

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

**4
2020**

**Powder Metallurgy
and Functional Coatings**
Scientific and Technical Journal



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2020, № 4

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

4 - 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) ВИНИТИ.

Учредители

ФГАУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119991, 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: 119991, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119991, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, 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: Кудинова А.А.

Выпускающий редактор: Соснина О.В.

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 14.12.2020 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 10.06.2016

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

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

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

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

Ремпель А.А. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург

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, НИТУ «МИСиС», Москва

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

Chen Pengwan — Prof., Dr., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China

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

Derin Bora — Assoc. Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

Feng Peizhong — Prof., Dr., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China

Fu Zhengyi — Prof., Dr., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

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

Orrù Roberto — Prof., Dr., University of Cagliari, Cagliari, Italy

Rustichelli F. — Prof., Dr., University of Marche, Ancona, Italy

Zheng YongTing — Prof., Dr., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China

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

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

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

4 - 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).

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, Leninskii pr. 4g,
Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis»,
Moscow, 119991 Russia

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

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, NUST «MISIS», Leninskii pr. 4g,
Moscow, 119991 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: Kudina A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

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 14.12.2020 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

Chen Pengwan – Prof., Dr., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China

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

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

Derin Bora – Assoc. Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

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

Feng Peizhong – Prof., Dr., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China

Fu Zhengyi – Prof., Dr., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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,
Ekaterinburg, 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

Orrù Roberto – Prof., Dr., University of Cagliari, Cagliari, Italy

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

Rempel A.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS,
Ekaterinburg, Russia

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

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

Shtansky D.V. – 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

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

Zheng YongTing – Prof., Dr., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

**Порозова С.Е., Кульметьева В.Б.,
Поздеева Т.Ю., Шоков В.О.**
Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств
керамических материалов 4

**Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И.,
Ковалев И.Д., Илларионова Е.В.**
Получение псевдосплавов CuCr осаждением меди из раствора
на порошки хрома при одновременной механической
активации смеси 14

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Карпов С.В., Стельмах Л.С., Столин А.М.
Математическое моделирование одностороннего прессования
порошковых материалов в условиях сухого трения 22

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Лапшин О.В., Шульпеков А.М., Габбасов Р.М., Китлер В.Д.
Горение в системе Ni–Al с добавкой Cu (порошок или стержень)
Эксперимент и математическая модель 33

Богатов Ю.В., Щербakov В.А.
Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики
смесей и микроструктуру СВС-композитов 44

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В.
Влияние режимов термоциклирования на механические
и триботехнические свойства твердого сплава VK8 55

Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е.
Изучение механизма разрушения алюмоматричного дисперсно-
упрочненного композиционного материала Al–Al₄C₃–Al₂O₃
со слоистой структурой при статическом и ударном нагружениях 66

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

**Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Баграмов Р.Х.,
Перфилов С.А., Поздняков А.А., Аксененков В.В.,
Кульницкий Б.А.**
Наноструктурированные деформационно-упрочняемые алюминий-
магниевого сплавы, модифицированные фуллереном C₆₀, полученные
методом порошковой металлургии. Часть 2. Влияние концентрации
магния на физико-механические свойства 76

Хроника

Александру Александровичу Лозовану – 75 лет 85

Contents

Production Processes and Properties of Powders

**Porozova S.E., Kul'met'eva V.B.,
Pozdeeva T.Yu., Shokov V.O.**
Role of nanopowder agglomerates in forming the structure
and properties of ceramic materials 4

**Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I.,
Kovalev I.D., Illarionova E.V.**
Preparation of CuCr pseudo-alloys by deposition of copper from
a solution onto chromium powders with simultaneous mechanical
activation of the mixture 14

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Karpov S.V., Stel'makh L.S., Stolin A.M.
Mathematical modeling of single action pressing of powder materials
under dry friction conditions 22

Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Lapshin O.V., Shul'pekov A.M., Gabbasov R.M., Kitler V.D.
Combustion in Ni–Al system with Cu additive (powder or rod)
Experiment and mathematical model 33

Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.
Influence of Ti and B powder mixing modes on mixture properties
and SHS composite microstructure 44

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V.
Influence of thermal cycling modes on VK8 hard alloy mechanical
and tribological properties 55

Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Valiano G.E.
Mechanism of destruction of the Al–Al₄C₃–Al₂O₃ alu-mo-matrix dispersion-
hardened composite material with a layered structure on static
and shock loading 66

Nanostructured Materials and Functional Coatings

**Evdokimov I.A., Khayrullin R.R., Bagramov R.Kh.,
Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Akсененков V.V.,
Kulnitskiy B.A.**
Nanostructured strain-hardened aluminum-magnesium alloys modified
by C₆₀ fullerene obtained by powder metallurgy. Part 2. The effect
of magnesium concentration on physical and mechanical
properties 76

Chronicle

Alexander Alexandrovich Lozovan celebrates his 75th birthday 85

УДК 54.06:546.831.4

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

Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств керамических материалов

© 2020 г. С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, Т.Ю. Поздеева, В.О. Шоков

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), г. Пермь, Россия

Статья поступила в редакцию 08.02.20 г., доработана 14.03.20 г., подписана в печать 19.03.20 г.

Аннотация: Проведена сравнительная характеристика агломератов, полученных методами распылительной сушки и грануляции, и консолидированных материалов на их основе. Представлены результаты исследований гранулированных в водной среде с добавлением агар-агара нанопорошков диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (2,5 мол.%), полученных химическим осаждением, и приготовленного методом распылительной сушки порошка марки TZ-3Y-E производства «Tosoh Corp.» (Япония). Исследования агломератов, а также микрошлифов и изломов образцов проводили методами сканирующей электронной, оптической, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) образцов определяли методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидой Виккерса. Измеренная методом тепловой десорбции азота удельная поверхность порошков при гранулировании остается неизменной, что указывает на значительную открытую пористость полученных агломератов. При увеличении давления прессования в условиях полусухого прессования с водным раствором поливинилового спирта в качестве связки происходит разрушение агломератов и даже агрегатов гранулированных порошков, коэффициент K_{Ic} возрастает при повышении давления прессования и сопровождающем его измельчении микроструктуры материала. Порошки, агломерированные с применением распылительной сушки, разрушаются значительно менее интенсивно, K_{Ic} не изменяется с увеличением давления прессования. Проведенные исследования позволяют согласиться с авторами, указывающими на фрактальную природу агломератов, полученных из химически осажденных нанопорошков без использования распылительной сушки. Применение гранулированных нанопорошков при полусухом прессовании с приложением высоких давлений позволяет разрушить не только агломераты, но и агрегаты и получить наноструктурированную керамику с размером зерна, близким к размеру первоначальных частиц.

Ключевые слова: нанопорошок, агломерация, гранулирование, распылительная сушка, диоксид циркония, оксид иттрия, консолидация, структура, коэффициент трещиностойкости.

Порозова С.Е. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Кульметьева В.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ. E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Поздеева Т.Ю. – аспирант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ. E-mail: pozdeevatu@gmail.com.

Шоков В.О. – аспирант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ. E-mail: dbnei@mail.ru.

Для цитирования: Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Поздеева Т.Ю., Шоков В.О. Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств керамических материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 4–13. DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-4-13](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-4-13).

Role of nanopowder agglomerates in forming the structure and properties of ceramic materials

S.E. Porozova, V.B. Kul'met'eva, T.Yu. Pozdeeva, V.O. Shokov

Perm National Research Polytechnic University (PNRPU), Perm, Russia

Received 08.02.2020, revised 14.03.2020, accepted for publication 19.03.2020

Abstract: A comparative analysis of agglomerates obtained by spray drying and granulation methods and consolidated materials based on them was carried out. The paper provides the results obtained when studying zirconia nanopowders granulated in water

medium with an agar agar additive obtained by chemical precipitation with zirconia partially stabilized by yttrium oxide (2.5 mol.%), and TZ-3Y-E powder manufactured by Tosoh Corp. (Japan) that was prepared by spray drying. Agglomerates as well as microsections and fractures of samples were studied by scanning electron, optical, atomic force microscopy, and Raman spectroscopy. The crack resistance coefficient (K_{Ic}) of samples was determined by indenting the polished surface of microsections with a Vickers pyramid. The specific surface of the powders measured by nitrogen thermal desorption during granulation remains unchanged indicating a significant open porosity of agglomerates obtained. With increasing compacting pressure under conditions of semi-dry compaction with an aqueous solution of PVA as a binder, agglomerates and even aggregates of granulated powders are destroyed, K_{Ic} increases with increasing compaction pressure and the accompanying material microstructure grinding. Powders agglomerated using spray drying break up much less intensively, K_{Ic} does not change with increasing pressure. The studies conducted allow us to agree with the authors pointing to the fractal nature of agglomerates obtained from chemically precipitated nanopowders without the use of spray drying. The use of granulated nanopowders in semi-dry compaction with the application of high pressures makes it possible to destroy not only agglomerates, but also aggregates, and to obtain nanostructured ceramics with grain sizes close to the size of initial particles.

Keywords: nanopowder, agglomeration, granulation, spray drying, zirconia, yttrium oxide, consolidation, structure, crack resistance coefficient.

Porozova S.E. – Dr. Sci. (Eng.), prof., Department «Mechanics of composite materials and constructions», Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol pr., 29).
E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Kul'met'eva V.B. – Cand. Sci. (Eng.), assistant prof., Department «Mechanics of composite materials and constructions», PNRPU.
E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Pozdeeva T.Yu. – postgraduate student, Department «Mechanics of composite materials and constructions», PNRPU.
E-mail: pozdeevatu@gmail.com.

Shokov V.O. – postgraduate student, Department «Mechanics of composite materials and constructions», PNRPU.
E-mail: dbnei@mail.ru.

For citation: Porozova S.E., Kul'met'eva V.B., Pozdeeva T.Yu., Shokov V.O. Role of nanopowder agglomerates in forming the structure and properties of ceramic materials. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 4–13 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-4-13.

Введение

При синтезе керамических порошков важной характеристикой является степень агломерации частиц, влияющая на плотность их упаковки при консолидации. Процессы агломерации, движущей силой которых является стремление уменьшить поверхностную энергию [1–3], происходят естественным образом под влиянием сил адгезии, которые действуют между частицами. Если агломерация нанопорошков неизбежна [4], то очевидна и необходимость сделать процесс образования агломератов в той или иной степени регулируемым. Исследованиям в этом направлении посвящено значительное количество работ отечественных и зарубежных авторов.

Согласно теории золь-гель процессов, размер образующихся частиц золь не более 10 нм (обычно 2–5 нм) [5]. Далее происходит по различным механизмам рост этих частиц с формированием агрегатов из нескольких частиц размерами до 50–80 нм [6, 7]. Различия между агломератами и агрегатами обычно рассматриваются в строгом соответствии с ГОСТ ISO/TS 80004-4-2016 «Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения».

Многие агломераты, по мнению ряда исследователей [8–10], являются фракталами. К основным особенностям фрактальной структуры относят структурную иерархию, масштабную инвариантность и пористость. Во фрактальном агломерате средняя плотность упаковки снижается с его ростом, т.е. максимальна в центре и уменьшается по степенному закону. Особенностью роста фракталов является то, что фрактальная размерность — константа, которая не зависит от времени, доступного для агломерации [8–10].

Известно [11, 12], что для получения гомогенного компакта высокой плотности необходимы так называемые «мягкие» агломераты, которые легко поддаются деформации за счет того, что связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса, в отличие от «жестких» агломератов, соединенных сильными химическими связями.

Агломераты могут формироваться контролируемым и неконтролируемым образом. Контролируемая агломерация обычно происходит при распылительной сушке или грануляции порошка. Неконтролируемое образование агломератов идет независимо на разных стадиях обработки. Харак-

теристики агломератов в большинстве случаев переносятся на конечный продукт, что подчеркивает важность применения надлежащих этапов обработки даже на первых стадиях синтеза порошка [4].

В работе [13] сообщается, что при обратном соосаждении гидроксида циркония в системе $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ уже на первых этапах процесса появляются агломераты размерами 200–250 нм, которые состоят из более мелких частиц величиной 3–5 нм. Последующее агломерирование связано с процессами коалесценции и коагуляции.

Авторами [14] с целью сравнения свойств конечных агломератов были получены нанодисперсные керамические порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, синтезированные двумя разными методами: гидролизом алкоксидов или хлоридов металлов. Порошки, полученные гидролизом алкоксидов металлов, состоят из относительно слабых пористых агломератов неправильной формы. В свою очередь, синтезом порошков с помощью гидролиза раствора хлорида металла получают более прочные и плотные агломераты правильной формы. Гидролиз и промывка в сильных щелочных условиях позволяют получать порошок, который имеет более низкую степень агломерации, чем гидролиз в нейтральных или кислотных условиях.

В работе [15] показано, что синтезированный методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия порошок $ZrO_2-5,5\text{мас.}\%Y_2O_3$ характеризовался наличием агломератов сферической формы с размерами 1,5–2,0 мкм и незначительного количества агломератов неправильной формы с размерами 0,5–1,0 мкм. В свою очередь, агломераты состояли из агрегатов размерами 30–60 нм, а агрегаты округлой или неправильной формы — из кристаллитов со средним размером 28 ± 3 нм.

Одним из наиболее известных в мире промышленных порошков стабилизированного диоксида циркония является порошок марки TZ-3Y-E производства компании «Tosoh Corp.» (Япония). Порошок, содержащий 4,95–5,35 мас. % Y_2O_3 , спекается до плотности 6,05 г/см³ при температуре $t = 1350$ °C и времени выдержки 2 ч. Нанопорошок состоит из полученных в процессе распылительной сушки и пиролиза сферических гранул со средним размером ~50 мкм, гранулы — из агрегатов со средним размером 75 нм, а средний размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, составляет 27 нм [16]. Гранулы легко разрушаются при расти-

рании до среднего размера 3 мкм. Удельная поверхность сферических гранул — 16 м²/г.

В Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ) для облегчения процесса формирования нанопорошков применяют гранулирование в водной среде с добавками поверхностно-активных полимерных веществ [17, 18]. При осуществлении этого процесса образуются гранулы осколочной формы размером 1–10 мкм, позволяющие реализовать преимущества нанопорошка при получении, в частности, высокопористых материалов [19].

Цель проведенной работы — сравнительная характеристика агломератов, полученных распылительной сушкой и грануляцией, и материалов на их основе. В эксперименте использовали порошки диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (2,5 мол. %), полученные химическим осаждением и гранулированные в водной среде в присутствии природного полимера агар-агара, а также японский порошок марки TZ-3Y-E.

Методики исследований

Приготовление золя и его коагуляцию проводили из водно-этанольных растворов солей с добавкой водорастворимого полимера агар-агара [20]. Для синтеза использовали реактивы марок ХЧ и ЧДА: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 25 %-ный водный раствор аммиака, природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт (C_2H_5OH), а также дистиллированную воду. Полученный осадок прокачивали при $t = 550$ °C.

Гранулирование порошка проводили в водной среде с добавкой 0,5 мас. % агар-агара (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1) в планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин в течение 30 мин.

Консолидацию порошка осуществляли методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 200–800 МПа с интервалом 50 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Спекание выполняли в воздушной среде при температуре 1400 °C с изотермической выдержкой 2 ч.

Плазменно-искровое спекание образцов из про-

мышленного порошка диоксида циркония проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (SPS Syntex, Япония) в графитовой пресс-форме с молибденовой обечайкой при давлении 30 МПа, температуре 1300 °С и изотермической выдержке 10 мин.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на многофункциональном спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Содержание моноклинной модификации определяли по соотношению интенсивностей пиков моноклинной и тетрагональной модификаций [21, 22] по следующей формуле:

$$f_m = [I_m^{181} + I_m^{192}] / [0,97(I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}],$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а нижние индексы показывают принадлежность пика к моноклинной или тетрагональной фазе.

Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных образцов исследовали согласно ГОСТ 2409-2014. Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота на приборе СОРБИ 4.1 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск).

Для выявления микроструктуры поверхности микрошлифы спеченных образцов подвергали высокотемпературному травлению при $t = 1250$ °С в течение 30 мин в воздушной атмосфере [23]. Микроструктуру поверхности микрошлифов спеченных образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Solver Next» (НТ-МДТ, г. Зеленоград). Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения «Gwyddion» (<https://континентсвободы.рф>). Агломераты нанопорошков и изломы образцов, подвергнутых плазменно-искровому спеканию, исследо-

вали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Vega 3» (Tescan, Чехия).

Испытания образцов на трещиностойкость проводили методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидой Виккерса на твердомере ИТ5010 (2137ТУ, производство ПО «Точприбор», г. Иваново) при нагрузке 98,1 Н. Длину диагоналей отпечатка и трещин, формирующихся в его углах, измеряли на цифровом инвертированном микроскопе «Axiovert 40MAT» (Carl Zeiss, Германия) с системой визуализации и фотодокументирования. Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} определяли по формуле Ниихары [24].

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены условия осаждения, фазовый состав, удельная поверхность и рассчитанный по ней средний размер частиц полученных порошков.

Была проведена агломерация этих порошков при идентичных условиях. Их удельная поверхность после агломерации, вне зависимости от исходной поверхности порошка, практически не изменилась, что указывает на образование относительно рыхлых пористых агломератов. СЭМ-изображения полученных агломератов представлены на рис. 1 при увеличениях 2000, 5000 и 40000. В обоих случаях наблюдаются агломераты различной величины. Максимальный размер агломератов у порошка 1, полученного прямым осаждением водным раствором аммиака, составил 30–35 мкм, у порошка 2, полученного обратным осаждением аммиачным буферным раствором, — 10–15 мкм. Агломераты порошка 1 в целом крупнее с четкой осколочной формой, а у порошка 2 они не только отличаются меньшими размерами, но и имеют более рыхлые очертания.

Таким образом, агломерация зависит от первоначальных параметров (фазового состава и разме-

Характеристики порошков диоксида циркония, полученных химическим осаждением

Properties of zirconia powders obtained by chemical deposition

Порошок	Осаждение	Фазовый состав	Содержание моноклинной модификации	Удельная поверхность, м ² /г	Рассчитанный средний размер частиц, нм
1	Прямое, NH ₄ OH	Т + М	17	71 ± 1	14
2	Обратное, аммиачный буферный р-р (рН = 9,5)	Т	Нет	47 ± 1	21
Примечание. Т – тетрагональная модификация, М – моноклинная.					

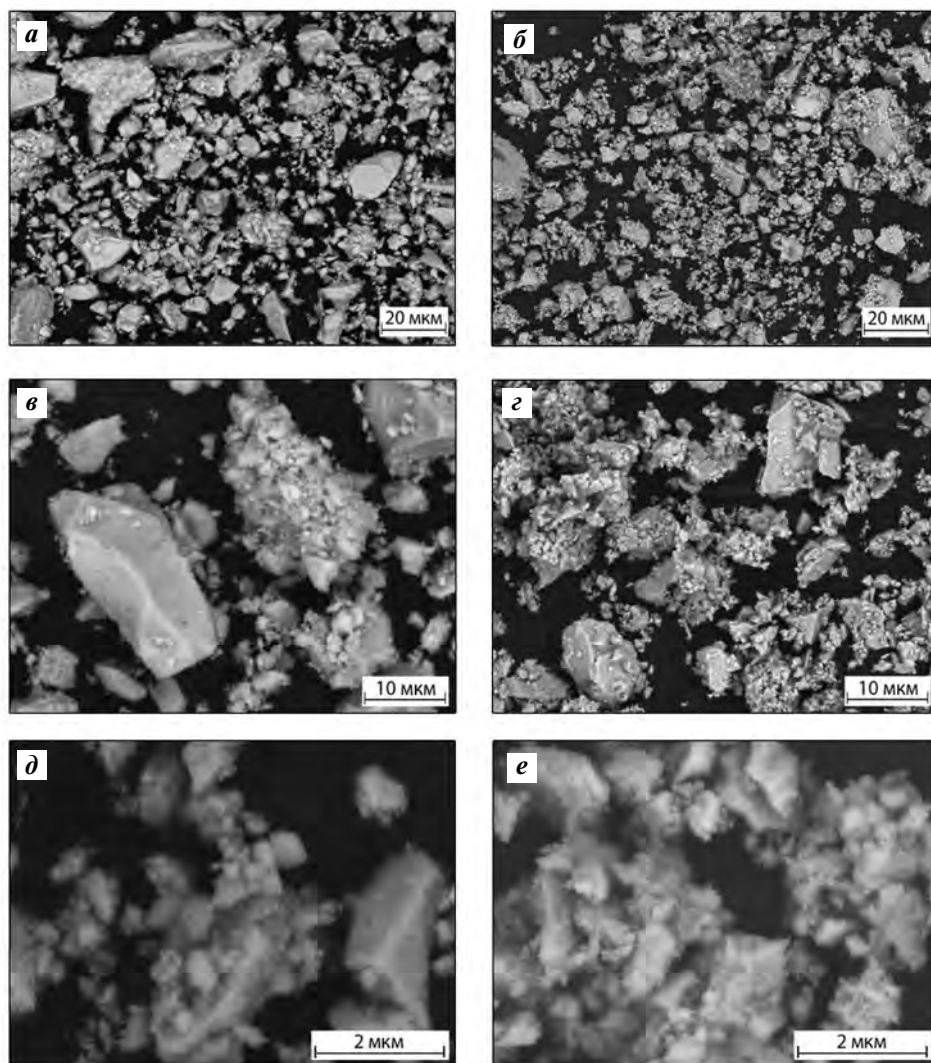


Рис. 1. СЭМ-изображения гранулированных порошков
a, в, д – порошок 1; *б, г, е* – порошок 2

Fig. 1. SEM images of granulated powders
a, в, д – powder 1; *б, г, е* – powder 2

ров частиц) полученного нанопорошка. В целом, по-видимому, можно согласиться с авторами [8–10], утверждающими, что гранулированные агломераты (в особенности это можно отнести к агломератам порошка 2) являются фракталами. В этом случае мы имеем дело с агломератами, плотность упаковки частиц в которых уменьшается от центра агломерата к его поверхности. Такие агломераты могут относительно легко разрушаться при прессовании, хотя их осколочная форма и препятствует плотной упаковке при консолидации. Строение материала из нанопорошка представляет собой иерархическую последовательность структурных элементов: частицы (кристаллиты) → агрегаты →

→ агломераты → объемный материал [25–27]. Наиболее легко поддаются изменению две последние стадии консолидации нанопорошка.

Компактирование агломератов проводили методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 200–800 МПа с интервалом 50 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта. При увеличении давления прессования не отмечено появление трещин перепрессовки, характерное для керамических порошков микронного размера. Спекание проводили в воздушной среде при температуре 1400 °С с выдержкой 2 ч. На рис. 2 приве-

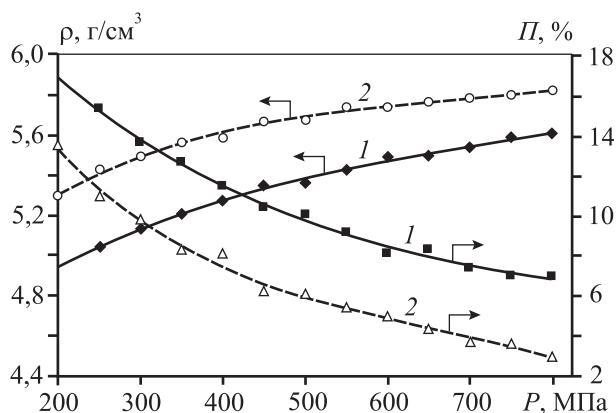


Рис. 2. Зависимости кажущейся плотности (ρ) и открытой пористости (Π) спеченных образцов от давления прессования (P) для порошков 1 и 2

Fig. 2. Dependences of apparent density (ρ) and effective porosity (Π) of sintered samples on compaction pressure (P) for powders 1 and 2

дены зависимости кажущейся плотности и открытой пористости спеченных образцов от давления прессования.

Плотность образцов возрастает при повышении давления прессования, открытая пористость — снижается. Наиболее высокие результаты получены для порошка 2. Значительный интерес представляет то, что пористость обоих материалов практически полностью открытая. Эти данные подтверждают предположение о фрактальной структуре гранулированных агломератов и относительно низкой плотности материала на их границах.

Кривые изменения кажущейся плотности и открытой пористости образцов от давления прессования для обоих порошков практически параллельны, поэтому дальнейшие результаты приведены для порошка 1, технологическая схема синтеза которого легче поддается автоматизации. На рис. 3

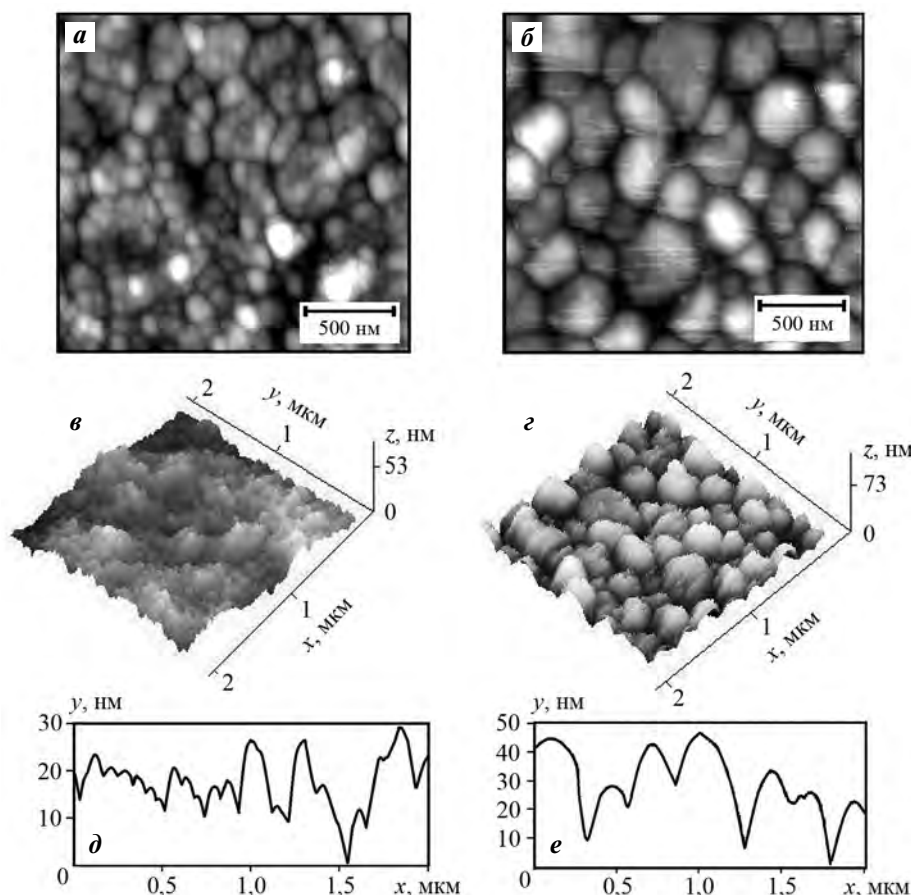


Рис. 3. АСМ-изображения 2D (а, б) и 3D (в, г) проекций и профилограмм (д, е) микрошлифов образцов из порошка 1 (а, в, д) и промышленного японского порошка 3 (б, г, е)

Высокотемпературное травление

Fig. 3. Atomic force microscope images of 2D (а, б) and 3D (в, г) projections and profilograms (д, е) for microsections of samples made of Powder 1 (а, в, д) and commercial Japan powder 3 (б, г, е)

High-temperature etching

представлены АСМ-изображения микрошлифов образцов, полученных из гранулированного порошка 1 и порошка японской фирмы «Tosoh Corp.» (далее порошок 3).

При прессовании промышленного порошка 3 отмечено, что увеличение давления прессования приводит к появлению трещин перепрессовки, характерных для керамических порошков с частицами микронных размеров, поэтому микроструктуры приведены для образцов, спрессованных при $P = 550 \div 600$ МПа.

На сферические гранулы, полученные распылительной сушкой, увеличение давления прессования практически не оказывает влияния. Зерно материала, спеченного из промышленного порошка 3, существенно крупнее (см. рис. 3). Кажущаяся плотность материала соответствует данным сертификата фирмы-изготовителя. В то же время порошок, полученный гранулированием в водном растворе агар-агара в планетарной мельнице, уже практически весь разрушен на агрегаты, хотя границы агломератов еще можно выделить.

Методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидой Виккерса с дальнейшим расчетом по формуле Ниихары исследовано влияние давления прессования на трещиностойкость спеченных материалов из порошков 1 и 3. Полученные зависимости приведены на рис. 4.

Если рассматривать только плотность и пористость материалов, то материал из порошка 3

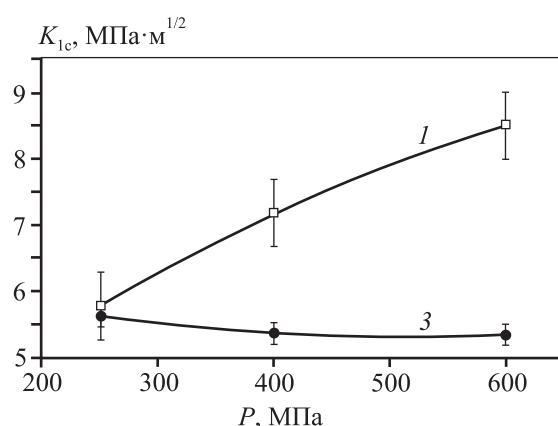


Рис. 4. Влияние давления прессования порошков 1 и 3 на коэффициент трещиностойкости спеченных материалов

Fig. 4. Effect of Powder 1 and Powder 3 compaction pressure on the crack resistance coefficient of sintered materials

имеет более высокие показатели, однако одной из наиболее важных эксплуатационных характеристик керамики из диоксида циркония является коэффициент трещиностойкости K_{Ic} .

Изменение давления прессования не влияет как на величину K_{Ic} спеченной из порошка 3 керамики, так и на ее микроструктуру. Коэффициент трещиностойкости возрастает с измельчением микроструктуры у образцов, полученных из порошка 1.

Подобное поведение можно связать со строением агломератов. На рис. 5 представлено СЭМ-изображение излома образца после плазменно-искрового спекания в графитовой пресс-форме с молибденовой обечайкой при $P = 30$ МПа, $t = 1300$ °С и изотермической выдержке 10 мин.

На рис. 5 четко выделяются области с максимальной плотностью: границы агломератов и агрегатов. В данном случае очевидно, что наивысшая плотность — у агломератов, полученных распылительной сушкой, непосредственно на границе сферы. При спекании агломератов внутри остаются полости, которые при приложении давления в процессе спекания приводят к деформации и разрушению уже спеченных сфер.

Таким образом, два варианта агломерирования нанопорошков (операции, значительно облегчающей дальнейшую их консолидацию) обуславливают образование существенно отлич-

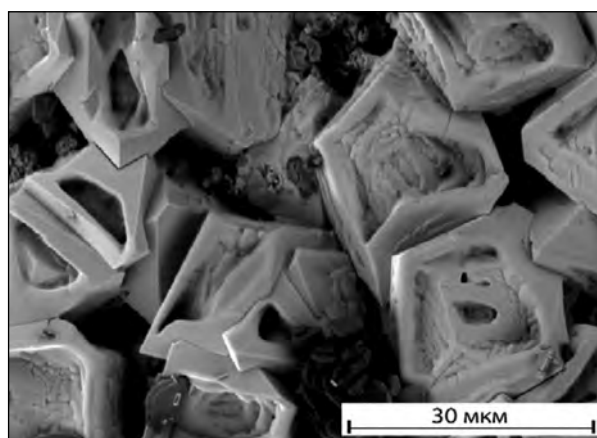


Рис. 5. СЭМ-изображение микроструктуры излома диоксида циркония, спеченного с приложением давления из зарубежного промышленного порошка 3

Fig. 5. SEM image of the fracture microstructure of zirconia sintered from foreign commercial Powder 3 with pressure applied

чающихся агломератов, которые пригодны для различных условий формования. Связать такое поведение можно с тем, что в случае распылительной сушки наибольшая концентрация частиц отмечена вблизи поверхности сферы, а при грануляции (вследствие фрактальной структуры гранулятов) — в центре. Для осуществления большинства способов компактирования наиболее пригодны порошки, полученные распылительной сушкой, однако при этом невозможно достичь размера зерна, эквивалентного размеру первоначальных частиц. Применение второго варианта агломерации с использованием полусухого прессования при достаточно высоком давлении позволяет разрушить не только агломераты, но и агрегаты и получить наноструктурированную керамику с размером зерна, близким к размеру первоначальных наночастиц.

Заключение

Удельная поверхность порошков при гранулировании остается неизменной, что указывает на значительную пористость полученных агломератов. Агломераты порошков с различными характеристиками при одинаковых условиях гранулирования отличаются друг от друга.

При увеличении давления прессования в условиях полусухого прессования с водным раствором ПВС в качестве связки происходит разрушение агломератов и даже агрегатов гранулированных порошков. Порошки, агломерированные с применением распылительной сушки, разрушаются значительно менее интенсивно.

Коэффициент трещиностойкости образцов из гранулированных порошков возрастает при повышении давления прессования и сопровождающем его измельчении микроструктуры материала. Коэффициент трещиностойкости образцов из порошка, агломерированного с применением распылительной сушки, не изменяется с увеличением давления прессования.

Представленные результаты исследований получены в ходе выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSNM-2020-0026).

Acknowledgments: *The presented research findings were obtained as part of the government task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project № FSNM-2020-0026).*

Литература/References

1. *Галахов А.В.* Агломераты в нанопорошках и технология керамики. *Новые огнеупоры*. 2009. No. 9. С. 20—25.
Galakhov A.V. Agglomerates in nanopowders and ceramic technology. *Refract. Ind. Ceram.* 2009. Vol. 50. No. 5. P. 348—353. DOI: 10.1007/s11148-010-9212-x.
2. *Dogan F., Roosen A., Hausner H.* Agglomerate formation, compact characteristics and sintering of ceramic powders. *J. Phys. Colloq.* 1986. Vol. 47 (C1). P. 231—235. DOI: 10.1051/jphyscol:1986134.
3. *Геворкян Э.С., Мельник О.М., Чишала В.А., Сирота В.В.* Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2012. No. 7—8. С. 26—31.
Gevorkyan E.S., Melnik O.M., Chishala V.A., Sirota V.V. Phase and structural states in nanocrystalline zirconia-based powders. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2012. No. 7—8. P. 26—31 (In Russ.).
4. *Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л., Саламатов Е.И., Гончаров О.Ю.* Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO_2 в процессе изготовления. *Перспект. материалы*. 2010. No. 6. С. 76—85.
Karban O.V., Khazanov E.N., Khasanov O.L., Salamatov E.I., Goncharov O.Yu. Heredity and modification of ZrO_2 nanostructured ceramics in the manufacturing process. *Perspektivnye materialy*. 2010. No. 6. P. 76—85 (In Russ.).
5. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1.
Iler Ralph K. The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid, and surface properties, and biochemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, 1979.
6. *Федоров П.П., Иванов В.К.* Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц. *ДАН*. 2011. Т. 437. No. 4. С. 468—471.
Fedorov P.P., Ivanov V.K. Cooperative formation of crystals by aggregation and intergrowth of nanoparticles. *Doklady Physics*. 2011. Vol. 56. No. 4. P. 205—207. DOI: 10.1134/S1028335811040021.
7. *Balakrishnan A., Pizette P., Martin C.L., Joshi S.V., Saha B.P.* Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58 (3). P. 802—812. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.09.058.
8. *Cawley J.D., LaRosa J., Dirkse F.* Agglomeration of ceramic powders. The NASA Laser Light Scattering

- Advanced Technology Development Workshop*. 1988. P. 185—197.
9. De Martin L., Fabre A., Van Ommen J.R. The fractal scaling of fluidized nanoparticle agglomerates. *Chem. Eng. Sci.* 2014. Vol. 112. P. 79—86. DOI: 10.1016/j.ces.2014.03.024.
10. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Дроздова И.А., Гомза Ю.П. Исследование фрактальной структуры гибридных фосфоросиликатных и боросиликатных материалов, полученных золь-гель методом. *Перспект. материалы*. 2011. No. 13. С. 888—894.
Tsvetkova I.N., Shilova O.A., Drozdova I.A., Gomza Yu.P. Investigation of the fractal structure of hybrid phosphosilicate and borosilicate materials obtained by the sol-gel method. *Perspektivnye materialy*. 2011. No. 13. P. 888—894 (In Russ.).
11. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики. *Журн. техн. физики*. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 18—29.
Boltachev G.Sh., Volkov N.B. Modeling the process of compacting nanopowders in the framework of granular dynamics. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011. Vol. 81. Iss. 7. P. 18—29 (In Russ.).
12. Dulina N.A., Baumer V.N., Danylenko M.I., Mateychenko P.V., Tolmachev A.V., Vovk O.M., Yavetskiy R.P. Effects of phase and chemical composition of precursor on structural and morphological properties of $(\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ nanopowders. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. Iss. 3. P. 2397—2404. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.092.
13. Иванова Е.А., Конаков В.Г. Проблемы агломерации порошков-прекурсоров системы $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$. *Вестн. СПбГУ*. 2007. Сер. 4. Вып. 2. С. 106—110.
Ivanova E.A., Konakov V.G. Problems of agglomeration of powder-precursors of the $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ system. *Vestnik SPbGU*. 2007. Ser. 4. Iss. 2. P. 106—110 (In Russ.).
14. Groot Zevert W.F.M., Winnubst A.J.A., Theunissen G.S.A.M., Burggraaf A.J. Powder preparation and compaction behaviour of fine-grained Y—TZP. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. Iss. 8. P. 3449—3455. DOI: 10.1007/BF00575369.
15. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г. Изменение пористой структуры при спекании стабилизированного иттрием оксида циркония. *Порошк. металлургия*. 2011. No. 3/4. С. 35—43.
Gabelkov S.V., Tarasov R.V., Mironova A.G. Change in the porous structure during sintering of yttrium-stabilized zirconium oxide. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2011. No. 3/4. P. 35—43 (In Russ.).
16. Mazaheri M., Simchi A., Golestani-Fard F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. Iss. 15. P. 2933—2939. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.030.
17. Поздеева Т.Ю., Шоков В.О. Агломерация как важный этап технологической схемы получения изделий из нанопорошков. В сб.: *Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении — ИТММ-2019*: Матер. 4-й науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Пермь, 23—27 сент. 2019 г.). Пермь: Перм. нац. иссл. политехн. ун-т, 2019. С. 217—218.
Pozdeeva T.Yu., Shokov V.O. Agglomeration as an important stage of the technological scheme of obtaining products from nanopowders. In: *Innovative technologies in materials science and engineering — ИТММ-2019*: Матер. 4-th sci.-pract. conf. (Perm, 23—27 Sept. 2019). Perm: Permskii natsional'nyi issledovatel'skii politekhnicheskii universitet, 2019. P. 217—218 (In Russ.).
18. Порозова С.Е., Зиганшин И.Р. Роль синтетических и природных полимеров в процессе формирования наночастиц и наноматериалов. В сб. *Техническая химия. От теории к практике*: Матер. 3-й междунар. конф. (г. Пермь, 15—19 окт. 2012 г.). Пермь: ООО «Печатный салон «Гармония», 2012. С. 12—16.
Porozova S.E., Ziganshin I.R. The role of synthetic and natural polymers in the formation of nanoparticles and nanomaterials. In: *Technical chemistry. From theory to practice*: Матер. 3-rd Int. conf. (Perm, 15—19 Oct. 2012). Perm: Pechatnyi salon «Garmoniya», 2012. P. 12—16 (In Russ.).
19. Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В. Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. No. 4. С. 68—75.
Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V. Surface composition and structure of highly porous materials based zirconia stabilized with yttria. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 6. P. 664—669. DOI: 10.3103/S1067821217060098.
20. Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Кульметьева В.Б. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей. *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. No. 3. С. 402—408.
Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions. *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322—326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
21. Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Rama Mo-

- han T.R., Rao B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. Iss. 9—10. P. 1170—1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.
22. Liang B., Ding C., Liao H., Coddet C. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. Iss. 11. P. 2267—2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.
23. Kurogi Y. Recent trends in dry etching. *Thin Solid Films.* 1982. Vol. 92. Iss. 1—2. P. 33—40. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90185-7.
24. Gogotsi G.A., Dub S.N., Lomonova E.E., Ozersky B.I. Vickers and Knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilised zirconia crystals. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 15. Iss. 5. P. 405—413. DOI: 10.1016/0955-2219(95)91431-M.
25. Галахов А.В. Структура порошкового компакта. Ч. 1. Неоднородность упаковки частиц. *Новые огнеупоры.* 2014. No. 5. С. 22—32.
Galakhov A.V. Powder compact structure. Pt. 1. Particle packing inhomogeneity. *Refract. Ind. Ceram.* 2014. Vol. 55. Iss. 3. P. 199—208. DOI: 10.1007/s11148-014-9690-3.
26. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Литвиненко Л.М. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании. *Физика и техника высоких давлений.* 2008. Т. 18. No. 2. С. 98—110.
Gabelkov S.V., Tarasov R.V., Mironova A.G., Litvinenko L.M. Evolution of the structural organization of zirconia nanosize powder at milling and compaction. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii.* 2008. Vol. 18. No. 2. P. 98—110 (In Russ.).
27. Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньков М.Г. Исследование наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом. *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. No 5. С. 672-684.
Moshnikov V.A., Gracheva I.E., An'chikov M.G. Investigation of sol-gel derived nanomaterials with a hierarchical structure. *Glass Phys. Chem.* 2011. Vol. 37. No. 5. P. 485—495. DOI: 10.1134/S1087659611050063.

УДК 669.38

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-14-21

Получение псевдосплавов CuCr осаднением меди из раствора на порошки хрома при одновременной механической активации смеси

© 2020 г. С.Г. Вадченко, Е.В. Суворова, Н.И. Мухина, И.Д. Ковалев, Е.В. Илларионова

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

Статья поступила в редакцию 16.01.20 г., доработана 10.03.20 г., подписана в печать 13.03.20 г.

Аннотация: Для получения композитных частиц CuCr использован метод осаждения меди из раствора ее сульфата на частицы порошка хрома при одновременной механической активации (МА) смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 5 мин. Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворе при полном восстановлении меди обеспечивала молярное соотношение $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$. Осажденная мелкокристаллическая медь обладает высокой активностью и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O , поэтому отмытку, сушку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона. После сушки дополнительно выполняли МА смеси в течение 5 мин. При МА в растворе начинают формироваться композитные частицы с ламинатной структурой. Из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 3 мм, высотой до 1,5 мм и плотностью 4,2–4,5 г/см³. Образцы спекали в атмосфере аргона при температуре 700–1400 °С. Для сравнения микроструктур также спекали образцы из смесей порошков металлов Cr и Cu с объемным соотношением хрома и меди 50 : 50, полученных простым смешением в фарфоровой ступке в течение 20 мин и МА длительностью 10 мин. В зависимости от температуры нагрева можно выделить три области формирования структуры сплава. При температурах нагрева ниже температуры плавления эвтектики композитные частицы спекаются в отдельных точках. При температурах нагрева выше температуры ликвидуса осуществляются плавление и фазоразделение сплава; одна часть образца состоит из меди, обогащенной хромом, другая – из хрома, обогащенного медью. При промежуточных температурах нагрева происходит жидкофазное спекание, сопровождающееся фазоразделением. Частицы хрома, обогащенные медью, приобретают сферическую форму и находятся в медной матрице, обогащенной хромом. Сравнение спеченных в одинаковых условиях образцов из смесей порошков, полученных разными способами, показало, что более равномерную и мелкозернистую структуру имеют образцы с осажденной медью.

Ключевые слова: псевдосплавы, осаждение меди, механическая активация, спекание, фазоразделение.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Суворова Е.В. – инженер лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: elsu1@mail.ru.

Мухина Н.И. – технолог лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: muxinanina2012@yandex.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Илларионова Е.В. – инженер-исследователь лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: alchig@yandex.ru.

Для цитирования: Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д., Илларионова Е.В. Получение псевдосплавов CuCr осаднением меди из раствора на порошки хрома при одновременной механической активации смеси. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 14–21.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-14-21.

Preparation of CuCr pseudo-alloys by deposition of copper from a solution onto chromium powders with simultaneous mechanical activation of the mixture

S.G. Vadchenko, E.V. Suvorova, N.I. Mukhina, I.D. Kovalev, E.V. Illarionova

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, Russia

Received 16.01.2020, revised 10.03.2020, accepted for publication 13.03.2020

Abstract: CuCr composite particles were obtained using the method of copper deposition from the solution of its sulfate onto chromium powder particles with the simultaneous mechanical activation (MA) of the mixture in an AGO-2 planetary ball mill for

5 minutes. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration in the solution with complete copper reduction provided a molar ratio of $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$. Since deposited fine crystalline copper is highly active and rapidly oxidizes to Cu_2O oxide in air, the obtained composite powders were washed, dried, and stored in an argon atmosphere. After drying, the mixture was subjected to additional MA for 5 minutes. Composite particles with a laminate structure begin to form in the solution during MA. Tablets were pressed with a diameter of 3 mm, height of up to 1.5 mm, and density of $4.2\text{--}4.5 \text{ g/cm}^3$ from the powders obtained. Samples were sintered in an argon atmosphere at $700\text{--}1400^\circ\text{C}$. For comparison of microstructures, samples were also sintered from mixtures of Cr and Cu metal powders with a volume ratio of chromium to copper of 50 : 50 obtained by simple mixing in a porcelain mortar for 20 minutes and MA for 10 minutes. Three areas of the alloy structure formation can be distinguished depending on the heating temperature. At heating temperatures below the eutectic melting point, composite particles are sintered at certain points. At heating temperatures above the liquidus temperature, the alloy melts with its phases separated; one part of the sample consists of copper enriched in chromium, and the other part consists of chromium enriched in copper. At intermediate heating temperatures, liquid phase sintering occurs accompanied by phase separation. Copper-enriched chromium particles become spherical and are located in a chromium-enriched copper matrix. Comparison of samples sintered under the same conditions from powder mixtures obtained by different methods showed that a more uniform and fine-grained structure is obtained in samples with deposited copper.

Keywords: pseudo-alloys, copper deposition, mechanical activation, sintering, phase separation.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8).
E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Suvorova E.V. – engineer, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN.
E-mail: elsu1@mail.ru.

Mukhina N.I. – technologist, Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: muxinanina2012@yandex.ru.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher, Laboratory of X-ray investigation, ISMAN.
E-mail: i2212@yandex.ru.

Illarionova E.V. – research engineer, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN.
E-mail: alcheg@yandex.ru.

For citation: Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D., Illarionova E.V. Preparation of CuCr pseudo-alloys by deposition of copper from a solution onto chromium powders with simultaneous mechanical activation of the mixture. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 14–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-14-21.

Введение

Бинарные псевдосплавы меди с хромом обладают, наряду с хорошей электропроводностью, высокой прочностью и эрозионной стойкостью. Благодаря этим свойствам данные материалы используются для производства вакуумных прерывателей в электротехнических цепях [1, 2].

Синтез сплавов Cr—Cu осуществляют различными методами спекания, горячего прессования, индукционной плавки, дуговым переплавом, вакуумным напылением [3–7]. Одним из часто применяемых способов получения сплавов является механическое сплавление, достигаемое при высокоэнергетической механической обработке смесей порошков металлов, или механической активации (МА), при которой происходит образование композитных, нанокристаллических или аморфных порошков [8–12]. Для модификации поверхности, улучшающей электропроводность и твердость быстро отверждаемых сплавов Cu—Cr, применяют методы обработки лазером и высокоинтенсивным электронным пучком [13, 14]. Свойства сплавов

Cr—Cu зависят от способа их получения, структуры и примесей [15–19]. Химическое осаждение металлов из растворов на порошки не используют, так как получаются, как правило, непрочные покрытия.

Цель данной работы заключалась в разработке комбинированного метода, включающего восстановление меди из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на порошке хрома при одновременной механической активации для получения композитных порошков, и сравнении микроструктур спеченных образцов из смесей Cr—Cu, полученных различными способами.

Методика экспериментов

Водный раствор для восстановления меди включал диэтиленгликоль (до 30 %), глицерин (до 8 %), фтористоводородную кислоту (до 0,25 %) и смачиватель ОП-10 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{OH}$, до 0,8 %). Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворе составляла 11,5 %. При расходе 30 мл раствора на 1 г

порошка хрома (ПХ1С, фракция менее 30 мкм, чистота 99,1 %) при полном восстановлении меди такая концентрация обеспечивала молярное соотношение $\text{Cu/Cr} = 1$.

Порошок хрома (3 г) заливали 100 мл раствора, нагревали до 80 °С, при этом из раствора осаждалась часть меди. Полученную смесь переливали в барабаны планетарной мельницы АГО-2. Механическую активацию проводили при загрузке в барабаны по 200 г стальных шаров и скорости вращения барабанов 2220 об/мин в течение 5 мин. Так как медь из раствора легко осаждается на железо, шары и внутреннюю поверхность стальных барабанов предварительно покрывали медью из раствора ее сульфата. Восстановленная медь обладает высокой активностью, и в растворе, и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O , поэтому отмывку, сушку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона. Часть полученного осушенного композитного порошка дополнительно активировали в течение 5 мин. При такой продолжительности проведения МА происходило незначительное натирание железа, не обнаруживаемое рентгеновским анализом. Микрорентгеноспектральный анализ показал в смеси наличие отдельных частиц железа, отколовшихся от шаров и стенок барабанов. Спекание полученных порошков проводили по методике [20]. Для этого из них прессовали таблетки диаметром 3 мм, высотой 1,5 мм и плотностью 4,2–4,5 г/см³, которые укладывали в тигель из нитрида бора на плоскую термпару с толщиной спая 30 мкм. Тигель нагревали в аргоне при атмосферном давлении.

Для сравнения микроструктур образцов из порошков, полученных МА с восстановлением меди, также спекали образцы из смесей порошков металлов Cr и Cu (ПМС-11, фракция 45–60 мкм, чистота 99,7 %) с объемным отношением хрома к меди 50 : 50, приготовленных простым смешением в фарфоровой ступке в течение 20 мин и МА длительностью 10 мин.

Результаты и их обсуждение

При осаждении меди с одновременной МА смеси образующаяся мелкокристаллическая медь обладает высокой активностью и частично окисляется до оксида Cu_2O . При нагреве полученного порошка в микроволновой печи мощностью 800 Вт в атмосфере аргона в течение 5 мин оксид восстанавливался до металлической меди (рис. 1).

На рис. 2 показаны рентгенограммы смесей порошков, полученных различными методами. Рентгенограммы обычных смесей металличе-

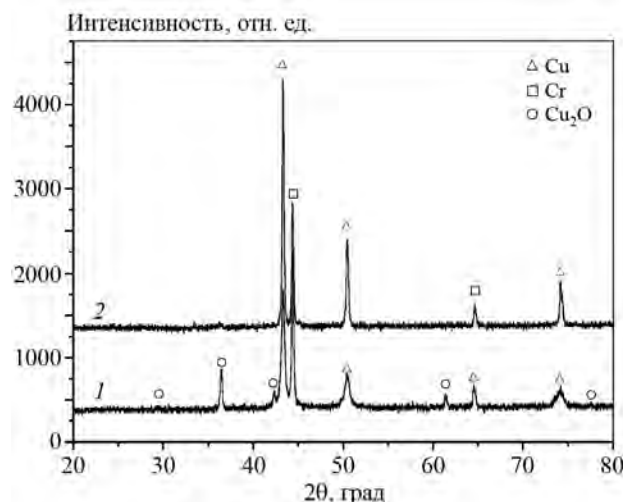


Рис. 1. Рентгенограммы композитного порошка – после осаждения меди с одновременной механической активацией (1) и после восстановления порошка (2)

Fig. 1. X-ray patterns of composite powder – after copper deposition with simultaneous mechanical activation (1) and after powder recovery (2)

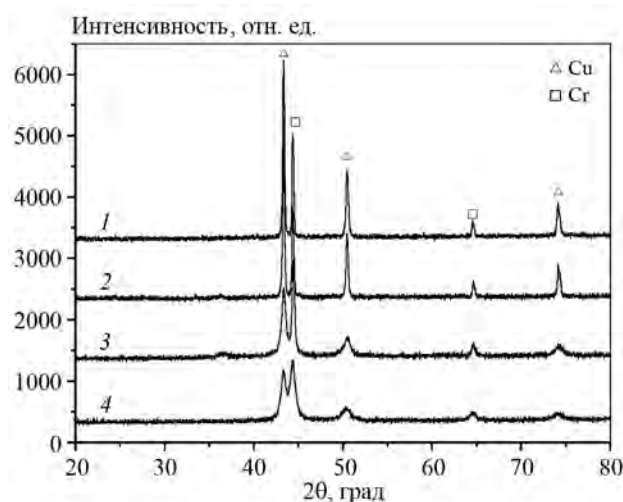


Рис. 2. Рентгенограммы смесей Cr-Cu

1 – обычная смесь металлических порошков Cr и Cu
2 – после МА хрома в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3 – после дополнительной МА осушенной смеси
4 – после МА металлических порошков Cr и Cu

Fig. 2. X-ray patterns of Cr-Cu mixtures

1 – standard mixture of Cr and Cu metal powders
2 – after MA of chromium in the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution
3 – after additional MA of the dried mixture
4 – after MA of Cr and Cu metal powders

ких порошков (1) и смесей, полученных при МА с осаждением меди из раствора (2), практически одинаковы. Таким образом, при МА раствора CuSO_4 с хромом происходит в основном осаждение мелкокристаллической меди. При дополнительной МА осушенных порошков, полученных осаждением (3), и МА смеси металлических порошков (4) наблюдаются уменьшение интенсивности пиков меди и их уширение за счет увеличения концентрации дефектов и частичной аморфизации меди и хрома.

На рис. 3 представлены термограммы нагрева образцов, спрессованных из порошка меди и из смесей порошков, полученных различными методами.

Для сравнения на рис. 3 показана термограмма нагрева образца из порошка меди, используемого для получения композитных частиц CrCu методом МА. Нагрев образцов до температур выше температуры плавления меди приводил к их спеканию в течение 20–30 с. При этом на термограммах проявляются горизонтальные участки, близкие к температуре плавления меди, и участки, соответствующие кристаллизации сплава. Отличие температуры плавления образцов из смесей по-

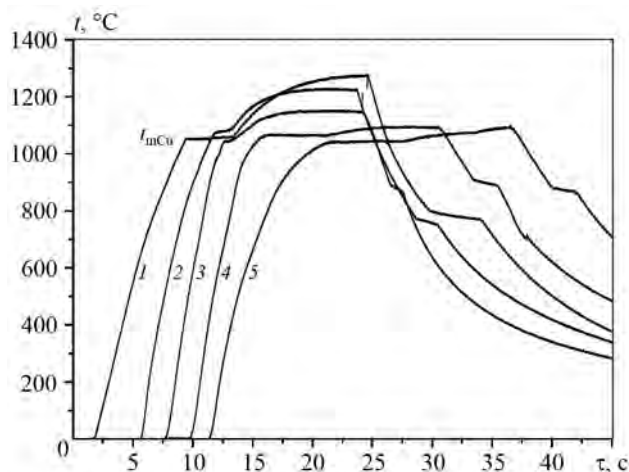


Рис. 3. Термограммы нагрева образцов, спрессованных из порошка меди и из смесей Cr–Cu
1 – Cu; 2 – обычная смесь металлических порошков Cr и Cu
3 – после МА хрома в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
4 – после дополнительной МА осушенной смеси
5 – после МА металлических порошков Cr и Cu

Fig. 3. Heating thermograms of samples pressed from copper powder and Cr–Cu mixtures

1 – Cu; 2 – standard mixture of Cr and Cu metal powders
3 – after MA of chromium in the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution
4 – after additional MA of the dried mixture
5 – after MA of Cr and Cu metal powders

рошков, полученных различными методами, от температуры плавления применяемой меди составляет $\pm 10^\circ\text{C}$ и лежит в пределах точности используемого в работе метода измерения. Образец, спрессованный из порошка меди, нагретый выше температуры плавления, приобретает сферическую форму. Несмотря на плавление меди, содержащейся в сплаве Cr–Cu, образцы при нагреве до $t = 1400^\circ\text{C}$ сохраняют свою форму за счет каркаса из частиц хрома, но при спекании уменьшаются их диаметр и высота. Согласно диаграмме состояния системы Cr–Cu [21], в меди растворяется менее 1,6 ат.% хрома, а температура плавления образующейся эвтектики 1075°C немного ниже температуры плавления меди $t_{\text{mCu}} = 1084,87^\circ\text{C}$. Выше этой температуры до температуры ликвидуса t_L твердые частицы хрома находятся в расплаве меди.

Уменьшение размеров образца при спекании приводит к его смещению относительно измерительной термопары, поэтому наблюдается большой разброс температуры кристаллизации. Наблюдаемая температура кристаллизации в среднем на 200°C ниже температуры плавления меди. Известно, что при больших скоростях охлаждения (10^{10} град/с) температура кристаллизации микронных частиц меди может понижаться на $200\text{--}500^\circ\text{C}$ [22]. В работе [23] установлено, что переохладение расплава может достигать 210°C . В нашем случае средняя скорость охлаждения образцов до начала кристаллизации была достаточно высока ($\sim 10^2$ град/с), а размер зоны расплава составлял $1\text{--}10\text{ мкм}$. Эти факторы, по-видимому, являются одной из причин значительного переохладения расплава меди, и ее кристаллизация начинается значительно ниже температуры плавления.

Осаждение меди и МА в растворе приводят к формированию композитных частиц. Толщина отдельных слоев хрома после МА составляет $1\text{--}10\text{ мкм}$, но в частицах меди, образовавшихся в результате механического сплавления, уже наблюдаются многочисленные включения частиц хрома (рис. 4, а).

В зависимости от температуры нагрева можно выделить три области формирования структуры сплава. При температурах нагрева ниже температуры плавления эвтектики ($t < t_L$, область 1) происходит твердофазное спекание на отдельных контактах между частицами (рис. 4, а), но слои хрома сохраняют форму. Повышение температуры спека-

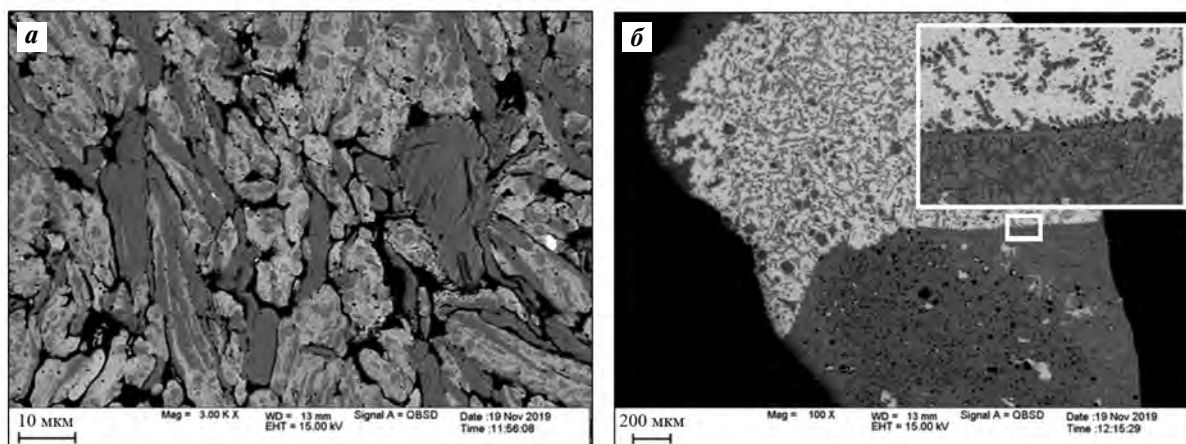


Рис. 4. Образцы, спеченные из порошка хрома после 5 мин МА в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $t < t_{\text{mCu}}$ (а), а также из порошков металлов после 10 мин МА при $t > t_L$ (б)

Светлые области — медь, темные — хром

Серые дендриты — хром, обогащенный медью

Fig. 4. Samples sintered from chromium powder after 5 min MA in the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution at $t < t_{\text{mCu}}$ (а), as well as from metal powders after 10 min MA at $t > t_L$ (б)

Light areas — copper, dark areas — chromium

Grey dendrites — copper-enriched chromium

ния выше температуры ликвидуса ($t > t_L$, область 2) приводит к фазоразделению расплава (рис. 4, б). В этом случае в расплаве меди остается незначительное количество частиц хрома, имеющих форму дендритов, — появление аналогичных структур при фазоразделении наблюдали в работе [23]. В части расплава, обогащенной хромом, также содержатся дендриты. При температуре $t > t_L$ система метастабильна и при охлаждении разделяется на расплав, обогащенный медью, и расплав, обогащенный хромом [24]. Структура образующегося сплава зависит от скорости охлаждения [25]. Согласно [23], в расплаве меди, обогащенном хромом, при быстром охлаждении подавляется рост мелких зародышей и формируется фаза в виде частиц сферической формы. При медленном охлаждении хром выпадает в виде дендритов. Интенсивная МА, как и закалка продуктов из расплава, приводит к образованию пересыщенных твердых растворов. Согласно [8], при получении сплава методом МА растворимость хрома в твердом растворе на основе меди не превышает 30 ат.%. В работе [26] отмечается, что при быстром охлаждении расплава возможно образование пересыщенного твердого раствора с концентрацией хрома до 4—5 ат.%. В работе [27] показано, что при длительном механическом сплавлении растворимость хрома в меди увеличивается до

7 мас.%. Таким образом, по данным различных источников, возможно значительное пересыщение концентрации хрома в меди.

При нагреве образцов до температур $t_L < t < t_{\text{mCu}}$ (область 3) происходит жидкофазное спекание, но, как отмечалось выше, форма образцов сохраняется. Структура образцов, спеченных из порошка, полученного МА с осаждением меди (рис. 5, б), отличается от структуры образца из обычной смеси наличием большого количества мелких частиц хрома, выделившихся из композитных частиц (см. рис. 4, а).

Растворение хрома в расплаве меди приводит к сглаживанию поверхности крупных частиц хрома, в результате чего они приобретают форму, близкую к сферической. Средний размер частиц хрома в сплавах, полученных из порошка с осажденной медью (рис. 5, б, в), не превышает или меньше размеров частиц в соответствующих сплавах, полученных спеканием из обычных и механически активированных порошков меди и хрома (рис. 5, а, г).

Закключение

Проведенные эксперименты показали возможность получения композитных порошков Cu—Cr при осаждении меди из раствора ее сульфата и одновременной механической активации смеси с по-

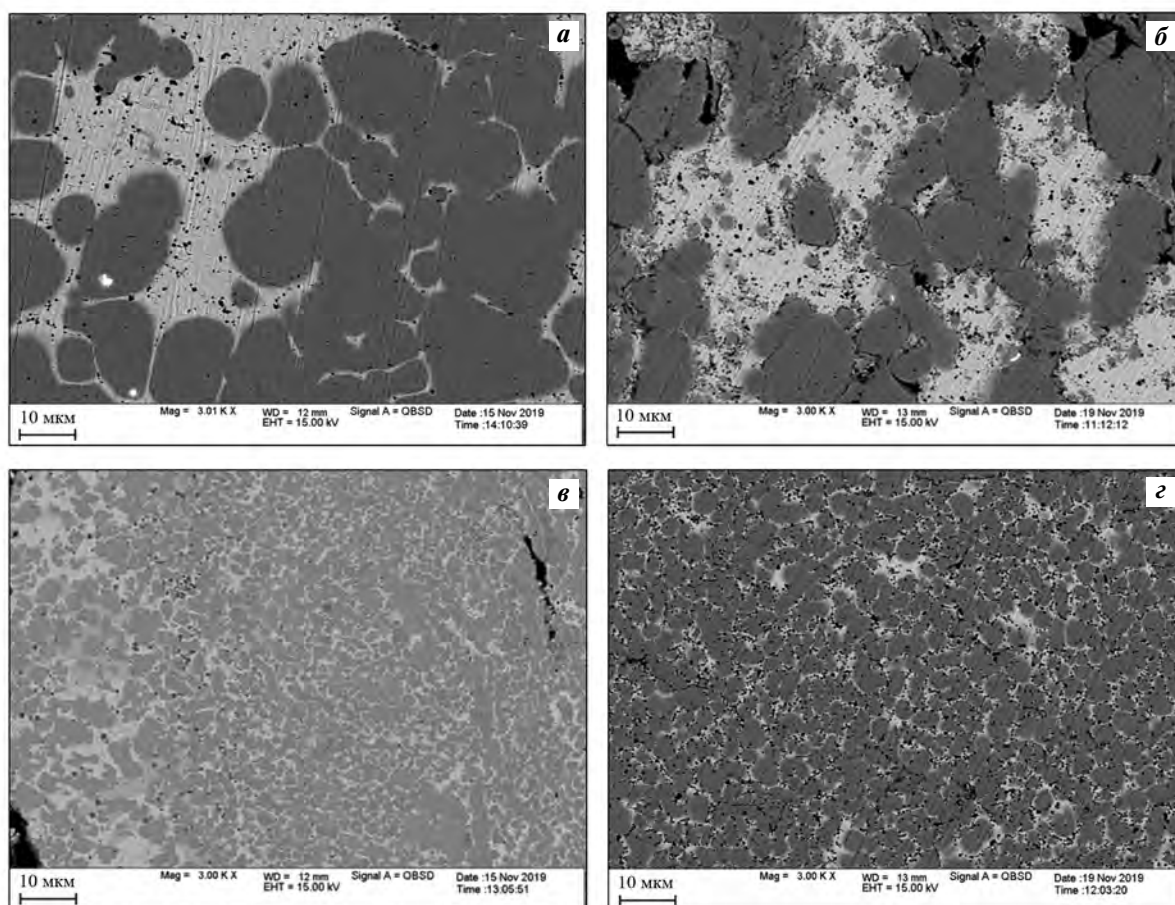


Рис. 5. Микроструктуры образцов, спеченных при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ с}$

a – из обычной смеси металлических порошков Cr и Cu; *б* – после МА хрома в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

в – после дополнительной МА осушенной смеси; *г* – после МА металлических порошков Cr и Cu

Светлые области – медь, темные – хром

Fig. 5. Microstructures of samples sintered at $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ s}$

a – from the standard mixture of Cr and Cu metal powders; *б* – after MA of chromium in the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution

в – after additional MA of the dried mixture; *г* – after MA of Cr and Cu metal powders

Light areas – copper, dark areas – chromium

рошком хрома. Осаждение мелкокристаллической меди способствует формированию композитных частиц, но из-за ее высокой химической активности сушку полученного порошка необходимо вести в инертной среде. Сравнение спеченных в одинаковых условиях образцов из смесей порошков, полученных разными способами, показало, что более равномерная и мелкозернистая структура наблюдается в образцах, полученных предложенным методом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00438.

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

Funding: *The study was carried out under financial support of the Russian Foundation for Basic Research as part of Project № 18-03-00438.*

The studies were conducted using the equipment of the ISMAN distributed Common Use Center.

Литература/References

1. Kojima H., Nishimura R., Okudo H., Sato H., Saito H., Noda Y. Conditioning mechanism of Cu—Cr electrode based on electrode surface state under impulse voltage in vacuum. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2011. Vol. 18. No. 6. P. 2108—2114. DOI: 10.1109/TDEI.2011.6118651.
2. Zhang C., Yang Z., Wang Y., Ding B. Properties of nanocrystalline CuCr50 contact material. *Adv. Eng. Mater.*

2005. Vol. 7. No. 12. P. 1114—1117. DOI: 10.1002/adem.200500139.
3. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu—Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 617. P. 39—46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.133>.
4. Chang S.-H., Chen S.-H., Huang K.-T., Liang C. Improvement in sintering characteristics and electrical properties of $\text{Cr}_{60}\text{Cu}_{40}$ alloy targets by hot isostatic pressing treatment. *Powder Metall.* 2013. Vol. 56. No. 1. P. 77—82. DOI: 10.1179/1743290112Y.0000000038.
5. Dobatkin S.V., Gubicza J., Shangina D.V., Bocharov N.R., Tabachkova N.Y. High strength and good electrical conductivity in Cu—Cr alloys processed by severe plastic deformation. *Mater. Lett.* 2015 Vol. 153. P. 5—9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.144>.
6. Zhang C., Yang Z., Wang Y., Ding B., Guo Y. Preparation of CuCr25 contact materials by vacuum induction melting. *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol. 178. P. 283—286. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.010>.
7. Dirks A.G., Van den Broek J.J. Metastable solid solutions in vapor deposited Cu—Cr, Cu—Mo, and Cu—W thin films. *J. Vac. Sci. Technol.* 1985. Vol. A3. P. 2618—2622. <https://doi.org/10.1116/1.572799>.
8. Чердынцев В.В., Калашкин С.Д., Сердюков В.Н., Томилин Н.А., Шелехов Е.В. Кинетика механического сплавления в несмешивающейся системе $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$. *Физика металлов и металловедение*. 2004. Т. 97. No. 4. С. 71—78.
Cherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Serdyukov V.N., Tomilin N.A., Shelekhov E.V. Kinetics of mechanical alloying in the immiscible system $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2004. Vol. 97. No. 4. P. 71—78 (In Russ.).
9. Рогачев А.С., Кусков К.В., Московских Д.О., Усенко А.А., Орлов А.О., Шкодич Н.Ф., Алымов М.И., Мукасян А.С. Влияние механического активирования на тепло- и электропроводность спеченных порошков Cu, Cr и композита Cu/Cr. *ДАН*. 2016. Т. 468. No. 5. С. 508—511. DOI: 10.7868/S0869565216170114.
Rogachev A.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O., Usenko A.A., Orlov A.O., Shkodich N.F., Alymov M.I., Mukasyan A.S. Effect of mechanical activation on thermal and electrical conductivity of sintered Cu, Cr, and Cu/Cr composite powders. *Dokl. Phys.* 2016. Vol. 61. P. 257—260. DOI: 10.1134/S1028335816060082.
10. Fang Q., Kang Z., Gan Y., Long Y. Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Cu—Cr composites prepared by mechanical milling and alloying. *Mater. Des.* 2015. Vol. 88. P. 8—15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.127>.
11. Fang Q., Kang Z. An investigation on morphology and structure of Cu—Cr alloy powders prepared by mechanical milling and alloying. *Powder Technol. Ser. A.* 2015. Vol. 270. P. 104—111. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.10.010.
12. Patra S., Mondal K. Densification behavior of mechanically milled Cu—8 at % Cr alloy and its mechanical and electrical properties. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2014. Vol. 24. P. 608—622. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.10.006>.
13. Song-Hua Si, Hui Zhang, Yi-Zhu He, Ming-Xi Li, Sheng Guo. Liquid phase separation and the aging effect on mechanical and electrical properties of laser rapidly solidified $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ alloys. *Metals*. 2015. No. 5. P. 2119—2127. DOI: 10.3390/met5042119.
14. Chai Lin Jiang, Zhou Zhi Ming, Xiao Zhi Pei, Tu Jian, Wang Ya Ping, Huang WeiJiu. Evolution of surface microstructure of Cu—50Cr alloy treated by high current pulsed electron beam. *Sci. China. Tech. Sci.* 2015. Vol. 58. P. 462—469. DOI: 10.1007/s11431-015-5774-7.
15. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O., Orlov A.O., Usenko A.A., Karpov A.V., Kovaliev I.D., Mukasyan A.S. Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by Spark Plasma Sintering. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 688. P. 468—474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.061>.
16. Кусков К.В., Седегов А.С., Новицкий А.П., Непанушев А.А., Московских Д.О., Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Мукасян А.С. Влияние содержания хрома в нанокристаллическом псевдосплаве медь—хром на его структуру и свойства. *Росс. нанотехнологии*. 2017. Т. 12. No. 1—2. С. 32—37.
Kuskov K.V., Sedegov A.S., Novitskii A.P., Nepanushchev A.A., Moskovskikh D.O., Shkodich N.F., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Influence of chromium in nanocrystalline copper—chromium pseudoalloy on its structure and properties. *Nanotechnologies in Russia*. 2017. Vol. 12. Iss. 1—2. P. 40—48. DOI: 10.1134/S1995078017010074.
17. Weichan C., Shuhua L., Xiao Z., Xianhui W., Xiaohong Y. Effect of Mo addition on microstructure and vacuum arc characteristics of CuCr50 alloy. *Vacuum*. 2011. Vol. 85. P. 943—948. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.02.001.
18. Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A. Influence of Al_2O_3 nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 6828—6834. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.012>.

19. Yang Z., Zhang Q., Zhang Ch., Sun Y., Ding B. Influence of microstructure of CuCr25 cathode on the motion of vacuum arc spots. *Phys. Lett.* 2006. Vol. A 353. P. 98—100. DOI: 10.1016/j.physleta. 2005.12.023.
20. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni—Al systems: Effect of mechanical activation. *Int. J. SHS.* 2013. Vol. 22. No. 1. P. 60—64. DOI: 10.3103/S1061386213010123.
21. Hiroaki Okamoto. Desk handbook — Phase diagrams for binary alloys. 2-nd ed. Ed. *ASM Int. Mater. Park. Ohio. USA.* 2010. P. 276. 44073-0002. www.asminternational.org.
22. Александров В.Д., Александрова В.Н., Баранников А.А., Добрица Н.В., Малиновская Н.Е., Фролова С.А. Плавление и кристаллизация капель меди, серебра и золота. *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27. Вып. 6. С. 86—89. Aleksandrov V.D., Aleksandrova V.N., Barannikov A.A., Dobritsa N.V., Malinovskaya N.E., Frolova S.A. Melting and crystallization of copper, silver, and gold droplets. *Tech. Phys. Lett.* 2001. Vol. 27. Iss. 3. P. 258—259. <https://doi.org/10.1134/1.1359845>.
23. Gao J., Wang Y.P., Zhou Z.M., Kolbe M. Phase separation in undercooled Cu—Cr melts. *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A. No. 449—451. P. 654—657. DOI: 10.1016/j.msea. 2006.02.379.
24. Zhiming Zhou, Tao Zhou, Linjiang Chai, Jian Tu. Microstructure and liquid phase separation of CuCr alloys treated by high current pulsed electron beam. *Mater. Res.* 2015. Vol. 18. Suppl. 1. São Carlos Nov. Epub. Oct. 23. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.323714>.
25. Wang Y., Song X., Sun Z., Zhou X., Guo J. The solidification of CuCr alloys under various cooling rates. *Mater. Sci. Poland.* 2007. Vol. 25. No. 1. P. 199—207. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60367-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60367-1).
26. Hauf U., Kauffmann A., Kauffmann-Weiss S., Feilbach A., Boening M., Mueller F.E.H., Hinrichsen V., Heilmaier M. Microstructure formation and resistivity change in CuCr during rapid solidification. *Metals.* 2017. Vol. 7. Iss. 11. P. 478. DOI:10.3390/met7110478.
27. Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A. Synthesis of nano-crystalline Cu—Cr alloy by mechanical alloying. *Int. J. Modern Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 5. P. 496—501. DOI: 10.1142/S2010194512002395.

УДК 621.762, 51.73, 532.135

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-22-32

Математическое моделирование одностороннего прессования порошковых материалов в условиях сухого трения

© 2020 г. **С.В. Карпов, Л.С. Стельмах, А.М. Столин**

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия

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

Статья поступила в редакцию 19.11.19 г., доработана 30.07.20 г., подписана в печать 03.08.20 г.

Аннотация: Проведен теоретический анализ процесса одностороннего прессования порошковых материалов, обладающих пластичностью и сжимаемостью. Учитывается наличие сухого внешнего трения между материалом и боковыми стенками пресс-формы, что определяет сильную нелинейность рассматриваемой задачи. Данная задача обладает рядом особенностей, затрудняющих ее численное решение: наличие внешнего трения, упругопластичный закон описания поведения материала, а также расчет больших перемещений и, как следствие, сильная геометрическая нелинейность. Для учета этих факторов была использована комбинация моделей Флека–Куна–МакМикинга и Гурсона–Твергарда–Нидлмана, позволяющая рассматривать широкий диапазон изменения пористости материалов. Численное решение задачи осуществлялось с применением конечно-элементного анализа с использованием изопараметрических элементов. Приращение пластических деформаций на каждом шаге определялось из нелинейных уравнений пластического течения. Для расчета поведения материала при деформировании требовалось обновлять напряжения в гауссовых точках по заданным приращениям деформаций. Выполнялся расчет неизвестных величин плотности и напряжения, которые являются функциями координаты и времени. Рассматривалось влияние разного отношения высоты заготовки к ее диаметру и величины внешнего трения на динамику напряженно-деформированного состояния и кинетику уплотнения материала, исследовалось распределение эквивалентных напряжений и величины объемных пластических деформаций в материале, а также неравномерность относительной плотности в конце периода прессования. Проведенный теоретический анализ позволил установить основные закономерности кинетики уплотнения неравноплотных порошковых материалов в условиях сухого трения на боковых стенках. Полученные результаты имеют актуальность для прогнозирования возможных негативных изменений геометрии заготовки при реализации схемы одностороннего прессования порошковых материалов.

Ключевые слова: порошковый материал, компактирование, трение, моделирование, модель Флека–Куна–МакМикинга, модель Гурсона–Твергарда–Нидлмана, пресс-форма.

Карпов С.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Компьютерно-интегрированные системы в машиностроении» Тамбовского государственного технического университета (392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106). E-mail: karpov.sv@mail.tstu.ru.

Стельмах Л.С. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории пластического деформирования материалов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8). E-mail: stel'm@ism.ac.ru.

Столин А.М. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией пластического деформирования материалов ИСМАН. E-mail: amstolin@ism.ac.ru.

Для цитирования: Карпов С.В., Стельмах Л.С., Столин А.М. Математическое моделирование одностороннего прессования порошковых материалов в условиях сухого трения. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 22–32. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-22-32.

Mathematical modeling of single action pressing of powder materials under dry friction conditions

S.V. Karpov, L.S. Stel'makh, A.M. Stolin

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, Russia

Received 19.11.2019, revised 30.07.2020, accepted for publication 03.08.2020

Abstract: The paper presents a theoretical analysis of the single action pressing of powder materials featuring plasticity and compressibility. It takes into account dry external friction between the die material and side walls, which determines the strong

nonlinearity of the problem considered. This problem has a number of features that complicate its numerical solution: the presence of external friction, the elastic-plastic law of material behavior description, as well as the calculation of large displacements and, as a consequence, strong geometric nonlinearity. To consider these features, a combination of Fleck–Kuhn–McMeeking and Gurson–Tvergaard–Needleman models was used to consider a wide range of changes in the porosity of materials. The numerical solution of the problem was carried out using finite element analysis with isoparametric elements. The increment of plastic deformations at each step was determined from nonlinear equations of plastic flow. Stresses at the Gaussian points were updated according to the specified increments of deformations to calculate the material behavior during deformation. Unknown density and strain values as functions of coordinate and time were calculated. The influence of the different height-to-diameter ratio of the blank and the value of external friction of the material stress-strain state and compaction kinetics were considered. The distribution of equivalent stresses and the value of volumetric plastic deformations in the material, as well as the nonuniformity of relative density at the end of the pressing period were studied. The theoretical analysis made it possible to study the basic compaction kinetics laws for powder materials with nonuniform density under conditions of dry friction on side walls. The results obtained are relevant for predicting possible negative changes in the blank geometry when implementing the single action pressing scheme for powder materials.

Keywords: powder material, compaction, friction, modeling, Fleck–Kuhn–McMeeking model, Gurson–Tvergaard–Needleman model, die.

Karpov S.V. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department «Computer-integrated systems in engineering», Tambov State Technical University (392000, Russia, Tambov, Sovetskaya str., 106). E-mail: karpov.sv@mail.tstu.ru.

Stel'makh L.S. – Dr. Sci. (Eng.), leading researcher of Laboratory of plastic deformation of materials, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'uan str., 8). E-mail: stel'm@ism.ac.ru.

Stolin A.M. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of Laboratory of plastic deformation of materials, ISMAN. E-mail: amstolin@ism.ac.ru.

For citation: Karpov S.V., Stel'makh L.S., Stolin A.M. Mathematical modeling of single action pressing of powder materials under dry friction conditions. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 22–32 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-22-32.

Введение

Методы горячего прессования и СВС-прессования, в которых прессование сочетается с процессами соответственно спекания и химического синтеза, получили широкое распространение для компактирования порошковых материалов (ПМ) [1]. Эти методы различаются способами перевода порошковых заготовок в высокотемпературное состояние. В методе горячего прессования, применяемом в традиционной порошковой металлургии, используется внешний (печной) нагрев смеси готовых порошков. Температура горячего прессования в зависимости от природы спекаемого материала находится в пределах 50–90 % от температуры плавления основного компонента [2]. В СВС-прессовании, относящемся к технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, используется внутреннее тепло за счет химической реакции [3]. В обоих методах процесс прессования осуществляется в условиях внешнего трения по поверхности пресс-формы [4]. С наличием внешнего трения связаны потери усилия прессования на преодоление внешнего трения по высоте порошковой заготовки [5, 6], что обуславливает неравномерное распределение плотности по объему прессовки. В обоих случаях важно определить агрегатное состояние материала. Для жид-

кого состояния, согласно [7], ответственным за уплотнение предполагается физический процесс вязкого течения массы в поры, для твердого состояния — процесс пластической деформации.

При изучении закономерностей процесса прессования заготовок и оценке компактирования пористых материалов до сих пор зачастую используется эмпирическое уравнение, связывающее приложенное давление прессования с плотностью прессовки, предложенное в середине прошлого века М.Ю. Бальшиным [8, 9]. Однако при этом возникают методические трудности, связанные с тем, что процесс уплотнения является существенно нестационарным и степень уплотнения непрерывно меняется со временем. Поэтому плотность, соответствующая заданному давлению, зависит и от длительности процесса прессования. Следует отметить и ряд других факторов, влияющих на оценку прессуемости порошковых заготовок: боковое трение [10], неизотермические факторы [11], неоднородность распределения плотности и напряжения по объему прессовки, различные режимы уплотнения (волновой режим, при котором волна уплотнения перемещается по образцу, или регулярный однородный режим [12]). Эти важные вопросы исследовались в современной теории

прессования ПМ, а кинетическое уравнение для плотности в зависимости от давления выводилось на основе законов механики и физики [13].

Отметим, что в практике прессования, как правило, используется только средняя интегральная по объему плотность пористого тела. Однако неравномерность распределения плотности в материале может достигать существенных значений. Например, в работе [14] показано, что из-за внешнего трения даже при самых благоприятных условиях одностороннее прессование практически непригодно для получения прессовок с отношением высоты к диаметру более 2,5. В связи с этим исследования распределения плотности являются актуальными.

Целью настоящей работы является теоретический анализ процесса одностороннего прессования порошковых материалов, обладающих определенной пластичностью и сжимаемостью. Для описания пористой пластичности в широком диапазоне значений пористости материала совместно используются модель Флека—Куна—МакМикинга [15] и микромеханическая модель Гурсона—Твергарда—Нидлмана [16].

1. Методология

Рассмотрим процесс компактирования ПМ в условиях сухого трения. Вначале пористость проявляется в виде пустот между твердыми недеформированными частицами материала. Далее происходит пластическая деформация частиц, при этом пористость задается изолированными пустотами между частицами. Моделирование пластических деформаций пористых материалов отличается от методов расчета традиционной пластичности металлов. В частности, функция текучести и пластический потенциал определяются не только тензором напряжений, но и включают зависимости от гидростатического давления [17]. Относительная плотность связана с относительной пористостью (долей пустот φ) соотношением

$$\rho_{\text{rel}} = (1 - \varphi). \quad (1)$$

Анализ технологических процессов обработки давлением ПМ возможен с тех же позиций теории пластического течения, на основе которых выполняется моделирование процессов обработки давлением компактных материалов [18]. Для этого необходимо корректно сформулировать условие предельного состояния ПМ, т.е. построить поверхность текучести, и

далее получить уравнение ассоциированного закона пластического течения. Существуют различные модели пористой пластичности.

1.1. Модели пластичности

Модель Шимы и Ояне [19] разработана на основе обработки экспериментальных результатов компактирования медных порошков для последующего спекания при различных значениях насыпной плотности. Этот подход характеризуется применением поверхности текучести для моделирования уплотнения пористых металлических изделий, изготовленных методом спекания. Модель может быть использована для описания компактирования ПМ при низких и высоких температурах. Пластический потенциал $Q_{pSO}(\sigma)$ определяется через эквивалентные напряжения и среднее напряжение, учитывает изотропность упрочнения материала из-за его уплотнения:

$$Q_{pSO}(\sigma) = \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_0} \right)^2 + \alpha(1 - p_{\text{rel}})^\gamma \left(\frac{p_m}{\sigma_0} \right)^2 - p_{\text{rel}}^m, \quad (2)$$

где σ_e — эквивалентное напряжение представительного объема по Мизесу, σ_0 — предел текучести материала, p_m — среднее напряжение. Величины α и γ являются параметрами материала, показатель m получается путем анализа экспериментальных данных. Например, значения этих величин для медных ПМ следующие: $\alpha = 6,2$, $\gamma = 1,03$, $m = 5$.

Модель Гурсона [20] имеет микромеханическую природу и описывает совокупность процессов зарождения, роста и коалесценции микропор [21]. Модель основана на зависимой от давления функции текучести для описания поведения пористых материалов. Уравнение поверхности пластичности получено путем решения задачи о сферически симметричном деформировании сферической поры в идеальном жесткопластическом материале. Основной переменной является пористость φ . Функция текучести и связанный с ней пластический потенциал Q_{pG} не обладают эллиптической формой в пространстве напряжений, в отличие от модели Шимы—Ояне. Они рассчитываются как функция гиперболического косинуса:

$$Q_{pG}(\sigma) = \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_0} \right)^2 + 2\varphi \cosh \left(\frac{3p_m}{2\sigma_0} \right) - (1 + \varphi^2). \quad (3)$$

Модель Гурсона—Твергарда—Нидлмана (ГТН) [16, 20]. Твергард В. ввел в условие (3) константы q_1 ,

q_2 , q_3 для согласования результатов численного расчета деформации материала с периодическими порами [21]. Для учета слияния пор (коалесценции) в [16] было предложено использовать в условии пластичности Гурсона эффективную пористость φ_e :

$$\varphi_e = \begin{cases} \varphi & \text{при } \varphi < \varphi_c, \\ \varphi_c + \frac{\varphi_m - \varphi_c}{\varphi_f - \varphi_c} (\varphi - \varphi_c) & \text{при } \varphi_c < \varphi < \varphi_f, \end{cases} \quad (4)$$

где φ_c — критическая пористость, до которой поры не взаимодействуют (до начала коалесценции); φ_f — пористость, соответствующая разрушению материала. Когда пористость возрастает выше значения φ_f , эффективная пористость принимает максимальное значение φ_m (предельная пористость) и материал теряет способность воспринимать нагрузку. Эта максимальная пористость определяется коэффициентами коррекции Твергарда:

$$\varphi_m = \frac{q_1 + \sqrt{q_1^2 - q_3}}{q_3}. \quad (5)$$

С учетом (4) и (5) пластический потенциал в этом случае имеет вид

$$Q_{p \text{ GTN}} = \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_0} \right)^2 + 2q_1 \varphi \cosh \left(\frac{3q_2 p_m}{2\sigma_0} \right) - [1 + (q_3 \varphi_e)^2]. \quad (6)$$

В модели ГТН обычно используются следующие параметры коррекции: $q_1 = 1,5$, $q_2 = 1,03$, $q_3 = = q_1^2$.

Модель Флека—Куна—МакМикинга (ФКМ) [15]. Критерий ФКМ был разработан для описания материалов с высокой пористостью. Функция текучести и связанный с ней пластический потенциал получены из уравнений, описывающих случайно распределенные твердые частицы. Этот критерий хорошо описывает поведение материала, обладающего пористостью от 10 до 36 %. Максимальное значение пористости 36 % соответствует случайной плотной упаковке равноразмерных твердых частиц [17]. При более низких значениях пористости твердые частицы начинают взаимодействовать друг с другом и иметь большее отклонение от сферической формы. Пластический потенциал в этом случае записывается следующим образом:

$$Q_{p \text{ FKM}} = \left(\frac{5\sigma_e}{18p_f} + \frac{2}{3} \right)^2 + \left(\frac{5}{3} \frac{p_m}{p_f} \right)^2 - 1. \quad (7)$$

Напряжение текучести материала под влиянием гидростатического давления p_f вычисляется по формуле

$$p_f = 2,97\sigma_0(1-\varphi)^2 \frac{2\varphi_m - \varphi}{\varphi_m}, \quad (8)$$

где σ_0 — начальное напряжение текучести. Максимальная пористость φ_m обычно принимается равной 36 %, соответствующей плотности насыпки.

Комбинированная модель ФКМ—ГТН [22, 23] предназначена для описания широкого диапазона пористости материалов. Для низких значений пористости ($\varphi_2 < 0,1$) используется модель ГТН (6), а для более высоких ($\varphi_1 > 0,25$) — модель ФКМ. В переходной области применяется линейная комбинация этих моделей:

$$Q_{p \text{ comb}} = W_{\text{FKM}} Q_{p \text{ FKM}} + W_{\text{GTN}} Q_{p \text{ GTN}}. \quad (9)$$

При этом принимаются весовые функции:

$$\begin{aligned} W_{\text{FKM}} &= (\varphi - \varphi_2) / (\varphi_1 - \varphi_2), \\ W_{\text{GTN}} &= (\varphi_1 - \varphi) / (\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned} \quad (10)$$

В начале компактирования пористый наполнитель состоит из свободных частиц порошка. С течением времени частицы порошка деформируются, и пористость существует в виде пустот. Модели ФКМ и ГТН основаны на различных микроструктурных морфологиях (модели частиц и пустот соответственно). Поэтому комбинированная модель имеет микромеханический базис для начала и окончания компактирования одновременно.

Необходимо отметить, что большинство функций текучести пористых материалов не учитывают переменные силы межзеренного взаимодействия. Как правило, они основаны на допущениях об отсутствии межзеренного взаимодействия и отсутствии сопротивления ПМ при гидростатическом растяжении. Примерами таких моделей могут служить модели Друкера—Прагера [24] и Cam—Clay [25]. В других моделях приняты допущения о «слипании» зерен и равнопрочности материала при гидростатическом растяжении и сжатии — эти модели описаны ниже в разделе 1.2. В связи с этим первая группа моделей применяется для сыпучих твердых тел (например, грунтов), а вторая — для исследования пластического разрушения или уплотнения порошковых материалов. Отличительной особенностью используемого метода является его применимость для моделирования уплотнения в широком диапазоне пористости ПМ.

1.2. Моделирование взаимодействия материала и пресс-формы

Расчетная система представлена на рис. 1. Для оптимизации вычислений задача рассматривалась в двумерной осесимметричной постановке. Порошковый материал располагался в цилиндрической пресс-форме высотой H и внутренним радиусом R . Одностороннее прессование моделировалось путем задания соответствующего общего перемещения верхней ($S_{p\text{ up}}$), а также неподвижной нижней ($S_{p\text{ down}} = 0$) границ материала в осевом направлении.

Использовались следующие допущения: отсутствие деформации пресс-формы и постоянная скорость перемещения пуансонов. С расчетной точки зрения задача являлась сильно нелинейной. Поэтому для улучшения сходимости решения применялся мелкий шаг по перемещению. Предварительные расчеты показали, что предпочтителен шаг 0,01 мм.

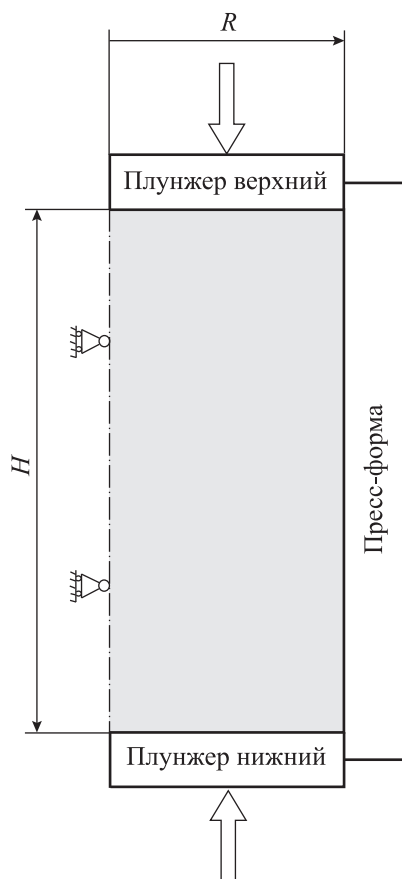


Рис. 1. Геометрическая модель расчетной системы
Fig. 1. Geometrical model of the system designed

На границе «материал—пресс-форма» задавалось граничное условие, соответствующее модели статического трения Кулона:

$$T_t \leq \min(\mu_{\text{stat}} T_n, T_{t,\text{max}}), \quad (11)$$

где T_t — касательное напряжение, T_n — нормальное напряжение, μ_{stat} — коэффициент трения, $T_{t,\text{max}}$ — максимальное касательное напряжение. Когда касательное напряжение превышает максимальное значение, то происходит скольжение, независимое от значения нормального давления. В модели используется бесконечно большое значение этого параметра. Это соответствует отсутствию ограничения на тангенциальную касательную силу. В дальнейшем в работе во всех случаях, кроме оговоренных заранее, применяется коэффициент трения $\mu_{\text{stat}} = 0,1$. В качестве материала пресс-формы выбрана конструкционная сталь. Свойства рассматриваемого ПМ соответствуют порошку алюминия и представлены ниже:

Модуль Юнга (E), Па..... $70 \cdot 10^9$

Коэффициент Пуассона (ν)..... 0,33

Плотность (ρ), кг/м³..... 2700

Начальный предел текучести (σ_0), Па..... $200 \cdot 10^6$

Коэффициенты коррекции Твергарда:

$q_{1\text{GTN}}$ 1,5

$q_{2\text{GTN}}$ 1,0

$q_{3\text{GTN}}$ 2,25

Объемная доля пустот:

начальная (f_0)..... 0,28

максимальная (f_{max}) 0,36

2. Методика численных расчетов

При реализации конечно-элементного (КЭ) анализа с использованием изопараметрических элементов и явной схемы интегрирования уравнений движения сплошной среды для расчета поведения материала требуется обновлять напряжения в гауссовых точках по заданным приращениям деформаций. В начале процесса уплотнения ПМ в пределах упругой области применяется закон линейно-упругого материала Гука. Далее приращение пластических деформаций на каждом шаге определяется из нелинейных уравнений пластиче-

ского течения [26, 27]. Осуществляется расчет тензора деформаций:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{inel}, \quad (12)$$

где ε_{el} и ε_{inel} — тензоры упругой и неупругой деформаций соответственно.

Далее находятся упругие напряжения в расчетных точках системы:

$$\sigma = D\varepsilon_{el}, \quad (13)$$

где D — тензор упругих констант материала.

Осуществляется расчет эволюции пластических деформаций:

$$m_{inel} = \dot{\lambda} d(Q_{p\ comb}) / d\sigma, \quad (14)$$

где $\lambda > 0$ — множители Лагранжа, $\dot{\lambda} Q_{p\ comb} = 0$ для случая пластического деформирования ПМ.

Как было отмечено выше, рассматриваемая задача является сильно нелинейной. Для улучшения сходимости и уменьшения расчетного времени необходимо применение специальной КЭ-сетки. На криволинейных участках расчетной системы необходимо создание высокой плотности КЭ.

Учитывая вышесказанное, составлен алгоритм расчета компактирования ПМ (рис. 2). На начальном этапе происходит построение геометрии, задание граничных условий. Следующий шаг — расчет перемещения верхнего плунжера в соответствии с его скоростью. Если прессование осуществляется в упругой области, то реализуется закон линейно-упругого материала Гука. В противном случае выполняется расчет модели пористой пластичности ФКМ—ГТН. После нахождения необходимых параметров модели проводится расчет упругих

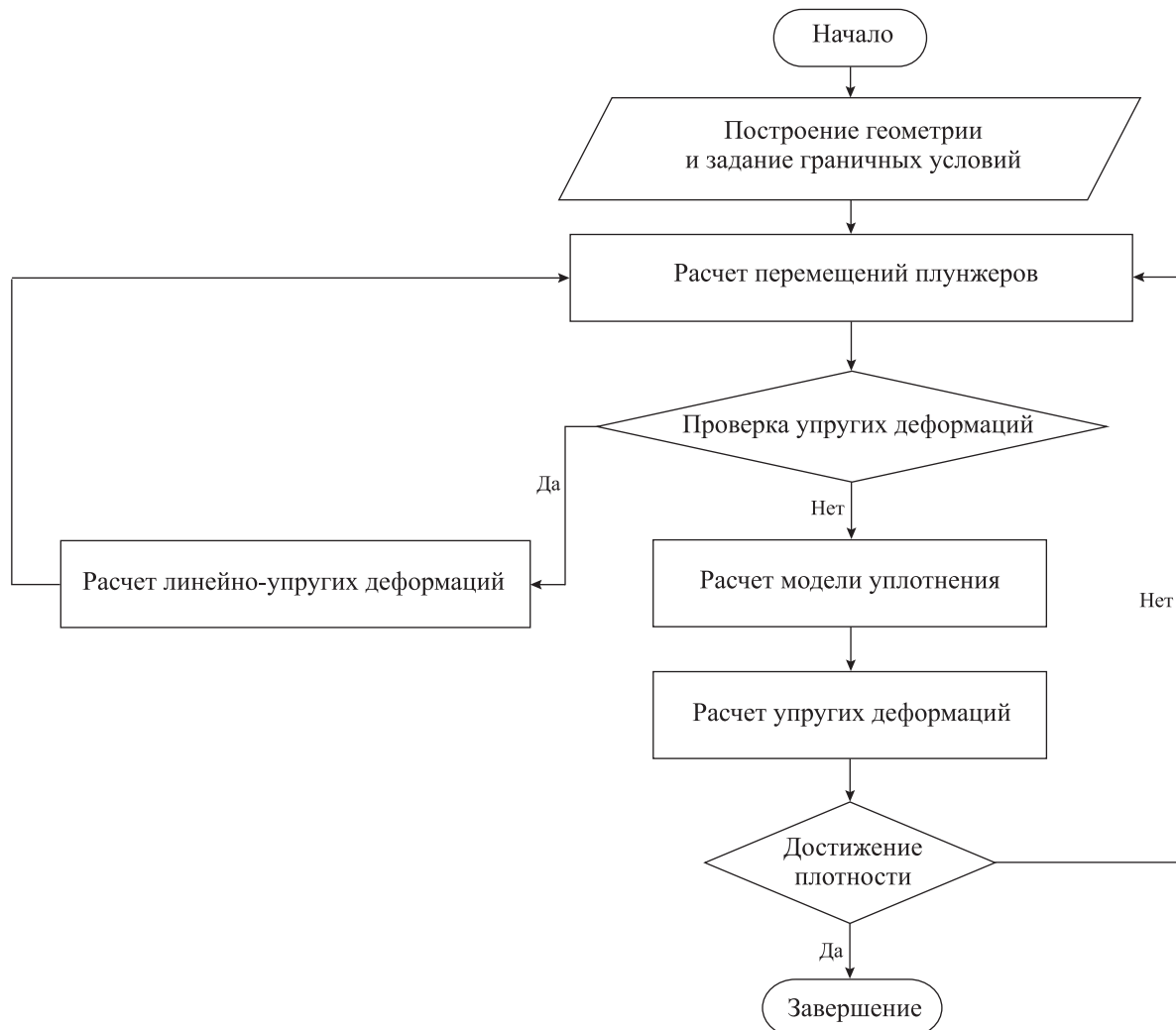


Рис. 2. Алгоритм расчета компактирования порошковых материалов

Fig. 2. Algorithm of powder material compaction design

деформаций, нахождение полей относительной плотности. Проверка достижения максимальной относительной плотности обуславливает возврат на этап расчета перемещения плунжера или обеспечение сходимости решения. Критерием завершения процесса прессования является сходимость с точностью 0,01 % значения максимальной плотности материала во всей расчетной области.

2.1. Экспериментальная проверка результатов расчета

Для проверки адекватности применяемых моделей и методов их решения можно воспользоваться информацией, приведенной в литературе. В работе [28] на рис. 65 представлено распределение плотности в односторонне спрессованном порошке никеля. Эти данные были получены по результатам измерения твердости на спрессованных заготовках. Конечная высота материала составила 17,5 мм. В тексте работы [28] не было информации об исходных его характеристиках. Для сравнения с экспериментальными данными приведем значения относительной плотности ПМ на конечном этапе его прессования в цилиндрической пресс-форме с соотношением высоты и радиуса, равным 6 (рис. 3).

В данном случае количественное сравнение приведенных данных не представляется возможным, поскольку для этого требуется дополнительная информация об условиях проведения эксперимента. Тем не менее на качественном уровне такое сравнение возможно. По данным [28], максимальная плотность наблюдается в верхнем пристенном

слое, а минимальная — в нижнем пристенном, что согласуется с результатами, приведенными на рис. 3 (0,892 и 0,785)

3. Анализ напряженно-деформированного состояния ПМ и кинетики уплотнения

Рассмотрим прессование ПМ в металлической цилиндрической пресс-форме, имеющей $H = 60$ мм и $R = 30$ мм. Решение уравнений математической модели осуществлялось методом конечных элементов. Использовалась дискретизация расчетной области сеткой треугольных КЭ. Число конечных элементов материала составило 3230.

3.1. Распределение эквивалентных напряжений

На рис. 4 представлено распределение эквивалентных напряжений в материале при одностороннем сжатии материала при перемещении пуансона на 8 и 15 мм.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимальные напряжения в обоих случаях соответствуют областям «стенка пресс-формы — плунжер пресса». При меньшей деформации (рис. 4, а) максимальное напряжение составляет 107,5 МПа, а с ее ростом (рис. 4, б) оно увеличивается незначительно (около 110 МПа).

3.2. Распределение объемных пластических деформаций

Поля напряжений в материале имеют сходство с полями объемных пластических деформаций, представленными на рис. 5.

Как видно из рис. 5, из-за трения объемная пластическая деформация в областях, примыкающих к движущимся частям плунжера, больше, чем в остальном объеме материала.

3.3. Поля доли пор в материале

В процессе компактирования пористость ПМ уменьшается, что приводит к увеличению прочности изделия. Как показали предварительные расчеты, при отсутствии трения между пресс-формой и материалом относительная плотность будет величиной постоянной (в пределах погрешности численных расчетов). На рис. 6 представлен контурный график текущей объемной доли пор (ϕ) в конце периода прессования при наличии внешнего трения при $\mu_{\text{stat}} = 0,1$.

Пресс-форма	Пуансон верхний			Пресс-форма
	0,825	0,839	0,892	
	0,831	0,839	0,838	
	0,835	0,823	0,785	
	Пуансон нижний			

Рис. 3. Значения относительной плотности ПМ в конце прессования

Fig. 3. Relative density values for powder materials at the end of pressing

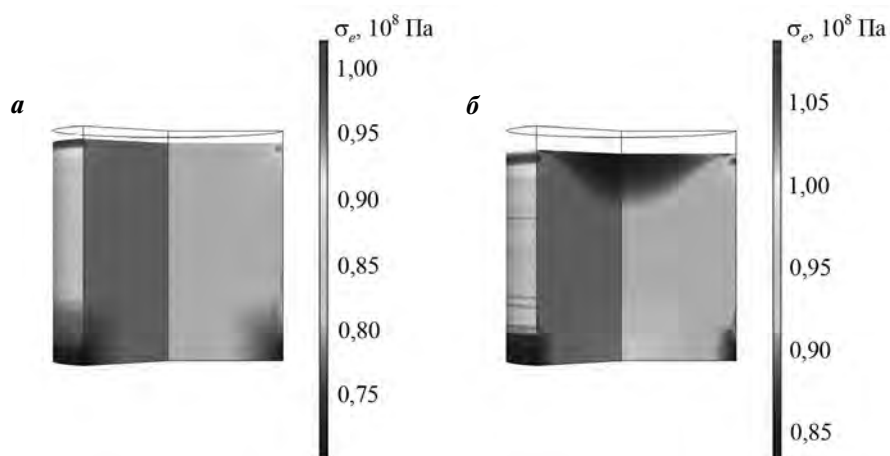


Рис. 4. Эквивалентные напряжения в материале (σ_e) при одностороннем прессовании при перемещении пуансона на 8 мм (*a*) и 15 мм (*б*)

Fig. 4. Equivalent stresses in the material (σ_e) at single action pressing with 8 mm (*a*) and 15 mm (*б*) punch travels

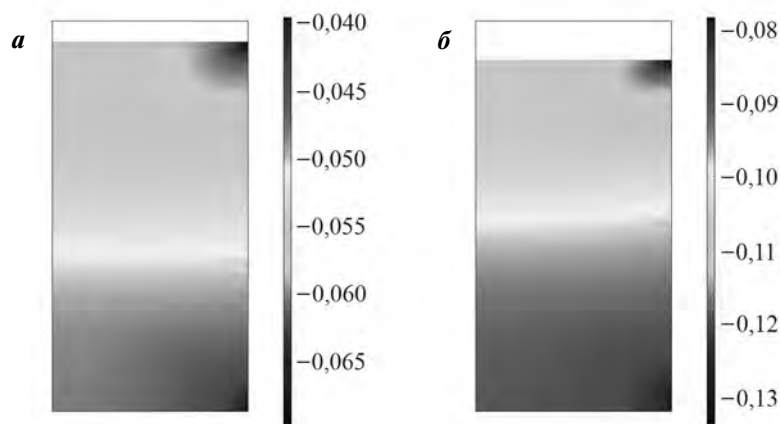


Рис. 5. Поля объемных пластических деформаций при одностороннем прессовании при перемещении пуансона на 8 мм (*a*) и 15 мм (*б*)

Fig. 5. Fields of volumetric plastic strains at single action pressing with 8 mm (*a*) and 15 mm (*б*) punch travels

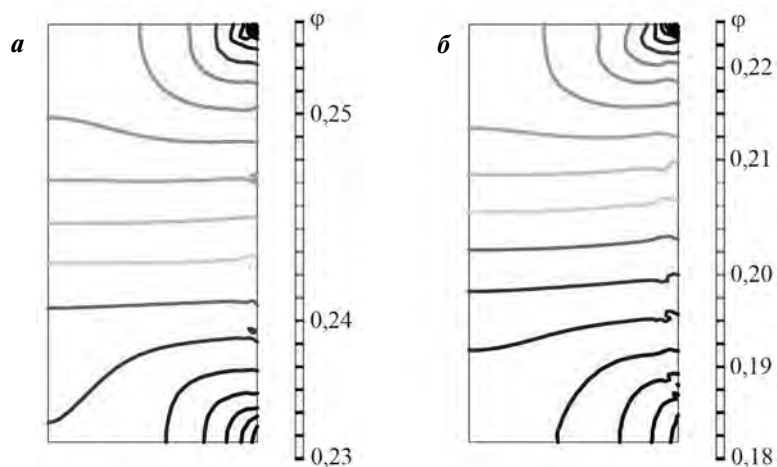


Рис. 6. Объемная доля пор при одностороннем прессовании при перемещении пуансона на 8 мм (*a*) и 15 мм (*б*)

Fig. 6. Volume fraction of pores at single action pressing with 8 mm (*a*) and 15 mm (*б*) punch travels

Полученные результаты можно объяснить тем, что в области контакта пуансона и стенки пресс-формы материалу из-за трения труднее смещаться в центр, в связи с этим такая область имеет большую относительную плотность (меньшую пористость) по сравнению с центральной областью заготовки.

3.4. Влияние соотношения высоты и диаметра заготовки на разнородность

В работе было исследовано влияние отношения высоты пресс-форм к диаметру на величину разнородности материала для одностороннего прессования ПМ. Были использованы 5 пресс-форм высотой $H = 30$ мм и диаметром $d = 2R = 60, 30, 20, 12$ и 10 мм. На рис. 7 представлены кривые зависимости разнородности $\Delta\phi$ (разности между максимальной и минимальной расчетными плотностями) по объему ПМ от перемещения пуансона.

Как видно из рис. 7, при перемещении пуансона разнородность материала нелинейно увеличивается. При этом для пресс-форм, имеющих большее отношение высоты к диаметру, характерно более высокое значение разнородности. Так, в конце рассматриваемого периода компактирования разнородность при $H/d = 0,5$ была в 2,6 раза ниже, чем при $H/d = 3$.

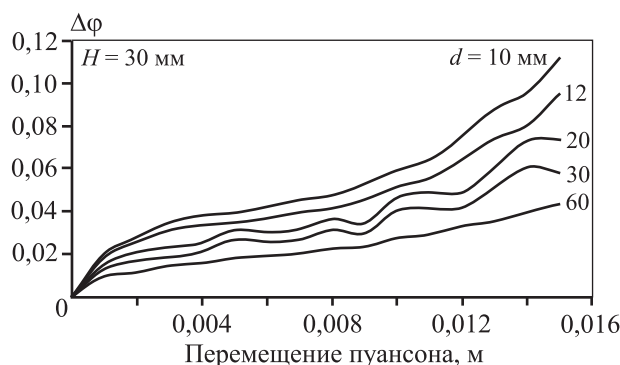


Рис. 7. Разнородность по объему ПМ для одностороннего прессования при $\mu_{\text{stat}} = 0,1$

Fig. 7. Pore variability by powder material volume for single action pressing at $\mu_{\text{stat}} = 0,1$

3.5. Влияние трения на компактирование ПМ

Аналогично предыдущему разделу, была проведена серия расчетов при большем значении коэффициента трения — $\mu_{\text{stat}} = 0,3$ (см. рис. 8).

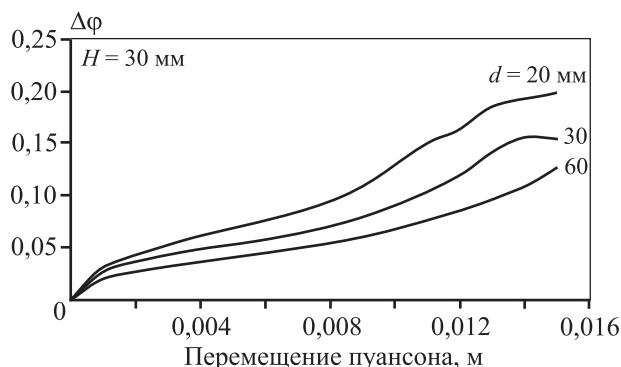


Рис. 8. Разнородность по объему ПМ для одностороннего прессования при $\mu_{\text{stat}} = 0,3$

Fig. 8. Pore variability by powder material volume for single action pressing at $\mu_{\text{stat}} = 0,3$

Как видно из рис. 8, увеличение трения оказывает существенное влияние на разнородность материала: значение показателя $\Delta\phi$ возросло примерно в 3 раза для соответствующих значений H/d . Также необходимо отметить некоторое выравнивание разнородности в конце рассматриваемого периода при больших соотношениях H/d (при $H/d = 1,5$).

Таким образом, как показали результаты моделирования, при отсутствии трения между материалом и пресс-формой конечная величина пористости материала является величиной почти постоянной по объему. Отклонения значений объясняются погрешностью численного расчета. Очевидно, что данный случай является теоретической идеализацией. В действительности в приграничных к пресс-форме слоях материала уплотнение проявляется в большей степени из-за неизбежного наличия трения, что препятствует перемещению частиц материала.

Заключение

Представлены результаты численного моделирования одностороннего прессования порошковых материалов, обладающих пластичностью и сжимаемостью, с использованием упругопластичных моделей Флека—Куна—МакМикинга и Гурсона—Твергарда—Нидлмана.

Проведен анализ качественных особенностей динамики двумерного нестационарного процесса уплотнения, представлены результаты численных расчетов распределений плотности, напряжений и деформаций по высоте и радиусу прессуемой заго-

товки. Установлено, что поля напряжений в материале имеют сходство с полями объемных пластических деформаций.

Выполнено сравнение полученных численных результатов относительной плотности порошковых материалов в цилиндрической пресс-форме с известными ранее экспериментальными данными для конечного момента прессования. Для двумерных моделей они качественно согласуются между собой.

Исследовано влияние отношения высоты пресс-форм к диаметру и бокового трения на величину разнородности материала для одностороннего прессования ПМ. Установлено, что для заготовок с большим соотношением H/d характерно более высокое значение разнородности.

В дальнейших работах планируются исследования напряженно-деформированного состояния и кинетики уплотнения ПМ для двухстороннего прессования, в том числе для разных скоростей пуансонов, и анализ распределения относительной плотности ПМ в пресс-формах.

Литература/References

- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерзханов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroyeniye-1, 2007 (In Russ.).
- Froes F.H., Eylon D. Powder metallurgy of titanium alloys. *Int. Mater. Rev.* 1990. Vol. 35. No. 1. P. 162—184.
- Borisov A.A., De Luca L.T., Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of materials. CRC Press, 2002.
- Korachkin D., Gethin D., Lewis R., Tweed J. Friction measurement and lubrication in unloading and ejection stages in powder pressing cycle. *Powder Metall.* 2008. Vol. 51. No. 1. P. 14—30.
- Canta T., Frunza D. Friction-assisted pressing of PM components. *J. Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 143—144. No. 1. P. 645—650.
- Sinka I., Cunningham J., Zavaliangos A. The effect of wall friction in the compaction of pharmaceutical tablets with curved faces: a validation study of the Drucker—Prager Cap model. *Powder Technol.* 2003. Vol. 133. No. 1—3. P. 33—43.
- Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах. М.: Физматгиз, 1958.
- Frenkel Ya.I. Viscous flow in crystalline bodies. Moscow: Fizmatgiz, 1958 (In Russ.).
- Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
- Bal'shin M.Yu. Scientific basis of powder metallurgy and fiber metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
- Bal'shin M.Y. Novel principles of calculation and analysis of powder compression. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1965. Vol. 4. No. 12. P. 975—983.
- Stolin A.M., Stel'makh L.S., Karpov S.V., Alymov M.I. External friction in SHS compaction. *Dokl. Chem.* 2019. Vol. 487. No. 2. P. 235—237.
- Luo J., Stevens R., Ren Y. Constrained sintering of a sphere with radial density gradient: Viscous model. *Metall. Mater. Trans. B.* 1998. Vol. 29. No. 3. P. 673—678.
- Stolin A.M., Stelmakh L.S. Features of compaction kinetics for powder materials under nonisothermal conditions. Part 1. Compaction kinetics in regular and fiber regimes. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2001. Vol. 40. No. 11—12. P. 556—561.
- Stolin A.M., Stel'makh L.S. Mathematical modeling of SHS compaction/extrusion: An autoreview. *Int. J. SHS.* 2008. Vol. 17. No. 2. P. 93—100.
- Столин А.М., Стельмах Л.С., Стельмах Э.В. Высокотемпературное прессование порошкового материала в условиях внешнего трения. *Композиты и наноструктуры.* 2017. Т. 3—4. No. 35—36. С. 156—161.
Stolin A.M., Stel'makh L.S., Stel'makh E.V. High temperature pressing of powder material under external friction conditions. *Kompozity i nanostruktury.* 2017. Vol. 3—4. No. 35—36. P. 156—161 (In Russ.).
- Fleck N.A., Kuhn L.T., McMeeking R.M. Yielding of metal powder bonded by isolated contacts. *J. Mech. Phys. Solids.* 1992. Vol. 40. No. 5. P. 1139—1162.
- Tvergaard V., Needleman A. Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar. *Acta Metall.* 1984. Vol. 32. No. 1. P. 157—169.
- Redanz P. Numerical modelling of cold compaction of metal powder. *Int. J. Mech. Sci.* 1998. Vol. 40. No. 11. P. 1175—1189.
- Рыбин Ю.И., Цеменко В.Н., Александров А.Э. Математическая модель уплотнения порошковых металлических материалов. *Металлообработка.* 2004. No. 6. С. 45—49.
Rybin Yu.I., Tsemenko V.N., Aleksandrov A.E. Mathematical model of compaction of powder metal materials. *Metallrobrabotka.* 2004. No. 6. P. 45—49 (In Russ.).
- Shima S., Oyane M. Plasticity theory for porous metals. *Int. J. Mech. Sci.* 1976. Vol. 18. No. 6. P. 285—291.

20. Gurson A.L. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth. Part I. Yield criteria and flow rules for porous ductile media. *J. Eng. Mater. Technol.* 1977. Vol. 99. No. 1. P. 2—15.
21. Власов А.В., Герасимов Д.А. Реализация модели Гурсо—Твергарда—Нидельмана для расчета процессов холодной объемной штамповки несжимаемых материалов. *Изв. вузов. Машиностроение*. 2017. No. 8. С. 8—17.
Vlasov A.V., Gerasimov D.A. Implementation of the model of Gurson—Tvergaard—Needleman for calculation of processes of cold forging of incompressible materials. *Izvestiya vuzov. Mashinostroenie*. 2017. No. 8. P. 8—17 (In Russ.).
22. Redanz P. Numerical modelling of the powder compaction of a cup. *Eur. J. Mech. A. Solids*. 1999. Vol. 18. P. 399—413.
23. Cedergren J., Sørensen N.J., Bergmark A. Three-dimensional analysis of compaction of metal powder. *Mech. Mater.* 2002. Vol. 34. No. 1. P. 43—59.
24. Drucker D.C., Prager W. Soil mechanics and plastic analysis or limit design. *Quart. Appl. Math.* 1952. Vol. 10. No. 2. P. 157—165.
25. Schofield A., Wroth P. Critical state soil mechanics. McGraw-Hill, 1968.
26. Абакумов А.И., Сафронов И.И., Смирнов А.С., Арабей А.Б. Численная модель макровязкого разрушения современных сталей магистральных газопроводов. *Пробл. прочности пластичности*. 2017. Vol. 3. No. 79. С. 301—311.
Abakumov A.I., Safronov I.I., Smirnov A.S., Arabey A.B. Numerical model microvascula the destruction of the modern steels of main gas pipelines. *Problemy prochnosti plastichnosti*. 2017. Vol. 3. No. 79. P. 301—311 (In Russ.).
27. Жданович Г.М. Механика порошковых материалов. Минск: БНТУ, 2013.
Zhdanovich G.M. Mechanics of powder materials. Minsk: BNTU, 2013 (In Russ.).
28. Шамм Б. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1983.
Shatt B. Powder metallurgy. Sintered and composite materials. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).

УДК 546.6

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-33-43

Горение в системе Ni–Al с добавкой Cu (порошок или стержень) Эксперимент и математическая модель

© 2020 г. **О.В. Лапшин, А.М. Шульпеков, Р.М. Габбасов, В.Д. Китлер**

Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Россия

Статья поступила в редакцию 11.10.19 г., доработана 23.12.19 г., подписана в печать 25.12.19 г.

Аннотация: Проведены экспериментальные исследования и с помощью разработанной математической модели выполнены теоретические расчеты волнового синтеза в системе Ni–Al–Cu. Получены приближенные аналитические формулы для оценки характеристик синтеза. С использованием данных экспериментов и аналитических соотношений методом обратной задачи найдены кинетические константы, определяющие динамику процесса. Показано, что при повышении относительной плотности реакционного образца в диапазоне значений относительной плотности от 0,4 до 0,6 скорость распространения фронта горения монотонно растет. Глубина проникновения расплава меди из центра образца в никель-алюминиевую матрицу зависит от относительной плотности образца и диаметра медной проволоки: более высокие их значения приводят к увеличению области жидкофазной пропитки. Темп смачивания расплавом меди порошкового каркаса из никеля и алюминия лимитируется скоростью волны синтеза. На основе опытных данных и аналитических соотношений проведена оценка эффективных кинетических констант, характеризующих высокотемпературный синтез реакционной смеси Ni + Al в присутствии добавок меди. Вычислены тепловой эффект реакции образования интерметаллида NiAl и предэкспоненциальный множитель в уравнении химического превращения; установлена величина показателя степени в соотношении для теплопроводности смеси; найдена константа, определяющая процесс пропитки расплавом меди никель-алюминиевой матрицы. Макроскопический подход, используемый для анализа процесса синтеза интерметаллида NiAl, позволяет определить все искомые физико-химические характеристики и параметры модели. Математическая модель пригодна для прогностических оценок и анализа экспериментальных данных в макроскопическом приближении. Получены приближенные аналитические формулы для расчета характеристик синтеза интерметаллида NiAl. Они позволяют рассчитывать характеристики сквозного канала и могут быть применены для расчета изделий из NiAl.

Ключевые слова: эксперимент, математическая модель, интерметаллид NiAl, химическое превращение, капиллярное впитывание, волна горения.

Лапшин О.В. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

Шульпеков А.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: shulp@yandex.ru.

Габбасов Р.М. – канд. техн. наук, науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: ramilus@yandex.ru.

Китлер В.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: vladimir_kitler1@mail.ru.

Для цитирования: Лапшин О.В., Шульпеков А.М., Габбасов Р.М., Китлер В.Д. Горение в системе Ni–Al с добавкой Cu (порошок или стержень). Эксперимент и математическая модель. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 33–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-33-43.

Combustion in Ni–Al system with Cu additive (powder or rod) Experiment and mathematical model

O.V. Lapshin, A.M. Shul'pekov, R.M. Gabbasov, V.D. Kitler

Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS), Tomsk, Russia

Received 11.10.2019, revised 23.12.2019, accepted for publication 25.12.2019

Abstract: Experimental studies were carried out with theoretical calculations of wave synthesis in the Ni–Al–Cu system were performed using the mathematical model developed. Approximate analytical formulas were obtained for synthesis performance

evaluation. The inverse problem method was used to get kinetic constants that determine process dynamics based on the experimental data and analytical relationships. It is shown that the combustion front propagation velocity increases monotonically with an increase in the reaction sample relative density in the range of relative density values of 0.4 to 0.6. The depth of copper melt penetration from the center of the sample into the nickel-aluminum matrix depends on the relative density of the sample and copper wire diameter: higher densities and larger diameters lead to an increase in the liquid-phase impregnation area. The rate of nickel and aluminum powder frame wetting with copper melt is limited by the synthesis wave speed. Based on the experimental data and analytical ratios, we estimated the effective kinetic constants describing the high-temperature synthesis of the Ni + Al reaction mixture in the presence of copper additives. The thermal effect of the NiAl intermetallic formation reaction and the preexponential factor in the chemical transformation equation are calculated, the exponent value in the ratio for the mixture thermal conductivity is established; a constant determining the process of nickel-aluminum matrix impregnation with copper melt is found. The macroscopic approach used to analyze the NiAl intermetallic synthesis makes it possible to determine all the desired physicochemical characteristics and model parameters. The mathematical model is suitable for predictive estimates and experimental data analysis in the macroscopic approximation. Approximate analytical formulas are obtained for calculating the NiAl intermetallic synthesis characteristics. They allow for calculating the through channel characteristics and can be used in the design of NiAl products.

Keywords: experiment, mathematical model, NiAl intermetallic compound, chemical transformation, capillary absorption, combustion wave.

Lapshin O.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

Shul'pekov A.M. – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: shulp@yandex.ru.

Gabbasov R.M. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: ramilus@yandex.ru.

Kitler V.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math), researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: vladimir_kitler1@mail.ru.

For citation: Lapshin O.V., Shul'pekov A.M., Gabbasov R.M., Kitler V.D. Combustion in Ni–Al system with Cu additive (powder or rod). Experiment and mathematical model. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 33–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-33-43.

Введение

Создание перспективных материалов с заданным комплексом специфицированных качеств (например, с повышенными пределами прочности, жаростойкости, износостойкости и т.д.), пригодных для сложных условий эксплуатации, требует развития научных представлений о путях формирования в материалах соответствующих структурно-фазовых состояний, ведущих к существенному улучшению их технико-экономических показателей. В особой степени это можно отнести к сплавам и композиционным материалам, полученным на основе интерметаллических соединений никеля с алюминием, характеризующихся высокими показателями жаропрочности и жаростойкости.

Применение технологического горения для синтеза высокотемпературных материалов сдерживается недостаточной изученностью физико-химических процессов в волне высокотемпературного синтеза [1, 2]. В то же время необходимо отметить, что изучению СВС в системе Ni–Al, как экспериментальному, так и теоретическому, посвящено значительное количество исследований,

позволивших раскрыть и объяснить многие механизмы и закономерности, описывающие данный процесс [1–6].

Вместе с тем для большинства интерметаллидообразующих систем, в том числе и для системы Ni–Al, до сих пор малоисследованной остается проблема влияния капиллярных течений расплава металлов на неизотермические пространственные волны химического превращения в пористых гетерогенных средах. Обзор существующей литературы показывает, что описание тепло- и массообмена в пористой среде является для ряда практически важных приложений отрывочным [7]. Классический анализ кинетики пропитки пористых тел расплавами встречает значительные трудности при интенсивном нагреве, изменении размеров частиц пористой среды и протекании химической реакции [8–10]. Следует отметить, что зачастую между расплавленным металлом и матрицей протекают физико-химические процессы, препятствующие образованию конечного продукта заданного фазового состава [10].

Целью работы являлось исследование экспериментальными и теоретическими методами волнового высокотемпературного синтеза образцов на основе интерметаллида NiAl, содержащих добавку меди.

Для удобства обработки экспериментов по оценке кинетических характеристик пропитки медью никель-алюминиевого каркаса процесс СВС проводили на цилиндрических образцах из смеси порошков никеля и алюминия с медным стержнем, располагавшимся вдоль оси порошковой заготовки. Отдельные эксперименты выполняли на образцах, в которых к стехиометрической смеси порошков Ni и Al добавляли порошок меди в количестве от 1 до 10 мас.% по отношению к смеси Ni + Al.

Методика проведения экспериментов

Для исследования использовали порошки никеля (ПНК1-Л7) и алюминия (АСД-4). Их смешивали в соотношении 68,5 мас.% Ni и 31,5 мас.% Al (стехиометрия NiAl). Полученную смесь выдерживали 3 ч в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200 °С. Смесь прессовали в виде цилиндра диаметром 15 мм. Относительная плотность образцов в зависимости от усилия прессования находилась в диапазоне $\bar{\rho} = 0,4 \div 0,6$.

В исходную смесь Ni—Al добавляли медь либо в виде медной проволоки диаметром 1 мм, располагавшейся вдоль оси образца (в большинстве случаев), либо в форме порошка количеством от 1 до 10 мас.%. Порошок меди (ПМС1) добавляли в смесь никеля и алюминия и перемешивали до однородного состояния.

Инициирование реакции проводили с помощью таблетки смеси 70 мас.% Ti + 30 мас.% В, которую нагревали электрической спиралью. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, а.

Для регистрации термограмм и определения максимальной температуры фронта горения термопары марки BP5/20 подключали к АЦП La20USB (ЗАО «Руднев-Шиляев», г. Москва) и персональному компьютеру. Скорость распространения фронта волны горения оценивали с помощью скоростной видеокамеры «Motion ProX-3» (Imaging Solutions GmbH, Германия). Фазовый состав продуктов синтеза изучали на портативном настольном рентгеновском приборе РИКОР (излучение CoK_α), предоставленном ТомЦКП СО РАН

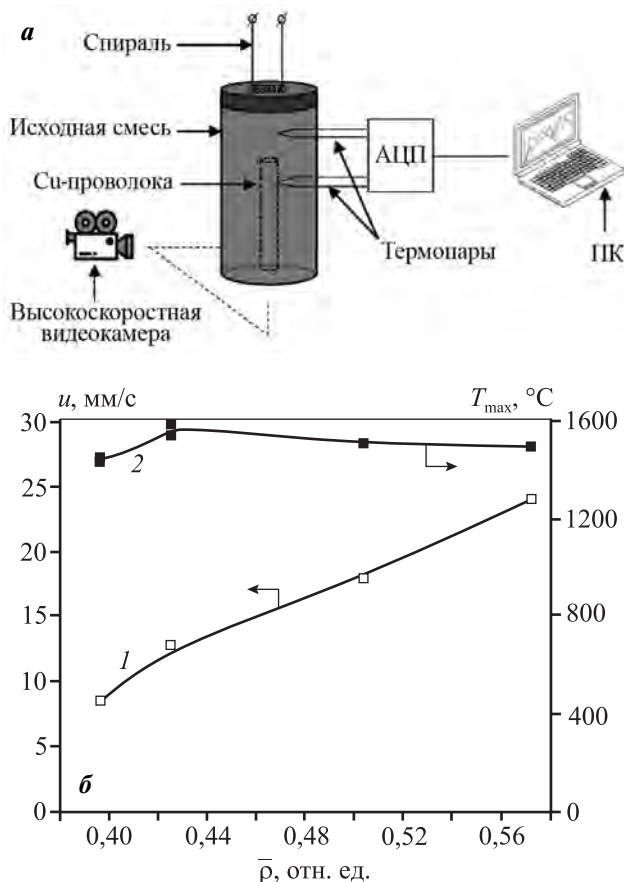


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и графики (б) скорости (1) и максимальной температуры (2) фронта волны горения образцов без меди в зависимости от относительной плотности образца

Fig. 1. Experimental scheme (a) and speed (1) and maximum temperature (2) curves (b) of sample combustion wave front without copper depending on sample relative density

(г. Томск). Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Axiovert 200M» (Carl Zeiss, Германия). Концентрацию меди в образцах определяли с помощью локального микро-рентгеноспектрального анализа (EDAX).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Было изучено влияние относительной плотности образцов ($\bar{\rho}$) на скорость распространения фронта волны горения (u) и его максимальную температуру ($T_{\max}$). Величина u монотонно растет при повышении $\bar{\rho}$, в то время как зависимость $T_{\max}$ практически не изменяется (см. рис. 1, б). Эти результаты согласуются с данными [11, 12].

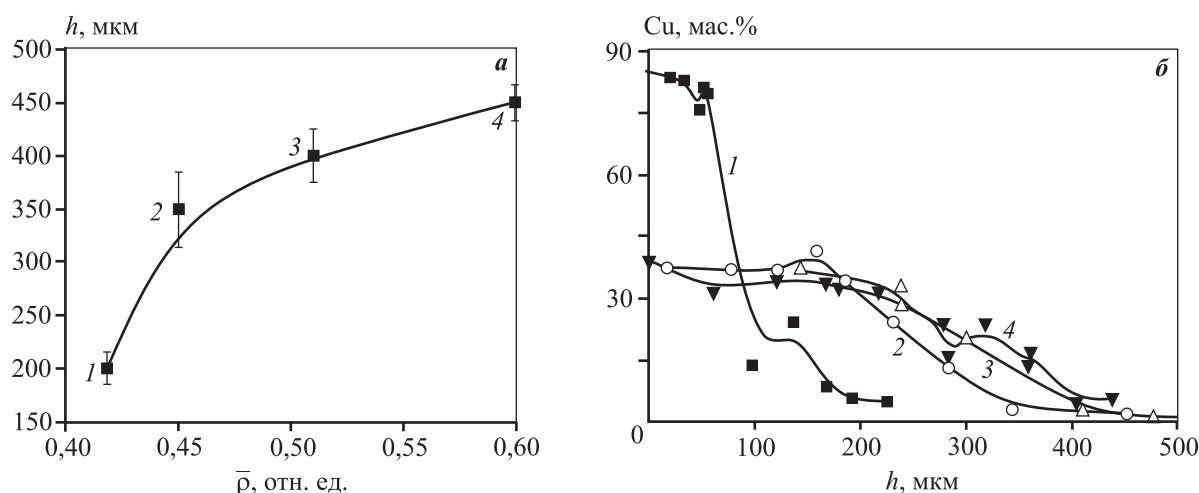


Рис. 2. Глубина проникновения меди (h) для образцов с медной проволокой в зависимости от относительной плотности образца (**a**) и распределение меди вдоль радиальной оси образца (**б**) $\bar{\rho} = 0,42$ (1), 0,45 (2), 0,51 (3), 0,6 (4)

Fig. 2. Copper penetration depth (h) for samples with copper wire depending on sample relative density (**a**) and copper distribution along the sample radial axis (**b**) $\bar{\rho} = 0,42$ (1), 0,45 (2), 0,51 (3), 0,6 (4)

Методом локального микрорентгеноспектрального анализа исследовано распределение меди в радиальном направлении от центра образца. Образец в данном случае представлял собой цилиндр из прессованной смеси Ni—Al диаметром 15 и высотой 10—12 мм с впрессованной вдоль его оси медной проволокой $\varnothing 1$ мм. После синтеза на всех образцах, кроме одного с плотностью 0,4, на месте медной проволоки образуется цилиндрическая полость диаметром около 1 мм, время появления которой $t_* \approx 0,95$ с. Медь при этом перераспределяется в радиальном направлении, и ее концентрация уменьшается от центра к краю образца (рис. 2, б).

Исходя из того, что предел обнаружения меди методом локального микрорентгеноспектрального анализа составляет 0,5 мас.% и более низкую ее концентрацию можно принять за ноль, рассчитана глубина проникновения меди в образец, которая растет с уменьшением пористости последнего (рис. 2, а).

Исследования, проведенные с проволокой $\varnothing 2$ мм, не увенчались успехом — образования цилиндрической полости не происходило. Вероятно, это связано с недостаточным контактом между медной проволокой и реакционной смесью, а также со скоротечностью процесса синтеза. В результате большое количество меди не успевало прогреться, расплавиться и впитаться в никель-алюминиевую матрицу.

На рентгенограммах, полученных для модельных образцов (смесь Ni + Al + Cu), обнаружены рефлексы отражения единственной фазы — NiAl. Это, вероятно, свидетельствует об образовании твердого раствора меди в NiAl. Таким образом, мы предполагаем, что в области пропитки материалы матрицы и расплава реагируют друг с другом с формированием единой структуры.

Изменение плотности образцов после синтеза не превышает 10—20 % — например, для одного из них исходная плотность составляла $2,45 \text{ г/см}^2$, а после синтеза была $2,86 \text{ г/см}^2$.

Математическая модель

Рассмотрим цилиндрический реакционный образец (прессовку) размером X , состоящий из порошковой смеси Ni + Al. Вдоль оси образца может располагаться медный стержень диаметром r_0 . К левому торцу прессовки приложен тепловой импульс (горячая стенка W температурой T_W), который инициирует в реакционной смеси волну горения. Время действия теплового импульса — t_W .

Примем следующие упрощения:

1. Постановка задачи рассматривается в макроскопическом приближении. Конечный продукт NiAl образуется в одностадийной необратимой реакции. Процесс синтеза — адиабатический.

2. Так как эксперименты показали, что изме-

нение в плотностях исходной смеси и продукта не превышает 10–20 %, то будем полагать их равными. Это позволяет не рассматривать движение вещества и пренебрегать объемными изменениями смеси в ходе химического превращения.

3. Будем пренебрегать химической реакцией меди с каркасом из никеля и алюминия, что обусловлено небольшой массой медного стержня и малой его удельной поверхностью по сравнению с остальной порошковой смесью.

4. Между медным стержнем и реакционной смесью осуществляется идеальный теплообмен, по сечению образца распределение температуры отсутствует.

5. Полагаем, что реакционная порошковая смесь состоит из эквивалентных сферических реакционных ячеек радиусом r , представляющих собой тугоплавкую частицу никеля, окруженную слоем легкоплавкого алюминия в соответствии со стехиометрией смеси. Поэтому для размера r в итоге можно записать следующее соотношение:

$$r = r_{\text{Ni}} \left(1 + \frac{\rho_{\text{Ni}} A_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}} A_{\text{Ni}}} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

Для принятых выше допущений уравнения теплопроводности и химического превращения принимают вид

$$\bar{\rho} \sum_i (v_i c_{pi} \rho_i) \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\rho} (1 - v_{\text{Cu}}) \rho_{\text{NiAl}} [Q + \sum_j c_j L_j e(T - T_{L,j})] \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \lambda(\bar{\rho}) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2)$$

$$\partial \alpha / \partial t = f(\alpha) k_0 \exp[-E/(RT)]. \quad (3)$$

Соотношения для изменения массовых долей алюминия (μ_{Al}), никеля (μ_{Ni}), продукта NiAl (μ_{NiAl}) и меди (μ_{Cu}) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Al}} &= \frac{(1-\alpha)m_{\text{Al}}^0}{m_{\text{Ni}}^0 + m_{\text{Al}}^0 + m_{\text{Cu}}^0} = (1-\mu_{\text{Cu}})(1-c_{\text{Ni}})(1-\alpha), \\ \mu_{\text{Ni}} &= \frac{(1-\alpha)m_{\text{Ni}}^0}{m_{\text{Ni}}^0 + m_{\text{Al}}^0 + m_{\text{Cu}}^0} = (1-\mu_{\text{Cu}})c_{\text{Ni}}(1-\alpha), \\ \mu_{\text{NiAl}} &= \frac{\alpha(m_{\text{Ni}}^0 + m_{\text{Al}}^0)}{m_{\text{Ni}}^0 + m_{\text{Al}}^0 + m_{\text{Cu}}^0} = (1-\mu_{\text{Cu}})\alpha, \\ \mu_{\text{Cu}} &= \frac{m_{\text{Cu}}^0}{m_{\text{Ni}}^0 + m_{\text{Al}}^0 + m_{\text{Cu}}^0}. \end{aligned} \quad (4)$$

Найдем плотность смеси ρ_{Σ} . В силу сделанных выше допущений можно записать следующее равенство:

$$\left(\frac{m_{\text{Al}}^0}{\rho_{\text{Al}}} + \frac{m_{\text{Ni}}^0}{\rho_{\text{Ni}}} + \frac{m_{\text{Cu}}^0}{\rho_{\text{Cu}}} \right) \rho_{\Sigma} = m_{\text{Al}}^0 + m_{\text{Ni}}^0 + m_{\text{Cu}}^0,$$

из которого, после несложных преобразований, определяем

$$\rho_{\Sigma} = \frac{\rho_{\text{Al}} \rho_{\text{Ni}} \rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Ni}} \rho_{\text{Cu}} \mu_{\text{Al}} + \rho_{\text{Al}} \rho_{\text{Cu}} \mu_{\text{Ni}} + \rho_{\text{Al}} \rho_{\text{Ni}} \mu_{\text{Cu}}}. \quad (5)$$

Используя (5), в итоге для связи между массовыми (μ_i) и объемными (v_i) долями веществ в смеси запишем соотношение

$$v_i = \mu_i \rho_{\Sigma} / \rho_i. \quad (6)$$

Объемные доли Ni и Al, участвующих в образовании интерметаллида NiAl, составляют

$$\begin{aligned} v'_{\text{Al}} &= \frac{(1-c_{\text{Ni}})\rho_{\text{Ni}}}{[\rho_{\text{Ni}}(1-c_{\text{Ni}}) + \rho_{\text{Al}}c_{\text{Ni}}]}, \\ v'_{\text{Ni}} &= \frac{c_{\text{Ni}}\rho_{\text{Al}}}{[\rho_{\text{Ni}}(1-c_{\text{Ni}}) + \rho_{\text{Al}}c_{\text{Ni}}]}. \end{aligned} \quad (7)$$

В (1)–(7) приняты следующие обозначения:

r_{Ni} — радиус частицы никеля; $i = \text{Ni}, \text{Al}, \text{NiAl}, \text{Cu}$; $j = \text{Ni}, \text{Al}$; m_i^0 — исходные массы веществ; $c_{p\text{Al}} = c_{p\text{Al}}^0 + L_{\text{Al}}\delta(T - T_{L,\text{Al}})$, $c_{p\text{Ni}} = c_{p\text{Ni}}^0 + L_{\text{Ni}}\delta(T - T_{L,\text{Ni}})$, $c_{p\text{NiAl}} = c_{p\text{Al}}^0 v'_{\text{Al}} + c_{p\text{Ni}}^0 v'_{\text{Ni}}$, $c_{p\text{Cu}} = c_{p\text{Cu}}^0 + L_{\text{Cu}}\delta(T - T_{L,\text{Cu}})$ — теплоемкости веществ с учетом фазового перехода; $c_{p\text{Al}}^0$, $c_{p\text{Ni}}^0$, $c_{p\text{Cu}}^0$ — часть теплоемкости алюминия, никеля и меди, не зависящая от фазового перехода; ρ_{Al} , ρ_{Ni} , $\rho_{\text{NiAl}} = \frac{\rho_{\text{Al}} \rho_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}(1-c_{\text{Ni}}) + \rho_{\text{Al}}c_{\text{Ni}}}$, ρ_{Cu} — плотности веществ; $\bar{\rho}$ — относительная плотность порошкового образца; $c_{\text{Ni}} = A_{\text{Ni}}/(A_{\text{Ni}} + A_{\text{Al}})$ — массовая концентрация никеля в продукте реакции (NiAl); A_{Ni} , A_{Al} — атомные массы никеля и алюминия; t — время; x — пространственная координата; T — температура; m_i^0 — исходная масса; $T_{L,i}$, L_i — соответственно температура и теплота плавления i -го компонента ($i = \text{Ni}, \text{Al}, \text{Cu}$); Q — тепловой эффект реакции; α — глубина химического превращения, определенная как массовая доля продукта в реагирующей смеси; $f(\alpha)$ — кинетический закон; k_0 — предэкспонента; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; $\lambda = \lambda_0 \bar{\rho}^n$ — зависящая от плотности теплопроводность смеси; n — показатель степени; $\lambda_0 = \sum_{i=\text{Ni}, \text{Al}, \text{Cu}} \lambda_i v_i^0$ — коэффициент теплопроводности беспористой смеси (ве-

личины v_i^0 определяются соотношениями (5) и (6)

при $\alpha = 0$; $\delta(T - T_{L,i}) = \begin{cases} 0 & \text{при } T \neq T_{L,i} \\ \infty & \text{при } T = T_{L,i} \end{cases}$ — δ -функция

Дирака; $e(T - T_{L,i}) = \begin{cases} 0 & \text{при } T < T_{L,i} \\ 1 & \text{при } T \geq T_{L,i} \end{cases}$ — функция Хэвисайда.

Для оценки параметров растекания расплава меди по реагирующей смеси никеля с алюминием воспользуемся уравнением, определяющим скорость пропитки пористого тела жидким веществом [1, 13]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_L s \sigma \cos \theta}{(1 - \bar{p})^2 h} e(T - T_{L,Cu}), \quad (8)$$

где h — толщина пропитанного слоя; k_L — коэффициент фильтрации расплава; $s = 3/r$ — удельная поверхность частиц в никель-алюминиевой матрице; σ — поверхностное натяжение; θ — угол смачивания. В уравнении (8) предполагается, что расплав меди при растекании на своем пути полностью заполняет объем порового пространства.

Далее считаем, что расход расплавленного стержня в никель-алюминиевую матрицу в плоскости сечения образца осуществляется по всем направлениям одинаково. В этом случае нетрудно оценить максимальную величину пропитки $h = h_*$ из условия сохранения количества растекающегося расплава меди в сечении образца:

$$\pi \frac{r_0^2}{4} = \pi \left[\left(h_* + \frac{r_0}{2} \right)^2 - \frac{r_0^2}{4} \right] (1 - \bar{p}). \quad (9)$$

Из выражения (9) после несложных преобразований получаем равенство

$$h_* = \frac{r_0}{2} \left(\sqrt{\frac{2 - \bar{p}}{1 - \bar{p}}} - 1 \right). \quad (10)$$

Начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$t = 0: T(x) = T_0, \alpha(x) = 0; \quad (11)$$

$$x = 0: T = T_W (t < t_W), \partial T / \partial x = 0 (t \geq t_W);$$

$$x = X: T = T_0. \quad (12)$$

В (11), (12) величина T_0 — начальная температура смеси.

Решение задачи и анализ результатов

Значения исходных параметров для расчетов были следующими [14, 15]: $c_{pNi}^0 = 440$ Дж/(кг·К); $c_{pAl}^0 = 903$ Дж/(кг·К); $c_{pCu}^0 = 384,9$ Дж/(кг·К); $\lambda_{Ni} =$

$= 90,9$ Дж/(м·К·с); $\lambda_{Al} = 237$ Дж/(м·К·с); $\lambda_{Cu} = 401$ Дж/(м·К·с); $\rho_{Ni} = 8900$ кг/м³; $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³; $\rho_{Cu} = 8920$ кг/м³; $T_{L,Al} = 933,3$ К; $T_{L,Ni} = 1726$ К; $T_{L,Cu} = 1356,6$ К; $L_{Al} = 3,9 \cdot 10^5$ Дж/кг; $L_{Ni} = 3 \cdot 10^5$ Дж/кг; $L_{Cu} = 2 \cdot 10^5$ Дж/кг; $A_{Al} = 26,7$; $A_{Ni} = 58,7$; $c_{Ni} = 0,69$; $T_0 = 300$ К.

Будем рассматривать режим протекания химического взаимодействия (синтез интерметаллида NiAl) в диффузионном приближении и примем наиболее простой его вид, учитывающий торможение реакции через слой продукта [16]: $f(\alpha) = 1/\alpha$.

Аналитические оценки и определение кинетических констант

Для нахождения приближенного аналитического решения рассмотрим стационарную задачу в системе координат, движущейся со скоростью волны горения u в направлении $-\infty$. Также используем допущение, что теплоемкость реагирующей смеси равна ее исходной теплоемкости.

Определим величину максимальной температуры в волне горения, проинтегрировав (2) с учетом (3). В итоге получим следующую зависимость:

$$T_m \approx T_0 + (1 - v_{Cu}) \rho_{NiAl} \frac{Q}{\sum_i (v_i^0 c_{pi}^0 \rho_i)} - v_{Cu} \rho_{Cu} \frac{L_{Cu}}{\sum_i (v_i^0 c_{pi}^0 \rho_i)}. \quad (13)$$

Для приближенной аналитической оценки параметров скорости горения сделаем допущение, что фазовые переходы твердого металла в расплав осуществляются в режиме Стефана. В этом случае плавление компонентов и продукта на скорость распространения волны горения практически не влияет [17, 18]. С учетом принятого допущения после несложных, но громоздких преобразований, описание которых можно найти, например, в работе [2], формулу для расчета скорости волны горения представим в виде

$$u = (\bar{p})^{\frac{n-1}{2}} T_m \sqrt{\frac{\lambda_0 R k_0 \exp[-E/(RT_m)]}{(1 - v_{Cu}) Q E \rho_{NiAl}}} \left[\int_0^1 \frac{(1 - \alpha)}{f(\alpha)} d\alpha \right]^{-1}.$$

В данном случае рассматривается кинетический закон химического реагирования через слой продукта, поэтому предыдущее выражение перепишем следующим образом:

$$u = (\bar{p})^{\frac{n-1}{2}} T_m \sqrt{\frac{\lambda_0 R k_0 \exp[-E/(RT_m)]}{6(1 - v_{Cu}) Q E \rho_{NiAl}}}. \quad (14)$$

Далее, интегрируя (8) при $T \geq T_{L,Cu}$ и $e(T - T_{L,Cu}) = 1$, находим зависимость от времени расстояния, пройденного расплавом меди в процессе пропитки:

$$h = \sqrt{\frac{k_L s \sigma \cos \theta}{(1 - \bar{\rho})^2}} t. \quad (15)$$

Из (15) вычислим время полной пропитки жидким металлом пористого тела:

$$t_* = \frac{h_*^2 (1 - \bar{\rho})^2}{k_L s \sigma \cos \theta}. \quad (16)$$

В уравнении (16) величина h_* рассчитывается из выражения (10).

При решении теоретических и практических задач синтеза существенная проблема — знание эффективных кинетических констант, характеризующих данный процесс. Определить их можно, основываясь на результатах экспериментов с применением построенной математической модели.

Воспользовавшись формулой (13), по экспериментально найденной максимальной температуре в волне горения можно вычислить тепловой эффект реакции синтеза интерметаллида NiAl:

$$Q = \frac{\sum_i (v_i^0 c_{pi}^0 \rho_i) (T_m - T_0) + v_{Cu} \rho_{Cu} L_{Cu}}{(1 - v_{Cu}) \rho_{NiAl}}. \quad (17)$$

Анализируя рис. 1, б, также можно заключить, что скорость волны горения порошкового образца из смеси Ni + Al в отсутствие меди ($v_{Cu} = 0$) практически линейно зависит от его относительной плотности. Поэтому, для того чтобы в формуле (14) параметры u и $\bar{\rho}$ стали линейно зависимы, необходимо выполнение следующего условия для показателя степени в коэффициенте теплопроводности: $(n - 1)/2 = 1$. Отсюда имеем $n = 3$. Экспериментально определенная скорость волны горения позволяет оценить величину предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении химического превращения (3) в случае, если известно значение энергии активации E . Далее, используя (14) при $v_{Cu} = 0$ и $n = 3$, записываем формулу для нахождения предэкспоненциального множителя:

$$k_0 = \frac{6u^2 Q E \rho_{NiAl} \exp[E/(RT_m)]}{\bar{\rho}^2 T_m^2 \lambda_0 R}. \quad (18)$$

Значения эффективной энергии активации химического взаимодействия в системе Ni—Al, найденные различными авторами, существенно отличаются и составляют величину порядка

100000—158000 Дж/моль [19—22]. В настоящих расчетах из предложенного диапазона значений E использовалась максимально возможная энергия активации, обеспечивающая стационарное прохождение волны горения в моделируемых условиях синтеза. Выявлено, что в этом случае $E = 115000$ Дж/моль. При энергии активации, превышающей данную величину, процесс синтеза интерметаллида становится нестационарным.

По экспериментально установленному времени поступления жидкой меди в никель-алюминиевую матрицу t_* определяем комплекс $K = k_L s \sigma \cos \theta$, характеризующий динамику пропитки расплавом тугоплавкого материала. Воспользовавшись зависимостями (15) и (16), в итоге получаем

$$K = \frac{r_0^2 r}{12 t_*} \left(\sqrt{\frac{2 - \bar{\rho}}{1 - \bar{\rho}}} - 1 \right) (1 - \bar{\rho}). \quad (19)$$

Решение обратной задачи по соотношениям (17)—(19) позволило установить величины следующих параметров: $Q = (1,09 \pm 0,03) \cdot 10^6$ Дж/кг; $k_0 = (3,65 \pm 2,15) \cdot 10^6$ с⁻¹; $K = 4,36 \cdot 10^{-13}$ м³/с. Отметим, что в силу допущения о полном заполнении объема пор в зоне медного расплава значение найденного комплекса K является его верхней оценкой и некоторой эффективной величиной, в частности не зависящей от температуры.

Численный анализ

Для проверки построенной математической модели и ее соответствия данным экспериментов проводили численные расчеты. Систему уравнений и математических соотношений (1)—(10) с начальными и граничными условиями (11), (12) решали с использованием неявной разностной схемы методом прогонки. Скорость горения вычисляли по скорости перемещения поверхности химического превращения, на которой $\alpha = 0,5$. Аппроксимационную сходимость проверяли сгущением узлов расчетной сетки. Консервативность разностной схемы контролировали выполнением закона сохранения энергии во всей расчетной области.

На рис. 3 представлена структура волны горения в системе Ni—Al с добавкой меди. Видно, что в результате химической реакции происходит интенсивный рост температуры (рис. 3, а) и глубины химического превращения исходных компонентов в интерметаллид NiAl (кр. 1 на рис. 3, б). Из рис. 3, б видно, что по мере образования продукта осуществ-

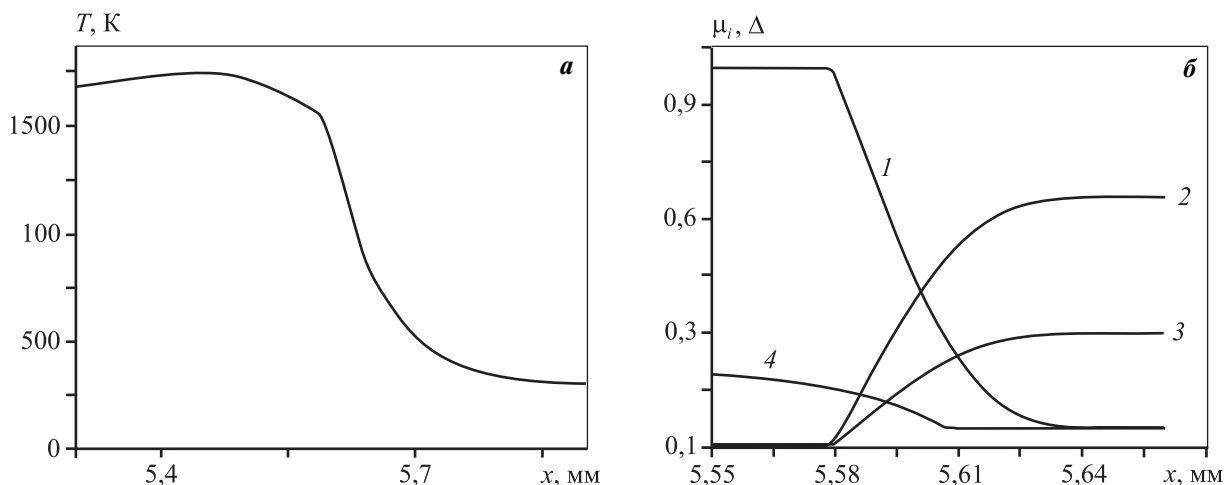


Рис. 3. Структура волны горения в системе Ni—Al—Cu при $\bar{\rho} = 0,5$, $r_0 = 2$ мм

а — температура; **б** — массовые доли интерметаллида NiAl (1, $i = \text{NiAl}$), никеля (2, $i = \text{Ni}$), алюминия (3, $i = \text{Al}$) и относительная глубина пропитки реакционного образца расплавом меди (4)

Fig. 3. Combustion wave structure in the Ni—Al—Cu system at $\bar{\rho} = 0,5$, $r_0 = 2$ mm

а — temperature; **б** — mass fractions of NiAl intermetallic compound (1, $i = \text{NiAl}$), nickel (2, $i = \text{Ni}$), aluminum (3, $i = \text{Al}$) and relative depth of reaction sample impregnation with copper melt (4)

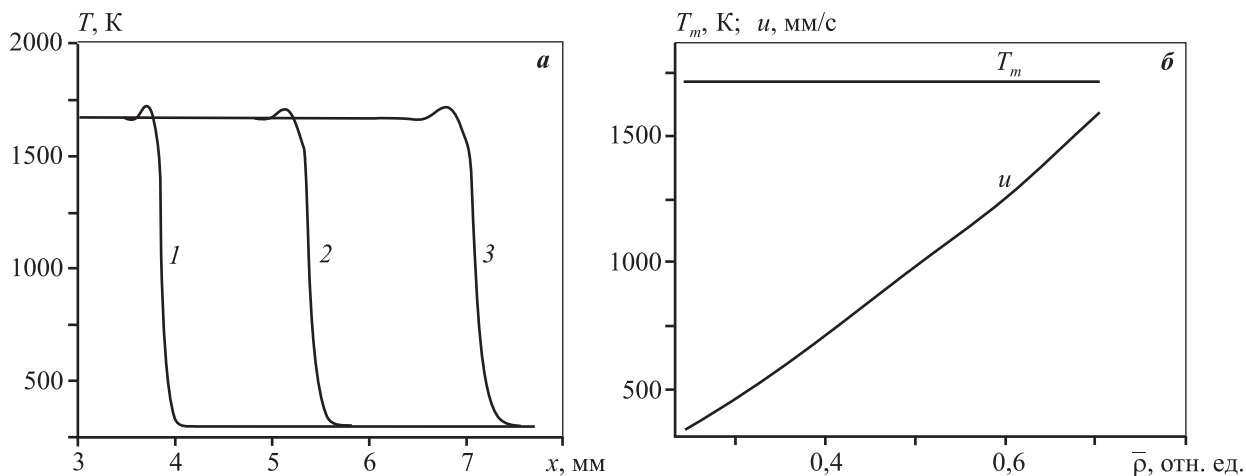


Рис. 4. Термограммы процесса синтеза интерметаллида NiAl при $v_{\text{Cu}} = 0$ и различных значениях $\bar{\rho}$ (**а**) и зависимости температуры и скорости горения при $v_{\text{Cu}} = 0$ от относительной плотности порошкового образца (**б**)

а — $\bar{\rho} = 0,4$ (1); 0,5 (2); 0,6 (3)

Fig. 4. Thermograms of NiAl intermetallic compound synthesis at $v_{\text{Cu}} = 0$ and different $\bar{\rho}$ values (**а**) and dependences of burning temperature and speed at $v_{\text{Cu}} = 0$ on powder sample relative density (**б**)

а — $\bar{\rho} = 0,4$ (1); 0,5 (2); 0,6 (3)

вляется расходом участвующих в реакции исходных компонентов смеси, в силу чего массовые концентрации Ni (кр. 2) и Al (кр. 3) уменьшаются. При $T \geq T_{L,\text{Cu}}$ расположенный вдоль центра образца медный стержень плавится и начинается ка-

пиллярное впитывание образовавшегося расплава в никель-алюминиевую матрицу. Одновременно с этим наблюдается постепенное увеличение относительной глубины пропитки $\Delta = h/h_*$ пористой прессовки жидкой медью, продвигающейся от

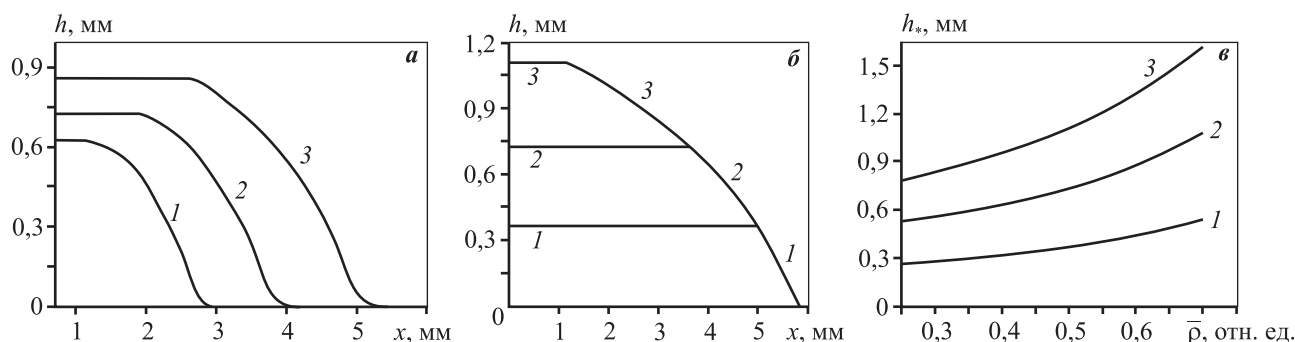


Рис. 5. Профили толщины слоя, пропитанного расплавом меди, при $r_0 = 2$ мм и различных значениях $\bar{\rho}$ (а), а также при $\bar{\rho} = 0,5$ и различных значениях r_0 (б) и зависимости максимальной глубины пропитки от относительной плотности образца при различных значениях r_0 (в)

а — $\bar{\rho}$: 1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6

б, в — r_0 , мм: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3

Fig. 5. Thickness profiles of the layer impregnated with copper melt at $r_0 = 2$ mm and different $\bar{\rho}$ values (a), as well as at $\bar{\rho} = 0,5$ and different r_0 values (б) and dependences of maximum impregnation depth on sample relative density at different values r_0 (в)

а — $\bar{\rho}$: 1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6

б, в — r_0 , mm: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3

центральных областей к периферийной ее части (кр. 4 на рис. 3, б).

Температурно-временные характеристики синтеза интерметаллида NiAl в зависимости от плотности образца демонстрирует рис. 4. Видно, что с увеличением плотности, а следовательно, с усилением теплопроводности возрастает интенсивность теплопередачи в реакционной смеси (температурные профили 1–3 на рис. 4, а). Последнее способствует росту скорости распространения волны горения в более компактных порошковых образцах (см. рис. 4, б). Величина максимальной температуры в волне горения не зависит от плотности образца и с повышением $\bar{\rho}$ не меняется.

Расчетные профили толщины слоя, пропитанного расплавом меди, в пористом никель-алюминиевом каркасе и конечная глубина пропитки представлены на рис. 5. Видно, что в более плотных реакционных образцах происходит расширение области пропитки, сопровождающееся ростом конечной глубины h_{*} , а также повышается темп смачивания, определяемый скоростью движения фронта горения.

Увеличение диаметра медного стержня приводит к наращиванию слоя пропитки, но не влияет на расположение профиля глубины смачивания вдоль пространственной координаты x (см. рис. 5, б, в).

Представленные на рис. 4 и 5 теоретические результаты удовлетворительно соответствуют данным экспериментальных исследований (см. рис. 1, б и рис. 2) — сохраняется порядок значений рассматриваемых величин, расхождение между теоретическими оценками и данными экспериментов составляет: для скорости горения (u) 7,8–43,2 %, для температуры горения (T_m) 2,17–7,1 %, для конечной глубины пропитки (h_{*}) 0–35,5 %.

Выводы

1. Скорость распространения фронта горения монотонно увеличивается при повышении относительной плотности реакционного образца в диапазоне значений $\bar{\rho}$ от 0,4 до 0,6.

2. Теоретические расчеты показывают, что глубина проникновения расплава меди из центра образца в никель-алюминиевую матрицу зависит от его компактности и диаметра медной проволоки: более высокая относительная плотность и больший диаметр приводят к увеличению области жидкофазной пропитки. Темп смачивания расплавом меди порошкового каркаса из никеля и алюминия лимитируется скоростью волны синтеза.

3. Получены приближенные аналитические формулы для расчета характеристик синтеза интерметаллида NiAl. На основе опытных данных

и аналитических соотношений проведена оценка эффективных кинетических констант, характеризующих высокотемпературный синтез реакционной смеси Ni + Al в присутствии добавок меди. Вычислены тепловой эффект реакции образования интерметаллида NiAl и предэкспоненциальный множитель в уравнении химического превращения; установлена величина показателя степени в соотношении для теплопроводности смеси; найдена константа, определяющая процесс пропитки расплавом меди никель-алюминиевой матрицы.

4. Используемый для анализа процесса синтеза интерметаллида NiAl макроскопический подход позволяет определить все искомые физико-химические характеристики и параметры модели. Построенная математическая модель пригодна для приближенных прогностических оценок и анализа экспериментальных данных в макроскопическом приближении.

Следующий этап развития предложенной математической модели будет состоять в учете химической реакции между медью и никель-алюминиевой матрицей, а также в замене используемого в уравнении (8) коэффициента поверхностного натяжения его функциональной зависимостью от температуры. Предполагается усложнение предложенной модели до двухтемпературной с разграничением температур в реакционной смеси и медном стержне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00081А).

Funding: The study was conducted under financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-03-00081A).

Литература/References

1. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Combustion for the synthesis of materials: An introduction to structural macrokinetics. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).
2. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Promising materials and technologies for self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
3. Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu., Konovalikhin S.V., Kochetov N.A. SHS in the Ni—Al system: A TRXRD study of product patterning. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 2. P. 101—105.
4. Boyarchenko O.D., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Vrel D. NiAl intermetallics dispersion-strengthened with silica, alumina, and mullite: Synthesis and characterization. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 2. P. 83—88.
5. Minseob K., Rostislav H., Jesse S., Choong-Shik Y. Thermochemical reactions of Al-based intermetallic composites to AlN. *Combust. Flame*. 2019. Vol. 200. P. 115—124.
6. Greenberg B.A., Ivanov M.A., Pushkin M.S., Inozemtsev A.V., Patselov A.M., Tankeyev A.P., Kuzmin S.V., Lysak V.I. Formation of intermetallic compounds during explosive welding. *Metall. Mater. Trans. A*. 2016. Vol. 47. No. 11. P. 5461—5473.
7. Vafai K. Handbook of porous media. 3-rd ed. N.Y.: Taylor and Francis Group, 2015.
8. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994.
Popel' S.I. Surface phenomena in melts. Moscow: Metallurgiya, 1994 (In Russ.).
9. Латухин Е.И., Амосов А.П., Борисов Д.В., Рябов А.М., Илларионов А.Ю. Взаимодействие пористой MAX-фазы карбосилицида титана с расплавом никеля в условиях процесса СВС. *Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Техн. науки*. 2017. No. 1 (53). С. 143—151.
Latukhin E.I., Amosov A.P., Borisov D.V., Ryabov A.M., Illarionov A.Yu. Interaction of the porous max phase of titanium carbosilicide with nickel melt under the conditions of the SHS process. *Vestnik Samarского gos. tekhn. un-ta. Ser. Tekhnicheskie nauki*. 2017. No. 1 (53). P. 143—151 (In Russ.).
10. Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A. Application of SHS process for fabrication of copper-titanium silicon carbide composite (Cu—Ti₃SiC₂). *IOP Conf. Ser.* 2018. 1115. 042003.
11. Мерзжанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
Merzhanov A.G., Mukas'yan A.S. Solid flame burning. Moscow: Torus Press, 2007 (In Russ.).
12. Касатский Н.Г., Филатов В.М., Найбороденко Ю.С. СВС в низкоэкзотермичных и высокоплотных алюминиевых системах. В сб.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез*. Под ред. Ю.М. Максимова. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1991. С. 63—65.
Kasatskii N.G., Filatov V.M., Naiborodenko Yu.S. SHS in low exothermic and high density aluminum systems. In:

- Self-propagating high-temperature synthesis*. Ed. Yu.M. Maksimov. Tomsk: Izd-vo Tomsk. un-ta, 1991. P. 63—65 (In Russ.).
13. Аксельруд Г.А., Альтишллер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983.
Aksel'rud G.A., Al'tshuller M.A. Introduction to capillary-chemical technology. Moscow: Khimiya, 1983 (In Russ.).
14. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. et al. Physical quantities: Directory. Moscow: Energoatomizdat, 1991 (In Russ.).
15. Смитлз К.Д. Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.
Smitlz K.D. Metals: Directory. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
16. Doraiswamy L.K., Sharma M.M. Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor design. N.Y.: John Wiley, 1984.
17. Smolyakov V.K. Inert additive melting in a gasless combustion wave. *Comb. Expl. Shock Wave*. 2002. Vol. 38. No. 5. P. 559—565.
18. Смоляков В.К. Фазовые переходы в волне безгазового горения. *Хим. физика*. 2002. Т. 21. No. 11. С. 97—105.
Smolyakov V.K. Phase transitions in a wave of gasless combustion. *Khimicheskaya fizika*. 2002. Vol. 21. No. 11. P. 97—105 (In Russ.).
19. Gasparyan A.G., Shteinberg A.S. Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder. *Comb. Expl. Shock Wave*. 1988. Vol. 24. No. 3. P. 324—330.
20. Naiborodenko Yu.S., Itin V.I., Belozarov B.P., Ushakov V.P. Phases and reactive-diffusion kinetics for mixed Al—Ni powders. *Russ. Phys. J.* 1973. Vol. 16. No. 11. P. 1507—1511.
21. Shilyaev M.I., Borzykh V.E., Dorokhov A.R. Laser ignition of nickel-aluminum powder systems. *Comb. Expl. Shock Wave*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 147—150.
22. Shilyaev M.I., Borzykh V.E., Dorokhov A.R. Determination of thermokinetic parameters from the inverse problem of an electrothermal explosion. *Comb. Expl. Shock Wave*. 1988. Vol. 28. No. 3. P. 258—262.

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-44-54

Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов

© 2020 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков

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

Статья поступила в редакцию 02.12.19 г., доработана 04.03.20 г., подписана в печать 06.02.20 г.

Аннотация: Исследовано влияние режимов смешения порошковых смесей титана и бора состава 81,5 % Ti + 18,5 % B в шаровой мельнице на технологические характеристики смесей, параметры горения и микроструктуру СВС-композитов. Показано, что зависимость удельного электросопротивления от плотности шихтовых прессовок для данного состава можно использовать в качестве критерия качества смешения, однородности смесей. Отмечено, что увеличение массы размоленных тел включает механизм механоактивации (МА) смесей. Для всех изученных смесей построены зависимости скорости и температуры горения от плотности. Скорости горения для смесей, подвергнутых механоактивации (отношение масс шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$; $1 : 12$), и без нее ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$) существенно отличаются. Для МА-смесей характерны различия по скоростям горения для шихтовых прессовок разной толщины. Тонкие прессовки горят с более высокой скоростью. Скорость горения смесей без МА (в случае меньшей массы размоленных тел) от толщины прессовок не зависит. Максимальные температуры горения всех исследуемых смесей в зависимости от плотности, времени смешения и массы размоленных тел имеют незначительные различия. Влияние толщины прессовок на температуру горения также не выявлено. Структура СВС-композитов зависит от режимов смешения. Мелкодисперсная структура композитов с зернами из диборида титана (менее 1 мкм) и связующей фазой на основе титана может быть получена только из МА-смесей. Из смесей, для которых процессы механоактивации не существенны, синтезированы сплавы со структурой, состоящей, в основном, из вытянутых зерен моноборида титана (до 40 мкм) и связующей фазы из твердого раствора бора в титане.

Ключевые слова: режимы смешения, механоактивация, порошковые смеси Ti + B, СВС-композит, скорость и температура горения, моноборид и диборид титана.

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

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 44–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-44-54.

Influence of Ti and B powder mixing modes on mixture properties and SHS composite microstructure

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, Russia

Received 02.12.2019, revised 04.03.2020, accepted for publication 06.02.2020

Abstract: The paper studies the influence of mixing modes for titanium and boron powder mixtures with the 81.5 % Ti + 18.5 % B composition in a ball mill on the process characteristics of mixtures, combustion parameters, and microstructure of SHS composites. It is shown that the dependence of the electrical resistivity on the density of charge compacts for the composition under study can be used as a criterion for mixing quality, mixture uniformity. It is noted that an increase in the grinding media mass includes the mechanism of mechanical activation (MA) of mixtures. Dependences of the burning speed and temperature on density were obtained for all the mixtures under study. Burning speeds for mixtures subjected to mechanical activation

($M_{ch}/M_{ball} = 1 : 7; 1 : 12$) and without it ($M_{ch}/M_{ball} = 1 : 4$) differ significantly. Mechanically activated mixtures feature by differences in burning speeds depending on the charge compact thickness. Thin compacts burn at a higher speed. The burning speed of mixtures without MA (in case of smaller grinding media masses) does not depend on the compact thickness. Maximum burning temperatures of all the mixtures studied have insignificant differences depending on the density, mixing time and grinding media mass. There was also no any effect of the compact thickness on the burning temperature observed. The structure of SHS composites depends on mixing modes. The finely dispersed structure of composites with titanium diboride grains (less than $1 \mu m$) and a titanium-based binder phase can be obtained only from MA mixtures. Alloys with a structure consisting mainly of elongated titanium monoboride grains (up to $40 \mu m$) and a binder phase of a solid solution of boron in titanium were synthesized of the mixtures for which mechanical activation processes are not essential.

Keywords: mixing modes, mechanical activation, Ti + B powder mixtures, SHS composite, burning speed and temperature, titanium monoboride and diboride.

Bogatov Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). Email: xxbroddy@gmail.com.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

For citation: Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Influence of Ti and B powder mixing modes on mixture properties and SHS composite microstructure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 44–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-44-54.

Введение

Металлокерамические композиты на основе системы Ti—B обладают уникальными свойствами [1–5] и широко используются в различных областях техники [6, 7]. Эффективным методом получения этих композитов является СВС-компактирование [8].

Экзотермическое взаимодействие в системе Ti—B происходит в широком интервале содержания бора (8,3–56,0 мас.%), что соответствует составам от Ti + 0,4B до Ti + 5,4B [9]. Несмотря на возможность изменения концентраций титана и бора в широком диапазоне в составе СВС-композитов и высокую активность исследований в этом направлении, был разработан только один сплав — СТИМ-4 [10–12]. Одной из причин такого положения дел является недостаточная проработка стадии подготовки порошковых смесей к синтезу.

Исследованию влияния режимов смешения как на свойства порошковых смесей, параметры горения прессовок, так и на характеристики синтезируемых материалов практически не уделялось внимания. Известно немного работ [13, 14], в которых изучали влияние времени и условий смешения многокомпонентных смесей на основе Ti—C, Zr—C на качество перемешивания и параметры горения. Специфика метода СВС-компактирования не позволяет применить классический подход к оценке качества смешивания

по распределению ключевого компонента [15] по нескольким причинам. Анализируемые по химическому составу пробы представляют из себя объемы смеси, на 1–2 порядка превосходящие элементарный реакционный объем, в котором протекает реакция СВС. Используемые порошки различаются по гранулометрическому составу, форме, размерам частиц, удельной поверхности и др. При этом перемешивание как в ступке (ручное), так и в шаровой мельнице может создать необходимые условия для взаимодействия компонентов смесей в режиме СВС. Однако условия приготовления смесей к синтезу могут оказывать существенное влияние и на параметры горения, и на структуру композитов.

Известны исследовательские работы [10, 16], в которых при одинаковом исходном соотношении порошковых компонентов титана и бора были получены СВС-композиты с различным фазовым составом. В работе [10] при содержаниях 81,5 % Ti и 18,5 % B был получен сплав со структурой, определяемой моноборидом титана (TiB) и титановой связкой. В работе [16] фазовый состав сплава с теми же концентрациями Ti и B состоял из диборида титана и твердого раствора на основе титана.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов смешения на однородность смесей Ti + B, характеристики горения прессовок

и микроструктуру синтезированных из этих смесей металлокерамических композитов.

1. Методика проведения исследований

Исследование процесса смешения порошков для системы Ti—В проводили в шаровой мельнице объемом 2,5 л при соотношении шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4; 1 : 7; 1 : 12$ и угловой скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм. Состав смесей рассчитывали на образование моноборида титана (Ti — 81,5 %, В — 18,5 %) согласно фазовой диаграмме состояния системы Ti—В [17, 18]. Электрическое сопротивление порошковых смесей титана и бора измеряли универсальным цифровым вольтметром В7-40/4 (завод СВТ, г. Минск, Респ. Беларусь) в зависимости от плотности шихтовых образцов диаметром 48 мм и массой 50 г. Насыпную плотность определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94, плотность утряски — согласно ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усреднялись по результатам 3—5 проб.

Металлокерамические композиты получали методом СВС-прессования в «песчаной пресс-форме» [8] с использованием шихтовых прессовок диаметром 48 мм и массой 50 г. Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. После окончания горения горячий продукт прессовали под давлением 100 МПа при времени выдержки под этим давлением в течение 5,0 с. Температуру (t_r) и скорость (U_r) горения определяли по микротермопарной методике [19] внутри реакционной пресс-формы вольфраморениевыми термопарами ВР-5/ВР-20 диаметром 200 мкм. Полученные значения U_r и t_r усредняли по результатам трех измерений. Погрешность измерения этих показателей не превышала 5 %. Микроструктуру композитов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия). Фазовый состав СВС-композитов исследовали с использованием дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (монокроматическое CuK_α -излучение), компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Исследование режимов смешения

Изучаемыми параметрами процесса смешения были время смешения и отношение массы шихты к массе шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$). Обозначим рассматриваемые смеси следующим образом: смесь 1 — получена после смешения в течение 2 ч при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$; смесь 2 — 2 ч (1 : 12); 3 — 20 ч (1 : 7); 4 — 20 ч (1 : 12); 5 — 20 ч (1 : 4). Насыпная плотность и плотность утряски для порошков и порошковых смесей являются важнейшими технологическими характеристиками, зависящими в основном от размера, формы и состояния поверхности частиц, примесного состава, наличия конгломератов и др. [20, 21]. Для титанового порошка марки ПТМ, используемого в настоящей работе, насыпная плотность составляла $1,29 \text{ г/см}^3$ ($\Theta_0 = 0,29$ отн. ед.), для бора аморфного коричневого — $0,31 \text{ г/см}^3$ ($\Theta_0 = 0,18$ отн. ед.). Для расчета относительной плотности шихтовых образцов применяли значения плотностей для компактных титана — $4,5 \text{ г/см}^3$ и бора аморфного — $1,73 \text{ г/см}^3$.

На рис. 1 показано изменение насыпной плотности смесей в зависимости от времени смешения и соотношения масс шихты и шаров. Видно, что увеличение массы размольных тел сокращает временной интервал, соответствующий достижению максимальной насыпной плотности. Однако

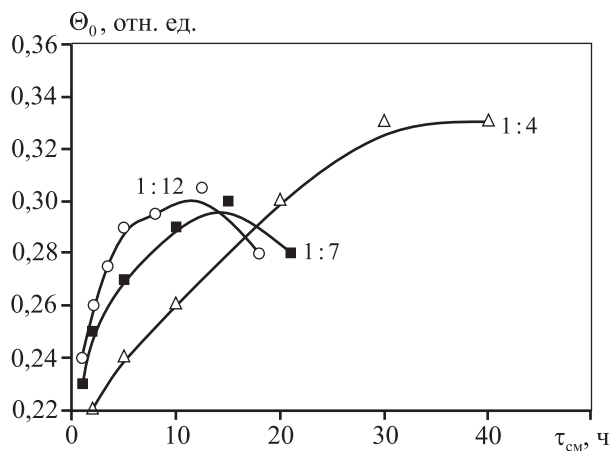


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности (Θ_0) от времени смешения ($\tau_{\text{см}}$) при различных значениях соотношения масс шихты и шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$)

Fig. 1. Dependences of bulk density (Θ_0) on mixing time (τ_{mix}) at different charge and balls mass ratios ($M_{\text{ch}}/M_{\text{ball}}$)

максимум насыпной плотности для смесей при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$ находится выше, чем для $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$ и $1 : 12$. Это связано с менее интенсивной обработкой титановых частиц размольными телами и, как следствие, их более гладкой поверхностью.

Процесс перемешивания порошковых компонентов сопровождается разрушением конгломератов из частиц бора, измельчением и округлением частиц титана разветвленной формы в результате контакта с размольными телами. На рис. 2 представлены зависимости изменения плотности

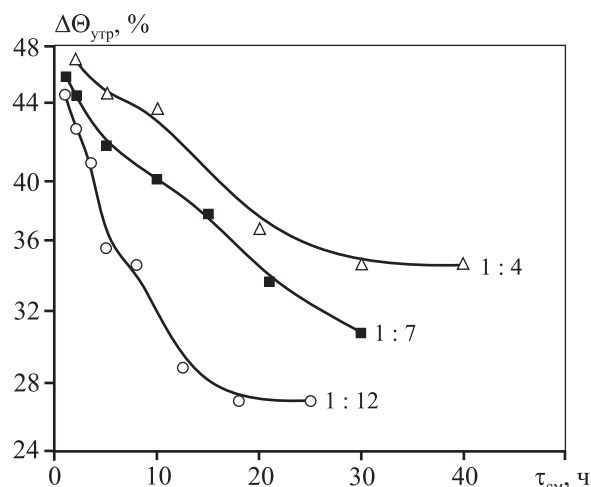


Рис. 2. Зависимость изменения плотности шихтовых смесей после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) от времени смешения ($\tau_{\text{см}}$) при различных значениях $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$

Fig. 2. Dependences of changes in charge mixture density after tapping ($\Delta\Theta_{\text{tap}}$) on mixture time (τ_{mix}) at different $M_{\text{ch}}/M_{\text{balls}}$ values

шихты после утряски от времени смешения при различных соотношениях масс шихты и шаров. Здесь $\Delta\Theta_{\text{утр}} = (\Theta_{\text{утр}} - \Theta_0)/\Theta_0 \cdot 100 \%$, где Θ_0 — насыпная плотность, $\Theta_{\text{утр}}$ — плотность утряски. Исходя из того, что уплотнение исходных порошков после утряски составляет 18–20 % для титана и 42–45 % для бора, можно предположить, что уплотнение для смесей в результате утряски в основном обеспечивается за счет разрушения конгломератов частиц бора. Из рис. 2 следует, что при большей массе шаров происходит более интенсивное разрушение конгломератов бора и, вследствие этого, снижение степени уплотнения после утряски. Увеличение массы шаров также интенсифицирует обработку титановых частиц размольными телами, что способствует уменьшению их удельной поверхности в результате округления. Кроме того, усиливается деформационное воздействие на поверхность частиц титана за счет вдавливания частиц бора размольными телами.

На рис. 3 представлены микрофотографии исходного порошка титана и смеси 4 ($\tau = 20$ ч, $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$) — частиц титана в окружении частиц бора. Исходный порошок титана представлен гладкими частицами разветвленной формы (рис. 3, а). При увеличении массы размольных тел усиливается деформационное воздействие на все компоненты смеси, что, как видно из рис. 3, б, сопровождается появлением механических дефектов на поверхности частиц титана и вдавливанием частиц бора в поверхностные слои Ti-частиц. Это указывает на протекание процесса механической активации [22].

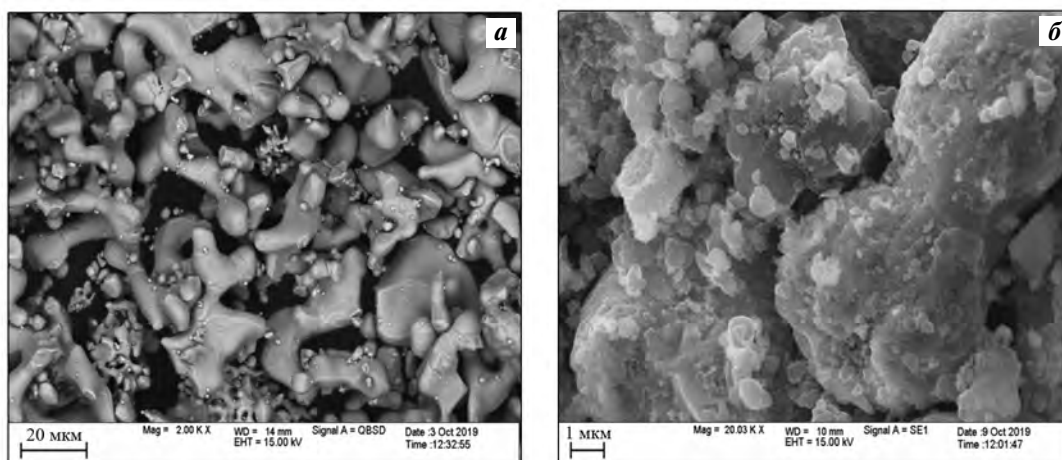


Рис. 3. Микрофотографии порошка титана (а) и Ti + В-смеси (б)

Fig. 3. Micrographs of titanium powder (а) and Ti + B mixture (б)

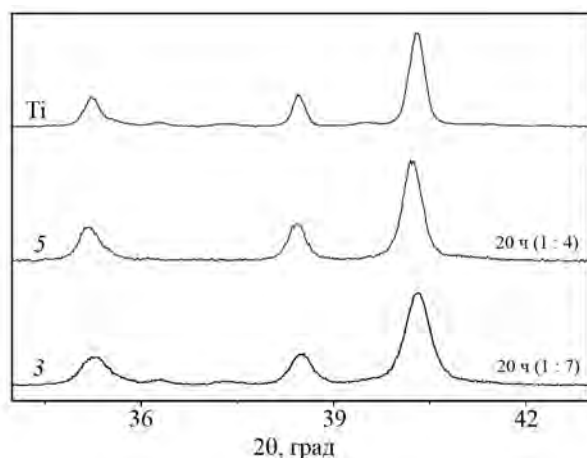


Рис. 4. Дифрактограммы Ti-порошка и смесей 3 и 5
Fig. 4. XRD patterns of Ti powder and Mixtures 3 and 5

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного титанового порошка и смесей 3 и 5. Полуширина 100 %-ной линии для чистого титана составляет 0,3572 град, для смеси 5 ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:4$) — 0,3626 град, смеси 3 ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:7$) — 0,4850 град. Увеличение массы размоленных тел приводит к расширению дифракционных линий титана, что указывает на механоактивацию смесей, обуславливающую образование дефектов и микронапряжений в кристаллической решетке титана.

2.2. Исследование уплотняемости шихтовых смесей

Согласно имеющимся представлениям об уплотнении порошковых материалов [20, 21, 23], идеализированная кривая уплотнения делится на три участка: структурная деформация, упругая деформация и пластическая деформация. Разделение по стадиям уплотнения для реальных порошковых систем является весьма условным, и на практике в большинстве случаев мы имеем дело с плавным переходом от этапа структурной деформации к этапу пластической деформации. На рис. 5 представлены результаты по прессованию смесей 1–5. Уплотняемость — технологический показатель, характеризующий способность порошковых тел к уменьшению занимаемого объема под воздействием давления. Лучшей уплотняемостью обладают смеси, которые при одном и том же давлении имеют большую плотность. Из представленных на рис. 5 результатов следует, что более высокой уплотняемостью обладает смесь 5 в силу (одна

из причин) ее максимальной насыпной плотности (см. рис. 1).

Уплотняемость смесей при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:7$ при одинаковом времени смешения выше по сравнению с шихтами, полученными при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:12$, что можно связать с увеличением количества дефектов на поверхности частиц титана при повышении массы размоленных тел. Изменение наклона кривых прессования свидетельствует о смене механизма уплотнения [20, 21]. С учетом результатов по электропроводности (рис. 6) смену механизма уплотнения можно связать с началом стадии пластической деформации частиц титана. Интенсивный рост контактной поверхности между частицами титана приводит к увеличению электропроводности прессовок.

Из рис. 6 видно, что максимальным электросопротивлением обладают смеси 5 и 3. Это связано с более равномерным распределением бора в порошковых смесях. Поскольку порошкообразный бор при комнатной температуре не проводит электрический ток, то наиболее однородная смесь титана и бора при одинаковой плотности будет демонстрировать минимальную электропроводность. Смесей 1 и 2 (после 2-часового смешения) имеют меньшее электросопротивление по сравнению со смесями 3–5 (20 ч смешения). Поэтому смеси 3–5 являются более однородными по сравнению с 1 и 2.

Таким образом, поскольку более высокое электросопротивление шихтовых прессовок при

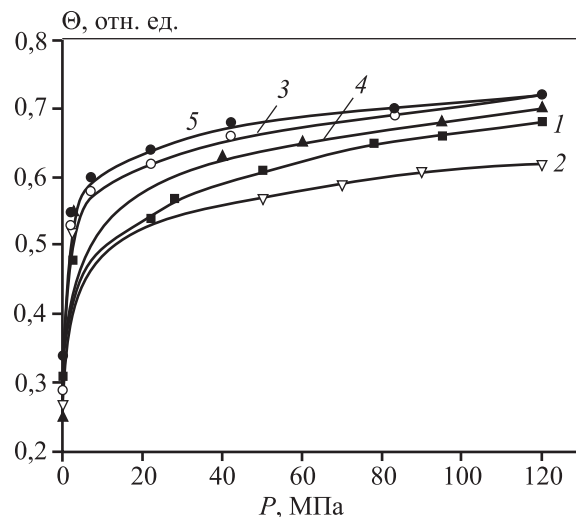


Рис. 5. Зависимость плотности прессовок из смесей 1–5 от давления прессования

Fig. 5. Dependence of the density of compacts made of Mixtures 1–5 on compaction pressure

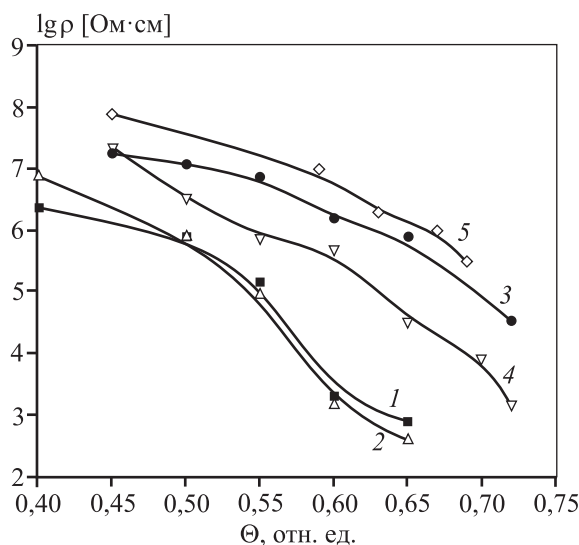


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления (ρ) прессовок из смесей 1–5 от плотности (Θ)

Fig. 6. Dependence of the electrical resistivity (ρ) of compacts made of Mixtures 1–5 on density (Θ)

одинаковой плотности соответствует более однородным смесям, то эту характеристику можно рассматривать как критерий качества смешения.

2.3. Исследование процесса горения смесей Ti + V

Известно [24, 25], что толщина и плотность прессованных образцов оказывают существенное влияние на скорость горения (U_r). На рис. 7 представлены зависимости U_r от плотности прессовок (Θ) из смесей 1–4. Видно, что для тонких образцов (массой 15 г) при повышении Θ величина U_r снижается, при большей толщине (50 г) прессовок — тенденция обратная: наблюдается рост скорости горения.

Численные значения скоростей горения для тонких шихтовых образцов превышают значения U_r при равных плотностях для прессовок большей толщины, причем эта разница увеличивается при меньших плотностях. С возрастанием времени смешения (при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$ для смеси 1 — 2 ч, для 3 — 20 ч; при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$ для смеси 2 — 2 ч, для 4 — 20 ч), а следовательно, и степени механоактивации (МА), скорость горения на тонких прессовках повышается (рис. 7). Это указывает на влияние МА на скорость горения, которое становится заметным только на тонких прессовках (3–4 мм). При этом степень влияния МА на величину U_r с ростом толщины прессовок (12–15 мм) уменьшается.

Скорость горения для смеси 5 практически не зависит от толщины прессовки и имеет максимум около плотности $\Theta = 0,6$ (см. рис. 8). Анализ рис. 7 и 8 позволяет предположить, что различие U_r у прессовок разной толщины характерно только для смесей, подвергнутых ин-

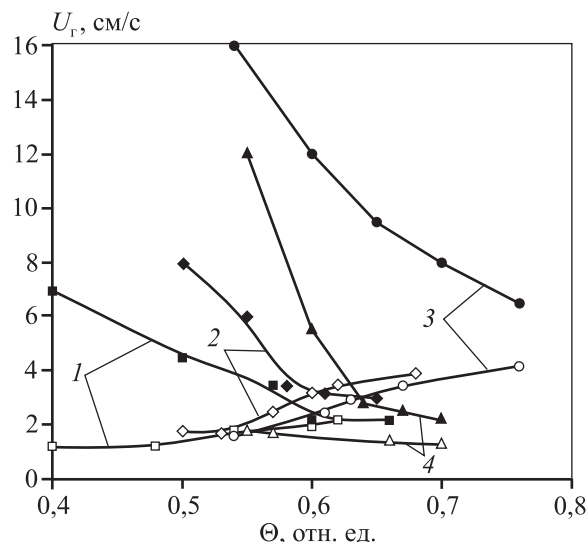


Рис. 7. Зависимость скорости горения от плотности прессовок ($\varnothing 48$ мм) из смесей 1–4. Черными значками обозначены прессовки массой 15 г, светлыми — 50 г

Fig. 7. Dependence of burning speed on the density of compacts ($\varnothing 48$ mm) made of Mixtures 1–4

Black symbols mark 15 g compacts, light symbols mark 50 g compacts

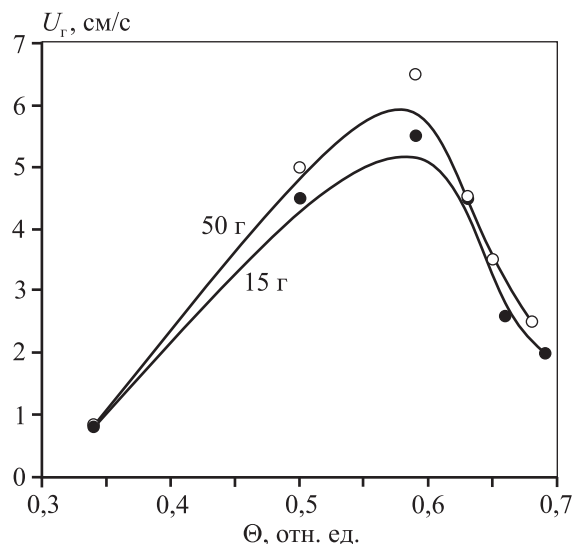


Рис. 8. Зависимость скорости горения прессовок различной толщины из смеси 5 от плотности

Fig. 8. Dependence of the burning speed of compacts with different thickness made of Mixture 5 on density

тенсивной обработке размольными телами, т.е. механоактивации. Для смесей после минимальной обработки в шаровой мельнице (смесь 5 при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$) зависимость скорости горения от толщины (массы) прессовок практически отсутствует.

Максимальными скоростями горения обладали тонкие прессовки из смесей 3 и 4, подвергнутых интенсивной обработке размольными телами соответственно при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 7$ и $1 : 12$. Максимальная величина $U_T = 16$ см/с наблюдалась для тонких (15 г) прессованных образцов с плотностью 0,55 из смеси 3.

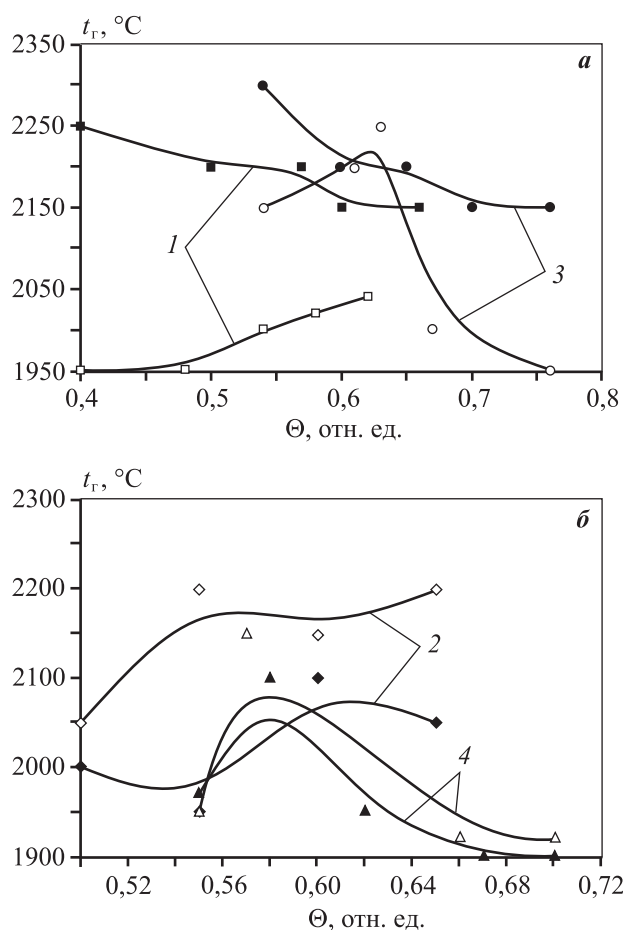


Рис. 9. Зависимость максимальной температуры горения шихтовых прессовок $\varnothing 48$ мм из смесей 1, 3 (а) и 2, 4 (б) от плотности и массы (толщины)

Черными значками обозначены прессовки массой 15 г, светлыми — 50 г

Fig. 9. Dependence of the maximum burning temperature of 48 mm charge compacts made of Mixtures 1, 3 (a) and 2, 4 (b) on density and mass (thickness)

Black symbols mark 15 g compacts, light symbols mark 50 g compacts

Как следует из представленных результатов, влияние МА на скорость горения заметно только на тонких прессованных образцах (3—4 мм). Вероятно, на прессовках большей толщины (12—15 мм) эффект механоактивации смесей нивелируется ухудшением условий газоотвода.

На рис. 9 показаны результаты измерений максимальных температур горения (t_r) прессовок при таких переменных параметрах, как время смешения, плотность и отношение масс шихты и шаров. Видно, что величина t_r слабо зависит от этих параметров и поэтому не может быть критерием качества смешения и однородности смесей для исследуемого состава. Диапазон изменения максимальной температуры горения для всех смесей составляет 1900—2300 °C, причем интервал изменения t_r в зависимости от плотности прессовок не превышает 200 °C.

На рис. 10 представлены зависимости максимальной температуры горения от плотности для смеси 5, подвергнутой минимальной обработке размольными телами, которые имеют ярко выраженный максимум при плотности $\Theta = 0,64$. При сравнении с рис. 8 видно, что максимумы скоростей и температур горения соответствуют разным плотностям: 0,60 — для скорости, 0,64 — для температуры.

Также следует отметить, что толщина прессовок для всех смесей (независимо от степени МА) не оказывает существенного влияния на максимальную температуру горения.

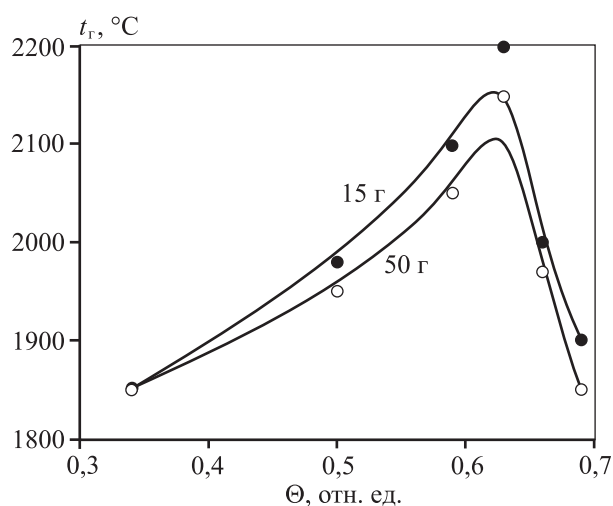


Рис. 10. Зависимость максимальной температуры горения прессовок из смеси 5 от плотности

Fig. 10. Dependence of the maximum burning temperature of compacts made of Mixture 5 on density

2.4. Исследование структуры композитов

Методом СВС-прессования синтезированы металллокерамические композиты диаметром 48 мм и массой 50 г при плотностях шихтовых прессовок, соответствующих максимальной скорости горения. Максимальные значения U_T определялись на основании результатов, представленных на рис. 8, 9.

На рис. 11 приведены микроструктуры сплавов, синтезированных из смесей 1, 3 и 5. Видно, что структура сплава из смеси 1 отличается высокой неоднородностью и повышенной пористостью (до 5 %). Очевидно, что смешения продолжительностью 2 ч недостаточно для получения однородной порошковой смеси и компактных металллокерамических композитов на основе системы Ti—В.

Сплавы, синтезированные из смеси 3, характеризуются низкой пористостью (менее 0,5 %) и

высокой однородностью структуры (рис. 11, в, г). Фазовый состав сплава определяется зернами из диборида титана размером 0,5—2,0 мкм, окруженными связующей фазой на основе твердого раствора бора в титане (см. рис. 11, г). Аналогичная структура сплава того же состава впервые была получена в работе [16]. Поскольку структура данного сплава является неравновесной, то было высказано предположение [16], что ее образование связано с особенностями проведения процесса компактирования в жесткой стальной матрице и ускоренного охлаждения твердосплавной заготовки. Однако, поскольку в условиях синтеза в «песчаной пресс-форме» при более мягких условиях охлаждения формируется аналогичная неравновесная структура, можно сделать вывод о незначительной роли режима охлаждения и условий горячего прессования при структурообразовании такого сплава.

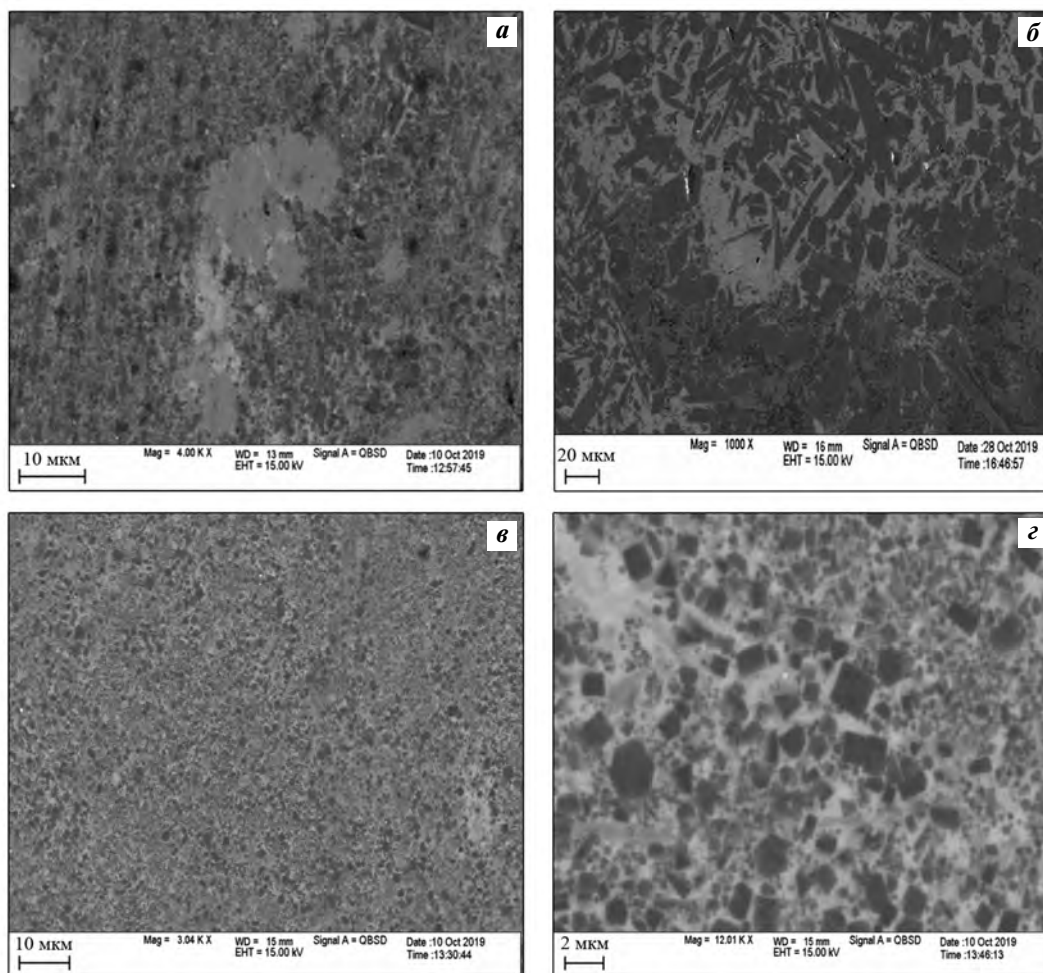


Рис. 11. Микроструктуры твердых сплавов, полученных из смесей 1 (а), 5 (б) и 3 (в, г)

Fig. 11. Microstructure of hard alloys obtained from Mixtures 1 (a), 5 (б) и 3 (в, г)

Сплав, полученный из смеси 5 (см. рис. 11, б), содержит вытянутые кристаллы моноборида титана размером до 40 мкм и связку на основе твердого раствора бора в титане. Пористость такого сплава составляет 2—3 %.

Рентгенофазовый анализ (рис. 12) подтверждает различия в фазовых составах композитов, синтезированных из смесей 3 и 5. Из рис. 12 видно, что основные дифракционные линии для сплава, полученного после механоактивации порошковой смеси Ti + B (сплав из смеси 3), соответствуют дибориду титана и титану. Без механоактивации смеси Ti + B (сплав из смеси 5) основные дифракционные линии принадлежат монобориду титана и титану. Также присутствует линия диборида титана меньшей интенсивности. Композиты исследуемого состава (81,5 % Ti + 18,5 % B) со структурой моноборида с титановой связкой были получены в более ранних исследованиях [10]. Такие сплавы со структурой, определяемой моноборидом титана, обладали низкой прочностью и высокой хрупкостью [10].

Таким образом, определены условия формирования структуры сплавов, основной составляющей которых является моноборид или диборид титана. Можно сделать вывод о влиянии режимов смешения как на качество и однородность порошковых смесей, так и на дисперсность структуры и фазовый состав синтезируемых из них металлокерамических композитов. Увеличение массы размоленных тел не только повышает однородность порошковых смесей, интенсифицирует процесс

МА, но и вносит изменения в механизмы горения и структурообразования. Механоактивация порошковых смесей приводит к формированию твердого сплава, состоящего из диборида титана и связки на основе твердого раствора бора в титане, с мелкодисперсной структурой. Фазовый состав композитов, полученных из смесей того же состава без МА, качественно другой и определяется в основном зернами моноборида титана вытянутой формы с размерами, достигающими 30—40 мкм, находящимися внутри связующей фазы, состоящей из твердого раствора бора в титане.

Следует отметить, что процесс механоактивации, приводящий к качественному изменению структуры сплавов, был реализован в обычной шаровой мельнице объемом 2,5 л при скорости вращения 60 об/мин без использования специального дорогостоящего оборудования.

Заключение

Исследовано влияние условий смешения в шаровой мельнице на качество смешения, характеристики горения реакционных смесей состава 81,5 % Ti + 18,5 % B и структуру синтезируемых из этих смесей металлокерамических композитов. Показано, что зависимость удельного электросопротивления от плотности шихтовых образцов для указанного состава можно рассматривать как критерий качества смешения и однородности смесей.

Установлено, что увеличение массы размоленных тел включает механизм механоактивации смесей, приводящей к искажениям в кристаллической решетке частиц титана и повышению концентрации дефектов на их поверхности, а также внедрению частиц бора в поверхностные слои частиц титана.

Определено, что скорости горения для смесей, подвергнутых механоактивации, и без МА существенно отличаются. Для МА-смесей характерны различия по скоростям горения в зависимости от толщины шихтовых прессовок. Тонкие прессовки горят с более высокой скоростью. Для смесей, приготовленных при низкоинтенсивной МА (в случае меньшей массы размоленных тел), различий по скоростям горения в зависимости от толщины прессовок не выявлено. Максимальные температуры горения исследуемых смесей (независимо от степени МА) имеют незначительные различия.

Показано, что структура синтезируемых сплавов зависит от режимов смешения. Мелкодис-

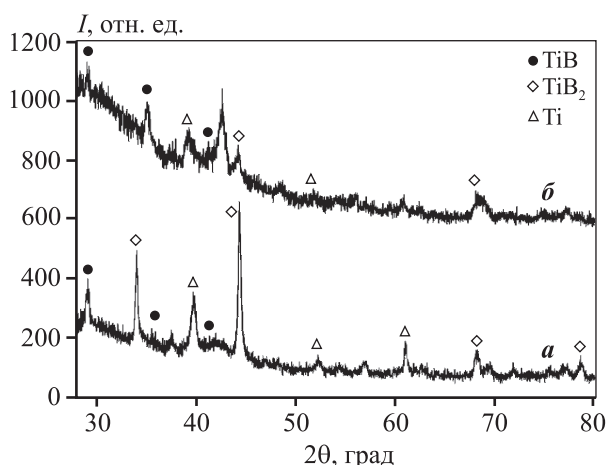


Рис. 12. Дифрактограммы твердых сплавов, полученных из смесей 3 (а) и 5 (б)

Fig. 12. XRD patterns of hard alloys obtained from Mixtures 3 (a) and 5 (b)

персная структура композитов, содержащих зерна диборида титана (менее 1 мкм) и связку на основе титана, может быть получена только из МА-смесей. Из смесей, для которых процессы механоактивации не существенны, синтезированы композиты со структурой, состоящей в основном из вытянутых зерен моноборида титана (до 40 мкм) и связующей фазы из твердого раствора бора в титане.

Литература/References

1. Ronald G. Munro. Material properties of titanium diboride. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 2000. Vol. 105. No. 5. P. 709—720.
2. Cutler R.A. Engineering properties of borides. In: *Engineered materials handbook: Ceramics and glasses*. Vol. 4. Ed. S.J. Schneider. ASM International, Materials Park, OH. CRC Press, 1991. P. 787—803.
3. McLeod A.D., Haggerty J.S., Sadoway D.R. Electrical resistivities of monocrystalline and polycrystalline TiB₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. Vol. 67. No. 11. P. 705—709.
4. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials. *Int. Mater. Rev.* 2006. Vol. 51. P. 352—374.
5. Raju G.B., Basu B. Development of high temperature TiB₂-based ceramics. *Key Eng. Mater.* 2009. Vol. 395. P. 89—124.
6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
Properties, preparation and use of refractory compounds. Ed. T.Ya. Kosolapova. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
7. Mroz C. Titanium diboride. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. Vol. 74. No. 6. P. 158—159.
8. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС-процессах. В кн.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333—353.
Pityulin A.N. Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: Theory and practice*. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333—353 (In Russ.).
9. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Новиков Н.П., Филоненко А.К. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором. *Физика горения и взрыва*. 1974. No. 1. С. 4—15.
Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Novikov N.P., Filonenko A.K. Gasless combustion of mixtures of powders of transition metals with boron. *Fizika goreniya i vzryva*. 1974. No. 1. P. 4—15 (In Russ.).
10. Tavadze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, SpringerBriefs Series in Materials, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-35205-8.
11. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Штейнберг А.С., Щербачев В.А., Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Г.Ф., Хвадагиани А.И. Твердый сплав: А.с. 1253159 (СССР). 1986.
Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Shteinberg A.S., Shcherbakov V.A., Tavadze F.N., Tavadze G.F., Khvadagianni A.I. Hard alloy: Author's certificate 1253159 (USSR). 1986 (In Russ.).
12. Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, Kvanin V.L. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites. *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. 348. Iss. 1—2. P. 41—46.
13. Епишин К.Л., Питюлин А.Н. Влияние процессов смешения на закономерности горения шихтовых составов. *Физика горения и взрыва*. 1986. No. 1. С. 29—33.
Epishin K.L., Pityulin A.N. The influence of mixing processes on the laws of combustion of charge compositions. *Fizika goreniya i vzryva*. 1986. No. 1. P. 29—33 (In Russ.).
14. Епишин К.Л., Питюлин А.Н., Богатов Ю.В., Мендыбаев Р.А. Химические реакции, протекающие при смешении титана с углеродом в различных средах. *Порошковая металлургия*. 1986. No. 6. С. 67—70.
Epishin K.L., Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Mendybaev R.A. Chemical reactions that occur when titanium is mixed with carbon in various environments. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1986. No. 6. P. 67—70 (In Russ.).
15. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973.
Makarov Yu.I. Devices for mixing bulk materials. Moscow: Mashinostroyeniye, 1973 (In Russ.).
16. Богатов Ю.В., Чижиков А.П., Константинов А.С., Сачкова Н.В., Сычев А.Е. Особенности структурообразования СВС-сплава TiB₂—Ti при свободном СВС-сжатии. *Технол. металлов*. 2019. No. 10. P. 28—32. DOI: 10.31044/1684-2499-2019-10-0-28-32.
Bogatov Yu.V., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Sachkova N.V., Sychev A.E. Structural features of the TiB₂—Ti SHS alloy under free SHS compression. *Tekhnologiya metallov*. 2019. No. 10. P. 28—32 (In Russ.). DOI: 10.31044/1684-2499-2019-10-0-28-32.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
State diagrams of double metal systems. Vol. 1. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
18. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник. М.: Металлургия, 1990.

- Kuz'ma Yu.B., Chaban N.F.* Binary and ternary systems containing boron. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
19. *Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев Е.М.* Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969.
Pokhil P.F., Mal'tsev V.M., Zaitsev E.M. Research methods for combustion and detonation processes. Moscow: Nauka, 1969 (In Russ.).
20. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
21. *Цеменко В.Н.* Процессы порошковой металлургии. Теория и физические основы уплотнения порошковых материалов: Учеб. пос. СПб: Изд-во СПбГПУ, 2005.
Tsemenko V.N. Powder metallurgy processes. Theory and physical principles of compaction of powder materials. Saint Petersburg: SPbGPU, 2005 (In Russ.).
22. *Болдырев В.В.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. Вып. 19.
Boldyrev V.V. Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. Ed. E.G. Avvakumov. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2009. Iss. 19 (In Russ.).
23. *Бальшин М.Ю.* Научные основы порошковой металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
Bal'shin M.Yu. Scientific basis of fiber powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
24. *Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г.* О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1981. No. 6. С. 10—15.
Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G. On the influence of capillary spreading on the combustion process of gas-free systems. *Fizika gorennya i vzryva*. 1981. No. 6. P. 10—15 (In Russ.).
25. *Пономарев М.А., Щербakov В.А., Штейнберг А.С.* Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан—бор. *Докл. АН СССР*. 1995. Т. 340. No. 5. С. 642—645.
Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. Patterns of burning of thin layers of a titanium-boron powder mixture. *Doklady AN SSSR*. 1995. Vol. 340. No. 5. P. 642—645 (In Russ.).

УДК 671.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-55-65

Влияние режимов термоциклирования на механические и триботехнические свойства твердого сплава VK8

© 2020 г. С.И. Богодухов, Е.С. Козик, Е.В. Свиденко

Оренбургский государственный университет (ОГУ), г. Оренбург, Россия

Статья поступила в редакцию 03.02.20 г., доработана 16.06.20 г., подписана в печать 19.06.20 г.

Аннотация: Твердые сплавы – распространенный материал, широко применяемый в инструментальной промышленности. Содержание в их составе тугоплавких карбидов придает твердосплавному инструменту высокую твердость (от 80 до 92 HRA) и теплостойкость (от 800 до 1000 °C), позволяющие использовать при работе с ним скорости резания, в несколько раз превышающие таковые для быстрорежущих сталей. Однако, в отличие от последних, твердые сплавы имеют пониженную прочность (от 1000 до 1500 МПа) и не обладают ударной вязкостью, что является актуальной проблемой. Было изучено влияние режимов термоциклирования на механические и трибологические свойства твердого сплава VK8 (WC–8Co), служащего материалом для изготовления резцов и режущих пластин для обработки металлов на металлорежущих станках. В качестве объекта исследования выбраны штабики из сплава VK8 размером 5×5×35 мм, изготовленные методами порошковой металлургии на Димитровградском инструментальном заводе. Критериями оценки режимов термообработки (ТО) были твердость по Виккерсу, предел прочности на изгиб, износостойкость по массе (по сравнению с износом термически не обработанного образца в состоянии поставки). Пластины в исходном состоянии и после ТО подвергали испытаниям на абразивный износ. Результаты изнашивания оценивали по изменению их массы. Определены закономерности влияния различных временных и температурных режимов ТО на трибологические характеристики изделий из вольфрамовых твердых сплавов группы ВК. Увеличение количества циклов термоциклирования приводило к повышению таких механических характеристик сплава VK8, как прочность и твердость. При 5-кратном повторении циклов было получено улучшение абразивной износостойкости по сравнению с исходным образцом без ТО. Элементный состав твердого сплава VK8 после термоциклирования изменялся незначительно – отмечалось лишь незначительное возрастание кислорода на поверхности пластин. Размер зерна после термоциклирования, по сравнению с исходным образцом, увеличился. Установлено, что циклическая ТО сплава VK8 приводит к изменению фазового состава. Рентгенофазовый анализ показал присутствие большого количества α -Co с гексагональным плотноупакованным типом решетки на поверхности твердого сплава и твердого раствора WC в α -Co. Изменение соотношения модификаций кобальта служит причиной ослабления микронапряжений. Анализ состояния структуры карбидной фазы показал, что после термоциклирования размер кристаллитов и величина микронапряжений изменились. Период решетки твердого раствора кубической модификации кобальта уменьшился, что может свидетельствовать о снижении количества растворенного в нем карбида вольфрама и углерода. Статистическая обработка результатов эксперимента включала расчет среднего значения механической характеристики, ее дисперсии и среднеквадратичного отклонения в выбранном доверительном интервале.

Ключевые слова: твердосплавные штабики марки VK8, термоциклирование, абразивный износ, износостойкость, рентгеноструктурный анализ.

Богодухов С.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов ОГУ (460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Козик Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Свиденко Е.В. – канд. техн. наук, преподаватель кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Для цитирования: Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Влияние режимов термоциклирования на механические и триботехнические свойства твердого сплава VK8. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 55–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-55-65.

Influence of thermal cycling modes on VK8 hard alloy mechanical and tribological properties

S.I. Bogodukhov, E.S. Kozik, E.V. Svidenko

Orenburg State University (OSU), Orenburg, Russia

Received 03.02.2020, revised 16.06.2020, accepted for publication 19.06.2020

Abstract: Hard alloys are popular materials widely used in the toolmaking industry. Refractory carbides included in their composition make carbide tools very hard (80 to 92 HRA) and heat-resistant (800 to 1000 °C) so as they can be used at cutting

speeds several times higher than those used for high-speed steels. However, hard alloys differ from the latter by lower strength (1000 to 1500 MPa) and the absence of impact strength, and this constitutes an urgent problem. We studied the influence of thermal cycling modes on the mechanical and tribological properties of VK8 (WC–8Co) hard alloy used in the manufacture of cutters and cutting inserts for metal working on metal-cutting machines. As the object of study, we selected 5×5×35 mm billets made of VK8 (WC–8Co) alloy manufactured by powder metallurgy methods at Dimitrovgrad Tool Plant. The following criteria were selected for heat treatment mode evaluation: Vickers hardness, flexural strength, and mass wear resistance (as compared to the wear of as-received samples that were not heat treated). Plates in the initial state and after heat treatment were subjected to abrasion tests. Wear results were evaluated by the change in the mass of plates. Regularities of the influence of various time and temperature conditions of heat treatment on the tribological properties of products made of VK group tungsten hard alloys were determined. An increase in the number of thermal cycling cycles improved such mechanical properties of the VK8 hard alloy as strength and hardness. When repeating the cycles five times, an increase in abrasive wear resistance was obtained compared to the initial non-heat-treated sample. The elemental composition of the VK8 hard alloy changed insignificantly after thermal cycling, only a slight increase in oxygen was observed on the surface of plates. The grain size after thermal cycling increased in comparison with the initial VK8 hard alloy. It was found that VK8 hard alloy thermocyclic treatment leads to a change in the phase composition. X-ray phase analysis showed the presence of a large amount of α -Co with an hcp-type lattice on the surface of a hard alloy and a solid solution of WC in α -Co. A change in the cobalt modification ratio causes a decrease in microstresses. An analysis of the carbide phase structure state showed that the size of crystallites and microstresses changed after thermal cycling. The lattice constant of the cobalt cubic solid solution decreased, which may indicate a decrease in the amount of tungsten carbide and carbon dissolved in it. Statistical processing of experimental results included the calculation of the average value of the mechanical property, its dispersion and standard deviation in the selected confidence interval.

Keywords: VK8 carbide steels, thermal cycling, abrasive wear, wear resistance, X-ray analysis.

Bogodukhov S.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of Department of materials science and technology materials, Orenburg State University (OSU) (460018, Russia, Orenburg, Pobeda ave., 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Kozik E.S. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Shvidenko E.V. – Cand. Sci. (Eng.), lecturer, Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.

For citation: Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V. Influence of thermal cycling modes on VK8 hard alloy mechanical and tribological properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 55–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-55-65.

Введение

Твердые сплавы являются распространенным материалом, широко применяемым в инструментальной промышленности. Наличие в их структуре тугоплавких карбидов приводит к тому, что твердосплавный инструмент обладает высокой твердостью (от 80 до 92 HRA) и теплостойкостью (от 800 до 1000 °C), поэтому в работе с ним можно использовать скорости резания, в несколько раз превышающие таковые для быстрорежущих сталей. Однако при этом (в отличие от быстрорежущих сталей) твердые сплавы имеют пониженную прочность (от 1000 до 1500 МПа) и не обладают ударной вязкостью.

Существует множество методов, оказывающих различное влияние на механические свойства твердосплавного режущего инструмента, в том числе повышающих его стойкость [1–3]. Их выбор зависит от таких факторов, как материал детали, тип режущего инструмента, условия его работы, предъявляемые к его механическим свойствам требования, экономический эффект от применения той или иной технологии [4–7].

Обеспечение машиностроительного производства режущими инструментами с высокими эксплуатационными свойствами является одним из условий снижения стоимости металлообработки [8–10].

Вопросам повышения качества твердых сплавов посвящено большое число работ [11–13], причем выводы в них во многих случаях не совпадают [14–16]. Возможность термической обработки (ТО) сплавов WC–Co рассмотрена в монографии [17]. Воздействовать на состав и свойства цементирующей кобальтовой фазы можно путем изменения не только содержания углерода в сплаве [17], но и скорости охлаждения после спекания [18–22], а также проведением термической обработки (ТО) уже спеченных изделий [23].

При термической обработке твердых сплавов возможны:

- снятие термических напряжений;
- изменение соотношения кубической и гексагональной модификаций в связующей фазе кобальтового твердого раствора;

- выделение в связующей фазе наночастиц различной морфологии;

- некоторый рост зерна карбидной фазы.

Изучение вышеперечисленных процессов, протекающих при ТО твердых сплавов группы ВК, позволит создать материал с требуемым комплексом свойств.

Цель данной работы состояла в определении влияния скорости охлаждения, количества циклов термообработки твердого сплава марки ВК8 на его элементный и фазовый составы, механические и трибологические свойства.

Методика исследований

В качестве объекта исследования выбраны штабики из сплава ВК8 (WC—8Co) размерами 5×5×35 мм, изготовленные методами порошковой металлургии на Димитровградском инструментальном заводе. На рис. 1 представлены фотографии образцов до и после ТО. В последнем случае они отшлифованы.

Изучали влияние режимов термоциклирования на механические и трибологические свойства твердого сплава ВК8, являющегося материалом для изготовления резцов и режущих пластин для обработки металлов на металлорежущих станках. В качестве критериев оценки режимов термообработки выбраны: твердость по Виккерсу (твёрдомер HVS-10 (TIME Group Inc., Китай), погрешность ± 5 Н/мм², ГОСТ 25172-82), прочность на изгиб (погрешность ± 1 %), износостойкость по массе (погрешность ± 1 %) (в сравнении с износом термически не обработанного образца в состоянии поставки).

Прочность на изгиб измеряли нагружением образца, установленного на двух опорах (с расстоянием между ними 30 мм), с использованием универсальной разрывной машины модели ИР5047-50-10 (ОАО «Точприбор», г. Санкт-Петербург) и приспособления для определения напряжения изгиба, изготовленного по ТУ 5808-0085 с учетом ГОСТ 9391-80. Для оценки абразивной износостойкости по массе была сконструирована и собрана машина для испытаний на износостойкость при трении твердосплавных штабиков. Испытания осуществляли следующим образом: штабик закрепляли в державке, прижимаемой рычагом к поверхности алмазного круга, приводимого в движение электродвигателем, и проводили истирание в течение 30, 60, 90, 120, 150 и 180 с, взвешивая штабик через каждые 30 с и вычисляя потерю его массы. Диаметр алмазного круга составлял 130 мм, частота его вращения — 2750 об/мин.

Нагрев образцов при термоциклировании проводили до температуры 1100 °С на установке, использующей в работе токи высокой частоты (ТВЧ). Режимы нагрева ТВЧ: ток сетки — 1 А, ток анода — 3,1 А, напряжение — 4,5 кВ.

Чтобы исключить окисление твердых сплавов в результате взаимодействия с воздухом при нагреве, штабики помещали в кварцевую трубку, которую после продувки аргоном закрывали пробками с обеих сторон, решая таким образом проблему создания в ней нейтральной атмосферы во время проведения исследований. Температуру в прозрачных кварцевых трубках контролировали с помощью оптического фотопирометра «Смотрич» (завод «Термоприбор», г. Львов, Украина) с погрешностью ± 1 °С. Охлаждающей средой служили аргон или

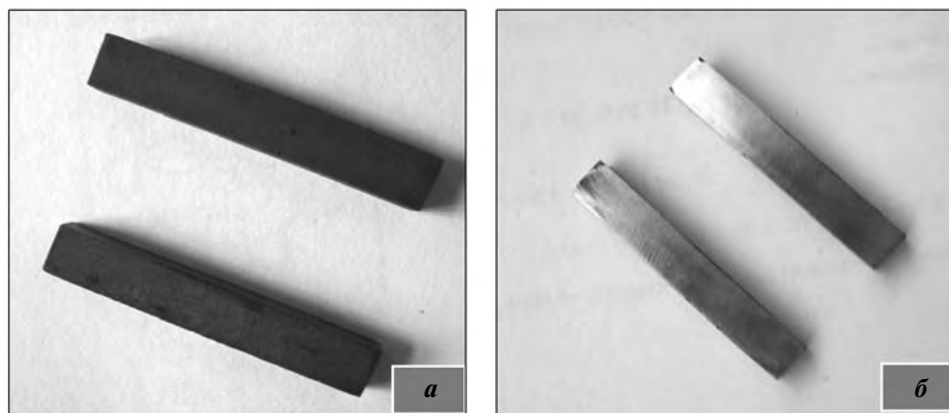


Рис. 1. Внешний вид образцов до (а) и после (б) термообработки

Fig. 1. Appearance of samples before (a) and after (b) heat treatment

масло (температуру масла варьировали). При охлаждении в аргоне осуществляли термоциклирование, включающее 1–5-кратный нагрев до $t_{\text{зак}} = 1100$ °С со скоростью 200 °С/с и охлаждение до $t_{\text{отп}} = 400$ °С. Указанные значения температур были выбраны исходя из следующего: нагрев твердого сплава ниже температуры 1100 °С не гарантирует каких-либо изменений в его структуре [17], а выше — проявляется тенденция его разупрочнения [17]. Охлаждение ниже 450 °С после нагрева обусловлено аллотропическим переходом β -Co ($\alpha \rightarrow \beta$ при $t = 486$ °С), имеющего гранецентрированную элементарную ячейку, в α -Co с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) элементарной ячейкой, идентичной элементарной ячейке WC.

Структуру исходных материалов до и после ТО изучали на металлографическом микровизоре μ VIZO-MET-221 (АО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при увеличениях $500\times$ и $1000\times$, а также на растровом электронном микроскопе JCM 6000 (Jeol Ltd., Япония) при увеличении 1000–3000 $\times$ с использованием программы анализа микроструктур и хи-

мического состава «Trihommet Pro». Размер карбидов вольфрама определяли методом секущей (по ГОСТ 21073.3-75) с погрешностью ± 1 %. Выбирали 5 непараллельных секущих, длина которых составляла не менее 10 карбидных частиц. Длина промежутков или кобальтовой связки между частицами вычиталась из длины секущей. Для определения длин секущей и промежутков между частицами применялась программа обработки изображений «Nrixomet® PRO», которая позволяет наблюдать большую площадь изучаемой поверхности образца с высоким разрешением.

При проведении рентгеноструктурного анализа использовались дифрактометры ДРОН-2М (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) и мини-дифрактометр МД-10 (Радикон, г. Москва).

Результаты и их обсуждение

Условия и результаты проведенных опытов по термической обработке твердого сплава ВК8 приведены в табл. 1. После проведения ТО получено

Таблица 1. Условия и результаты (средние значения) термообработки твердого сплава ВК8

Table 1. Conditions and results (average values) of VK8 hard alloy heat treatment

Опыт	Режим обработки					Свойства					
	$t_{\text{зак}}, ^\circ\text{C}$	Время нагрева, с	$t_{\text{отп}}, ^\circ\text{C}$	n	Среда закалки	Предел прочности при изгибе		Отн. абразивная износостойкость		Твердость	
						$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$\frac{\alpha_{\text{в}}}{\alpha_{\text{н}}}$	δ	$\frac{\alpha_{\text{в}}}{\alpha_{\text{н}}}$	$HV, \text{МПа}$	$\frac{\alpha_{\text{в}}}{\alpha_{\text{н}}}$
1	Исходное состояние					1500	$\frac{1590,0}{1410,0}$	1,0	$\frac{1,04}{0,96}$	1380	$\frac{1522,8}{1377,2}$
2	1100	5,5	400*	1	Аргон	1700	$\frac{1610,0}{1590,0}$	1,8	$\frac{1,86}{1,74}$	1400	$\frac{1501,8}{1298,2}$
3			400*	2	Аргон	1700	$\frac{1810,0}{1610,0}$	1,9	$\frac{1,92}{1,88}$	1400	$\frac{1448,3}{1351,7}$
4			400*	5	Аргон	2300	$\frac{2431,6}{2182,4}$	2,6	$\frac{2,74}{2,46}$	1350	$\frac{1455,3}{1254,7}$
5			20	1	Масло	1600	$\frac{1720,0}{1480,0}$	1,0	$\frac{1,04}{0,96}$	1500	$\frac{1562,3}{1437,7}$
6			60	1	Масло	1900	$\frac{2012,5}{1787,5}$	1,1	$\frac{1,04}{0,96}$	1500	$\frac{1562,3}{1437,7}$
7			100	1	Масло	1750	$\frac{1858,6}{1641,4}$	1,3	$\frac{1,38}{1,22}$	1500	$\frac{1562,3}{1437,7}$
Примечание. n — количество повторов (циклов) ТО; $\alpha_{\text{в}}/\alpha_{\text{н}}$ — соотношение верхнего и нижнего уровней доверительного интервала. * Температура охлаждения.											

Таблица 2. Механические характеристики твердых сплавов после термоциклической обработки по условиям опыта 4 и их статистическая обработка

Table 2. Mechanical properties of hard alloys after thermal cycling according to Experiment 4 conditions and their statistical processing

Образец	Предел прочности при изгибе		Твердость	
	$\sigma_{изг}$, МПа	$X_i^2 \cdot 10^{-2}$	HV , МПа	$X_i^2 \cdot 10^{-2}$
1	2360	55696	1400	19600
2	2650	70225	1550	24025
3	2300	52900	1000	10000
4	2310	53361	1400	19600
5	1900	36100	1350	18225
6	2150	46225	1350	18225
7	2050	42025	1400	19600
8	2480	61504	1250	15625
9	2360	55696	1200	14400
10	2510	63001	1650	27225
$m = 10$	$\sum_{i=1}^m X_i = 23070$	$\sum_{i=1}^m X_i^2 = 53673300$	$\sum_{i=1}^m X_i = 13550$	$\sum_{i=1}^m X_i^2 = 18652500$

повышение твердости (до 10 %), предела прочности при изгибе (на 53 %) и износостойкости (в 2,6 раза).

На основании полученных данных (см. табл. 1) построили 3D-график зависимости твердости и износостойкости штабиков от количества циклов ТО (термоциклирования) в программе «OriginLab» (рис. 2).

Статистическая обработка результатов эксперимента включала расчет среднего значения ме-

ханической характеристики ($\bar{X}$), ее дисперсии (s) и среднеквадратичного отклонения (v) в выбранном доверительном интервале. В табл. 2 представлены механические характеристики твердых сплавов после термоциклической обработки по условиям опыта 4.

Для предела прочности расчет был следующим:

$$\bar{X} = 23070/10 = 2307,$$

$$s^2 = 1/9(53673300 - 1/10 \cdot 23070^2) = 50090,$$

$$s = \sqrt{50090} = 223,8,$$

$$v = (223,8/23070) \cdot 100 \% = 0,97 \%.$$

Принимая критерий Стьюдента $t_{\alpha,k} = 1,76$, при $k = 9$ и $\alpha = 0,05$ доверительный интервал лежит в диапазоне

$$2307 - 1,76 \cdot \frac{223,8}{\sqrt{10}} < \alpha < 2307 + 1,76 \cdot \frac{223,8}{\sqrt{10}},$$

$$2182,4 < \alpha < 2431,6.$$

Для значений твердости получим

$$\bar{X} = 13550/10 = 1355,$$

$$s^2 = 1/9(18652500 - 1/10 \cdot 13550^2) = 32472,2,$$

$$s = \sqrt{32472,2} = 180,2,$$

$$v = (180,2/13550) \cdot 100 \% = 1,33 \%,$$

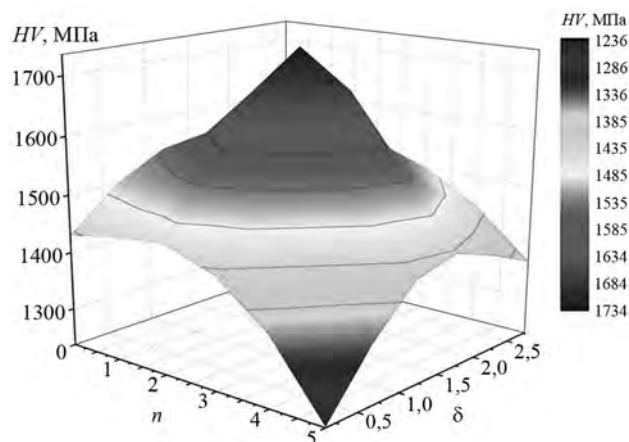


Рис. 2. График зависимости твердости (HV) и износостойкости (δ) твердосплавных образцов от количества циклов термообработки (n)

Fig. 2. Graph of hardness (HV) and wear resistance (δ) of carbide samples versus heat treatment cycle number (n)

$$1355 - 1,76 \cdot \frac{180,2}{\sqrt{10}} < \alpha < 1355 + 1,76 \cdot \frac{180,2}{\sqrt{10}},$$

$$1254,7 < \alpha < 1455,3.$$

Аналогично обрабатывали данные по относительной износостойкости.

Для наглядности построена диаграмма, представленная на рис. 3.

Одним из основных показателей механических свойств твердого сплава ВК8 является жесткость материала (модуль упругости — E). Поэтому исследование изменения угла наклона прямолинейного участка графика зависимости $\sigma_{\text{изг}} = f(\epsilon)$ (при небольших нагрузках) является актуальным. После ТО, образцы испытывали на изгиб с использованием тензометрии для выявления характера зависимости между нагрузкой и деформацией. В табл. 3 приведены средние значения относительной продольной деформации (ϵ) и нормального

напряжения при изгибе (σ) исходя из полученных данных.

По результатам экспериментов были построены графические зависимости нормального напряжения при изгибе от относительной продольной деформации (рис. 4). Для сравнения испытывали на изгиб и другие режущие инструментальные материалы (сталь У10 и сталь Р6М5) после термической обработки.

Из анализа экспериментальных данных, представленных на рис. 4, следует, что модуль нормальной упругости (угол наклона прямолинейного участка зависимости нормального напряжения при изгибе от относительной продольной деформации) в случае 3 (ВК8, $t_{\text{зак}} = 1100^\circ\text{C}$, охлаждение в аргоне, $n = 5$) снизился на 26 %. Уменьшение модуля упругости ВК8 после ТО объясняется тем, что при снятии термических напряжений в кобальтовой фазе увеличивается пластичность.

Образцы твердого сплава марки ВК8 после раз-

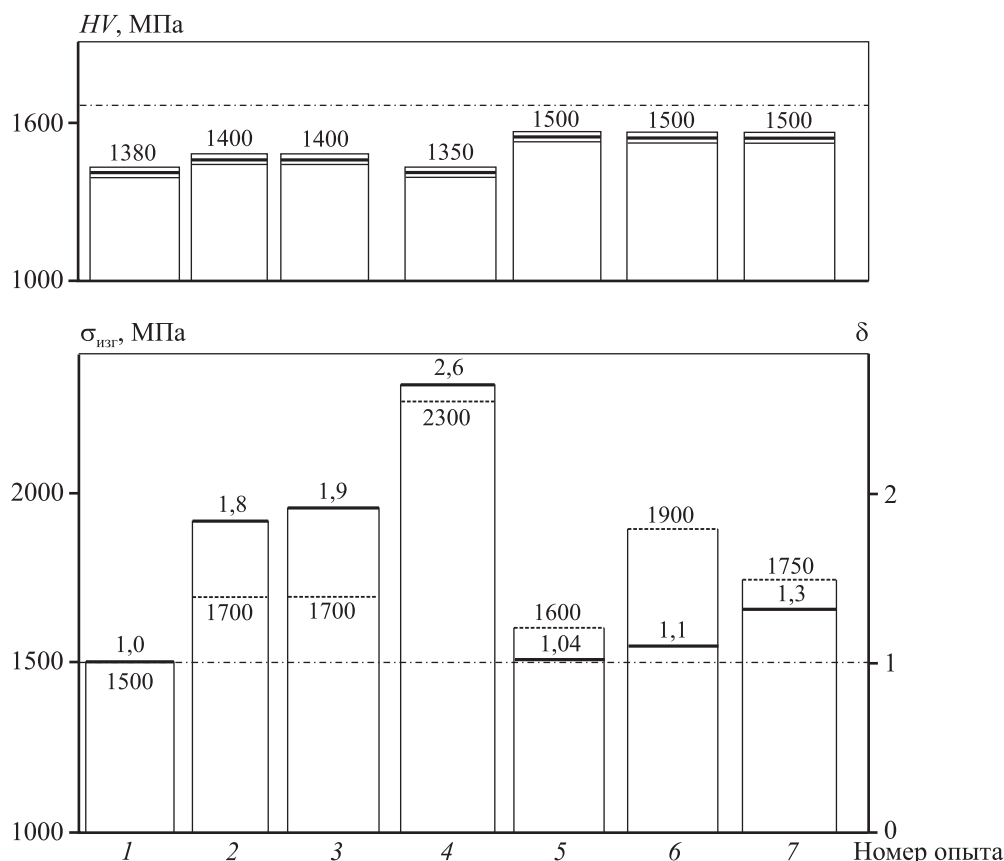


Рис. 3. Изменение свойств твердого сплава ВК8 в зависимости от режимов термическической обработки
Сплошная черта — δ , пунктир — $\sigma_{\text{изг}}$

Fig. 3. Changes in ВК8 hard alloy properties depending on thermal cycling modes
Solid line marks δ , dashed line marks σ_{flex}

Таблица 3. Сравнение значений относительной продольной деформации (ϵ) и нормальных напряжений при изгибе (σ) для различных материалов по результатам тензометрии

Table 3. Comparison of engineering strain (ϵ) and normal flexural stress (σ) values for different materials based on strain gauging results

BK8 _{исх}		BK8 _{терм}		У10		Р6М5	
$\epsilon \cdot 10^5$	σ , МПа	$\epsilon \cdot 10^5$	σ , МПа	$\epsilon \cdot 10^5$	σ , МПа	$\epsilon \cdot 10^5$	σ , МПа
4,7	24,3	11,8	36,8	9,0	22	12	27
7,7	48,6	19,47	73,6	18,0	44	30	54
17,0	97,2	25,0	108,0	27,0	66	41	81
23,0	121,5	32,0	147,0	39,5	88	55	108
28,0	170,1	38,0	180,0	50,7	110	—	—
33,0	194,4	42,0	220,0	60,0	132	—	—
38,0	218,7	47,0	258,0	—	—	—	—
42,0	243,0	52,0	294,0	—	—	—	—

Разрушение тензорезистора

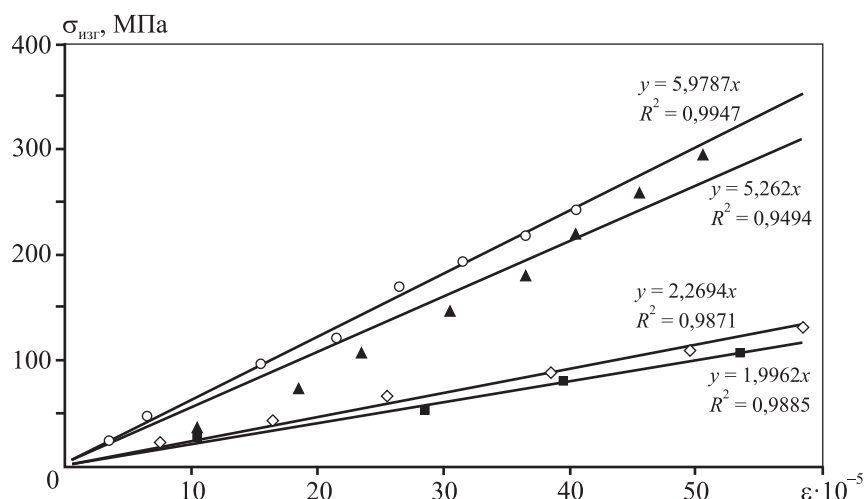


Рис. 4. Зависимость нормального напряжения изгиба ($\sigma_{изг}$) от относительной продольной деформации (ϵ) для различных материалов и условий обработки

1 – сталь У10, предел прочности при изгибе $\sigma_{изг} = 565$ МПа, температура закалки $t_{зак} = 780$ °С (в масле), время нагрева $\tau = 3$ мин, температура отпуска $t_{отп} = 200$ °С, твердость $HV = 746 \div 804$ МПа
 2 – сталь Р6М5, $\sigma_{изг} = 3300$ МПа, $t_{зак} = 1220$ °С (в масле), $n = 2$, $\tau = 3$ мин, $t_{отп} = 600$ °С, $HV = 804 \div 868$ МПа
 3 – твердый сплав ВК8, $\sigma_{изг} = 2300$ МПа, $t_{зак} = 1100$ °С (в аргоне), $n = 5$, $\tau = 5,5$ с, $t_{отп} = 400$ °С, $HV = 1350$ МПа
 4 – исходный сплав ВК8, $\sigma_{изг} = 1500$ МПа, $HV = 1380$ МПа

Fig. 4. Dependence of engineering strain on flexural strain for different materials and processing conditions

1 – Steel U10, flexural strength $\sigma_{flex} = 565$ МПа, quenching temperature $t_{quench} = 780$ °С (in oil), heating time $\tau = 3$ min, tempering temperature $t_{temp} = 200$ °С, hardness $HV = 746 \div 804$ МПа
 2 – Steel P6M5, $\sigma_{flex} = 3300$ МПа, $t_{quench} = 1220$ °С (in oil), $n = 2$, $\tau = 3$ min, $t_{temp} = 600$ °С, $HV = 804 \div 868$ МПа
 3 – VK8 hard alloy, $\sigma_{flex} = 2300$ МПа, $t_{quench} = 1100$ °С (in argon), $n = 5$, $\tau = 5.5$ s, $t_{temp} = 400$ °С, $HV = 1350$ МПа
 4 – VK8 initial alloy, $\sigma_{flex} = 1500$ МПа, $HV = 1380$ МПа

личных режимов ТО для определения равномерности растворения в них карбидов вольфрама, графита в кобальтовой связке подвергали анализу химического состава в определенных точках (рис. 5 и 6).

По результатам исследования на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM 6000» установлено, что элементный состав твердого сплава ВК8 после термоциклирования изменился несус-

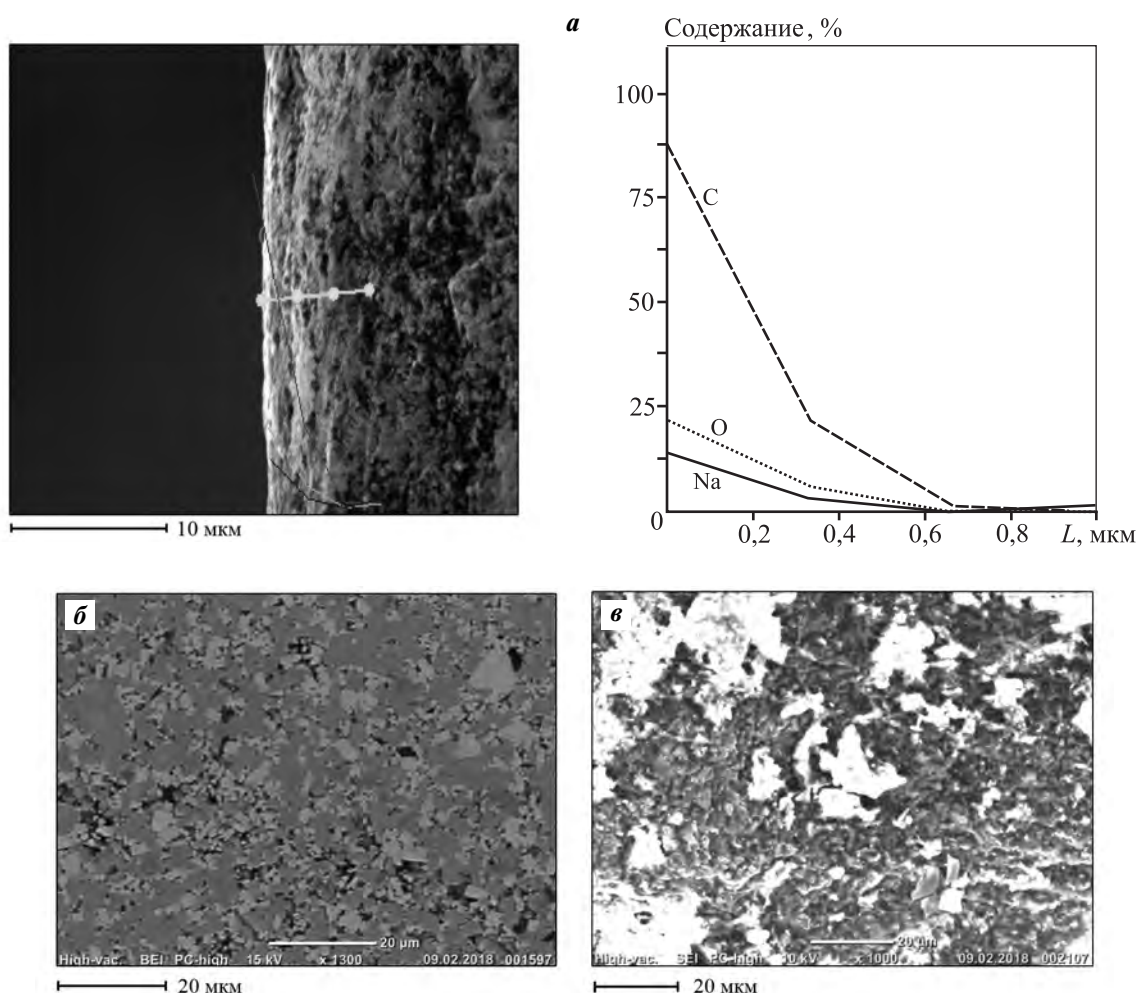


Рис. 5. Химический состав (*а*), микроструктура поверхностного слоя (*б*) и излома (*в*) твердого сплава марки ВК8

$t_{\text{зак}} = 1100^\circ\text{C}$, среда заковки – аргон, $t_{\text{отп}} = 400^\circ\text{C}$, $n = 1$

a – L – расстояние между точками; *б* – размер зерна WC = 6,5 мкм

Fig. 5. Chemical composition (*a*), surface layer (*b*) and fracture (*c*) microstructure of VK8 hard alloy

$t_{\text{quench}} = 1100^\circ\text{C}$, quenching media – 400°C argon, $t_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$, $n = 1$

a – L – distance between points; *б* – WC grain size = 6.5 μm

ществено — отмечается лишь незначительное повышение кислорода на поверхности пластин. Размер зерна исходного ВК8 составлял 5 мкм, после термоциклирования — увеличился до 7,0—8,5 мкм.

Выявлено, что термоциклическая обработка твердого сплава ВК8 приводит к изменению фазового состава. Рентгенофазовый анализ показал присутствие большого количества α -Co с ГПУ-типом решетки на поверхности твердого сплава и твердого раствора WC в α -Co. Изменение соотношения модификаций кобальта служит причиной уменьшения микронапряжений. При изу-

чении состояния структуры карбидной фазы установлено, что после термоциклирования размер кристаллитов и микронапряжений изменился (табл. 4). Период решетки твердого раствора кубической модификации кобальта уменьшился, что может указывать на снижение количества растворенного в ней карбида вольфрама и углерода. Это обуславливает некоторое ослабление прочности связки и сплава.

Применение термоциклирования приводит к изменению фазового состава твердого сплава ВК8, увеличивает размеры кристаллитов карбидной фазы и уменьшает величину микронапряжений.

Таблица 4. Параметры структуры твердого сплава ВК8

Table 4. VK8 hard alloy structure parameters

Опыт	Режим термообработки	Индекс кристаллографического направления, hkl	Размер кристаллитов карбидной фазы, нм	Величина микронапряжений D , 10^{-5}
1	Исходное состояние	001	1,1	0,93
4	$t_{\text{зак}} = 1100^\circ\text{C}$, охлаждение в аргоне, $t_{\text{отп}} = 400^\circ\text{C}$, $n = 5$	001	1,61	0,54

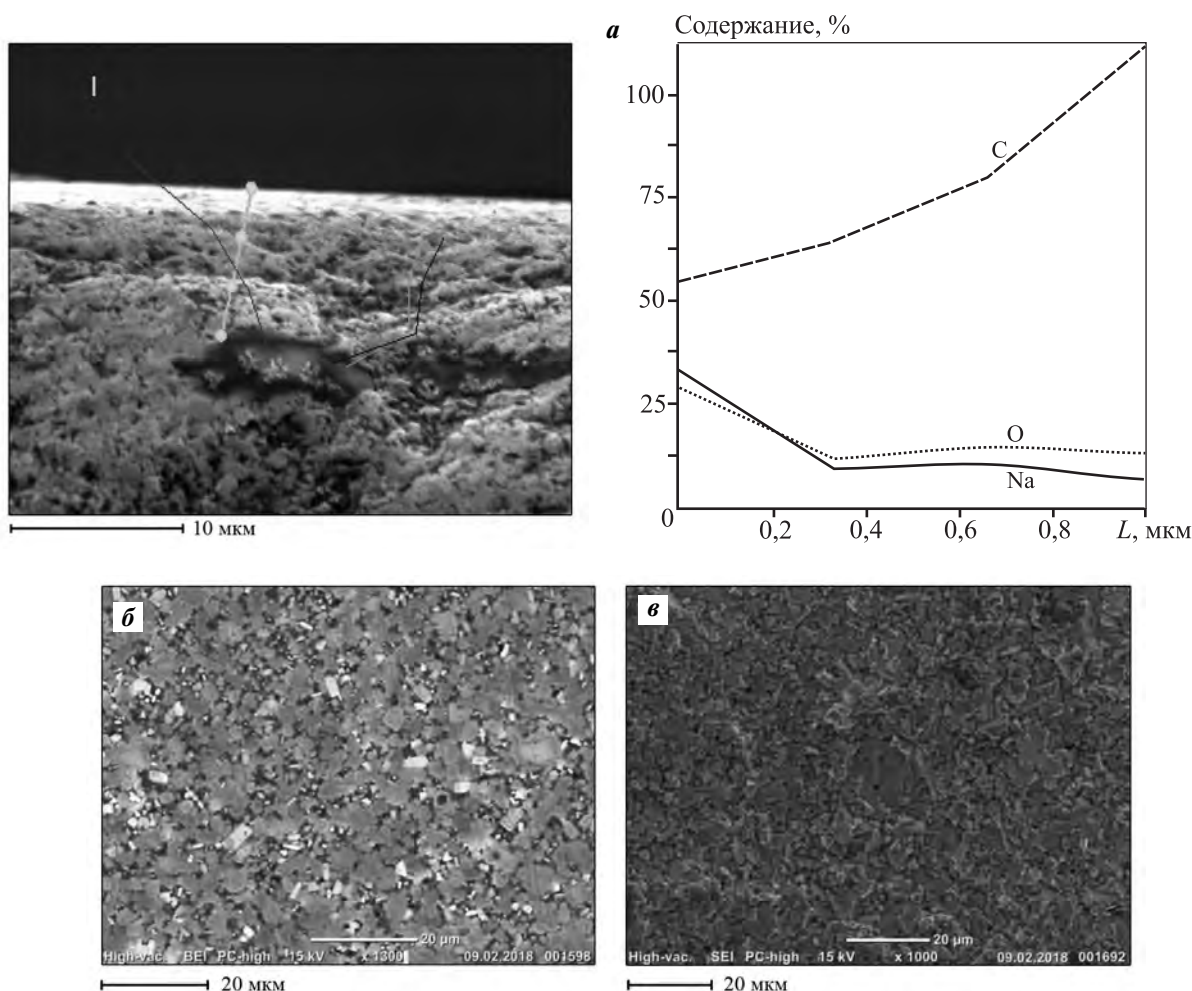


Рис. 6. Химический состав (а), структура поверхностного слоя (б) и излома (в) твердого сплава марки ВК8
 $t_{\text{зак}} = 1100^\circ\text{C}$, среда закалки – аргон, $t_{\text{отп}} = 400^\circ\text{C}$, $n = 5$; WC = 8,5 μm

Fig. 6. Chemical composition (a), surface layer (b) and fracture (e) structure of VK8 hard alloy

$t_{\text{quench}} = 1100^\circ\text{C}$, quenching media – argon, $t_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$, $n = 5$; WC = 8.5 μm

Заключение

В результате 5-кратных термоциклирований твердосплавных образцов ВК8, включающих нагрев до 1100°C со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{s}$ и охлаждение в аргоне до 400°C , наблюдалось повышение абра-

зивной износостойкости (в 2,6 раза), предела прочности при изгибе (с 1500 до 2300 МПа) и твердости (до 10 %) по сравнению с исходным штабиком без термообработки.

При этом было получено уменьшение коэффициента зависимости (угла наклона ее прямоли-

нейного участка на графике) между нормальным напряжением при изгибе и относительной продольной деформацией до 26 %. Это указывает на снижение модуля упругости твердого сплава ВК8 после ТО, так как при снятии термических напряжений в кобальтовой фазе увеличивается пластичность.

Элементный состав твердого сплава ВК8 после термоциклирования изменился незначительно — было отмечено лишь небольшое повышение кислорода на поверхности образцов. При этом размер зерна вырос от 5 мкм (у исходного сплава) до 7,0—8,5 мкм (после ТО).

Установлено, что термоциклическая обработка твердого сплава ВК8 приводит к изменению фазового состава. Рентгенофазовый анализ показал присутствие большого количества α -Co с ГПУ-типом решетки на поверхности твердого сплава и твердого раствора WC в α -Co. Изменение соотношения модификаций кобальта служит причиной снижения микронапряжений. После термоциклирования, по данным анализа состояния структуры карбидной фазы, изменился и размер кристаллитов. Период решетки твердого раствора кубической модификации кобальта уменьшился, что может указывать на снижение количества растворенного в нем карбида вольфрама и углерода.

Проведена статистическая обработка результатов эксперимента: расчет среднего значения механических характеристик, их дисперсии и среднеквадратичного отклонения в выбранном доверительном интервале.

Литература/References

1. Zhang Li, Wang Yuan-Jie, Yu Xian-Wang, Chen Shu, Xiong Xiang-Jin. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC—Co cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 295—300.
2. Colovcan V.T. Some analytical consequences of experiment data on properties of WC—Co hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 301—305.
3. Guo Zhixing, Xiong Ji, Yang Mei, Jiang Cijin. WC—TiC—Ni cemented carbide with enhanced properties. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 465. No. 1—2. P. 157—162.
4. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. М.: Металлургия, 1971.
Kreimer G.S. Strength of hard alloys. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
5. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001.
Panov V.S., Chuvilin A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and their products. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
6. Bock H., Hoffman H., Blumenauer H. Mechanische Eigenschaften von Wolframkarbid—Kobalt legierungen. *Technik.* 1976. Bd. 31. No. 1. S. 47—51.
7. Gurland J. The fracture strength of sintered WC—Co alloys in relation to composition and particle spacing. *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. Vol. 227. No. 1. P. 28—43.
8. Suzuki H., Hayashi K. Strength of WC—Co cemented carbides in relation to their fracture sources. *Planseeber. Pulvermet.* 1975. Vol. 23. No. 1. P. 24—36.
9. Токова Л.В., Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Сидоренко Д.А., Андреев В.А. Особенности влияния нанодispersных добавок ZrO_2 и WC на свойства металломатричного композита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2012. No. 3. С. 37—41.
Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO_2 and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
10. Богодухов С.И. Материаловедение. М.: Машиностроение, 2015.
Bogodukhov S.I. Materials science. Moscow: Mashinostroenie, 2015 (In Russ.).
11. Бондаренко В.А. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. М.: Машиностроение, 2000.
Bondarenko V.A. Quality assurance and improvement of characteristics of cutting tools. Moscow: Mashinostroenie, 2000 (In Russ.).
12. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии. М.: Изд-во МИСиС, 2001. Т. 1.
Libenson G.A. Powder metallurgy processes. Moscow: MISIS, 2001. Vol. 1 (In Russ.).
13. Kim C.S., Massa T.P., Rohrer G.S. Modeling the relationship between microstructural features and the strength of WC—Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24 (1). P. 89—100.
14. Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Sakuma T., Taniuchi Y., Okada K., Tanase T. High resolution microscopy study in Cr_3C_2 -doped WC—Co. *J. Mater. Sci.* 2001. No. 36. P. 3885—3890.
15. Jaensson B.O. Die untersuchung von Verformungsercheinungen in hochfeste WC—Co Legierungen mit Hilfe eines neuen lokalisierungsverfahrens fur die Ab-

- druckelektronenmicroscopie. *Pract. Metallogr.* 1972. Bd. 9. No. 11. S. 624—641.
16. Богодухов С.И. Определение модуля упругости различных материалов с применением средств тензометрии. *Вестн. Оренб. гос. ун-та.* 2014. No. 4. С. 289—295.
Bogodukhov S.I. Determination of modulus of elasticity of various materials by means of strain gauges. *Vestnik Orenburg. gos. un-ta.* 2014. No. 4. P. 289—295 (In Russ.).
17. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. М.: Металлургиздат, 1962.
Tretyakov V.I. Nitriding of refractory metals. Moscow: Metallurgizdat, 1962 (In Russ.).
18. Редченко Д.С., Попов А.Ю. Способ обработки сверхтвердых материалов: Пат. 2440229 (РФ). 2012.
Redchenko D.S., Popov A.Yu. Method for processing superhard materials: Pat. 2440229 (RF). 2012 (In Russ.).
19. Соколов А.Г. Способ обработки твердосплавного инструмента: Пат. 2509173 (РФ). 2014.
Sokolov A.G. Method for machining carbide tools: Pat. 2509173 (RF). 2014 (In Russ.).
20. Чеховой А.Н., Бельков О.В., Прокопова Т.И. Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава и стали: Пат. 2231573 (РФ). 2004.
Chekhovoi A.N., Bel'kov O.V., Prokopova T.I. Method of chemical-thermal treatment of products from hard alloy and steel: Pat. 2231573 (RF). 2004 (In Russ.).
21. Осколкова Т.Н., Будовских Е.А. Способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твердосплавного инструмента: Пат. 2398046 (РФ). 2010.
Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Method for surface hardening of wolframocobalt hard alloy: Pat. 2398046 (RF). 2010 (In Russ.).
22. Хиндрик Э. Пластина с покрытием для режущего инструмента для обточки сталей: Пат. 2536014 (РФ). 2014.
Khindrik E. Plate with a coating for cutting tools for turning steels: Pat. 2536014 (RF). 2014 (In Russ.).
23. Кабанов А.В., Федоров С.В., Вислагузов А.А., Павлов М.Д. Способ упрочнения изделий из твердых сплавов: Пат. 2501865 (РФ). 2013.
Kabanov A.V., Fedorov S.V., Vislaguzov A.A., Pavlov M.D. Method of hardening of products from hard alloys: Pat. 2501865 (RF). 2013 (In Russ.).

УДК 621.762.8 : 621.9 : 669.713.6

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-66-75

Изучение механизма разрушения алюмоматричного дисперсно-упрочненного композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоистой структурой при статическом и ударном нагружениях

© 2020 г. Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно

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

Объединенный институт высоких температур (ОИВТ) РАН, г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 30.06.20 г., доработана 24.07.20 г., подписана в печать 27.07.20 г.

Аннотация: Алюмоматричные дисперсно-упрочненные композиционные материалы находят широкое применение в технике благодаря сочетанию высоких прочностных характеристик и малой плотности, что позволяет создавать легкие и устойчивые к разрушению элементы конструкций различного назначения. Они используются для изготовления абразивных, триботехнических изделий, деталей поршневой группы двигателей внутреннего сгорания, планера самолета и других специальных изделий. Цель работы состояла в изучении механизма разрушения слоистого дисперсно-упрочненного композита $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ в условиях статического нагружения и удара. Его получали жидкофазным спеканием в вакууме порошковых заготовок из ПАП-2. Жидкая фаза образовывалась вследствие возникновения эвтектического расплава $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3$. Формирование слоистой структуры обеспечивалось благодаря жидкофазному сращиванию чешуйчатых частиц ПАП-2 по контактирующим плоскостям. Дисперсионное упрочнение алюминиевой матрицы достигалось в результате выделения из эвтектического расплава при охлаждении наноразмерных пластинчатых алюмокарбидных кристаллов. Синтез алюмооксидных кристаллов $-\delta-\text{Al}_2\text{O}_3-$ происходил вследствие взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха в процессе спекания при разрежении в печи -10^{-5} мм рт. ст. Установлено, что при статическом нагружении наблюдается стабильное разрушение образцов по механизму «расслоения сдвигом» с возникновением полостей за счет вырыва слоистых блоков под действием сдвиговых напряжений ($\sigma_{\text{изг}} = 430 \div 500$ МПа, $K_{1c} = 14,0 \div 15,5$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$). При ударном нагружении в разрушение вовлекается значительный объем материала с образованием ступенек скола между слоистыми блоками и протяженных областей ямок вязкого излома. Благодаря этому механизму достигается высокий показатель KCU ($1,1 \cdot 10^5$ Дж/м²), сопоставимый с титановым сплавом ВТ-5Л. Разработанный композит может использоваться для изготовления легких элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях динамического нагружения.

Ключевые слова: алюмоматричный композиционный материал, дисперсионное упрочнение частицами Al_4C_3 , слоистая структура, алюминиевый порошок ПАП-2, жидкофазное спекание, эвтектика, механизм разрушения, прочность, трещиностойкость, ударная вязкость, фрактограмма поверхности разрушения.

Иванов Д.А. – докт. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАИ (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: dali_888@mail.ru.

Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАИ. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

Вальяно Г.Е. – ст. науч. сотр. ОИВТ РАН (125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2). E-mail: gev@ihed.ras.ru.

Для цитирования: Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е. Изучение механизма разрушения алюмоматричного дисперсно-упрочненного композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоистой структурой при статическом и ударном нагружениях. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 66–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-66-75.

Mechanism of destruction of the $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ alumo-matrix dispersion-hardened composite material with a layered structure on static and shock loading

D.A. Ivanov, S.D. Shlyapin, G.E. Valiano

Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI), Moscow, Russia

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received 30.06.2020, revised 24.07.2020, accepted for publication 27.07.2020

Abstract: Alumo-matrix dispersion-hardened composite materials are widely used in engineering due to the combination of high strength and low density, allowing the production of lightweight durable structural elements for various purposes. They are used

for manufacturing abrasive, triboengineering products, parts of the internal combustion engine cylinder-piston group, airframe and other special products. The paper is aimed to study the fracture mechanism of a layered dispersion-hardened Al–Al₂O₃–Al₄C₃ composite on static loading and impact. Specimens were obtained by liquid phase sintering of PAP-2 powder blanks in a vacuum. The liquid phase was formed due to Al–Al₄C₃ eutectic melt. The layered structure appeared due to the liquid-phase splicing of PAP-2 scaly particles along the contacting planes. Dispersion hardening of aluminum matrix was achieved due to nanosized lamellar alumocarbide crystals precipitated from the eutectic melt on cooling. The synthesis of alumina crystals – δ -Al₂O₃ – occurred due to the interaction of aluminum with residual oxygen molecules of the air on sintering at the furnace rarefaction of 10⁻⁵ mm Hg. The stable destruction of samples by the «shear stratification» mechanism was found to occur under static loading accompanied by the formation of cavities due to tearing of layered blocks under the action of shear stresses ($\sigma_b = 430 \div 500$ MPa, $K_{1s} = 14.0 \div 15.5$ MPa·m^{1/2}). At shock loading, a significant amount of material is involved in the fracture accompanied by the formation of cleavage steps between layered blocks and extended regions of ductile fracture dimples. Thanks to this mechanism, a high KCU (1.1·10⁵ J/m²) is achieved comparable with that of the VT-5L titanium alloy. The developed composite can be used for manufacturing lightweight structural elements operated under dynamic loading.

Keywords: alumo-matrix composite material, dispersion hardening by Al₄C₃ particles, layered structure, PAP-2 aluminum powder, liquid phase sintering, eutectic, fracture mechanism, strength, crack resistance, impact strength, fracture surface fractograph.

Ivanov D.A. – Dr. Sci. (Eng.), associate prof., Department of materials science, Moscow Aviation Institute (National Research University) – MAI (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe highway, 4). E-mail: dali_888@mail.ru.

Shlyapin S.D. – Dr. Sci. (Eng.), prof., Department of materials science, MAI. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

Valiano G.E. – senior researcher, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (125412, Russia, Moscow, Izhorskaya str., 13, build 2). E-mail: gev@ihed.ras.ru.

For citation: Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Valiano G.E. Mechanism of destruction of the Al–Al₄C₃–Al₂O₃ alumo-matrix dispersion-hardened composite material with a layered structure on static and shock loading. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 66–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-66-75.

Введение

Разработка новых технологий и составов алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов во многом обусловлена уникальной возможностью сочетания в них высоких прочностных характеристик и малой плотности, что делает возможным получение легких и прочных изделий, устойчивых к разрушению в различных условиях эксплуатации [1–3].

Дисперсионное упрочнение в указанных композициях реализуется за счет введения в состав алюминиевой матрицы равномерно распределенных высокомодульных микронных, субмикронных или наноразмерных частиц оксидов, карбидов или боридов (Al₂O₃, SiC, TiC, B₄C, TiB₂), количество которых может варьироваться в значительных пределах (от нескольких % до 70 об.%) [4–6]. При этом для совмещения матричного компонента с частицами упрочнителя используются как твердофазные [6–10], так и жидкофазные методы [11–13].

Следует отметить, что достоинством алюмоматричных композитов является термостабильность их структуры в широком температурном интервале благодаря отсутствию коагуляции частиц упрочнителя и их взаимодействия с матрицей. Вследствие этого торможение дислокаций на этих частицах в напряженном материале наблюдается

при температуре, близкой к температуре плавления алюминия [2, 14].

Наличие в структуре данных композитов дисперсных частиц упрочнителя обеспечивает в них сочетание пластичности, свойственной матрице, и высокой твердости, присущей упрочняющим частицам. Это открывает перспективы их применения в качестве абразивных, триботехнических изделий и специальных элементов конструкций [15, 16].

Известно использование рассматриваемых материалов в авиационной и автомобильной отраслях промышленности для изготовления деталей поршневой группы, элементов планера самолета, а также для получения коррозионно-стойких изделий, эксплуатируемых в морской воде [6, 17, 18].

Для оценки работоспособности дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитов при определенных условиях использования очень важным является исследование особенностей их разрушения при механическом нагружении.

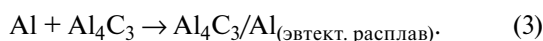
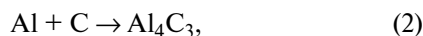
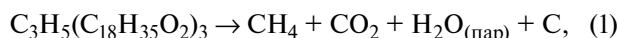
В рамках представленной работы изучен механизм разрушения алюмоматричного дисперсно-упрочненного композита со слоистой структурой состава Al–Al₂O₃–Al₄C₃ при статическом и ударном приложениях нагрузки.

Материалы и методы исследования

Для изготовления слоистого алюмоматричного дисперсно-упрочненного композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ в качестве исходного сырья использовали высокодисперсный алюминиевый порошок марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95). Чешуйчатые частицы данного порошка субмикронной толщины имеют следующие характерные размеры: 10–100 мкм — длина, 5–50 мкм — ширина, 250–500 нм — толщина. Они покрыты тонким слоем стеарина (~3 мас.%) — жировой добавкой, вводимой в измельчаемый материал на этапе его помола в шаровой мельнице [19].

Призматические образцы (балочки) для испытаний с конечными размерами после спекания порядка 10×10×55 мм (в соответствии с ГОСТами, представленными далее) получали прессованием порошка ПАП-2 под давлением 700 МПа с дальнейшим спеканием порошковых заготовок (ПЗ) в вакууме по следующему режиму: нагрев до 630 °С, изотермическая выдержка 1 ч, подъем температуры до 650 °С и затем изотермическая выдержка от 10 до 120 мин.

Спекание материала происходило по жидкофазному механизму благодаря появлению эвтектического расплава (эвтектика $\text{Al}/\text{Al}_4\text{C}_3$) [20], образующегося в результате последовательного протекания следующих химических реакций:



В соответствии с реакцией (1) реализуется термическое разложение стеарина в вакууме с формированием углеродного остатка на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц в объеме ПЗ, согласно реакции (2) имеет место синтез карбида алюминия, вследствие реакции (3) возникает эвтектический расплав.

Слоистая структура спекенного материала (рис. 1) формировалась благодаря жидкофазному срастанию расплавом эвтектики чешуйчатых алюминиевых частиц по их сопрягаемым плоскостям.

Дисперсионное упрочнение алюминиевой матрицы достигалось в результате выделения из эвтектического расплава при охлаждении пластинчатых алюмокарбидных кристаллов, принадлежащих наноразмерному диапазону (рис. 2).

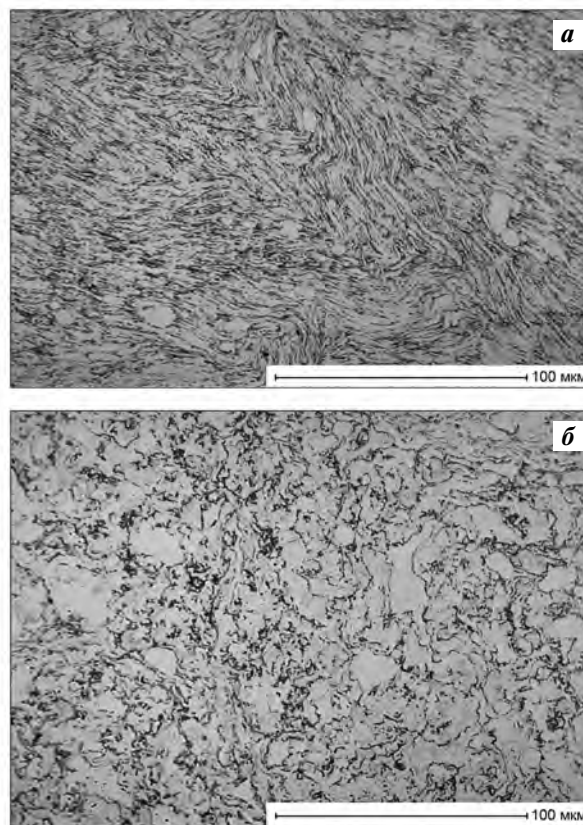


Рис. 1. Вид структуры спекенного материала с поверхности шлифа под оптическим микроскопом
а, б — вид взаимно перпендикулярных плоскостей шлифа

Fig. 1. Sintered material structure view from the microsection surface under the optical microscope
а, б — view of mutually perpendicular microsection planes

Синтез алюмооксидных кристаллов — $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — происходил в результате взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха в процессе спекания при разрезании в печи (10^{-5} мм рт. ст.), способствуя повышению твердости получаемого композита.

Механические испытания для определения предела прочности при поперечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) и критического коэффициента интенсивности напряжений (параметра трещиностойкости K_{Ic}) проводили при комнатной температуре на установке TIRATEST-2300 (Германия) при скорости деформирования 1 мм/мин (условие статического нагружения).

При этом величину $\sigma_{\text{изг}}$ оценивали в соответствии с ГОСТ 18228-94 на балочках прямоугольного сечения.

Параметр трещиностойкости K_{Ic} получали согласно ГОСТ 25.506-85 путем изгиба сосредоточен-

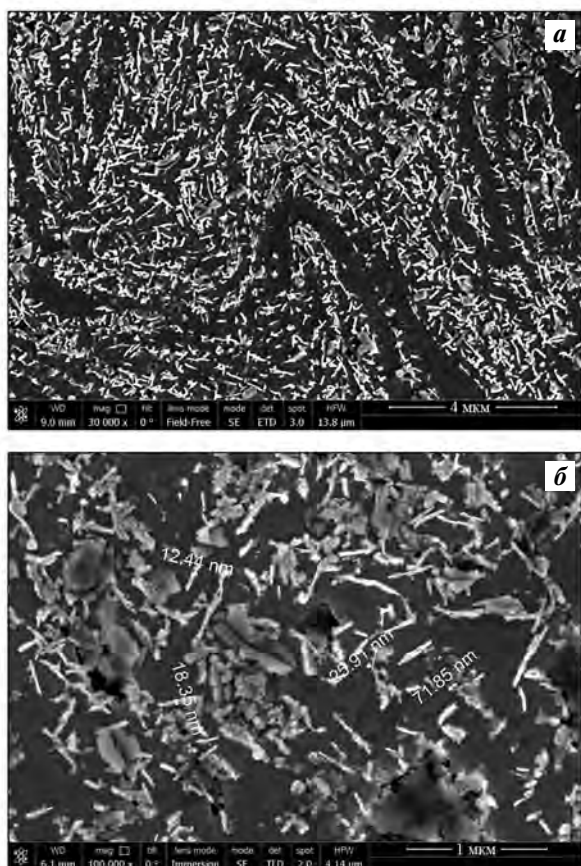


Рис. 2. Вид структуры спеченного материала с поверхности шлифа, полученный методом растровой электронной микроскопии

а — общий вид поверхности шлифа

(белое поле — закристаллизованные из эвтектического расплава кристаллы Al_4C_3 , темное поле — алюминий)

б — вид наноразмерных пластинчатых кристаллов Al_4C_3 , выходящих на поверхность шлифа ребрами и плоскостями (белые частицы)

Fig. 2. Sintered material structure view from the microsection surface obtained using scanning electron microscopy

a — general view of the microsection surface (white field is Al_4C_3 crystals solidified from eutectic melt, dark field is aluminum)

b — view of Al_4C_3 nanosized lamellar crystals with ribs and planes (white particles) exposed on the microsection surface

ченной нагрузкой призматических образцов с иницирующим боковым надрезом (радиус кривизны его вершины составлял 50 мкм). Надрез создавали путем прорезания образца алмазным кругом на глубину 0,5 от его высоты.

Ударную вязкость (KCU) определяли на призматических образцах с U -образным надрезом по ГОСТ 9454-78 с помощью маятникового копера «Zwick HIT50P» (Германия). Скорость ножа маят-

ника в момент удара составляла ~ 7 м/с (условие ударного приложения нагрузки).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с поверхности шлифов после их химического травления. Для съемки дифракционных спектров использовали дифрактометр ARLXTRA (Швейцария), который позволяет в автоматическом режиме обеспечить идентификацию имеющихся фаз и оценить их содержание.

Структуру материала с поверхности травленных шлифов и фрактограммы поверхностей разрушения образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе «Nova NanoSem 650» (США) и оптической микроскопии с помощью микроскопа «Axio Observer. A1m» (Германия).

Результаты исследования и их обсуждение

Установлено, что увеличение времени изотермической выдержки (τ) при температуре спекания (650°C) приводит к постепенному возрастанию плотности материала (рис. 3, а). Это объясняется повышением выхода алюмокарбидной и алюмооксидной фаз с увеличением τ , что установлено методом РФА (см. таблицу). Данный факт указывает также на изотермическую кинетику процесса синтеза Al_4C_3 при взаимодействии рентгеноаморфного углеродного остатка — продукта термического разложения стеарина — с алюминием. То есть для полного связывания этого углеродного остатка в алюмокарбидную фазу при заданной температуре спекания требуется определенное время.

Кроме того, с ростом τ увеличение содержания кристаллов $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в составе получаемого материала связано с повышением степени окисления алюмоматричного компонента при его взаи-

Фазовый состав материала в зависимости от режима его спекания в вакууме

Phase composition of the material depending on its vacuum sintering parameters

Режим спекания		Содержание кристаллических фаз, мас. %		
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Al	Al_4C_3	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
650	10	93	6	1
650	60	89	8	3
650	120	80	14	6

модействии с остаточными молекулами кислорода воздуха в объеме печи в условиях созданного раз-
режения.

Максимальное количество алюмокарбидной и
алюмооксидной фаз было зафиксировано для об-
разца, спеченного при $\tau = 120$ мин (рис. 4).

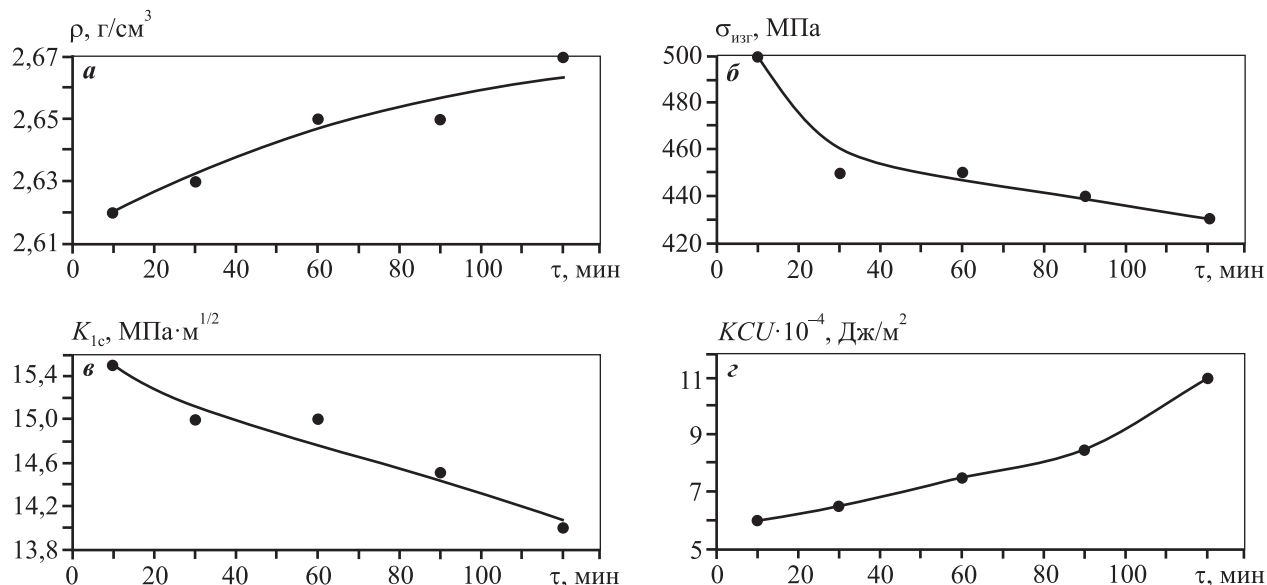


Рис. 3. Зависимости физико-механических свойств спеченных образцов – плотности (а), прочности при изгибе (б), трещиностойкости (в), ударной вязкости (з) – от времени изотермической выдержки (τ)

Fig. 3. Dependences of physical and mechanical properties of sintered samples – density (a), flexural strength (b), crack resistance (v), impact strength (z) – on isothermal time (τ)

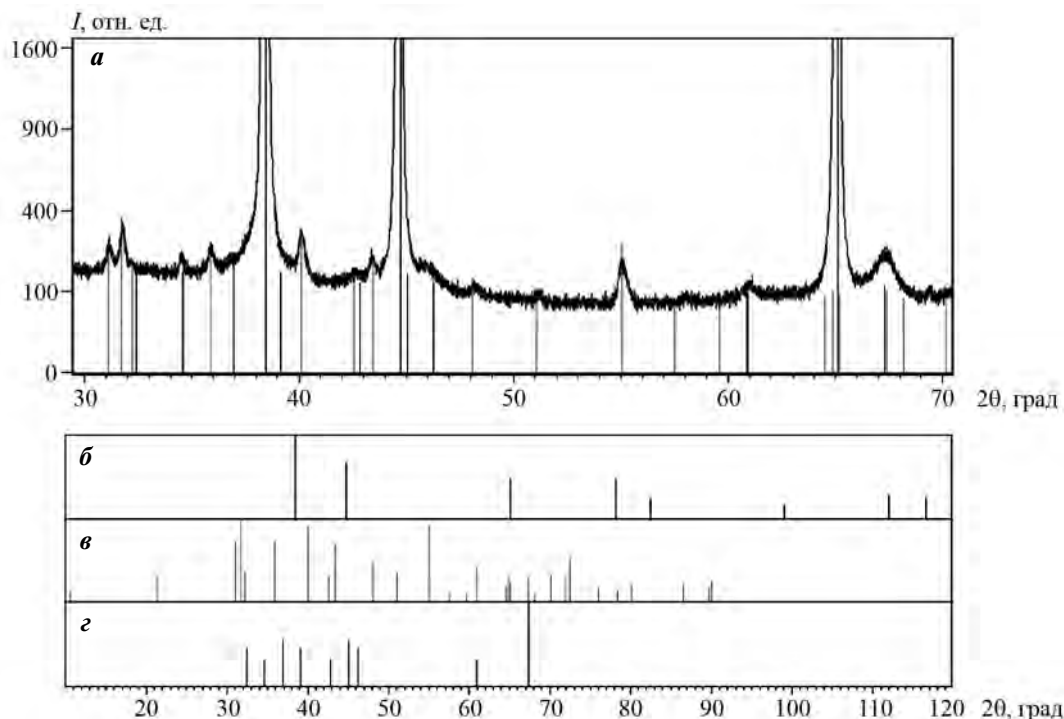


Рис. 4. Дифрактограмма (а) с поверхности шлифа спеченного образца (650 °С, 120 мин)

б, в, з – линии, соответствующие пикам Al (80 мас.%), Al_4C_3 (14 %) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6 %)

Fig. 4. XRD pattern (a) from the sintered sample microsection surface (650 °С, 120 min)

б, в, з – lines corresponding to Al (80 wt.%), Al_4C_3 (14 %) and $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6 %) pikes

Показано, что в условиях статического нагружения наблюдается снижение показателей прочности при изгибе и трещиностойкости материала с повышением τ (рис. 3, б, в). В то же время при приложении ударной нагрузки фиксируется обратная картина, по сравнению со статическим нагружением образцов: имеет место увеличение показателя ударной вязкости с возрастанием τ (рис. 3, г). Это объясняется реализацией различных механизмов разрушения разработанного материала при статическом и ударном приложениях нагрузки. При этом следует отметить, что отличие этих механизмов определяется особенностями формируемой структуры и фазового состава получаемых композитных образцов.

Так, падение параметров $\sigma_{изг}$ и K_{Ic} с повышением τ можно объяснить протеканием процесса частичного растворения алюминия (эффект «контактного растворения») расплавом эвтектики преимущественно по межзерненным границам в плоских чешуйчатых частицах.

В этом случае по мере роста τ имеет место увеличение глубины проникновения расплава эвтектики по межзерненным границам. Тогда при охлаждении будет происходить кристаллизация эвтектического расплава (Al/Al_4C_3), включающего высокотвердые алюмокарбидные частицы, определяющие хрупкость закристаллизованной эвтектики.

Такие межзеренные границы, содержащие закристаллизованную эвтектику, становятся концентраторами напряжений, на которых инициируется разрушение при статическом нагружении. По-видимому, чем больше глубина проникновения эвтектического расплава, тем в более значительной степени будет достигаться ослабление структуры спеченного материала.

Указанный процесс приводит к постепенному нивелированию эффекта дисперсионного упрочнения алюминиевой матрицы частицами Al_4C_3 при статическом нагружении.

В данном случае для всех образцов, спеченных в выбранном интервале τ (10–120 мин), наблюдали стабильное разрушение, сопровождающееся медленным развитием трещины, по механизму «расслоение сдвигом» (рис. 5). Образующиеся полости (I) возникали за счет вырыва слоистых блоков, сформированных из жидкофазно-связанных чешуйчатых частиц, под действием сдвиговых напряжений.

Замечено, что при приложении ударной нагруз-

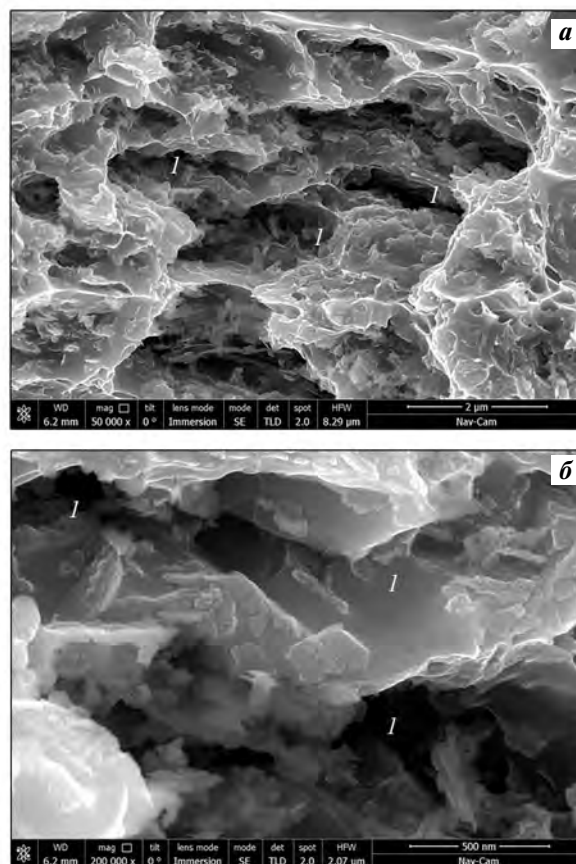


Рис. 5. Фрактограммы поверхностей разрушения материала при изгибе сосредоточенной нагрузкой

а – общий вид поверхности разрушения
б – структура полостей I, образованных по механизму «расслоение сдвигом»

Fig. 5. Fractographs of material fracture surfaces at point loading bending

a – general view of fracture surface, **b** – structure of cavities I formed by the «shear stratification» mechanism

ки, когда скорость движения дислокаций в алюминиевой матрице сопоставима или уступает скорости удара, возможно проявление иных механизмов разрушения по сравнению со статическим нагружением.

На основании анализа фрактограмм поверхностей разрушения образцов после их испытания на ударную вязкость (рис. 6) было установлено, что значительная диссипация энергии удара обеспечивается путем вовлечения в разрушение большого объема материала. Это достигается вследствие образования многочисленных ступенек скола между слоистыми блоками (I), разделенными границей (2), локальная прочность которой меньше прочности блоков (I), сформир-

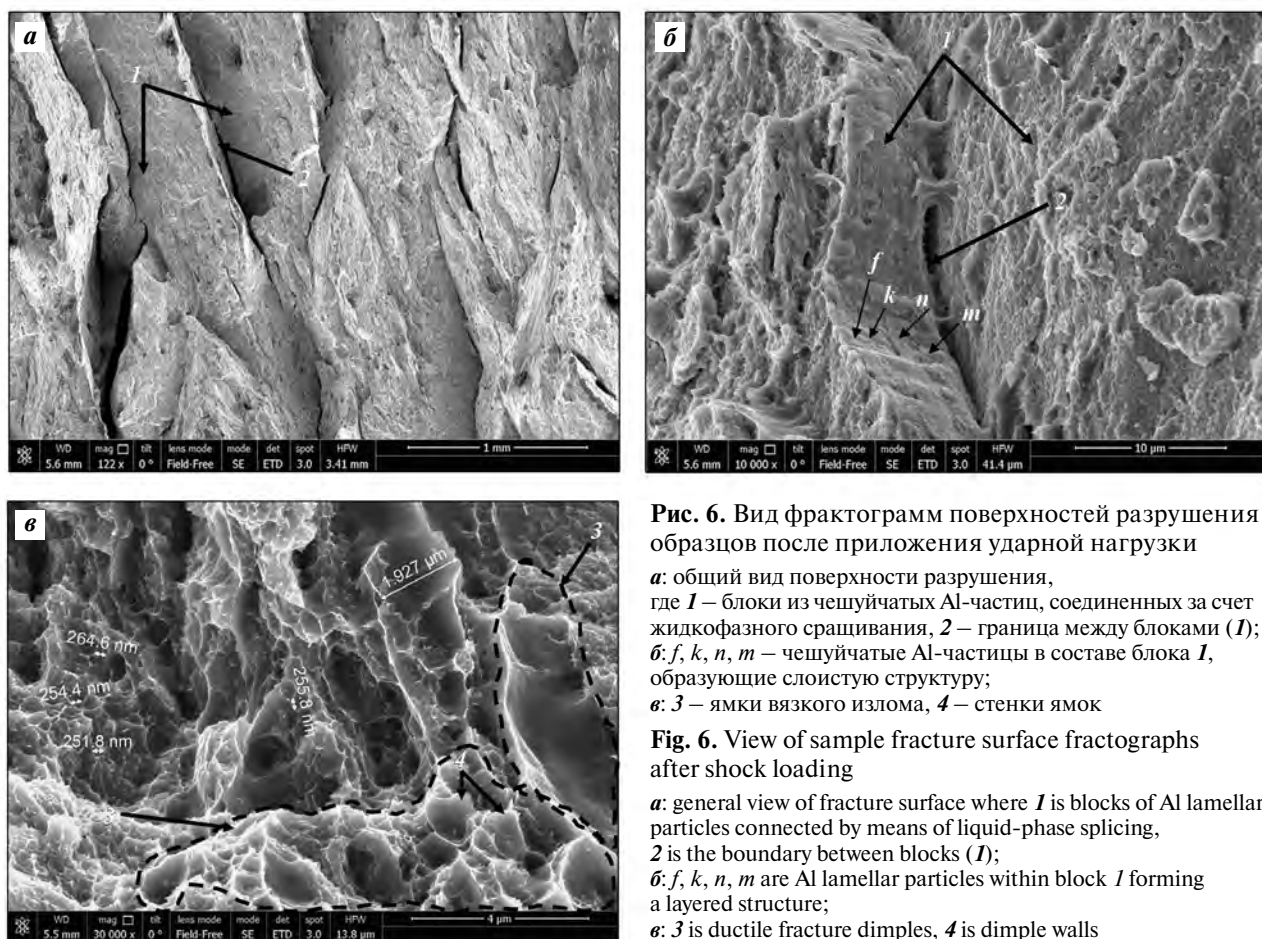


Рис. 6. Вид фрактограмм поверхностей разрушения образцов после приложения ударной нагрузки

а: общий вид поверхности разрушения, где **1** — блоки из чешуйчатых Al-частиц, соединенных за счет жидкофазного сращивания, **2** — граница между блоками (**1**); **б:** **f, k, n, m** — чешуйчатые Al-частицы в составе блока **1**, образующие слоистую структуру; **в:** **3** — ямки вязкого излома, **4** — стенки ямок

Fig. 6. View of sample fracture surface fractographs after shock loading

a: general view of fracture surface where **1** is blocks of Al lamellar particles connected by means of liquid-phase splicing, **2** is the boundary between blocks (**1**); **б:** **f, k, n, m** are Al lamellar particles within block **1** forming a layered structure; **в:** **3** is ductile fracture dimples, **4** is dimple walls

рованных из чешуйчатых частиц (**f, k, n, m**) благодаря их жидкофазному сращиванию (рис. 6, **а, б**). Такие границы появляются в структуре материала вследствие эффекта «зонального уплотнения» блоков при спекании в процессе усадки (такой эффект был также зафиксирован нами ранее при спекании наноразмерных порошковых систем [21]).

В результате этого формируется сеть локально ослабленных границ в объеме образца, по которым реализуется многократное ветвление трещины и излом блоков с образованием ступенек. Протяженность такой сети может возрастать по мере увеличения τ с нарастанием усадки.

Кроме того, существенная диссипация энергии удара достигается за счет образования областей из ямок вязкого излома (**3**), характеризующихся определенной высотой стенок (**4**) (см. рис. 6, **в**) (ширина таких ямок составляет 1,0–1,9 мкм, а толщина их стенок — 250–264 нм).

Механизм образования ямок вязкого излома (рис. 7) связан с деформацией и разрывом пла-

стичной алюминиевой матрицы (**1**) на твердых дисперсных включениях — частицах Al_4C_3 (**2**), попадающих во фронт (**4**) движущейся трещины (**3** или **5**), что подтверждается данными работы [22]. Можно полагать, что чем выше стенки ямок, тем в большей степени реализуются затраты энергии трещины на пластическую деформацию.

В описанном случае энергия трещины, образующейся при ударе, в значительной степени затрачивается на пластическую деформацию матрицы. Таким образом реализуется блокирующее действие дисперсных частиц Al_4C_3 , содержание которых возрастает с увеличением τ , по отношению к фронту трещины.

В результате максимальное значение ударной вязкости наблюдается у образцов, спеченных при $\tau = 120$ мин (см. рис. 3, **а**), и составляет $1,1 \cdot 10^5$ Дж/м². Это значение несколько ниже, чем, например, у титанового сплава ВТ-5Л — $(3 \div 7) \cdot 10^5$ Дж/м² [3], но с учетом значительно меньшей плотности композитных образцов (2,67 г/см³) представляется весьма существенным результатом.

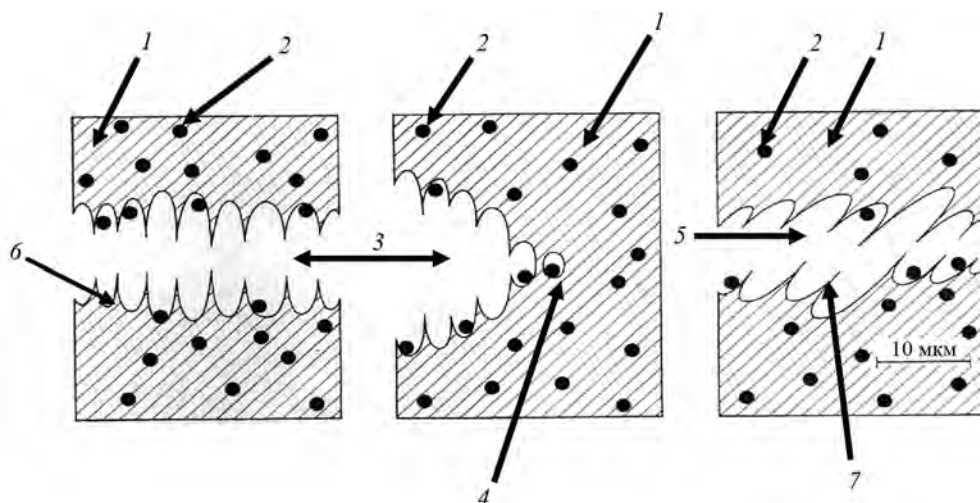


Рис. 7. Схематическое изображение образования ямок вязкого излома

1 – пластичная алюминиевая матрица, 2 – наноразмерные высокотвердые частицы Al_4C_3 , 3 – трещина нормального отрыва, 4 – фронт трещины, 5 – трещина продольного сдвига, 6 – ямка вязкого излома, 7 – стенка ямки вязкого излома

Fig. 7. Schematic view of ductile fracture dimple formation

1 – plastic aluminum matrix, 2 – nanosized hard Al_4C_3 particles, 3 – opening mode crack, 4 – crack front, 5 – tearing mode crack, 6 – ductile fracture dimple, 7 – ductile fracture dimple wall

Разработанный в рамках данной работы композиционный материал может быть использован в качестве легких элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях динамического нагружения.

Выводы

1. Изучены механизмы формирования слоистой структуры дисперсно-упрочненного композиционного алюмоматричного материала $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ при спекании и его разрушения в условиях статического приложения нагрузки и удара.

Установлено, что формирование слоистой структуры связано с жидкофазным сращиванием чешуйчатых алюминиевых частиц по контактирующим плоскостям. При этом дисперсионное упрочнение алюминиевой матрицы достигается в результате выделения из эвтектического расплава при охлаждении наноразмерных пластинчатых алюмокарбидных кристаллов. Синтез алюмооксидных кристаллов $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит вследствие взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха в процессе спекания.

2. Показано, что с повышением времени спекания образцов при их статическом нагружении наблюдается снижение показателей прочности ($\sigma_{\text{изг}}$) с 500 до 430 МПа и трещиностойкости (K_{IC}) с 15,5 до 14,0 МПа·м^{1/2}, тогда как при их ударном

нагружении фиксируется увеличение ударной вязкости (KCU) с $6 \cdot 10^4$ до $1,1 \cdot 10^5$ Дж/м². На основании анализа фрактограмм поверхностей разрушения образцов полученные результаты объясняются реализацией различных механизмов разрушения образцов разработанного композита при статическом и ударном приложениях нагрузки.

3. Разработанный композиционный материал может быть рекомендован для применения в качестве легких деталей и элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях динамического нагружения.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Микроскопический анализ выполнен в ОИВТ РАН по субсидии на выполнение государственного задания в соответствии с программой фундаментальных исследований РАН (тема ГР № АААА-А-16-116051810082-7).

Acknowledgments: *The studies were conducted as part of the basic part of Government University Task № 11.7568.2017/Б4 using the equipment provided by the MAI Aerospace Materials and Technology resource common use center.*

Microscopic analysis was conducted at the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences with the subsidy for government task implementation in accordance with the RAS Fundamental Research Program (Topic State Registration № АААА-А-16-116051810082-7).

Литература/References

1. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г., Рыжов Н.М., Силаева В.И. Материаловедение. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001.
Arzamasov B.N., Makarova V.I., Mukhin G.G., Ryzhov N.M., Silaeva V.I. Materials science. Moscow: Izd-vo MG TU im. N.E. Bauman, 2001 (In Russ.).
2. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д. Композиционные материалы. М.: Юрайт, 2019.
Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Shlyapin S.D. Composite materials. Moscow: Yurait, 2019 (In Russ.).
3. Лясоцкая В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. М.: Экомет, 2003.
Lyasotskaya V.S. Heat treatment of welding seams of titanium alloys. Moscow: Ekomet, 2003 (In Russ.).
4. Surappa M.K. Aluminum matrix composites: Challenges and opportunities. *Sadhana*. 2003. Vol. 28. Pt. 1—2. P. 319—334.
5. Шарма П., Дарба В., Шарма С., Хандуя Д., Сайни К. Микроструктура и свойства гибридных композитов AA6082/(SiC + Графит). *Новые огнеупоры*. 2018. No. 9. С. 40—46.
Sharma P., Darba V., Sharma S., Handuya D., Saini K. Microstructure and properties of hybrid composites AA6082 / (SiC + Graphite). Novye огнеупоры. 2018. No. 9. P. 40—46 (In Russ.).
6. Луц А.Р., Галочкина И.А. Алюминиевые композиционные сплавы — сплавы будущего. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013.
Luts A.R., Galochkina I.A. Aluminum composite alloys — alloys of the future. Samara: Samar. gos. tekhn. univ. 2013 (In Russ.).
7. Dinesh K., Geeta A., Rajesh P. Properties and characterization of Al—Al₂O₃ composites processed by casting and powder metallurgy routes (review). *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.* 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 486—496.
8. Аксенов А.А., Солонин А.Н., Истомин-Кастровский В.В. Структура и свойства композиционных материалов на основе алюминия, получаемых методом механического легирования в воздушной атмосфере. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2004. No. 4. С. 58—66.
Aksenov A.A., Solonin A.N., Istomin-Kastrovskii V.V. The structure and properties of aluminum-based composite materials obtained by mechanical alloying in air atmosphere. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy). 2004. No. 4. P. 58—66 (In Russ.).
9. Самошина М.Е., Аксенов А.А., Истомин-Кастровский В.В., Гостев Ю.В. Структура и свойства дисперсно-упрочненных механически легированных композиционных материалов из алюминиевого смешанного вторичного сырья. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 1. С. 47—54.
Samoshina M.E., Aksenov A.A., Istomin-Kastrovskii V.V., Gostev Yu.V. The structure and properties of dispersion-hardened mechanically alloyed composite materials from aluminum mixed secondary raw materials. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy). 2006. No. 1. P. 47—54 (In Russ.).
10. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with submicron-sized Al₂O₃ particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder. *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A 449—451. P. 829—832.
11. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Перспективы применения алюмоматричных композиционных сплавов в машиностроении. *Литейщик России*. 2012. No. 9. С. 16—19.
Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Prospects for the use of alumo-matrix composite alloys in mechanical engineering. Liteishchik Rossii. 2012. No. 9. P. 16—19 (In Russ.).
12. Hartaj S., Sarabjit N., Jit A., Tyagi A.K. An overview of metal matrix composite: processing and SiC based mechanical properties. *J. Eng. Res. Studies*. 2011. Vol. II. Iss. IV. P. 72—78.
13. Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al—2%Al₂O₃ nanocomposite. *Mater. Res. Bull.* 2009. Vol. 44. P. 154—160.
14. Кузмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдлин Б.М. Механическое легирование. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004.
Kuzmich Yu.V., Kolesnikova I.G., Serba V.I., Freidin B.M. Mechanical alloying. Apatity: Kola Scientific Center RAS, 2004 (In Russ.).
15. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Дискреетно армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства. *Металлы*. 2001. No. 6. С. 85—98.
Chernyshova T.A., Kobeleva L.I., Bolotova L.K. Discretely reinforced composite materials with matrices of aluminum alloys and their frictional properties. Metally. 2001. No. 6. P. 85—98 (In Russ.).
16. Durai T.G., Das K., Das S. Wear behavior of nano structured Al(Zn)/Al₂O₃ and Al(Zn)—4Cu/Al₂O₃ composite materials synthesized by mechanical and thermal process. *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A 471. P. 88—94.

17. Sundaresan R., Froes F.H. Mechanical alloying. *J. Met.* 1987. No. 8. P. 22—27.
18. Darrell R., Herling R., Carpenter J.A. Low-cost cast aluminum metal matrix composites. *Automotive Lightweight Mater.* 2004. FY Progress Report. P. 62—67.
19. Гопиенко В.Г., Смагоринский М.Е., Григорьев А.А., Белавин А.Д. Спеченные материалы из алюминиевых порошков. М.: Металлургия, 1993.
Gopienko V.G., Smagorinskii M.E., Grigor'ev A.A., Belavin A.D. Sintered materials from aluminum powders. Moscow: Metallurgiya, 1993 (In Russ.).
20. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979.
Mondolfo L.F. Structure and properties of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
21. Иванов Д.А., Ситников А.И., Вальяно Г.Е., Бородин Т.И., Шляпин С.Д. Получение пористой керамики на основе Al_2O_3 в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка. *Новые огнеупоры*. 2018. No. 9. С. 28—34.
Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Val'vano G.E., Borodina T.I., Shlyapin S.D. Preparation of porous ceramics based on Al_2O_3 as a result of zonal compaction during sintering of powder workpieces of very fine aluminum powder PAP-2 combustion products. *Refract. Ind. Ceram.* 2019. Vol. 59. No. 5. P. 459—465.
22. Энгель Л., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Разрушение. М.: Металлургия, 1986.
Engel L., Klingele G. Scanning electron microscopy. Destruction. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).

УДК 66-669.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-76-84

Наноструктурированные деформационно-упрочняемые алюминий-магниевого сплавы, модифицированные фуллереном C_{60} , полученные методом порошковой металлургии

Часть 2. Влияние концентрации магния на физико-механические свойства

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

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

Статья поступила в редакцию 20.11.19 г., доработана 26.12.19 г., подписана в печать 27.12.19 г.

Аннотация: Настоящая работа является продолжением исследований влияния магния на структурно-фазовый состав и физико-механические свойства наноструктурированных деформационно-упрочняемых алюминий-магниевого сплавов, модифицированных фуллереном C_{60} [1]. Полученные ранее механолегированные порошки композитов [1] были консолидированы методом прямой горячей экструзии. Режим консолидации был подобран на основании результатов изучения особенностей формирования структуры и фазового состава при механолегировании и термической обработке. Установлено, что с увеличением концентрации магния наблюдается повышение механических свойств экструдированных наноструктурных композиционных материалов, при этом модифицирование фуллереном C_{60} позволяет стабилизировать полученную при механолегировании зеренную структуру и замедлить распад α -твёрдого раствора магния в алюминии вплоть до 300 °С. При аналогичной термобарической обработке сплава $Al_{82}Mg_{18}$ (АМг18), не модифицированного фуллереном C_{60} , отмечаются уменьшение параметра решетки α -твёрдого раствора и увеличение среднего размера кристаллитов, сопровождающиеся последовательным образованием γ -, β' - и β -фаз, при этом γ - и β' -фазы являются промежуточными. Зеренная структура экструдированных образцов типична для материалов, полученных таким способом, – зерна плотно упакованы, вытянуты и ориентированы вдоль оси экструзии, при этом прослеживается наследование морфологии механолегированных порошков. Использование методов механолегирования и интенсивной пластической деформации (экструзии) позволило достичь значительного улучшения ряда механических свойств. Получены материалы с пределом прочности при растяжении 880 МПа, пределом прочности при изгибе 1100 МПа, микротвёрдостью до 3300 МПа при сохранении плотности на уровне 2,4–2,6 г/см³. Таким образом, показана перспективность применения методов порошковой металлургии для получения новых наноструктурных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C_{60} , с повышенным уровнем физико-механических свойств.

Ключевые слова: алюминий, магний, твёрдый раствор, композит, наноструктура, экструзия, фуллерен, прочность.

Евдокимов И.А. – канд. техн. наук, науч. сотр. 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. сотр. отдела конструкционных и функциональных наноматериалов ТИСНУМ. E-mail: bagramov@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: pozdnikov@yandex.ru.

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

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

Для цитирования: Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Баграмов Р.Х., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Аксененков В.В., Кульницкий Б.А. Наноструктурированные деформационно-упрочняемые алюминий-магниевого сплавы, модифицированные фуллереном C_{60} , полученные методом порошковой металлургии. Часть 2. Влияние концентрации магния на физико-механические свойства. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 76–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-76-84.

Nanostructured strain-hardened aluminum-magnesium alloys modified by C₆₀ fullerene obtained by powder metallurgy

Part 2. The effect of magnesium concentration on physical and mechanical properties

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

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

Received 20.11.2019, revised 26.12.2019, accepted for publication 27.12.2019

Abstract: This paper is intended to continue the studies of magnesium effects on the structural phase composition, physical and mechanical properties of the nanostructured strain-hardened aluminum-magnesium alloys modified with C₆₀ fullerene [1]. Previously obtained mechanically alloyed composite powders [1] were consolidated by direct hot extrusion method. Consolidation parameters were chosen based on previous studies of the structure and phase composition formation during mechanical alloying and heat treatment. It was found that an increase in magnesium concentration improves mechanical properties of extruded nanostructured composite materials, and additives modified by C₆₀ fullerene stabilize the grain structure and slow down decomposition of α solid solution of magnesium in aluminum to 300 °C. Under similar thermobaric treatment Al₈₂Mg₁₈ (AMg18) not modified with C₆₀ demonstrates a reduced α solid solution lattice constant and an increased average crystallite size. These processes are accompanied by sequential formation of γ , β' , and β phases, while γ and β' are intermediate phases. The grain structure of extruded samples is typical for materials obtained in this way – grains are closely packed, elongated and oriented along the extrusion axis. The grain structure of extruded samples inherits the morphology of mechanically alloyed powders. Thus, mechanical alloying methods followed by intense plastic deformation (extrusion) improved mechanical properties significantly. Materials with ultimate tensile strength of 880 MPa; ultimate bending strength of 1100 MPa; microhardness up to 3300 MPa; and with the same density of 2.4–2.6 g/cm³ were obtained. This result demonstrates the prospects for using powder metallurgy techniques in the production of new nanostructured composite materials modified by C₆₀ fullerene with improved physical and mechanical properties.

Keywords: aluminum, magnesium, solid solution, composite, nanostructure, extrusion, fullerene, strength.

Evdokimov I.A. – Cand. Sci. (Eng.), research scientist, Department of constructional and functional 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 constructional and functional nanomaterials, TISNCM. E-mail: khayrullin@phystech.edu.

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

Perfilov S.A. – Cand. Sci. (Eng.), head of the Department of constructional and functional 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.

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

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

For citation: Evdokimov I.A., Khayrullin R.R., Bagramov R.Kh., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Aksenonkov V.V., Kulnitskiy B.A. Nanostructured strain-hardened aluminum-magnesium alloys modified by C₆₀ fullerene obtained by powder metallurgy. Part 2. The effect of magnesium concentration on physical and mechanical properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 76–84 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-76-84.

Введение

Металломатричные наноструктурные композиционные материалы (НKM) представляют значительный интерес с точки зрения как материаловедения, так и их прикладного использования в современной науке и технике.

В большинстве случаев [2–5] при исследовании металломатричных НKM, модифицированных

ных ультрадисперсными высокомолекулярными или иными частицами, речь идет об образцах малого размера — тонких фольгах, покрытиях, порошках или спеках размером в несколько миллиметров. Основные трудности при получении объемных НKM связаны с их метастабильностью, повышенной реакционной способностью, плохой обраба-

тываемостью, связанной с высокими прочностными свойствами, и т.д. Тем не менее существует ряд работ, описывающих получение объемных образцов [6–9]. Исходя из анализа имеющихся литературных данных, одним из перспективных путей получения НКМ достаточного размера является применение совокупности методов порошковой металлургии и интенсивной пластической деформации, адаптированных для работы с наноматериалами. Так, например, в работе [10] описано получение методом прокатки протяженных алюмоматричных НКМ, упрочненных графеном. Изготовленные образцы демонстрировали увеличение прочности при растяжении (на 73 %) и твердости (на 27 %) относительно исходного матричного сплава, при этом пластичность снижалась (с 16 до 8 %). В работах [11, 12] в качестве метода синтеза механолегированных порошков алюминия, модифицированных углеродными нанотрубками, использовался метод искроплазменного спекания. Полученные материалы демонстрировали повышение почти в 2 раза прочностных характеристик и снижение пластичности до уровня 2–3 %. В работе [13] приведены результаты работы по созданию крупногабаритных (>100 мм в диаметре и >1,5 м длиной) композитов на основе алюминия, модифицированных углеродными нанотрубками. Отмечен рост основных характеристик полученных материалов на 50 % относительно исходного сплава, при этом их стоимость оценивается в 2 раза выше стоимости матрицы.

Результаты [2–13] свидетельствуют о перспективности применения НКМ в различных областях науки и техники, особенно там, где соотношение прочности изделия и его массы имеет ключевое значение. Использование НКМ в конструкциях машин, механизмов и прочих изделий позволит не только повысить их ключевые характеристики, но и добиться дополнительной экономической выгоды за счет снижения массы конструкции в целом.

Настоящая работа направлена на исследование совместного влияния концентрации магния и фуллерена C_{60} на структуру, фазовый состав и физико-механические свойства объемных алюминий-магниевого композиционных материалов.

Методика исследований

В качестве исходных материалов для получения объемных НКМ применяли порошковые композиции состава $Al_xMg_y + 0,3 \text{ мас.}\% \text{ фуллерена } C_{60}$

(где $y = 0, 3, 6, 9, 12, 15$ и $18 \text{ мас.}\%$; x — баланс), полученные согласно методике [1]. Далее эти материалы обозначены как АМг 3, 6, 9, 12, 15, 18 соответственно.

Порошки НКМ имеют сложную иерархическую структуру, включающую крупные частицы (агрегаты), состоящие из прочных высокоплотных агломератов, которые, в свою очередь, являются совокупностью наноразмерных кристаллитов. В зависимости от концентрации магния размер частиц порошков варьируется от 20 до 100 мкм, средний размер кристаллитов находится в диапазоне 25–80 нм [1].

Для получения объемных образцов механолегированные порошки компактировали в цилиндрические брикеты под давлением 0,5–0,6 ГПа и подвергали прямой горячей экструзии при температуре $t = 270 \div 290 \text{ }^\circ\text{C}$ со степенью деформации 6,2 при давлении истечения 1,0–1,5 ГПа. Экструдированные образцы механически обрабатывали для дальнейших исследований и испытаний.

Структурные исследования полученных образцов проведены методами оптической («Olympus BX51», Япония) и просвечивающей (JEM-2010 фирмы «Jeol», Япония) электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре «Empyrean» («PANalytical B.V.», Нидерланды) в CuK_α -излучении. На основании полученных дифрактограмм с помощью программы MAUD методом функциональных параметров определяли величину ОКР-областей когерентного рассеяния (средний размер кристаллитов).

Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера PMT-3 (АО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 50 г и времени выдержки 18 с. Определение предела прочности при растяжении и изгибе осуществляли с использованием универсальной испытательной машины «Instron 5982» (фирма «Instron», США).

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и РФА, подробно рассмотренным в [1], структурно-фазовый состав исходных порошков НКМ представляет собой совокупность зерен исходного матричного сплава АМг и пересыщенного α -твердого раствора магния в алюминии, который стабилен вплоть

до $t = 290 \div 300$ °С. Ранее было показано [14, 15], что превышение данной температуры ведет к протеканию необратимых структурно-фазовых превращений (распаду α -твердого раствора, образованию β - и γ -фаз и рекристаллизации [16—18]). На основании этих результатов был подобран режим консолидации порошков НКМ, обеспечивающий сохранение наноструктуры и искомого фазового состава.

Для изготовления объемных образцов порошки НКМ подвергали прямой горячей экструзии со степенью деформации 6,2 через фильеру с отверстием круглого сечения. В результате были получены образцы диаметром 4 мм и длиной 150 мм (рис. 1).

Следует отметить, что получение заготовок из НКМ большего размера методом экструзии ограничено лишь параметрами применяемого оборудования. Так, по нашим оценкам, для изготовления изделий с площадью сечения порядка 50 см² необходимо использование прессы усилием около 10 МН.

Методом РФА не выявлено изменений фазового состава НКМ после экструзии. В качестве примера на рис. 2 приведены рентгенограммы для НКМ ($\text{Al}_{94} + \text{Mg}_6 + 0,3$ мас.% фуллерена C_{60}), экструдированных при различных температурах. Как видно из представленных данных, при температу-

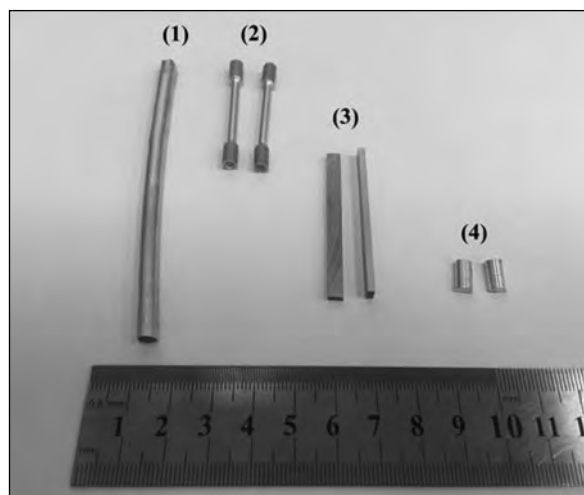


Рис. 1. Общий вид экструдированной заготовки (1) и изготовленных образцов для испытаний на растяжение (2), на изгиб (3), а также для исследования плотности и микротвердости (4)

Fig. 1. General view of extruded blanks (1) and samples prepared for tensile tests (2), bending tests (3), as well as for density and microhardness study (4)

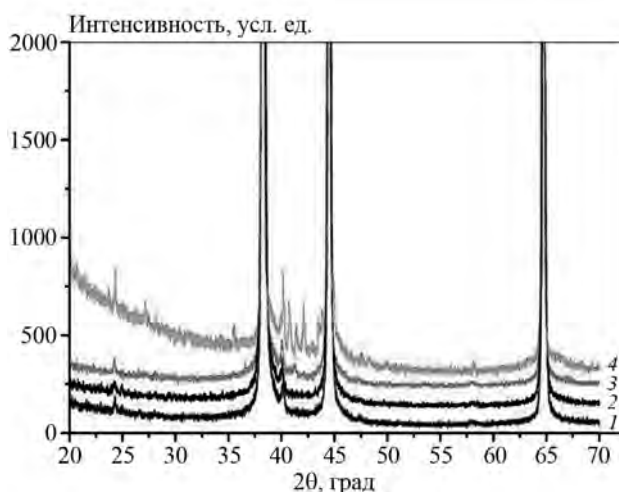


Рис. 2. Исследование структурно-фазового состава нанокompозита $\text{Al}_{94} + \text{Mg}_6 + 0,3$ мас.% фуллерена C_{60} методом РФА в зависимости от температуры экструзии t , °С — 270 (1), 300 (2), 330 (3), 500 (4)

Fig. 2. Structural phase composition study of nanocomposite $\text{Al}_{94} + \text{Mg}_6 + 0.3$ wt.% C_{60} fullerene by X-ray phase analysis depending on extrusion temperature t , °С — 270 (1), 300 (2), 330 (3), 500 (4)

ре экструзии до 300 °С положение и ширина пиков остались прежними, появление новых рефлексов не наблюдается. Судя по соотношению интенсивностей основных пиков алюминия, образования преимущественной ориентации кристаллитов (текстурирования) в процессе экструзии не произошло.

Согласно данным РФА (рис. 2), при повышении температуры экструзии выше 300 °С пики α -твердого раствора магния в алюминии смещаются в область больших углов, их полуширина уменьшается, появляются новые пики. Это свидетельствует о распаде α -твердого раствора, увеличении среднего размера кристаллитов и формировании интерметаллидных фаз.

Из данных [16—18], в диапазоне температур до 300 °С пересыщенный α -твердый раствор магния в алюминии частично распадается с образованием γ - и β' -фаз, что, как правило [19], фиксируется методом РФА. При исследовании НКМ появление пиков, характерных для β (Al_3Mg_2), β' (Al_3Mg) и γ ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$) фаз, зарегистрировано не было. Возможно, это связано с торможением фазовых превращений устойчивыми в этих условиях углеродными наноструктурами (фуллерен C_{60} и его фрагменты) [20].

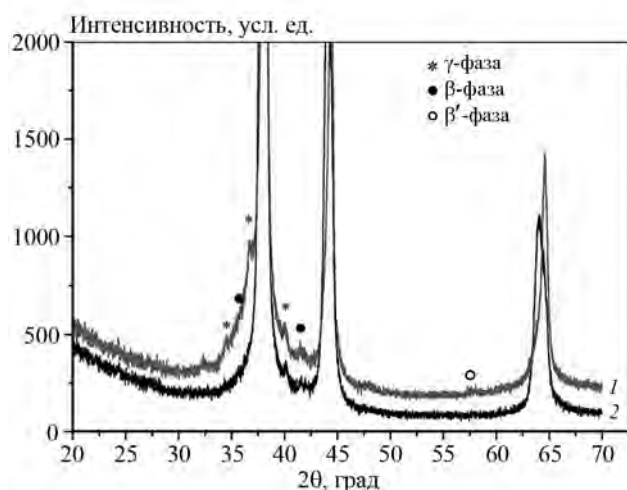


Рис. 3. Исследование фазового состава образцов методом РФА после экструзии (290 °C)

1 – механолегированный сплав АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18}$)
2 – наноструктурный композиционный материал АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18} + 0,3 \text{ мас.}\% \text{ C}_{60}$)

Fig. 3. Phase composition study of samples by X-ray phase analysis after extrusion (290 °C)

1 – AMg18 mechanically doped alloy ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18}$)
2 – AMg18 nanostructured composite material ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18} + 0.3 \text{ wt.}\% \text{ C}_{60}$)

Для изучения влияния фуллерена C_{60} на стабильность НКМ при экструзии был исследован модельный материал, соответствующий по составу нанокompозиту АМг18 без добавления фуллера

рена C_{60} . На рис. 3 представлены дифрактограммы НКМ АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18} + 0,3 \text{ мас.}\% \text{ C}_{60}$) и сплава АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18}$) после аналогичной обработки.

Из данных рис. 3 видно, что в материале без фуллерена C_{60} после экструзии появились пики γ - и β -фаз. При этом параметр решетки твердого раствора уменьшился на $0,023 \text{ \AA}$, что соответствует выделению $\approx 5 \text{ ат.}\%$ магния, а размер ОКР увеличился с 32 до 87 нм.

Пики идентифицированных фаз имеют низкую интенсивность, что обусловлено их малым размером и невысокой концентрацией. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), размеры частиц образующихся фаз составляют 5–15 нм. В работах [16–19] было показано, что формирование β -фазы (Al_2Mg_3) происходит через промежуточную β' -фазу, близкую по своему элементному и структурному составу, а также за счет распада предварительно выделившейся из α -твердого раствора γ -фазы ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$). В полученных образцах были обнаружены участки образования β' -фазы с составом Al_2Mg (рис. 4, а).

Отжиг механолегированного сплава АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18}$) и НКМ АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18} + 0,3 \text{ мас.}\% \text{ C}_{60}$) при температуре $t = 500 \text{ °C}$ привел к окончательному формированию β -фазы (рис. 4, б). В отожженных образцах следов β' - и γ -фаз обнаружено не было (см. рис. 2).

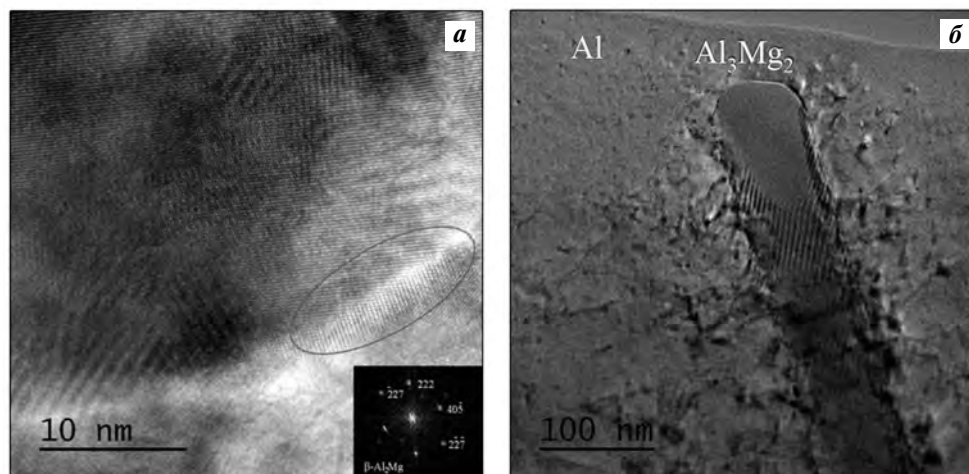


Рис. 4. ПЭМ-изображение структуры механолегированного сплава АМг18 ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18}$)

а – после размола; б – после отжига при $t = 500 \text{ °C}$

Fig. 4. TEM images of AMg18 mechanically doped alloy structure ($\text{Al}_{82} + \text{Mg}_{18}$)

а – after milling; б – after annealing at $t = 500 \text{ °C}$

Таким образом, установлено, что введение в состав НКМ фуллерена C_{60} способствует стабилизации структурно-фазового состава НКМ при термобарической обработке.

Как отмечалось выше (см. рис. 2), в НКМ после экструзии не обнаружено преимущественной ориентации кристаллитов алюминия. В то же время на оптических снимках шлифов (рис. 5) наблюдается типичная для экструдированных материалов картина.

Представленная на рис. 5 микроструктура типична для всех исследуемых образцов НКМ и состоит из плотно упакованных зерен, вытянутых вдоль оси экструзии, со средним размером 25–200 мкм, что соответствует размерам агрегатов порошков НКМ после размола [1].

Выявленные особенности макро- и микроструктур изученных НКМ могут представлять интерес с точки зрения разработки новых подходов при получении современных конструкционных материалов. Во-первых, прослеживается наследование экструдированными образцами структуры порошков после размола, что позволяет контролировать или определять свойства конечного материала еще на стадии механолегирования. Во-вторых, отсутствие текстурирования после консолидации может быть одним из возможных путей минимизации такого недостатка метода экструзии, как анизотропия свойств материала вдоль и поперек оси экструзии [20], поскольку деформация зерен и образование преимущественной кристаллографической ориентации в ряде случаев ограничивают их применение в качестве конструкционных материалов [21]. Рассматриваемые НКМ после экструзии не

имеют выраженной текстуры на уровне кристаллитов, что потенциально может снизить общую анизотропию объемного материала.

Для комплексного изучения влияния магния на физико-механические свойства НКМ были осуществлены исследования таких ключевых характеристик, как плотность, микротвердость, предел прочности при растяжении и предел прочности при изгибе. Ниже приведены результаты проведенных испытаний (см. таблицу).

При увеличении концентрации магния и, соответственно, уменьшении среднего размера кристаллитов НКМ микротвердость образцов заметно возрастает, что может быть объяснено повышением вклада твердорастворного упрочнения и дисперсного упрочнения из-за формирования ультрадисперсных выделений интерметаллидов β - и γ -фаз.

Кривые деформации при растяжении представлены на рис. 6.

Как видно из вышеприведенных данных, с увеличением концентрации магния предел прочности при растяжении возрастает — до 0,88 ГПа для НКМ, содержащего 9 % магния. Это может быть связано с тем, что, как отмечалось выше, добавки фуллерена препятствуют распаду α -твердого раствора магния в алюминии, что приводит к росту доли твердорастворного упрочнения. В совокупности с твердорастворной составляющей при увеличении концентрации магния повышается вклад поликристаллического механизма упрочнения, связанного с размером кристаллитов, размер которых уменьшается с ростом концентрации магния в НКМ [1]. Увеличение прочности сопровождается снижением пластичности при переходе к

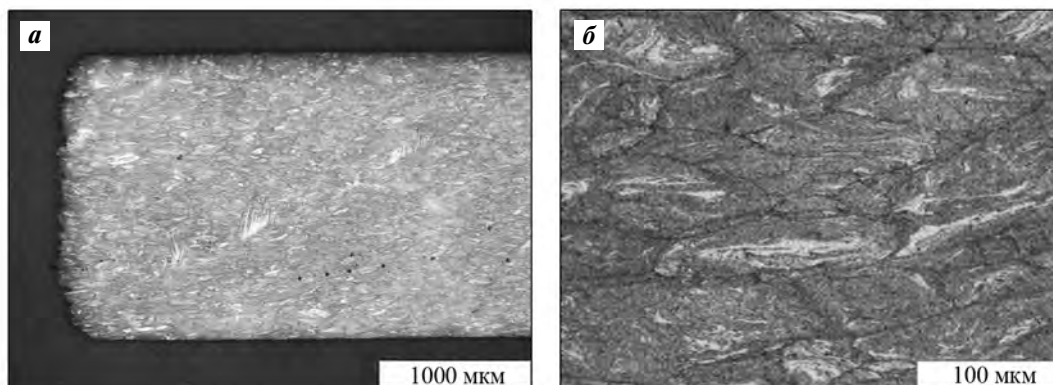


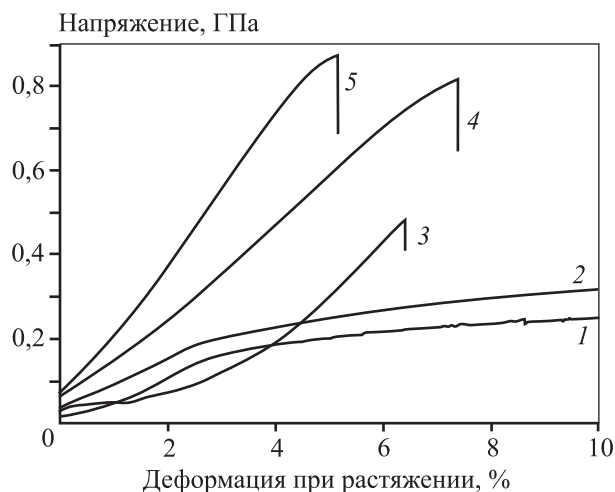
Рис. 5. Оптические фотографии структуры НКМ (АМг 6 + 0,3 мас.% C_{60}) после экструзии

Fig. 5. Optical photographs of NCM structure (АМг 6 + 0.3 wt% C_{60}) after extrusion

Физико-механические свойства полученных образцов НКМ

Physical and mechanical properties of NCM samples obtained

Материал	Средний размер кристаллитов, нм	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	Предел прочности, МПа	
				при растяжении	при изгибе
AMr3 исходный	220	2,69	800	290	307
AMr6 исходный	200	2,65	1300	353	413
AMr3 + 0,3%С ₆₀	69	2,65	1580	498	862
AMr6 + 0,3%С ₆₀	48–49	2,63	2500	820	1100
AMr9 + 0,3%С ₆₀	42–43	2,58	2290	880	733
AMr12 + 0,3%С ₆₀	40–41	2,56	2540	—	687
AMr15 + 0,3%С ₆₀	34–35	2,52	3130	—	747
AMr18 + 0,3%С ₆₀	18–25	2,49	3300	—	846

**Рис. 6.** Кривые деформации НКМ при растяжении

- 1 – исходный матричный сплав AMr3
 2 – исходный матричный сплав AMr6
 3 – НКМ AMr3 (сплав AMr3 + 0,3%С₆₀)
 4 – НКМ AMr6 (сплав AMr6 + 0,3%С₆₀)
 5 – НКМ AMr9 (сплав AMr6 + 3%Mg + 0,3%С₆₀)

Fig. 6. NCM tensile strain curves

- 1 – AMg3 initial matrix alloy
 2 – AMg6 initial matrix alloy
 3 – AMg3 NCM (AMg3 alloy + 0.3%С₆₀)
 4 – AMg6 NCM (AMg6 alloy + 0.3%С₆₀)
 5 – AMg9 NCM (AMg6 alloy + 3%Mg + 0.3%С₆₀)

наноструктурному состоянию. Так, в отличие от исходного сплава AMr3, имеющего пластическую деформацию при разрушении более 12 %, НКМ на его основе разрушается хрупко. НКМ, содержащие 6 и 9 % магния, демонстрируют значение пластической деформации не более 0,3 %. Таким об-

разом, снижение пластичности в первую очередь может быть связано с торможением дислокационных механизмов деформирования, возникающим из-за особенностей сформированной в результате механолегирования субструктуры — наноразмерных кристаллитов и высокой дефектности их границ [22].

К сожалению, из-за хрупкости образцов с повышенным содержанием магния (AMr12, AMr15, AMr18) не удалось изготовить подходящие образцы для испытаний на растяжение, однако удалось провести испытания на изгиб (см. таблицу). Установлено, что наноструктурирование, модифицирование НКМ фуллереном С₆₀ и повышение концентрации магния обеспечивают увеличение прочностных характеристик до 3 раз относительно исходного матричного сплава, но при этом наблюдается снижение пластичности.

По удельной прочности (отношению прочности к плотности) полученные НКМ значительно превосходят традиционные алюминиевые сплавы, ряд легированных сталей и титановых сплавов.

Результаты проведенных исследований и выявленные особенности формирования структурно-фазового состава демонстрируют перспективность использования методов порошковой металлургии для получения новых наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном С₆₀, с повышенным уровнем физико-механических свойств. Такие материалы могут найти широкое применение в различных областях науки и техники, в частности в машиностроении и авиакосмической отрасли.

Заключение

В работе обобщены результаты исследования влияния концентрации магния и модифицирующего действия фуллерена C_{60} на особенности формирования структуры и фазового состава при экструзии механолегированных порошков состава $Al_xMg_y + 0,3 \text{ мас.}\% C_{60}$.

Установлено, что с повышением концентрации магния наблюдается увеличение прочностных характеристик НКМ, однако при этом происходит снижение пластичности. Максимально достигнутая прочность при растяжении для НКМ АМг9 составила 880 МПа. Предел прочности при изгибе имеет максимум 1100 МПа для НКМ АМг6. Максимально достигнутой твердостью 3,3 ГПа обладает НКМ АМг18. При этом плотность находится в пределах 2,4—2,6 г/см³. Полученные результаты говорят о перспективности практического использования методов механолегирования и интенсивной пластической деформации (экструзии) для получения объемных образцов наноструктурных композиционных материалов на основе алюминий-магниевых сплавов.

После экструзии прослеживается наследование микроструктуры механолегированных порошков, что позволяет контролировать или определять свойства конечного материала еще на стадии получения порошковых композиций. При этом методом РФА показано отсутствие преимущественной ориентации кристаллитов в НКМ после экструзии, что потенциально может быть использовано для снижения анизотропии свойств материалов, полученных таким способом.

Методами РФА и ПЭМ показано, что распад α -твердого раствора и образование β -фазы (Al_2Mg_3) происходят через промежуточную β' -фазу (Al_2Mg), близкую по элементному и структурному составу, а также за счет распада предварительно выделившейся из α -твердого раствора γ -фазы ($Al_{12}Mg_{17}$). При этом модифицирование НКМ фуллереном C_{60} препятствует рекристаллизации и распаду пересыщенного α -твердого раствора магния в алюминии при термобарической обработке.

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 study was carried out under financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Grant Agreement № 075-15-2019-1307 dated 14.06.2019 (№ 14.574.21.0162). Agreement identifier: RFMEFI57417X0162.

Литература/References

1. 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-магнелиевые сплавы, модифицированные фуллереном C_{60} , полученные методом порошковой металлургии. Ч. 1. Влияние концентрации магния на структуру и фазовый состав порошков. *Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 76—84.
Evdokimov I.A., Khayrullin R.R., Bagramov R.Kh., Ak-senenkov V.V., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Kulnitskiy B.A., Kirichenko A.N. Nanostructured strain hardened aluminum-magnesium alloys modified by C_{60} fullerene obtained by powder metallurgy. Pt. 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.).
2. Srinivasa B., Debrupa L., Arvind A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites: A review. *Int. Mater. Rev.* 2013. Vol. 55 (1). P. 41—46.
3. Zeeshan B., Othman M., Mazli M. Recent progress on the dispersion and the strengthening effect of carbon nanotubes and graphene-reinforced metal nanocomposites: A review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2018. Vol. 43 (1). P. 1—46.
4. Ian K., Jonghwan S., Jun L., Robert Y., Pulickel A. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science*. 2018. Vol. 362. P. 547—553.
5. Hyun-Joo C. Mechanical behavior of Al/C_{60} — fullerenes nanocomposites. *Compos. Res.* 2013. Vol. 26. P. 111—115.
6. Abhishek S., Vyas M.S., Jinu P. Fabrication of bulk aluminum-graphene nanocomposite through friction stir alloying. *J. Compos. Mater.* 2019. Vol. 0(0). P. 1—16.
7. Hany A. Mechanical behavior of nanostructured bulk aluminum at various temperatures. *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6 (11). P. 1165f.
8. Xin Z., Mo Y. Graphene nanocomposites. *Molecules*. 2019. Vol. 24. P. 2440—2441.
9. Leila L. The potential for metal—carbon nanotubes composites as interconnects. *J. Electr. Mater.* 2018. Vol. 48 (1). P. 92—98.

10. Jitendar T., Ajay M., Amitava R., Devesh M., Sathish N. Evaluation of mechanical and thermal properties of bi-layer graphene reinforced aluminum matrix composite produced by hot accumulative roll bonding. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 801. P. 49—59.
11. Wenming T., Song-mei L., Bo W., Xin C., Jian-hua L., Mei Y. Graphene-reinforced aluminum matrix composites prepared by spark plasma sintering. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2016. Vol. 23. P. 723—729.
12. Ehsan G., Parvanh S., Alireza J., Hosein R., Kamyar S., Touradj E. Microwave and spark plasma sintering of carbon nanotube and graphene reinforced aluminum matrix composite. *Arch. Civil Mech. Eng.* 2018. Vol. 18 (4). P. 1042—1054.
13. Kang Pyo S., Xiaohui L., Hideki M., Akihiro K., Jong P., Hyounk K., Shigenobu O., Young L., Ju L. Ton-scale metal-carbon nanotube composite: The mechanism of strengthening while retaining tensile ductility. *Extr. Mech. Lett.* 2016. Vol. 8. P. 245—250.
14. 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.
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. Scudino S., Sakaliyska M., Surreddi K.B., Eckert J. Mechanical alloying and milling of Al—Mg alloys. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 483 (1-2). P. 2—7.
17. Jie J.C., Zou C.M., Wang H.W., Li B., Wei Z.J. Mechanical properties of Al(Mg) solid solution prepared by solidification under high pressures. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 510 (1). P. 11—14.
18. Schoenitz M., Dreizin E.L. Structure and properties of Al—Mg mechanical alloys. *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18 (08). P. 1827—1836.
19. Wang H.X., Zhou K.K., Wendong L., Gong J.L., Cao X.Q., Zhao X.G. Fragmentation mechanism and dynamic precipitation behavior of β phase in Mg15Al magnesium alloy during ECAP. *Chin. J. Nonferr. Met.* 2011. Vol. 21. P. 1794—1800.
20. Ramesh C., Adarsha H., Naveen N. A review on hot extrusion of Metal Matrix Composites (MMC's). *Int. J. Eng. Sci.* 2014. Vol. 1. P. 2319—6483.
21. Chadwick R. The hot extrusion of non-ferrous metals. *Metall. Rev.* 1959. Vol. 4 (1). P. 189—256.
22. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007.
Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Three-dimensional nanostructural metal materials. Production, structure and properties. Moscow: Akademkniga, 2007 (In Russ.).

Александр Александрович Лозовану – 75 лет

25 декабря 2020 г. исполнилось 75 лет докт. техн. наук, проф. АА. Лозовану.

Александр Александрович начал свою трудовую деятельность слесарем в возрасте 15 лет, поступив в 1961 г. в техническое училище, которое закончил в 1963 г. одновременно с вечерней школой. В том же году поступил на дневное отделение факультета «Энергомашиностроение» МВТУ им. Н.Э. Баумана. Получив диплом инженера в феврале 1969 г., он был направлен на работу в КБ «Химмаш» (г. Королев). Так как сфера интересов А.А. Лозована – ускорители заряженных частиц, то с 1972 г. его работа связана с предприятиями Минсредмаша (нынешнего Росатома), где он занимался наладкой ускорительной техники и других электрофизических установок, в частности в ОИЯИ (г. Дубна).

Полученный опыт пригодился Александру Александровичу в его научной деятельности. В 1978 г. он был назначен заведующим лабораторией радиационной химии в МИНХиГП им. И.М. Губкина, где также выполнялись работы по модернизации ускорителей электронов.

В 1985 г., перейдя на работу в МАТИ им. К.Э. Циолковского, А.А. Лозован был избран на должность руководителя проблемной лаборатории. Вместе с сотрудниками кафедры «Технологии сильноточной электроники» МАТИ и коллегами из Института сильноточной электроники СО АН СССР (г. Томск) А.А. Лозован занимался работой по созданию и наладке оборудования для получения ионных пучков, не имевшего в то время аналогов в мире. Самое активное участие Александр



Александрович принимал в организации в МАТИ, впервые в СССР, направления по подготовке инженерных кадров в области модификации поверхностей конструкционных материалов высокоэнергетическими потоками заряженных частиц.

В 1998 г. А.А. Лозован защитил кандидатскую, а в 2003 г. – докторскую диссертации.

В 2003 г. А.А. Лозованом с коллегами была создана в МАТИ

кафедра «Порошковая металлургия, композиционные материалы и покрытия», которую он и возглавил. После присоединения МАТИ к МАИ Александр Александрович продолжает работать профессором объединенной кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» МАИ, возглавляет учебно-научное направление «Неорганические порошковые, композиционные материалы и покрытия», занимается преподавательской и научной работой в области материалов и покрытий.

А.А. Лозованом с сотрудниками организованы и проведены уже 17 научно-технических международных конференций «Быстрозакаленные материалы и покрытия». Он является автором и соавтором более 250 публикаций, в том числе 6 монографий, одна из которых издана в США.

Редакционная коллегия нашего журнала поздравляет Александра Александровича с его 75-летием и желает ему крепкого здоровья, необходимого для поддержания его огромной работоспособности в деле создания новых материалов и покрытий для современной техники.

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья, направляемая в редакцию, должна содержать оригинальные авторские научные результаты и соответствовать тематическим разделам журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия»:

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

Авторы статьи отвечают за отсутствие в ней плагиата, а также любой информации, которая может быть отнесена к государственной или коммерческой тайне, гарантируют достоверность и воспроизводимость результатов исследований по приведенным в публикации методикам.

Авторы принимают на себя обязательство не направлять одну и ту же или близкую по содержанию рукопись в редакции других журналов до получения окончательного заключения от редакции нашего журнала.

К статье прилагаются:

1) лицензионный договор, подписанный всеми авторами и заверенный в организации, в которой проводилась работа, в отсканированном виде (форму договора см. на сайте <https://powder.misis.ru/index.php/jour>);

2) данные об авторах на русском и английском языках, которые содержат ФИО полностью, сведения об ученой степени, ученом звании, должности; наименование структурного подразделения и организации, почтовый адрес организации, включая индекс; контактные телефоны, электронные адреса авторов, **жирным шрифтом выделяется ответственный автор** (указывается его мобильный телефон), с которым редакция будет контактировать.

3) аннотация (не менее 200 слов, или 20–25 строк) и ключевые слова (не более 15 слов и сочетаний) на русском и английском языках.

4) экспертное заключение в отсканированном виде от аффилированной организации о возможности публикации.

Статья и сопроводительные документы направляются в редакцию через online-форму на сайте журнала <https://powder.misis.ru/index.php/jour> (в этом случае необходимо зарегистрироваться и следовать инструкции-подсказке). При возникновении проблем с загрузкой материалы можно отправить на электронный адрес редакции: izv.vuz@misis.ru.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

Максимальный объем рукописи при стандартном оформлении (14-й размер шрифта через 2 интервала), включая иллюстрации и таблицы в тексте, должен быть не более 20 страниц. Используется редактор MS Word (желательно до 2003 г.), RTF, рисунки выполняются в форматах CDR, TIF, JPEG.

«Шапка» статьи должна включать УДК, заглавие, полный список авторов с указанием ФИО, полные названия организаций с указанием города и страны.

Структурированный основной текст с размещенными внутри него рисунками и таблицами должен содержать следующие разделы (их названия могут варьироваться): **Введение** (с выде-

ленной целью работы), **Методика исследований**, **Результаты и их обсуждение**, **Выводы** или **Заключение**.

Рекомендуются следующие шрифты: Times New Roman — для текста, Symbol — для греческих букв.

Используются физические единицы и обозначения, принятые в международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), относительные атомные массы элементов — по шкале ¹²C, названия химических соединений — согласно терминологии ИЮПАК (IUPAC).

Формулы и схемы располагаются по месту в тексте статьи. Знаки *, μ , $\pm$, одиночные буквы греческого алфавита, единицы измерения, цифры в тексте, а также простые математические или химические формулы должны набираться в текстовом режиме **без использования редактора формул**. Выносные математические формулы (оформляемые отдельной строкой) должны набираться с использованием редактора формул (Equation), причем должны применяться общие установки шрифтов, размера символов и их размещения (их принудительное ручное изменение для отдельных символов или элементов формул не допускается!).

Таблицы должны нумероваться в порядке упоминания их в тексте и иметь тематические названия на русском и английском языках. При создании таблиц необходимо использовать возможности MS Word. Таблицы, набранные вручную с помощью пробелов или табуляций, не допускаются. Все графы в таблицах должны иметь заголовки. В «шапке» таблиц по возможности указываются буквенные обозначения параметров и единицы их измерения (t, °C; V, об.%; HV, МПа и т.п.).

Иллюстрации нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. В тексте должны быть ссылки на все рисунки. Каждый рисунок сопровождается подрисунковой подписью на русском и английском языках. На photographиях (например, структур) обязательно должны быть указаны масштаб и увеличение прибора.

Графики и диаграммы желательно готовить в векторных графических редакторах. Штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi, толщина линий — не менее 0,5 pt.

Состав литературных источников должен отражать современное состояние научных исследований в рассматриваемой области. Количество литературных ссылок должно быть не менее 22 позиций с большей долей (не менее 50 %) зарубежных источников. Приветствуется наличие DOI у публикаций. В случае цитирования статей, опубликованных в журналах «Известия вузов. Цветная металлургия» и «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», а также в других российских журналах, которые переводятся на английский язык, необходимо приводить в списке «Литература/References» ссылки на русскоязычную и англоязычную версии. Ссылки на диссертации и их авторефераты, а также на патенты и авторские свидетельства допускаются при наличии их доступных электронных версий. Ссылки на учебники, учебные пособия, монографии должны иметь подчиненное значение и не превышать 10–15 % от общего количества источников, т.к. малодоступны широкой научной общественности. Ссылки на неопубликованные работы недопустимы. Самоцитирование не должно превышать 15–17 % от общего числа источников.

В связи с вхождением журнала в международные базы цитирования, для русскоязычных источников необходим перевод информации на английский язык (в том же пункте, но с новой строки). Названия русскоязычных журналов не переводятся на английский язык, а транскрибируются (строго в системе BSI — см. <http://ru.translit.net/?account=bsi>).

Так как базы цитирования не различают некоторые знаки (№, //), то в списке «Литература/References» вместо № пишется на латинице No. (с точкой), вместо двух косых черточек ставится точка, а источник (название журнала или сборника) выделяется курсивом.

Примеры оформления списка лит. источников можно скачать на нашем сайте <https://powder.misis.ru/jour/about/submissions#authorGuidelines>