhard materials, TISNCM. E-mail: pozdnjkov@yandex.ru.

Kulnitskiy B.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Research scientist, Department of structural research, TISNCM. E-mail: boris@tisnum.ru.

Kirichenko A.N. – Cand. Sci. (Chem.), Research scientist, Department of structural research, TISNCM. E-mail: akir73@mail.ru.

For citation: Evdokimov I.A., Khayrullin R.R., Bagramov R.Kh., Aksenonkov V.V., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Kulnitskiy B.A., Kirichenko A.N. Nanostructured strain hardened aluminum-magnesium alloys modified by C₆₀ fullerene obtained by powder metallurgy. Part 1. Effect of magnesium concentration on the structure and phase composition of powders. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 76–84 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-76-84.

Введение

На сегодняшний день одним из перспективных путей повышения прочностных свойств композиционных материалов является уменьшение размера зерен матрицы до нанометрового масштаба в совокупности с дополнительным модифицированием различными наноразмерными высокомолекулярными и химически активными частицами — оксидами, нитридами, карбидами, углеродными

наноструктурами (УНС) и т.д. Такие металломатричные наноструктурные композиционные материалы (НKM) могут превосходить традиционные металлы и сплавы по целому ряду свойств и характеристик [1–4].

В работах [5–7] показана возможность получения высокопрочных алюмоматричных сплавов, модифицированных фуллереном C₆₀, методами

порошковой металлургии, включающими высокоэнергетическую обработку в планетарной шаровой мельнице и последующую горячую экструзию. В процессе такой обработки происходят не только смешивание компонентов и измельчение материала матрицы, но также и интенсивный наклеп зерен, приводящий к повышению их физико-механических свойств. Высокие прочностные свойства (пределы прочности при растяжении до 750 МПа, при изгибе до 900 МПа, твердость до 2200 МПа) были достигнуты при использовании деформационно-упрочняемого алюминиевого сплава марки АМг6 в качестве матричного материала и фуллера C_{60} в роли упрочняющей фазы. При этом определенная оптимальная концентрация фуллера составляла $0,3 \pm 0,05$ мас. %.

Выбор марки АМг в качестве матричного материала обусловлен тем, что в зависимости от содержания магния сплавы данной серии характеризуются высокими прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью, температурной стабильностью, хорошей свариваемостью и т.д. Основным легирующим компонентом этой группы сплавов является магний, который образует α -твердый раствор в решетке алюминия в широком диапазоне концентраций и различные интерметаллидные фазы.

Промышленно выпускаемые сплавы типа АМг содержат до 11 мас. % магния. Если его концентрация до 6 мас. %, то сплавы относятся к конструкционным деформационно-упрочняемым, а если магния больше, то они, как правило, применяются в литом состоянии с дополнительной термообработкой. Такое условное деление обусловлено тем, что при комнатной температуре в алюминии с размером зерен 100–200 мкм в виде пересыщенного α -твердого раствора может находиться около 7 ат. % Mg [8]. Дальнейшее увеличение концентрации магния в твердом растворе возможно лишь за счет закалки пересыщенного α -твердого раствора вплоть до 16,23–18,60 ат. % [9, 10]. Повышение содержания магния в α -твердом растворе ведет к улучшению прочностных характеристик, однако пластичность сплавов резко снижается [11].

Значительно более пересыщенный магнием α -твердый раствор может быть получен различными методами. Так, в работе [12] путем механоактивационной обработки был приготовлен твердый раствор с содержанием магния до 20 мас. %, в [13] кристаллизацией под давлением до 3 ГПа концентрация магния в растворе достигала 25 мас. %, а в [14] показана возможность ее повышения вплоть до 40 ат. %.

При этом авторы отмечают зависимость предельной концентрации Mg от типа исходных материалов и условий осуществления процессов механоактивации и механолегирования [15, 16]. Стоит отметить, что полученные экстремальные растворы были метастабильны и при незначительном тепловом воздействии резко распадались с образованием элементарного магния, γ -($Al_{12}Mg_{17}$) и промежуточной β' -фазы.

Дополнительным упрочняющим фактором НКМ является применение углеродных наноструктур. Как показано в работах [5, 6, 17], молекулы фуллерена C_{60} при определенных условиях формируют с атомами алюминия прочные и стабильные ковалентные связи. Кроме того, при размоле присутствие УНС способствует измельчению зерен Al, а при последующей термообработке — препятствует протеканию процессов рекристаллизации [17, 18].

Таким образом, комбинирование различных механизмов упрочнения позволяет достичь значительного повышения ряда ключевых физико-механических свойств НКМ, однако на сегодняшний день механизмы и особенности межфазных взаимодействий и превращений при характерном размере структурных элементов порядка нескольких десятков нанометров, требуют дополнительного всестороннего изучения.

Настоящая работа направлена на исследование влияния концентрации магния на структурно-фазовый состав порошков наноструктурных алюминий-магниевого композиционных материалов, модифицированных фуллереном C_{60} .

Методика исследований

В качестве исходных материалов для получения НКМ применяли токарную стружку сплавов АМг3 и АМг6 (ГОСТ 4784-97) размером в среднем $3 \times 3 \times 1$ мм. Для изменения концентрации Mg при размоле к стружке сплава АМг6 добавляли 3, 6, 9, 12, 15 и 18 мас. % стружку магния (СТП ТУ КОМП 3-303-10, ХЧ, чистота 99,9 %, размер $5 \times 15 \times 0,5$ мм). Далее в работе эти материалы обозначены как АМг 3, 6, 9, 12, 15 и 18 соответственно.

В качестве модифицирующей фазы в состав НКМ дополнительно вводили 0,3 мас. % фуллера C_{60} (99,5 %, фракция порошка — 100 мкм).

Совместную обработку исходных материалов — механолегирование (МЛ) — проводили в плане-

тарной шаровой мельнице АГО-2У. Суммарное время МЛ доходило до 60 мин (циклами по 5 мин с перерывами по 3 мин) при частоте вращения водила 1800 об/мин. Соотношение масс обрабатываемого материала и размольных тел составляло 1 : 20.

Для снижения степени натира в процессе МЛ контейнеры и размольные тела были предварительно футерованы исходным алюминиевым сплавом АМгЗ, что позволяло минимизировать загрязнение НКМ сторонними примесями.

Для предотвращения окисления и протекания других нежелательных реакций все манипуляции с исходными материалами и полученными порошками проводили в заполненном аргоном изолирующем перчаточном боксе, поддерживающем чистоту атмосферы по кислороду и парам воды не хуже 0,1 ppm.

Структурные исследования полученных образцов осуществляли методами оптической (Olimpus BX51), сканирующей (JSM-7600F) и просвечивающей (JEM-2010) электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре PANalytical Empyrean в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. На основании полученных дифрактограмм с помощью программы MAUD методом функциональных параметров определяли величину областей когерентного рассеяния (ОКР) — средний размер кристаллитов. Исследования с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводили с помощью установки на базе спектрометра TRAIX 552 и детектора CCD Spec-10, 2KBUV 2048x512. В качестве возбуждающего излучения применяли лазеры BeamLok 2065-7S (Spectra-Physics) с длиной волны $\lambda = 512$ нм и WaveTrain с $\lambda = 257$ нм. Термическую стабильность полученных НКМ изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Perkin Elmer DSC8000.

Результаты и их обсуждение

В процессе МЛ средний размер ОКР алюминия уменьшается от исходного значения 200—250 нм до 25—80 нм в зависимости от концентрации магния (рис. 1). Как видно из представленных данных, на начальном этапе размола (первые 10—20 мин) при повышении концентрации Mg средний размер ОКР всех исследуемых материалов уменьшается от исходных 200—250 нм до 85—90 нм для образца АМгЗ + 0,3%С₆₀ и до 50—55 нм для

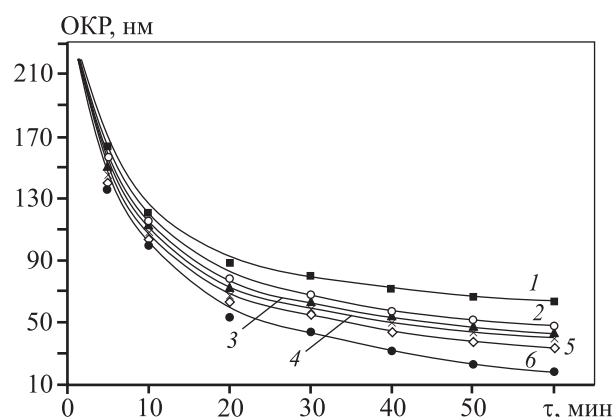


Рис. 1. Изменение ОКР кристаллитов алюминия в НКМ, модифицированных 0,3 мас.% С₆₀, в зависимости от концентрации магния в процессе МЛ

1 — АМгЗ + С₆₀; 2 — АМг6 + С₆₀; 3 — АМг9 + С₆₀; 4 — АМг12 + С₆₀; 5 — АМг15 + С₆₀; 6 — АМг18 + С₆₀

Fig. 1. Changes in the coherent scattering region of aluminum crystallites in the nanostructured composite materials (NCM) modified by 0.3 wt.% C₆₀, depending on the magnesium concentration during mechanical alloying

1 — AlMg3 + C₆₀; 2 — AlMg 6 + C₆₀; 3 — AlMg 9 + C₆₀; 4 — AlMg12 + C₆₀; 5 — AlMg15 + C₆₀; 6 — AlMg18 + C₆₀

АМг18 + 0,3%С₆₀. Далее в промежутке времени от 20 до 60 мин темп измельчения замедляется. После 60 мин МЛ средние размеры кристаллитов НКМ составляют от 20 до 70 нм в зависимости от концентрации магния. Дальнейшая обработка не оказывает значимого влияния на средний размер ОКР, что может быть объяснено достижением некоего критического значения, для преодоления которого требуется увеличение энергонагруженности процесса МЛ. Стоит отметить, что средний размер ОКР для НКМ, содержащих 18 мас.% Mg, составил 18—20 нм, что, согласно [19], близко к теоретически возможному значению для кристаллитов алюминия при комнатной температуре.

Увеличение интенсивности измельчения кристаллитов НКМ с повышенной концентрацией магния может быть связано с локальным повышением содержания в них интерметаллидной фазы и концентрации магния в пересыщенном α -твердом растворе [12, 13], что ведет к уменьшению подвижности дислокаций, снижению пластичности частиц порошка и, как следствие, к охрупчиванию материала.

Согласно данным РФА в порошках НКМ после размола изменений фазового состава не обнаружено (рис. 2). По мере повышения концентрации

магния наблюдается уширение пиков алюминия и их смещение в область меньших углов 2θ , что связано с уменьшением среднего размера кристаллитов и увеличением параметра решетки алюминия

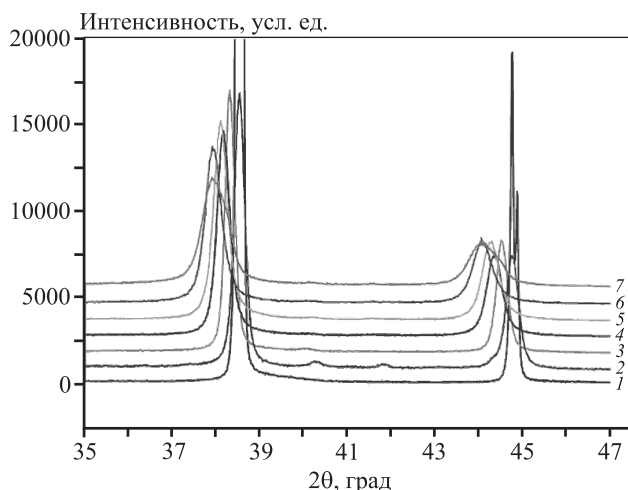


Рис. 2. Дифрактограммы порошков НКМ, модифицированных 0,3 мас.% C_{60} , после МЛ (1800 об/мин, 60 мин)

1 – Al 99,999 (для сравнения); 2 – AlMg6 исходный; 3 – AlMg3 + C_{60} ; 4 – AlMg6 + C_{60} ; 5 – AlMg9 + C_{60} ; 6 – AlMg12 + C_{60} ; 7 – AlMg15 + C_{60}

Fig. 2. XRD patterns of powders of NCM modified by 0.3 wt.% C_{60} , after mechanical alloying (1800 rpm, 60 min)

1 – Al 99,999 (for comparison); 2 – AlMg6 initial; 3 – AlMg3 + C_{60} ; 4 – AlMg6 + C_{60} ; 5 – AlMg9 + C_{60} ; 6 – AlMg12 + C_{60} ; 7 – AlMg15 + C_{60}

вследствие роста концентрации твердого раствора магния в алюминии [20]. Согласно [20, 21] увеличение параметра решетки на 0,0046 Å соответствует растворению 1 ат.% Mg в алюминии. По данным РФА (см. рис. 2) и [20, 21] смещение рентгеновских линий полностью коррелирует со стехиометрией НКМ, свидетельствуя о формировании пересыщенного α -твердого раствора с концентрацией Mg 15 мас.% (17 ат.%). Дальнейшее повышение содержания магния до 18 мас.% (20 ат.%) не приводит к заметному росту концентрации Mg в твердом растворе, о чем свидетельствует отсутствие смещения характеристических линий Al относительно образца НКМ с 15 мас.% Mg.

Таким образом, на основании данных РФА определен предел растворимости магния в наноразмерных зернах алюминия в данных условиях МЛ, который составил 17 ат. %, что близко к равновесному пределу растворимости при $t = 450^\circ\text{C}$ [22].

По данным РФА, ПЭМ и СЭМ полученные порошки НКМ имеют сложную иерархическую структуру. Кристаллиты размером 20–70 нм объединены в прочные высокоплотные агломераты (рис. 3).

Согласно результатам ПЭМ средний размер ОКР алюминия, определенный РФА, соответствует размеру кристаллитов. Агломераты, имеющие преимущественно квазиглобулярную форму, образуют агрегаты, размер которых уменьшается с увеличением содержания магния в порошках НКМ (рис. 4).

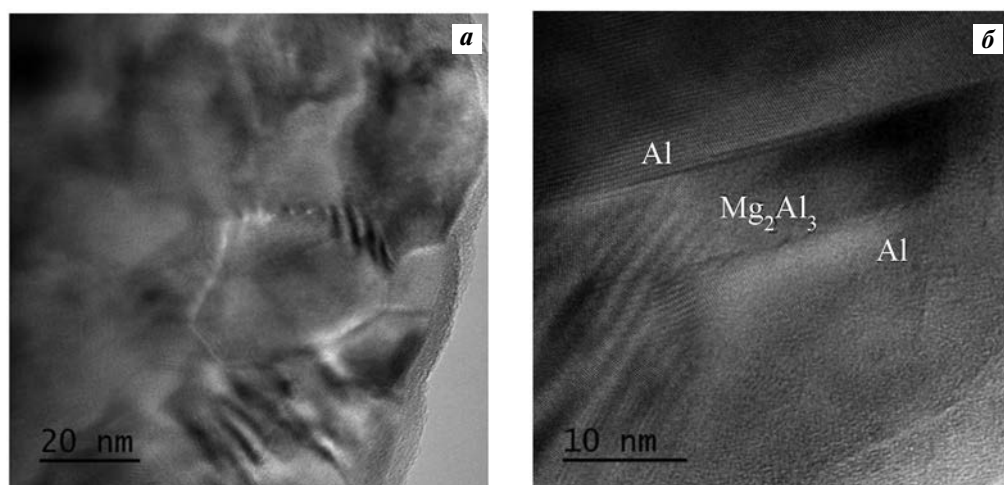


Рис. 3. ПЭМ-изображения структуры НКМ состава AlMg18 + 0,3% C_{60} после 60 мин МЛ-обработки
а – структура НКМ из α -твердого раствора без интерметаллидной фазы; б – с введением интерметаллида Al_3Mg_2

Fig. 3. TEM images of the AlMg18 + 0.3% C_{60} NCM structure after 60 min of mechanical alloying

а – structure of the nanocrystalline material of α solid solution without the intermetallic phase; б – with the Al_3Mg_2 intermetallic added

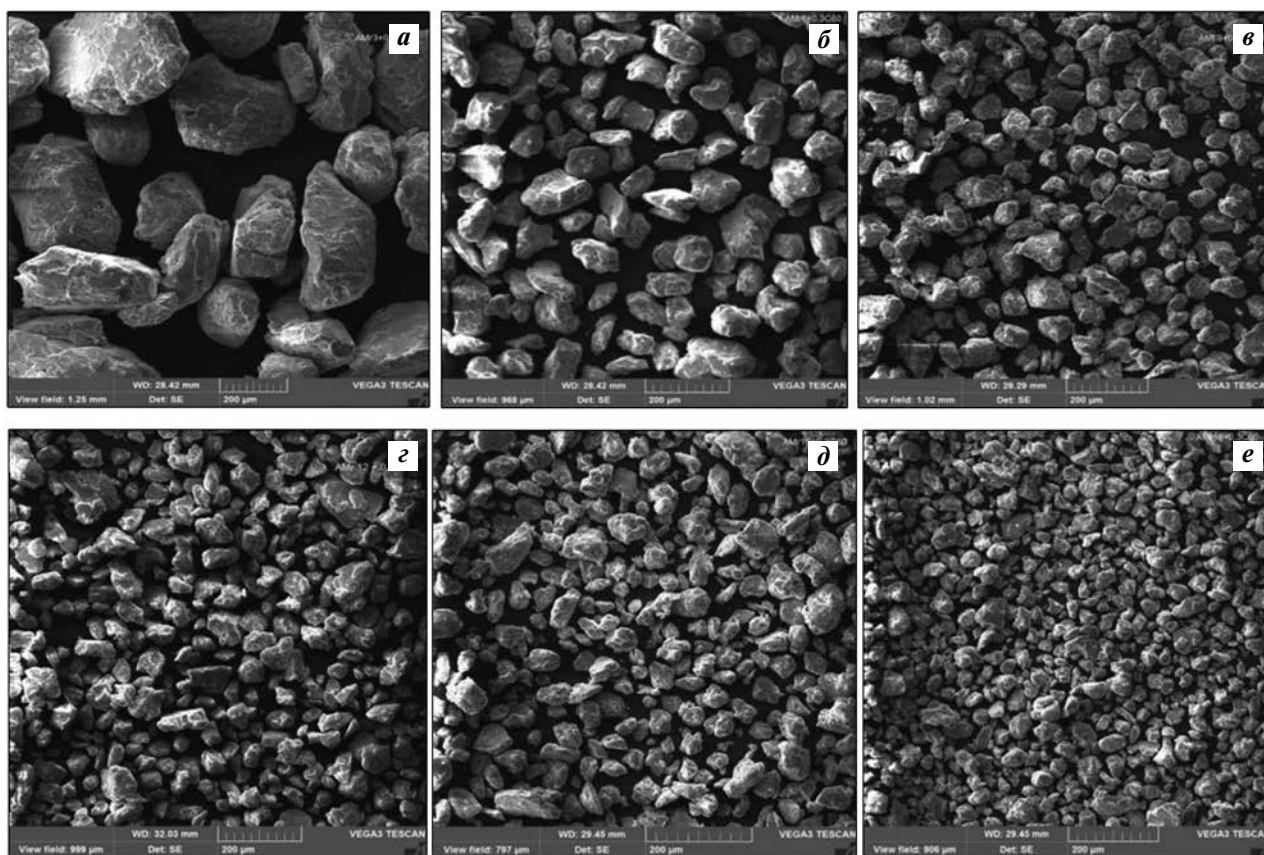


Рис. 4. СЭМ-изображения агрегатов НКМ, модифицированных 0,3 мас.% C_{60} , полученных методом МЛ (1800 об/мин, 60 мин)

a – $AlMg3 + C_{60}$; *б* – $AlMg6 + C_{60}$; *в* – $AlMg9 + C_{60}$; *г* – $AlMg12 + C_{60}$; *д* – $AlMg15 + C_{60}$; *е* – $AlMg18 + C_{60}$

Fig. 4. SEM images of NCM aggregates modified by 0.3 wt% C_{60} , obtained by mechanical alloying (1800 rpm, 60 min)

a – $AlMg3 + C_{60}$; *б* – $AlMg6 + C_{60}$; *в* – $AlMg9 + C_{60}$; *г* – $AlMg12 + C_{60}$; *д* – $AlMg15 + C_{60}$; *е* – $AlMg18 + C_{60}$

Наноструктурные материалы, как правило, находятся в метастабильном состоянии и при приложении к ним какого-либо внешнего воздействия (нагрев, давление, облучение и т.д.) переходят в более энергетически выгодное состояние. В случае наноструктурных металлических материалов такие процессы в основном проявляются в виде рекристаллизации и других структурно-фазовых превращений.

Для исследования термической стабильности полученных порошков НКМ и установления критических параметров дальнейшей обработки (консолидации) были проведены исследования с помощью ДСК (рис. 5). Как видно из представленных данных, в области температур 250–400 °C наблюдается протекание необратимых превращений в НКМ, сопровождающихся эндо- и экзотермическими эффектами. Методами КРС и РФА было

установлено, что наблюдаемые тепловые эффекты связаны с рекристаллизацией матричного сплава, распадом пересыщенного твердого раствора, разрушением алюминий-фуллереновых комплексов и образованием карбида алюминия Al_4C_3 . Эффекты в области $t = 450$ °C связаны с плавлением эвтектики $Al-Al_3Mg_2$ [22].

Стоит отметить, что на структурно-фазовый состав исследуемых НКМ также может оказывать влияние модифицирующая фаза — фуллерен C_{60} . Сами по себе его молекулы весьма стабильны, однако в условиях механосинтеза и термической обработки они могут деградировать до элементарного углерода и образовывать карбид алюминия Al_4C_3 . Появление карбидной фазы может негативно сказаться на прочностных характеристиках НКМ из-за структурных особенностей карбида (игольчатая форма частиц, склонность к гидролизу).

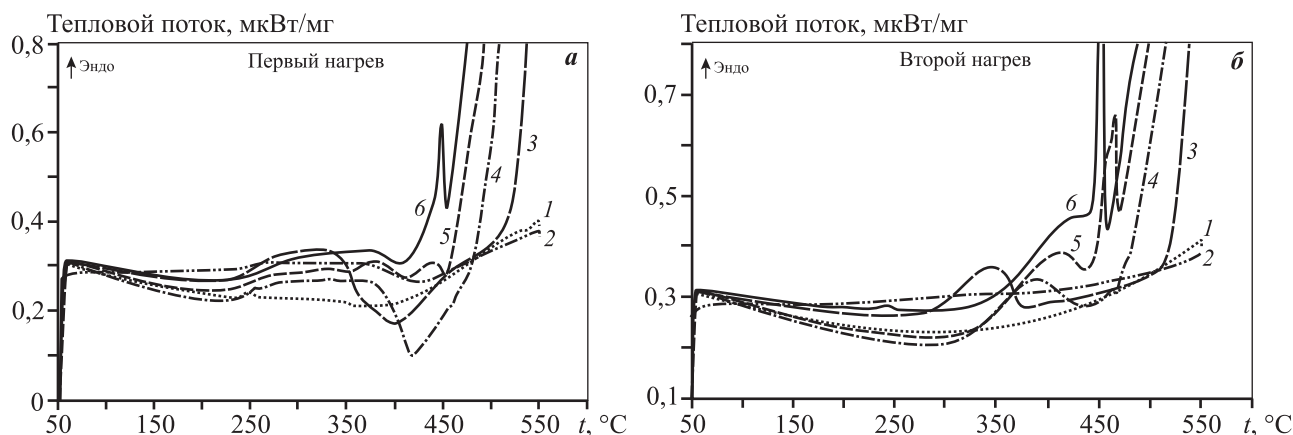


Рис. 5. Исследование термической стабильности НКМ, модифицированных 0,3 мас.% C_{60} , методом ДСК (скорость нагрева 40 К/мин)

1 – AlMg3 + C_{60} , 2 – AlMg6 + C_{60} , 3 – AlMg9 + C_{60} , 4 – AlMg12 + C_{60} , 5 – AlMg15 + C_{60} , 6 – AlMg18 + C_{60}

Fig. 5. Thermal stability study of nanostructured composite materials modified by 0.3 wt% C_{60} , obtained by DSC (heating rate 40 K/min)

1 – AlMg3 + C_{60} , 2 – AlMg6 + C_{60} , 3 – AlMg9 + C_{60} , 4 – AlMg12 + C_{60} , 5 – AlMg15 + C_{60} , 6 – AlMg18 + C_{60}

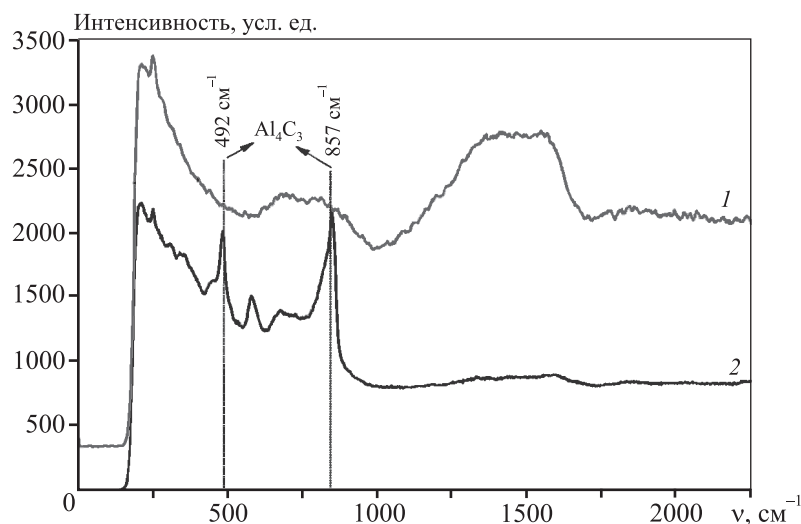


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния НКМ после отжига при 290 °C (1) и 400 °C (2)

Fig. 6. Raman spectra of nanostructured composite materials after annealing at 290 °C (1) and 400 °C (2)

На спектрах КРС порошков НКМ после размола не наблюдалось пиков Al_4C_3 ($\nu = 492$ и 857 см^{-1}) (рис. 6, спектр 1). Образование карбида алюминия было зафиксировано лишь при нагреве образцов до температур выше 320 °C (рис. 6, спектр 2).

Стоит отметить, что на спектрах КРС также присутствуют широкие пики в области $\nu = 750$ и 1500 см^{-1} , которые, согласно некоторым источникам, могут быть характерны для так называемых алюминий-фуллереновых комплексов — ковалентных соединений типа Al- C_{60} [5]. Согласно

проведенным в [5] расчетам прочность таких соединений может быть выше, чем связь Al-Al, что может оказать положительное влияние на прочностные свойства объемных НКМ.

Закключение

Таким образом, проведены комплексные исследования влияния концентрации магния на структуру и фазовый состав наноструктурированных деформационно-упрочняемых алюминий-маг-

ниевых сплавов, модифицированных фуллереном C_{60} , в том числе при повышенных температурах. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы.

1. Динамика изменения среднего размера кристаллитов алюминия в НКМ при механоактивации зависит от концентрации магния, что может быть обусловлено охрупчиванием материала из-за повышенного содержания магния в пересыщенном α -твердом растворе и выпадения наноразмерных включений интерметаллидов Al—Mg по границам зерен.

2. Предел насыщения решетки алюминия атомами магния в процессе механоактивации составил 17 ат.%. При этом полученный пересыщенный твердый раствор является стабильным при комнатной температуре.

3. Структурно-фазовый состав исследуемых образцов НКМ был стабилен до температуры 270 °С, а ее превышение привело к протеканию необратимых структурно-фазовых превращений.

4. Порошки НКМ имеют сложную иерархическую структуру, в которой преобладают крупные частицы (агрегаты), состоящие из прочных высокоплотных агломератов, которые, в свою очередь, являются совокупностью наноразмерных кристаллитов.

На основании полученных данных будут подобраны оптимальные параметры консолидации механоактивированных порошковых смесей НКМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 14.06.2019 г. № 075-15-2019-1307 (№14.574.21.0162). Идентификатор соглашения: RFMEFI57417X0162.

Funding: The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of Grant Agreement No. 075-15-2019-1307 (No. 14.574.21.0162) dated 14.06.2019. Agreement identifier: RFMEFI57417X0162.

Литература/References

1. Estrin Y., Murashkin M., Valiev R. Ultrafine-grained aluminium alloys: processes, structural features and properties. In: *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. 2011. P. 468—503.
2. Lloyd D.J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *Int. Mater. Rev.* 1994. Vol. 39. No. 1. P. 1—23.
3. Markusev M.V., Bampton C.C., Murashkin M.Yu., Hard-

wick D.A. Structure and properties of ultra-fine grained aluminium alloys produced by severe plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A*. 1997. Vol. 234-236. P. 927—931.

4. Murashkin M.Yu., Kil'mametov A.R., Valiev R.Z. Structure and mechanical properties of an aluminum alloy 1570 subjected to severe plastic deformation by high-pressure torsion. *Phys. Metals Metall.* 2008. Vol. 106. No. 1. P. 90—96.
5. Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Zaitsev V. Fulleride of aluminum nanoclusters. *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. No. 9. P. 094317-1—094317-6.
6. Евдокимов И.А., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н., Аксененков В.В. Наноструктурный композиционный материал на основе алюминий—магниевого сплава, модифицированный фуллереном C_{60} . *Физика и химия обработки материалов*. 2017. No. 1. С. 47—55.
7. Evdokimov I.A., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Blank V.D., Bagramov R.Kh., Perezhogin I.A., Kulnitsky B.A., Kirichenko A.N., Aksekenkov V.V. Nanostructured composite materials based on Al—Mg alloy modified with fullerene C_{60} . *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. Vol. 9. No. 3. P. 472—477.
8. Choi K., Shin S., Bae D., Choi H. Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite reinforced with fullerenes. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. P. 47—52.
9. Мальцева Т.В., Озеретс Н.Н., Левина А.В., Ишина Е.А. Цветные металлы и сплавы: Учеб. пос. Екатеринбург: Урал, 2019.
10. Maltseva T.V., Ozerets N.N., Levina A.V., Ishina E.A. Nonferrous metals and alloys: Tutorial. Ekaterinburg: Ural, 2019 (In Russ.).
11. Starink M. J., Zahra A.M. β' and β precipitation in an Al—Mg alloy studied by DSC and TEM. *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. No. 10. P. 3381—3397.
12. Siyuan L., Fusheng P., Kainer K. U., Yafang H., Wei K. Progress in light metals, aerospace materials and superconductors. *Trans. Tech. Publ. Ltd*, 2007.
13. Mukai T., Higashi K., Tanimura S. Influence of the magnesium concentration on the relationship between fracture mechanism and strain rate in high purity Al—Mg alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. Vol. 176. No. 1-2. P. 181—189.
14. Schoenitz M., Dreizin E.L. Structure and properties of Al—Mg mechanical alloys. *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18. No. 08. P. 1827—1836.
15. Jie J.C., Zou C.M., Wang H.W., Li B., Wei Z.J. Mechanical properties of Al(Mg) solid solution prepared by so-

- lidification under high pressures. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 510. No. 1. P. 11–14.
14. Scudino S., Sakaliyska M., Surreddi K. B., Eckert J. Mechanical alloying and milling of Al–Mg alloys. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 483. No. 1–2. P. 2–7.
 15. Calka A., Kaczmarek W., Williams J.S. Extended solid solubility in ball-milled Al–Mg alloys. *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 28. P. 15–18.
 16. Al-Aqeeli N., Mendoza-Suarez G., Drew R.A.L. XRD and TEM characterization of Al–Mg-based nanocomposite alloys. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 231–235.
 17. Evdokimov I. A., Khayrullin R. R., Perfilov S. A., Pozdnyakov A. A., Bagramov R. H., Perezhogin I. A., Blank V. D. Nanostructured aluminum matrix composite materials, modified by carbon nanostructures. *Mater. Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. No. 12. P. 26153–26159.
 18. Aborkin A.V., Evdokimov I.A., Vaganov V.E., Alymov M.I., Abramov D.V., Khor'kov K.S. Influence of mechanical activation mode on morphology and phase composition of Al–2Mg–nC nanostructured composite material. *Nanotechnologies in Russia*. 2016. Vol. 11. P. 297–304.
 19. Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E. Size effects of dislocation stability in small particles and microcrystallinities. *Scripta Metal.* 1989. Vol. 23. P. 1443–1448.
 20. Rabinovich M.K., Markushev M.V., Murashkin M.Yu. Special features of formation of the submicrocrystalline structure in strain-heat treatment of aluminum alloy 1420 in different initial states. *Met. Sci. Heat Treat.* 1997. Vol. 39. No. 4. P. 172–176.
 21. Lapovok R., Timokhina I., McKenzie P.W.J., O'Donnell R. Processing and properties of ultrafine-grain aluminium alloy 6111 sheet. *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. Vol. 200. No. 1–3. P. 441–450.
 22. Totten G.E., MacKenzie D.S. Handbook of aluminum. Vol. 1. Physical metallurgy and processes. Ohio: Marcel Dekker Inc., 2003.

Открыт прием заявок <https://umnik.fasie.ru/> для участия в отборе программы «УМНИК» (Фонда содействия инновациям) на площадке НИТУ «МИСиС».

Станьте победителем и получите 500 тыс. руб. в течение 2 лет на развитие своей идеи.

(Участник может стать победителем программы «УМНИК» только один раз вне зависимости от места выступления и конкретного проекта.)

К участию в отборе программы «УМНИК» допускаются граждане Российской Федерации в возрасте от 18 до 30 лет включительно, у которых имеется в разработке собственный научно-инновационный проект.

Срок подачи заявок на участие в конкурсе до 25.10.2020 г.

Куратор программы «УМНИК» в НИТУ «МИСиС» — Емелина Надежда Борисовна

Тел.: +7 (926) 569-31-35. E-mail: nadyafx@mail.ru

Памяти Гопала Шанкара Упадхья (15.06.1939–19.07.2020)

19 июля 2020 г. в городе Варанаси (Индия) на 82-м году жизни скончался выдающийся ученый в области порошковой металлургии Гопал Шанкар Упадхья (Gopal Shankar Upadhyaya).

Г. Ш. Упадхья родился 15 июня 1939 г. в городе Варанаси. В 1960 г. он получил металлургическое образование в Бенаресском индуcском университете, которое продолжил в Бирмингемском университете (Великобритания), где в 1962 г. получил степень магистра на кафедре физической металлургии. Во второй половине 1960-х годов Г.Ш. Упадхья проходил научную стажировку и обучение в аспирантуре Киевского политехнического института (Украина), в котором под руководством проф. Г. В. Самсонова в 1969 г. защитил кандидатскую диссертацию. До конца своих дней он оставался одним из наиболее ярких учеников и последователей Г.В. Самсонова, являясь сторонником «технологизации науки».

Академическая карьера Г.Ш. Упадхья началась в университете г. Рурки в 1964–1975 гг. и продолжилась в Индийском технологическом институте в г. Канпуре (1976–2001 гг.) в должности профессора кафедры материаловедения и металлургических технологий.

На счету ученого более 300 оригинальных статей, он был автором и редактором целого ряда монографий, посвященных различным аспектам порошковой металлургии и материаловедения.

Г.Ш. Упадхья входил в состав редколлегии журнала «International Journal of Powder Metallurgy», в котором в начале 2020 г. опубликовал свою последнюю статью, а также был членом редколлегии журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия». В 2018 г. по его



инициативе и активном участии был подготовлен и выпущен юбилейный выпуск нашего журнала, посвященный 100-летию Григория Валентиновича Самсонова.

Г.Ш. Упадхья являлся членом Американского института порошковой металлургии, в котором входил в состав Международного комитета по связям, был одним из основателей Ассоциации порошковой металлургии Индии и ее президентом в течение двух сроков.

Г.Ш. Упадхья получил множество престижных наград, среди которых ниобиевая медаль Института исследований металлов Макса Планка (Германия, 1989 г.), Самсоновская премия Международного института науки о спекании (1993 г.), медаль Общества исследования материалов Индии (1993 г.), золотая медаль имени Г.Д. Бирлы Индийского института металлов (1994 г.), звание Почетный выпускник Бенаресского индуcского университета (1998 г.). Также он был награжден за чтение лекций, посвященных памяти Др. Д. Сварупа, в Индийском институте металлов (2008 г.), за заслуги перед мемориалом Д.Н. Агравала от Индийского керамического общества (2009 г.) и медалью имени Г.В. Самсонова от Украинского материаловедческого общества (2013 г.).

Г.Ш. Упадхья был участником крупнейших международных форумов по порошковой металлургии, хорошо знал многих ученых-порошковиков во всем мире. Являясь патриотом своей Родины, в то же время он был связующим звеном в мировом сообществе порошковиков.

Главный редактор и члены редколлегии нашего журнала глубоко скорбят по поводу ухода из жизни выдающегося ученого и прекрасного человека — профессора Гопала Шанкара Упадхья, и выражают искренние соболезнования его родным и близким.

In memory of Gopal Shankar Upadhyaya (15.06.1939–19.07.2020)

Gopal Shankar Upadhyaya passed away on July 19, in Varanasi, India. He was 81. Professor Upadhyaya spent over 35 years in the education field (University of Roorkee and the Indian Institute of Technology Kanpur) and was passionate about teaching and research in the field of powder metallurgy. He authored several books and penned numerous reports on the status of powder metallurgy in India for the past 45 years. Upadhyaya remained active throughout his life, penning his last article earlier this year for APMI's International Journal of Powder Metallurgy.

He was a long-time member of APMI and served on the APMI International Liaison Committee for

the International Journal of Powder Metallurgy. Upadhyaya was one of the founding members of Powder Metallurgy Association of India and served as its President for two terms. He was listed as a noteworthy metallurgical engineering educator by Marquis Who's Who, and was a recipient of the Niobium Medal from the Max Planck Institute for Metals Research, 1989; International Institute for Science Sintering Samsonov Prize, 1993; Medal Materials Research Society of India, 1993; Indian Institute of Metals Birla Gold Medal, 1994; Distinguished Alumnus Award, Banaras Hindu University, 1998; and Fellow of the Indian Institute of Metals.