

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

Известия вузов

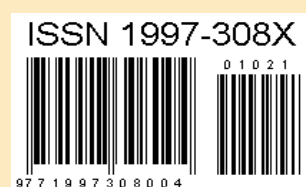
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2021
Том 15, № 1

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



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 1

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

Том 15 - № 1 - 2021

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

ФГАОУ 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. 10,5

Подписано в печать 15.03.2021 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

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», 2021 г.

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

Vol. 15 - № 1 - 2021

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 10,5

Signed print 15.03.2021 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)

© 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», 2021

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

Рябина А.В., Шевченко В.Г.

Влияние концентрации гидрогеля пентаоксида ванадия, нанесенного на алюминий марки АСД-4, на его структурно-адсорбционные свойства 4

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

Формирование структуры псевдосплавов Cu–W при различных методах их получения 12

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Гасанов Б.Г., Аганов А.А., Сиротин П.В.

Особенности определения деформированного состояния материала частиц при горячей штамповке пористых формовок 21

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Шульпеков А.М., Габбасов Р.М., Лепакова О.К.

Горение в слоевых порошковых смесях Ni + Al и Ti + Al + C 31

Богатов Ю.В., Щербakov В.А., Ковалев И.Д.

Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана 38

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Шарин П.П., Акимова М.П., Махарова С.Н., Яковлева С.П., Попов В.И.

Состав и структура переходной зоны «алмаз – низкоуглеродистая сталь», полученной в процессе их контактного нагрева в вакууме при температуре эвтектики Fe–C 47

Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В.

Исследование влияния химико-термической обработки на эксплуатационные свойства твердых сплавов ВК6 и ВК15 60

Шорсткий И.А., Яковлев Н.

Получение композиционного материала на основе частиц Fe₃O₄, плакированных наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей 71

Информационные сообщения

Экспозиция, посвященная памяти проф. Ю.Г. Дорофеева 83

Хроника

Памяти Владимира Сергеевича Панова 84

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Ryabina A.V., Shevchenko V.G.

The effect of the concentration of vanadium pentoxide hydrogel applied on ASD-4 grade aluminum on its structural and adsorption properties 4

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

Structure forming of Cu–W pseudoalloys prepared in different routes 12

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Gasarov B.G., Aganov A.A., Sirotin P.V.

Features of determining the deformed state of a particle material during hot stamping of porous moldings 21

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Shul'pekov A.M., Gabbasov R.M., Lepakova O.K.

Combustion in layered Ni + Al and Ti + Al + C powder mixtures 31

Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Kovalev I.D.

The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure 38

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Sharin P.P., Akimova M.P., Makharova S.N., Yakovleva S.P., Popov V.I.

Composition and structure of the diamond/low carbon steel transition zone obtained by contact heating in vacuum at Fe–C eutectic temperature 47

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

Study into the effect of thermochemical treatment on VK6 and VK15 hard alloy performance 60

Shorstkii I.A., Yakovlev N.

Obtaining a composite material based on Fe₃O₄ particles coated with Al nanoparticles using a rotating magnetic field 71

Information

Exhibition dedicated to the memory of prof. Yu.G. Dorofeev 83

Chronicle

In memory of Vladimir Sergeevich Panov 84

УДК 533.583.2 : 544.478.32

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-4-11

Влияние концентрации гидрогеля пентаоксида ванадия, нанесенного на алюминий марки АСД-4, на его структурно-адсорбционные свойства

© 2021 г. А.В. Рябина, В.Г. Шевченко

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 23.09.19 г., доработана 20.11.19 г., подписана в печать 25.11.19 г.

Аннотация: Методом низкотемпературной адсорбции азота изучено влияние концентрации гидрогеля пентаоксида ванадия (V_2O_5) в концентрациях 5 и 10 %, нанесенного на алюминий марки АСД-4, на его структурно-адсорбционные свойства. В качестве адсорбата использован азот особой чистоты. Были измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Поскольку графики БЭТ линейны в диапазоне относительных давлений от 0,05 до 0,35 P/P_0 , модель БЭТ хорошо применима для определения удельной площади поверхности образцов. Для образца АСД-4, по нашим расчетам, она составила 0,65 м²/г, для состава АСД-4 + 5 % V_2O_5 – 6 м²/г, для АСД-4 + 10 % V_2O_5 – 16 м²/г. То есть нанесение гидрогеля увеличивает удельную поверхность исходного АСД-4 более чем в десятки раз. Гранулометрический анализ показал, что после нанесения гидрогеля оба образца имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, что говорит о монодисперсности систем. Для АСД-4 средний размер частиц составил ~5–7 мкм, для образца АСД-4 + 5 % V_2O_5 – около 9 мкм, для АСД-4 + 10 % V_2O_5 – 11 мкм. Установлено что благодаря слоистой структуре нанесенного ксерогеля в модифицированном образце появились мезопоры, радиус которых составил 35–40 Å. Показано, что наибольшей адсорбционной активностью обладает образец АСД-4 + 10 % V_2O_5 .

Ключевые слова: адсорбция, пористость, пентаоксид ванадия, ксерогель, мезопоры.

Рябина А.В. – канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории физикохимии дисперсных систем Института химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.

Шевченко В.Г. – докт. хим. наук, гл. науч. сотр., зав. лабораторией физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Для цитирования: Рябина А.В., Шевченко В.Г. Влияние концентрации гидрогеля пентаоксида ванадия, нанесенного на алюминий марки АСД-4, на его структурно-адсорбционные свойства. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-4-11.

The effect of the concentration of vanadium pentoxide hydrogel applied on ASD-4 grade aluminum on its structural and adsorption properties

A.V. Ryabina, V.G. Shevchenko

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (ISSC UB RAS),
Ekaterinburg, Russia

Received 23.09.2019, revised 20.11.2019, accepted for publication 25.11.2019

Abstract: The effect of the concentration of V_2O_5 vanadium pentoxide hydrogel applied in concentrations 5 and 10 % on ASD-4 grade aluminum, on its structural and adsorption properties was studied by the low-temperature nitrogen adsorption method. High-purity nitrogen was used as an adsorbate. Adsorption isotherms were measured with the specific surface area and porosity of powders calculated and results of morphology studies presented. Since BET diagrams are linear in the interval of relative pressures from 0.05 to 0.35 P/P_0 , the BET model is well applicable for the calculation of the specific surface area of samples. According to our calculations, the specific surface area was 0.65 м²/g for ASD-4 sample, 6 м²/g for ASD-4 + 5 % V_2O_5 composition, and 16 м²/g for ASD-4 + 10 % V_2O_5 . Therefore, hydrogel application increases the specific surface area of initial ASD-4 tenfold and more. Grain size analysis showed that both samples have a rather narrow particle size distribution after hydrogel application, which indicates the monodispersity of the system. The average particle size was ~5–7 μm for ASD-4, ~9 μm for

ASD-4 + 5 % V_2O_5 , and $\sim 11 \mu m$ for ASD-4 + 10 % V_2O_5 . It was established that mesopores 35 to 40 Å in radius appeared in the modified sample due to the layered structure of xerogel applied. It was shown that the ASD-4 + 10 % V_2O_5 sample exhibits the greatest adsorption activity.

Keywords: adsorption, porosity, vanadium pentoxide, xerogel, mesopores.

Ryabina A.V. – Cand. Sci. (Chem.), research scientist of the Laboratory «Physical chemistry of disperse systems» of the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (ISSC UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91). E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.

Shevchenko V.G. – Dr. Sci. (Chem.), chief scientific officer, head of the Laboratory «Physical chemistry of disperse systems» of the ISSC UB RAS. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

For citation: Ryabina A.V., Shevchenko V.G. The effect of the concentration of vanadium pentoxide hydrogel applied on ASD-4 grade aluminum on its structural and adsorption properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-4-11.

Введение

Электронное строение ванадия позволяет варьировать валентность от 2 до 5. Возможность широкого набора валентных состояний атомов обусловлена наличием в атомах переходных элементов незавершенных d -электронных оболочек, благодаря чему оксиды ванадия могут проявлять основной характер (VO и V_2O_3), амфотерный (VO_2) и кислотный (V_2O_5) [1].

Благодаря своей высокой коррозионной стойкости в агрессивных химических средах ванадий является перспективным материалом для химического машиностроения. При окислении сернистого газа SO_2 в серный газ SO_3 при производстве серной кислоты в качестве катализатора используют оксид ванадия V_2O_5 .

Как химический источник тока пентаоксид ванадия применяется в качестве положительного электрода (анода) в мощных литиевых батареях и аккумуляторах, ванадат серебра — в резервных батареях в качестве катода [2–5].

Алюмованадиевые системы относятся к наиболее широко распространенным представителям нанесенных оксидно-ванадиевых катализаторов, использующихся в процессах парциального окисления и дегидрирования углеводородов. Ксерогели оксида ванадия (V) обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, благодаря чему могут применяться в качестве электрохромных материалов и катодов низкотемпературных источников тока [6, 7].

Также известно использование оксида ванадия V_2O_5 для активации процесса энерговыведения при сгорании алюминиевых порошков в топливных смесях. В работе [8] предложен способ активации порошка типа АСД путем пропитки оксид-

ного слоя на его поверхности гидрогелем V_2O_5 без заметного изменения содержания металлического (активного) алюминия.

Чтобы правильно подобрать и применять адсорбенты и катализаторы для определенных целей, регулировать их физико-химические свойства, необходимо знать такие их свойства, как удельная поверхность, пористость, структура пор, адсорбционная способность и др. [9].

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбционных свойств порошка алюминия марки АСД-4 — исходного и модифицированного гидрогелем V_2O_5 в концентрациях 5 и 10 % V_2O_5 .

Экспериментальная часть

В экспериментах был использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом (содержание активного металла составило $98,7 \pm 0,5 \%$), а также порошок АСД-4, пропитанный гидрогелем V_2O_5 (5 и 10 %). Синтез и методика нанесения активатора на поверхность частиц описаны в работах [8, 10].

Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе «TriStar 3000V6.03» (фирма «Micromeritics», США), принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота. Азот является наиболее широко распространенным газом, который применяют для определения площади поверхности, так как в этом случае константа C имеет промежуточные значе-

ния (50—250) для большинства твердых поверхностей, предотвращая как локальную адсорбцию, так и поведение газа как двумерного в области значений относительного давления $P/P_0 = 10^{-3} \div 0,999$. Диапазон измерения этим методом удельной поверхности составляет от 0,01 до 4000 м²/г, погрешность измерения — не более 5 %. Всю серию измерений проводили в одной и той же измерительной бюретке. Расчет удельной поверхности подробно описан в работе [11]. До и после эксперимента все образцы взвешивали на электронных весах высокой точности марки «Shimadzu AUW 120D» (Shimadzu, Япония).

Результаты и их обсуждение

Форма и размер частиц порошка являются важнейшими структурообразующими характеристиками. Знание распределения частиц по размерам важно для понимания физических и химических свойств материала. Размер частиц влияет на реакционную способность твердых тел, участвующих в химических реакциях, определяет величину удельной поверхности, а плотность их упаковки — объем и радиус пор. Морфологию частиц анализировали на растровом электронном микроскопе JSM-6390LA (JEOL, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS), распределение частиц по размерам — на лазерном гранулометре «Horiba LA-950» (Horiba Jobin Yvon S.A.S., Франция). Электронно-микроскопическое исследование порошка показало, что образец АСД-4 состоит из сферических частиц практически правильной формы (рис. 1) со средним размером около 5—7 мкм.

Известно, что ксерогели $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученные дегидратацией соответствующих гелей, имеют квазидвумерную слоистую структуру, позволяющую интеркалировать в межслоевое пространство молекулы воды и различных органических соединений, катионы металлов [10, 12—15], а также эффективно пропитывать высокодисперсные материалы, в том числе металлы, и формировать на их поверхности устойчивые пленки.

Сравнительные calorиметрические эксперименты по ступенчатой адсорбции паров воды, проведенные в работе [16] при исследовании V_2O_5 , нанесенного на Al_2O_3 , показали высокую гетерогенность поверхности алюмованадиевых катализаторов. Авторы [16] сделали вывод, что при содержании до 10 мас.% V_2O_5 в алюмованадиевых

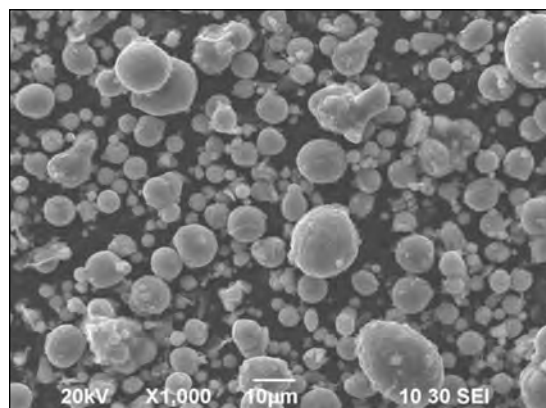


Рис. 1. Микрофотография порошка АСД-4

Fig. 1. ASD-4 powder micrograph

катализаторах происходит образование монослоя V_2O_5 на поверхности носителя, наблюдаются значительные изменения гидрофильных свойств оксида алюминия; при этом исчезают преимущественно самые гидрофильные участки поверхности носителя. Но при дальнейшем увеличении концентрации ванадия заполнение поверхности протекает менее равномерно, остается заметная доля Al_2O_3 , не покрытого оксидом ванадия, и на поверхности Al_2O_3 , наряду с дегидратированными оксидно-ванадиевыми структурами, наблюдаются также частицы кристаллического V_2O_5 .

На дифрактограммах обоих образцов, полученных с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора, присутствуют линии, принадлежащие металлическому алюминию, что согласуется с рентгеноаморфным состоянием ксерогеля, который образуется вследствие частичной дегидратации гидрогеля на стадии просушивания. Так, в работе [17] был подробно исследован синтез наноструктур $V_2O_5 \cdot nH_2O$, чья морфология, кристаллическая структура и количество молекул воды между слоистыми структурами регулировались строгим контролем гидротермальной обработки. Авторы [17] отмечали на рентгенограммах свежеприготовленных образцов уширенные рефлексы рентгеновской дифракции. Эти дифракционные пики были индексированы как моноклинная фаза $V_2O_5 \cdot nH_2O$, рассчитанные по дифракционному пику межслоевые расстояния составили $\sim 13 \text{ \AA}$, что может быть приписано большому количеству молекул H_2O в структуре.

Порошки АСД-4 + V_2O_5 состоят из сферических частиц практически правильной формы. Степень агломерирования порошков не слишком вы-

сока и определяется количеством мелкой фракции. На изображении частиц (рис. 2) видны «микровыступы» чешуйчатого типа (нанесенный ксерогель ванадия), что вызвано избытком геля при увеличении его содержания выше необходимого для образования монослоя.

Авторы работы [18] с помощью электронографических исследований установили, что структуру V_2O_5 -геля можно представить в виде плоских лент длиной 1000 Å и шириной 100 Å. Гидрогель V_2O_5 имеют слоистую структуру и образован спутанными волокнами цепочек молекул V_2O_5 , соединенными молекулами воды. Кристаллическая структура в плоскости ленты аналогична орторомбическим кристаллам V_2O_5 . В работе [19] изучили структуры оксида ванадия (различного содержания), нанесенного на Al_2O_3 , с помощью хроматографического метода прямоугольных импульсов в сочетании с различными физико-химическими исследованиями, включая РФА, ИК-, ЭПР- и УФ-спектроскопию. Авторы [19] показали, что с повышением концентрации V_2O_5 на поверхности носителя появляются небольшие частицы V_2O_5 ,

которые способствуют постепенному увеличению количества V_2O_5 -слоев. Так, в образце состава 25 мол.% V_2O_5/Al_2O_3 2–4-слойные пластинки V_2O_5 покрывают большую часть поверхности Al_2O_3 .

Ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, благодаря своей матричной структуре, обладает высокой проникающей способностью, что по существу обеспечивает образование наноструктурированного покрытия на основе низкотемпературных оксидных и гидроксидных фаз барьерного слоя на поверхности исходных частиц АСД-4.

Гранулометрический анализ распределения частиц по размерам был выполнен на лазерном гранулометре «Horiba LA-950» с обработкой ультразвуком. Для тонкоизмельченных порошков характерна агрегация мелких частиц, в результате чего результаты гранулометрии отражают размеры агрегатов, а не самих частиц. Для решения этой проблемы исследуемые порошки были диспергированы ультразвуковой обработкой.

Гранулометрический анализ показал, что оба образца имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам (рис. 3). Кривые распределения

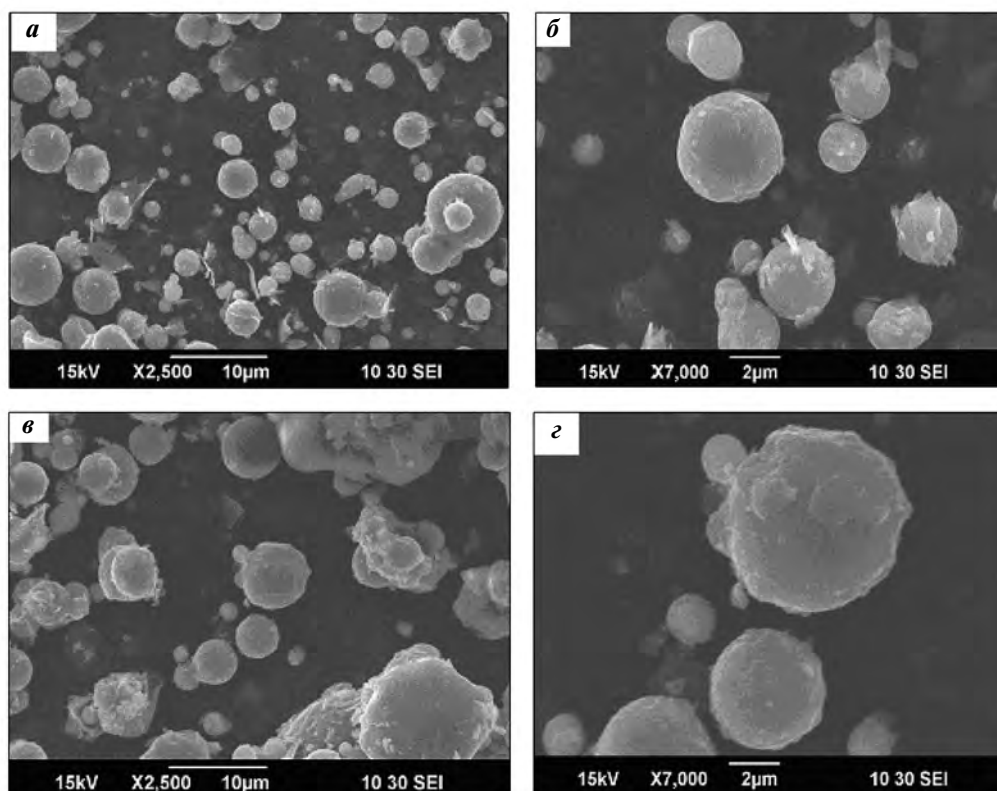


Рис. 2. Микрофотографии образца АСД-4, модифицированного гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$, при концентрации V_2O_5 , равной 5 % (а, б) и 10 % (в, г)

Fig. 2. Micrographs of ASD-4 sample modified by $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gel at V_2O_5 concentrations of 5 % (a, б) and 10 % (в, г)

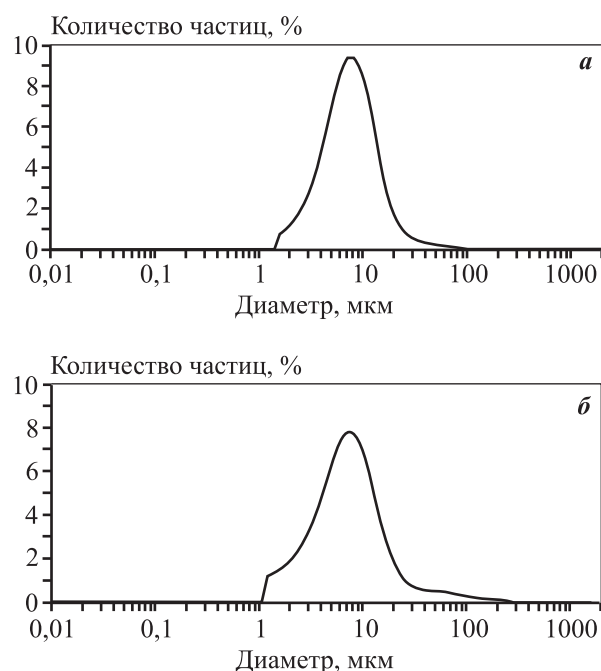


Рис. 3. Распределение частиц по размерам
 а – АСД-4 + 5 % V_2O_5 , б – АСД-4 + 10 % V_2O_5

Fig. 3. Particle size distribution

а – ASD-4 + 5 % V_2O_5 , б – ASD-4 + 10 % V_2O_5

во всех случаях имеют хвост в сторону больших размеров, что связано с преобладанием процесса коагуляции. Для АСД-4 средний размер частиц составил $\sim 5\div 7$ мкм, для образца АСД-4 + 5 % V_2O_5 — около 9 мкм, для АСД-4 + 10 % V_2O_5 — 11 мкм.

Для физической адсорбции, в силу ее малой специфичности, величина удельной поверхности является одной из наиболее важных характеристик физико-химических свойств порошков, обуславливающих их активность. Удельная поверхность образца АСД-4, по нашим расчетам, составила $0,65 \text{ м}^2/\text{г}$, для состава АСД-4 + 5 % V_2O_5 — $6 \text{ м}^2/\text{г}$, для АСД-4 + 10 % V_2O_5 — $16 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, нанесение гидрогеля увеличивает удельную поверхность исходного АСД-4 более чем в десятки раз.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции исследуемых образцов.

Образец АСД-4 можно отнести к непористым материалам. Изотерма адсорбции принадлежит ко 2-му типу по классификации БДТ согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [20], что соответствует непористому или макропористому телу. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Петля гистерезиса

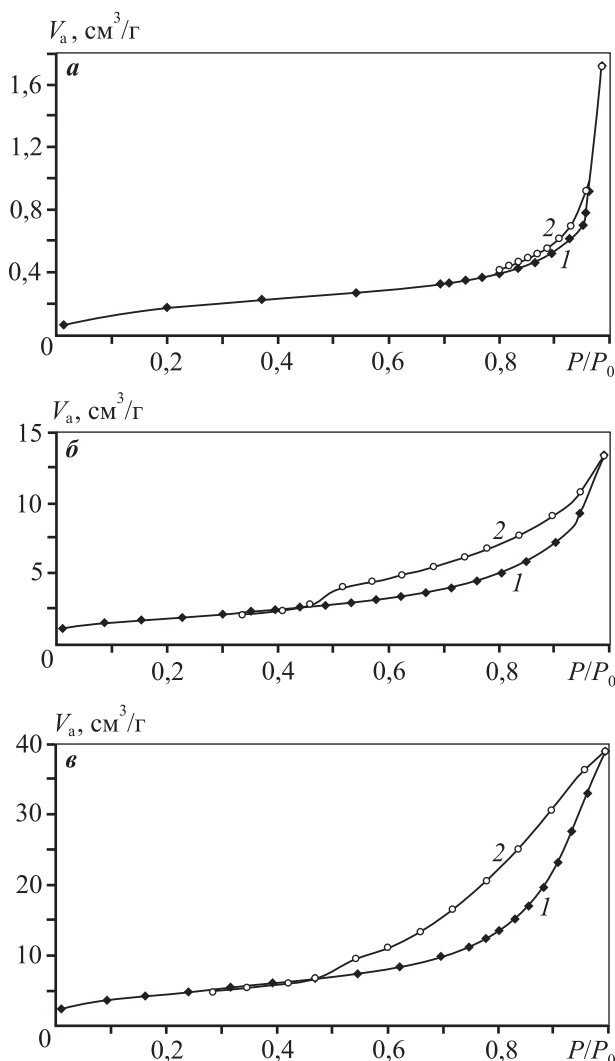


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции азота

а – АСД-4; б – АСД-4 + 5 % V_2O_5 ; в – АСД-4 + 10 % V_2O_5
 1 – адсорбционная кривая, 2 – десорбционная

Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms

а – ASD-4; б – ASD-4 + 5 % V_2O_5 ; в – ASD-4 + 10 % V_2O_5
 1 – adsorption curve, 2 – desorption curve

са смещена в область больших значений P/P_0 , что указывает на макропористый образец. Как известно, увеличение размера частиц сдвигает петлю гистерезиса вправо и уменьшает ее величину. Слабый гистерезис говорит о капиллярной конденсации, вероятно, вблизи точек контакта соприкасающихся сферических частиц. Возможно, электростатическое взаимодействие между частицами порошка препятствует более плотной усадке частиц.

Изотермы адсорбции и десорбции АСД-4 + V_2O_5 (см. рис. 4, б, в) имеют выпуклый характер в начальной области, что говорит о сильном взаимодействии адсорбат-адсорбент. Видно, что в обла-

сти давлений выше диапазона БЭТ на изотермах присутствует ступенька, свидетельствующая о наличии мезопор. Она является довольно крутой у образца АСД-4 + 5 % V_2O_5 , из чего следует, что его поры имеют узкое распределение по размерам. Петля гистерезиса на изотерме в процессе десорбции смыкается ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, что показывает отсутствие микропор. Сделаем поправку на относительность метода БЭТ, тогда как в реальных телах, как правило, в той или иной степени наряду с мезопорами могут присутствовать как микропоры, так и макропоры. Очевидно, что изотермы относятся к IV типу [20]. Как известно, каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры, гистерезис адсорбции и десорбции говорит о наличии смешанного типа пор с преобладанием щелевидных (тип H3) [21]. Из рис. 4, б, в видно, что в области $P/P_0 = 1$ изотерма имеет характерный изгиб, обусловленный переходом полимолекулярной адсорбции в капиллярную конденсацию. Детальный анализ проблем капиллярной конденсации в промежутках между сферическими частицами проведен в работе [22], где показано, что сначала капиллярная конденсация происходит вблизи точек соприкосновения частиц, далее седлообразные мениски соединяются вместе.

Поскольку мезопоры в образцах могут иметь различные строение и форму, вычисление распределения пор по размерам по адсорбционной ветви и по десорбционной будет приводить к различным результатам. Стоит отдать предпочтение десорбционной ветви изотермы, поскольку изотерма десорбции ближе к истинному термодинамическому равновесию [22]. Для пор, представляющих пустоты между сферическими частицами, как показал анализ [22], также проще использовать десорбционную ветвь гистерезиса. Поскольку при обратном процессе (испарении) мениск имеет сферическую форму, для расчетов структуры подходит уравнение Кельвина [20].

С использованием уравнения Кельвина размер пор рассчитывается как

$$d = \frac{4\sigma V_m}{RT \ln(P_0/P)},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, пар которой адсорбируется; V_m — молярный объем жидкого азота; T — температура кипения азота (77 К); P_0/P — относительное давление азота; d — диаметр пор по Кельвину.

На основе модели Кельвина, с учетом толщины адсорбированного слоя, можно провести расчет распределения пор по размерам. Для этого используется метод Баррета—Джойнера—Халенды (ВЖН) (Barrett—Joyner—Halenda) [20], который основан на теории, сформулированной Дж. Уилером (J.A. Wheeler) для объяснения феномена адсорбции. Метод ВЖН позволяет получить распределение по размерам для мезопор и самых мелких макропор. Авторы [20] проанализировали взаимозависимость между изотермами десорбции при температуре жидкого азота и распределениями пор по радиусам. Отправные гипотезы этого анализа следующие: поры имеют цилиндрическую форму; количество адсорбата при равновесии с газовой фазой определяется физической адсорбцией на внешней части поры и капиллярной конденсацией в глубине. Поскольку при P/P_0 , соответствующем началу капиллярной конденсации, на внутренней поверхности пор при опорожнении имеется некоторый адсорбированный слой молекул толщиной t , величина d не является истинным диаметром пор.

Истинный диаметр пор вычисляется по уравнению

$$D = d + 2t,$$

где t — толщина адсорбированного слоя.

Толщина t является одним из основных свойств адсорбированного слоя, зависит от состава поверхности, на которой происходит адсорбция, и состава адсорбируемого вещества:

$$t = aV_m/S,$$

где a — количество адсорбированного вещества, V_m — его молярный объем, S — величина удельной поверхности.

Для вычисления объема пор достаточно перевести объем адсорбированного газа при давлении насыщения в объем жидкости. Общий объем сорбирующих пор — объем всех пор, заполняемых в процессе адсорбции и капиллярной конденсации при упругости насыщенного пара, был рассчитан исходя из данных по молярному объему (V_m) и количеству вещества, адсорбированного при насыщении адсорбента парами жидкости (a):

$$V_s = aV_m.$$

Вычисления проводят для радиусов с размерами от 3 нм до 50—100 нм. Нижний предел ограничен областью применимости уравнения Кельвина, поскольку давно известно, что для очень тонких

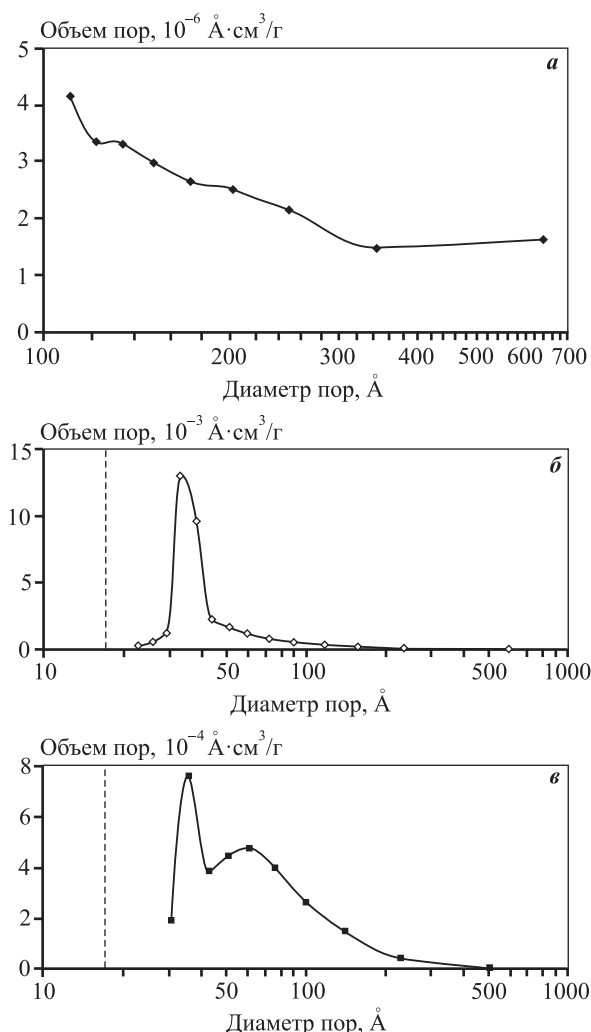


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам

a – АСД-4; *б* – АСД-4 + 5 % V_2O_5 ; *в* – АСД-4 + 10 % V_2O_5

Fig. 5. Differential curves of pore volume distribution by effective diameters of pores

a – ASD-4; *б* – ASD-4 + 5 % V_2O_5 ; *в* – ASD-4 + 10 % V_2O_5

пор, ширина которых составляет всего несколько молекулярных диаметров, уравнение Кельвина перестает быть справедливым — само понятие мениска теряет смысл. Верхний предел указанного диапазона обусловлен погрешностями измерения давления вблизи $P/P_0 \sim 1,0$ и низкой скоростью установления равновесия в этой зоне, поскольку значение P/P_0 настолько здесь близко к единице, что даже небольшие колебания температуры образца окажут несоизмеримо большое влияние на вычисляемую величину радиуса, что особенно важно для такого адсорбата, как азот [23].

Для образца АСД-4 поры в образце практиче-

ски отсутствуют, что согласуется и с адсорбционными данными (рис. 5, *a*).

Для образца АСД-4 + 5 % V_2O_5 характерно узкое распределение пор по размерам с хвостом на графике в сторону их больших диаметров (рис. 5, *б*). В случае АСД-4 + 10 % V_2O_5 наблюдаются мезопоры в широком интервале размеров, бимодальное распределение с выраженным максимумом, уширение в сторону пор больших размеров, отсутствие микропор (рис. 5, *в*). Величина пористости для образца АСД-4 + 5 % V_2O_5 составила $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, для АСД-4 + 10 % V_2O_5 — $0,06 \text{ см}^3/\text{г}$. Совокупная площадь поверхности пор для АСД-4 — $0,024 \text{ м}^2/\text{г}$, АСД-4 + 5 % V_2O_5 — $10,5 \text{ м}^2/\text{г}$, АСД-4 + 10 % V_2O_5 — $29,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний радиус пор для АСД-4 + 5 % V_2O_5 равен 35 Å , для АСД-4 + 10 % V_2O_5 — 40 Å . Погрешность измерения объема пор и диаметра пор составляет $\pm 7 \%$.

Заключение

Слоистая структура V_2O_5 с частично упорядоченной высокоразвитой структурой обуславливает увеличение удельной поверхности модифицированного порошка алюминия в десятки раз.

Благодаря островково-слоистой структуре нанесенного ксерогеля в модифицированных образцах появились мезопоры. Установлено, что при увеличении концентрации гидрогеля адсорбционная активность в изучаемых образцах возрастает. Таким образом, управлять морфологией и размером частиц Al_2O_3 можно, меняя концентрацию гидрогеля ванадия.

Работа выполнена по госбюджетной теме № АААА-А19-119031890028-0.

Acknowledgments: *The research was carried out on State-Funded Topic No. АААА-А19-119031890028-0.*

Литература/References

1. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
Morrison S. Chemical physics of solid state surface. Moscow: Mir, 1980 (In Russ.).
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидно-молибденовых, оксидно-ванадиевых и оксидно-хромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. VII. Приготовление и фазовый состав нанесенных оксидно-ванадиевых катализаторов. *Вестн. КузГТУ*. 2007. No. 3. С. 84—93.

- Petrov I.Ya., Tryasunov B.G. The structure and catalytic properties of supported molybdenum oxide, vanadium oxide and chromium oxide catalysts of hydrocarbon dehydration. VII. Preparation and phase composition of supported vanadium oxide catalysts. *Vestnik KuzGTU*. 2007. No. 3. P. 84–93 (In Russ.).
3. Takahashi H., Shiotani M., Kobayashi H., Sohma J. ESR study of V_2O_5 catalyst on carriers *J. Catal.* 1969. Vol. 14. No. 1. P. 134–141.
4. Стайлз Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия, 1991.
Stayes Alvin B. Catalyst supports and supported catalysts. Theoretical and applied concepts. Guildford: Butterworths Scientific Ltd., 1987.
5. Воробьев Л.Н., Бадалова И.К., Талипов Г.Ш. Изучение структуры алюмованадиевых катализаторов методом ЭПР. *Узбек. хим. журн.* 1976. No. 6. С. 20–22.
Vorob'ev L.N., Badalova I.K., Talipov G.Sh. EPR study of the structure of alumo-vanadium catalysts. *Uzbek. khimicheskii zhurnal*. 1976. No. 6. P. 20–22 (In Russ.).
6. Vernardou D. State of the art of chemically grown vanadium pentoxide nanostructures with enhanced electrochemical properties. *Adv. Mater. Lett.* 2013. No. 4(11). P. 798–810.
7. Chernova N.A. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *J. Mater. Chem.* 2009. No. 19. P. 2526–2552.
8. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Способ активации порошка алюминия: Пат. 2509790 (РФ). 2014.
Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Krasil'nikov V.N. Method of activation of aluminum powder: Pat. 2509790 (RF). 2014 (In Russ.).
9. Витязь П.А. Классификация свойств пористых материалов. *Порошк. металлургия*. 1998. No. 12. С. 72–77.
Vityaz' P.A. The classification of properties of porous materials. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1998. No. 12. P. 72–77 (In Russ.).
10. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4. *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51. No. 5. С. 70–76.
Shevchenko V.G., Krasil'nikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Ancharov A.I., Tolochko B.P. The effect of V_2O_5 on the mechanism of oxidation of ASD-4 powder. *Fizika goreniya i vzryva*. 2015. Vol. 51. No. 5. P. 70–76 (In Russ.).
11. Рябина А.В., Кононенко В.И. Удельная поверхность дисперсных материалов на основе алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. No. 2. С. 3–7.
Ryabina A.V., Kononenko V.I. The specific surface of dispersed materials based on aluminum. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2014. No. 2. P. 3–7 (In Russ.).
12. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.
Volkov V.L. Interstitial phases based on vanadium oxides. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 1987 (In Russ.).
13. Zhao J., Wang G., Li X., Li C. Intercalation of conducting poly (N-propane sulfonic acid aniline) in V_2O_5 xerogel. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. Vol. 103. P. 2569–2574.
14. Lee C.-Y., Marschilok A.C., Subramanian A., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S. Synthesis and characterization of sodium vanadium oxide gels: The effects of water (n) and sodium (x) on the electrochemistry of $Na_xV_2O_5 \cdot nH_2O$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 18047–18054.
15. Livage J. Vanadium pentoxide gels. *Chem. Mater.* 1991. Vol. 3. No. 4. P. 578–593.
16. Bailes M., Stone F.S. Heterogeneity of V_2O_5/Al_2O_3 as studied by water vapour adsorption microcalorimetry. *Catal. Today*. 1991. Vol. 10. No. 3. P. 303–313.
17. Avansi W., Ribeiro C., Leite E.R., Matelaro V.R. Growth kinetics of vanadium pentoxide Nanostructures under hydrothermal conditions. *J. Cryst. Growth*. 2010. No. 312. P. 3555–3559.
18. Legendre J.J. Vanadium pentoxide nanostructures: An effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions. *J. Colloid. A. Interface Sci.* 1983. Vol. 94. No. 1. P. 75–83.
19. Inomata M., Mori K., Murakami Y. Structures of supported vanadium oxide catalysts. 1. Vanadium (V) oxide/titanium dioxide (anatase), vanadium (V) oxide/titanium dioxide (rutile), and vanadium (V) oxide/titanium dioxide (mixture of anatase with rutile). *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87. No. 5. P. 761–768.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984.
Greg S., Sing K. Adsorption. Specific surface. Porosity. 2-nd ed. Academic Press, 1982.
21. Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973.
Linsen B.G. Structure and properties of adsorbents and catalysts. Moscow: Mir, 1973 (In Russ.).
22. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
Karnaukhov A.P. Adsorption. Texture of dispersed and porous materials. Novosibirsk: Nauka, Sib. otd., 1999 (In Russ.).
23. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов. 2-е изд., испр. и доп. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
Fenelonov V.B. Introduction to physical chemistry of formation of supramolecular structure of adsorbents. 2-nd ed. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2004 (In Russ.).

УДК 669.38

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-12-20

Формирование структуры псевдосплавов Cu–W при различных методах их получения

© 2021 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 12.07.20 г., доработана 04.08.20 г., подписана в печать 06.08.20 г.

Аннотация: Проведено сравнение микроструктур сплавов, формирующихся при спекании смесей порошков вольфрама (ПВ2, средний размер частиц 3,8–6,0 мкм) и меди (ПМС-11, фракция 45–60 мкм), приготовленных различными методами – простым смешением порошков металлов; механической активацией (МА) порошков металлов; осаждением меди из раствора ее сульфата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) на порошок вольфрама при одновременной механической активации. Молярное соотношение металлов в смесях Cu/W = 1. Водный раствор для осаждения меди включал диэтиленгликоль (до 30 %), глицерин (до 8 %), фтористоводородную кислоту (до 0,1 %), смачиватель ОП-10 (до 0,8 %). Механическую активацию проводили в планетарной мельнице АГО-2 при загрузке в барабаны по 200 г стальных шаров и скорости вращения барабанов 2220 об/мин в течение 5 мин. Восстановленная медь в растворе и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O , поэтому отмывку, сушку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона. Спекание образцов, спрессованных из полученных порошков (таблетки диаметром 3 мм, высотой 1,5–2,0 мм и плотностью 7,7–8,0 г/см³), выполняли в аргоне при атмосферном давлении и температурах от 1000 до 1500 °С. При спекании композитных частиц Cu–W можно выделить несколько областей протекания процесса. При температурах меньше температуры плавления меди происходит «твердофазное» спекание в точках контакта композитных частиц. При нагреве образцов от температуры плавления до 1200 °С образцы из обычной смеси порошков металлов спекаются по жидкофазному механизму, образуя малопористый спек. Спекание композитных порошков, полученных МА при осаждении меди и МА смесей металлических порошков, приводит к расслоению образцов с образованием крупных пор, вытянутых перпендикулярно оси прессования и частично заполненных расплавом меди. При нагреве образцов, полученных МА порошков, выше 1400 °С происходит фазоразделение, и практически вся медь вытесняется из образца на поверхность.

Ключевые слова: псевдосплавы, осаждение меди из раствора, 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: alcheg@yandex.ru.

Для цитирования: Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д., Илларионова Е.В. Формирование структуры псевдосплавов Cu–W при различных методах их получения. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 1. С. 12–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-12-20.

Structure forming of Cu–W pseudoalloys prepared in different routes

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 12.07.2020, revised 04.08.2020, accepted for publication 06.08.2020

Abstract: The microstructures of alloys formed during the sintering of tungsten powder mixtures (PV2, 3.8–6.0 μm average particle size) and copper (PMS-11, 45–60 μm fraction) prepared by various methods were compared. The methods included simple metal

powder mixing, mechanical activation (MA) of metal powders, copper precipitation from the solution of its sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) on tungsten powder with simultaneous mechanical activation. The molar ratio of metals in mixtures $\text{Cu}/\text{W} = 1$. An aqueous solution for copper deposition included diethylene glycol (up to 30 %), glycerin (up to 8 %), hydrofluoric acid (up to 0.1 %), wetting agent OP-10 (up to 0.8 %). Mechanical activation was carried out in an AGO-2 planetary mill with 200 g of steel balls charged into the drums rotating at 2220 rpm for 5 min. Reduced copper in the solution and in the air rapidly oxidizes to the Cu_2O oxide, so the composite powders obtained were washed, dried, and stored in an argon atmosphere. Samples pressed from the powders obtained (tablets 3 mm in diameter, 1.5–2.0 mm in height with a density of 7.7–8.0 g/cm³) were sintered in argon at atmospheric pressure and temperatures from 1000 to 1500 °C. During the sintering of Cu–W composite particles, several areas of the process can be distinguished. «Solid phase» sintering occurs at the contact points of composite particles at temperatures lower than the copper melting point. When samples are heated from the melting point to 1200 °C, samples are sintered by the liquid-phase mechanism from the conventional mixture of metal powders to form a low-porous cake. When composite powders obtained by MA during the copper deposition and MA of metal powder mixtures are sintered, samples are delaminated with the formation of large pores elongated perpendicular to the pressing axis and partially filled with copper melt. When samples obtained by powder MA are heated above 1400 °C, phase separation occurs and almost all copper is displaced from the sample to the surface.

Keywords: pseudo-alloys, copper deposition from solution, 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: alch@yandex.ru.

For citation: Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D., Illarionova E.V. Structure forming of Cu–W pseudoalloys prepared in different routes. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 12–20 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-12-20.

Введение

Вольфрам и медь практически нерастворимы друг в друге [1], и их псевдосплавы обладают свойствами обоих металлов. Благодаря этому псевдосплавы Cu–W наибольшее применение нашли в электротехнике, их также используют в металлообработке, аэрокосмической и атомной промышленности и др.

Псевдосплавы Cu–W получают различными методами: спеканием при омическом нагреве [2, 3], искровым плазменным [4, 5] и ударным [3, 6, 7] спеканием, жидкофазным спеканием [8] и инфильтрацией расплава меди [9, 10], осаждением из газовой фазы [11], лазерным синтезом [12], восстановлением смеси оксидов меди и вольфрама с твердофазным спеканием [13], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с использованием оксидов в качестве исходных реагентов [14].

Из-за большой разности плотностей меди и вольфрама получение однородной смеси этих металлов затруднительно. Поэтому одним из распространенных методов подготовки смеси для получения псевдосплавов Cu–W является высоко-

коэнергетическая механическая обработка, или механическая активация (МА) [15–17]. В этом случае получают порошок из композитных частиц с различной структурой — вплоть до наноламинатной и аморфной. Для создания необходимых свойств в псевдосплавы часто вводят модифицирующие добавки [18].

При МА получаемые частицы, как правило, содержат неконтролируемую концентрацию примесей из материалов шаров и барабанов, влияние которых на свойства сплавов может быть как положительным, так и отрицательным. Уменьшить загрязнение целевого продукта можно снижением интенсивности МА и ее продолжительности, но при этом не будет достигнута необходимая степень однородности композитных частиц. Для уменьшения времени получения композитных частиц из псевдосплава Cu–W в данной работе использовали метод осаждения меди из раствора [19, 20] при одновременной механической активации.

Цель данной работы — сравнение структуры образцов, полученных при обычных способах

приготовления смесей меди с вольфрамом и применении метода осаждения меди с одновременной МА.

Методика экспериментов

В работе использовали 4 типа смесей с молярным соотношением $\text{Cu}/\text{W} = 1$ (доля меди — 25,7 мас.%, или 42,8 об.%). Способы их получения показаны в таблице.

Смесь 1 готовили осаждением меди из раствора ее сульфата на порошки вольфрама при одновременной механической активации смеси. Водный раствор для осаждения меди включал диэтиленгликоль (до 30 %), глицерин (до 8 %), фтористоводородную кислоту (до 0,1 %), 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 3,54 %, что при полном восстановлении меди на 3 г порошка вольфрама обеспечивало молярное соотношение $\text{Cu}/\text{W} = 1$. Порошок вольфрама (ПВ2, ТУ 14-22-143-2000, средний размер частиц 3,8—6,0 мкм) 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. Поскольку медь из раствора легко осаждается на железо, шары и внутреннюю поверхность стальных барабанов предварительно покрывали медью из раствора ее сульфата. Восстановленная медь, обладающая высокой активностью, в растворе и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O , поэтому отмывку, сушку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона.

Смесь 2 получали дополнительной МА в течение 5 мин из осушенной первой смеси.

Смесь 3 приготовлена смешением металличе-

ских порошков меди (ПМС-11, фракция 45—60 мкм, чистота 99,7 %) и вольфрама в течение 60 мин в смесителе типа «пьяная бочка».

Смесь 4 готовили из порошков металлов механическим активированием в течение 10 мин.

Спекание образцов проводили в аргоне при атмосферном давлении. Для этого из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 3 мм, высотой 1,5—2,0 мм и плотностью 7,7—8,0 г/см³. Таблетки укладывали на плоскую термopару BP5/BP20 толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора, который лежал на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током. Точность измерения температуры, определенная по реперным точкам плавления Zn, Al, Cu, составляла ± 10 °С. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Структуру и состав образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного анализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) порошков смесей вольфрама и меди показаны на рис. 1. По сравнению со смесью 3 (рентгенограмма 3) в смеси 1 (рентгенограмма 1) наблюдаются уширение пиков меди и уменьшение их интенсивностей, связанные с частичной аморфизацией меди. Такие же изменения происходят в смесях 2 и 4 (рентгенограммы 2 и 4). Это обусловлено тем, что осаждающиеся слои или частицы меди сразу же подвергаются деформации при ударах шаров. Нужно отметить, что механоактивация в растворе протекает в более мягких условиях, так как он играет роль смазки. По этой причине частицы

Исследуемые смеси

Mixtures investigated

Смесь	Способ получения смеси	Время смешения, мин	Время осаждения с МА, мин	Время МА осушенных порошков, мин
1	Осаждение меди и МА	—	5	—
2	Осаждение меди и МА	—	5	5
3	Смешение порошков меди и вольфрама	60	—	—
4	Активация порошков меди и вольфрама	—	—	10

вольфрама незначительно меняют свои размеры и форму. Заметное уширение пиков вольфрама при МА металлических порошков и осушенной смеси после осаждения меди происходит вследствие измельчения и увеличения дефектности решетки металла.

На рис. 2 показан характерный вид термограмм нагрева образцов, спрессованных из смесей порошков, полученных различными методами, а также образца из порошка меди. Во всех случаях на термограммах наблюдаются два плато: первое — при нагреве образца до температуры плавления меди ($t_{плCu}$), а второе — при охлаждении, его появление вызвано кристаллизацией меди. Известно, что температура начала кристаллизации зависит от скорости охлаждения и размера частиц. Для меди переохлаждение может быть от нескольких градусов до 236 °С [21, 22]. В нашем случае скорость охлаждения достигает 120 град/с, а переохлаждение наблюдается до 250 °С.

Структура образцов зависит от способа приготовления смеси и температуры спекания. При спекании композитных частиц Cu—W можно выделить несколько областей протекания процесса,

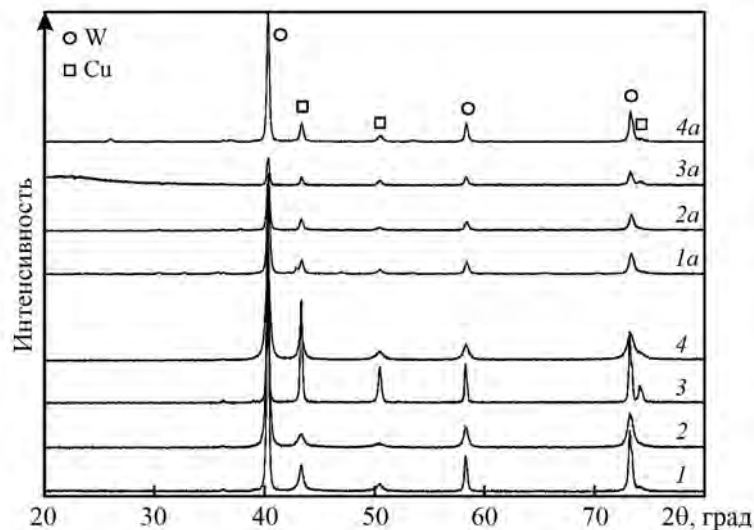


Рис. 1. Рентгенограммы исходных смесей (1–4) и продуктов спекания (1а–4а) при $t = 1200$ °С
Fig. 1. X-ray patterns of initial mixtures (1–4) and sintering products (1a–4a) at $t = 1200$ °C

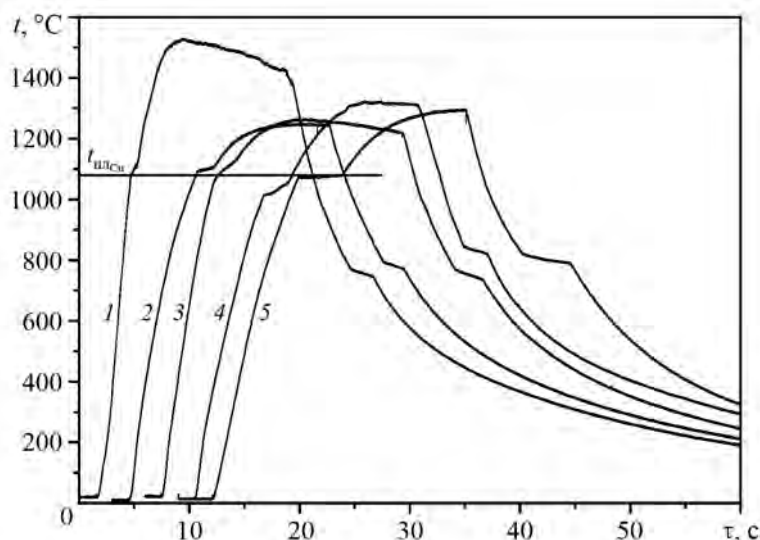


Рис. 2. Термограммы нагрева образцов, спрессованных из смесей 1–4 и порошка меди (5)
Fig. 2. Heating thermograms of samples pressed from mixtures 1–4 and copper powder (5)

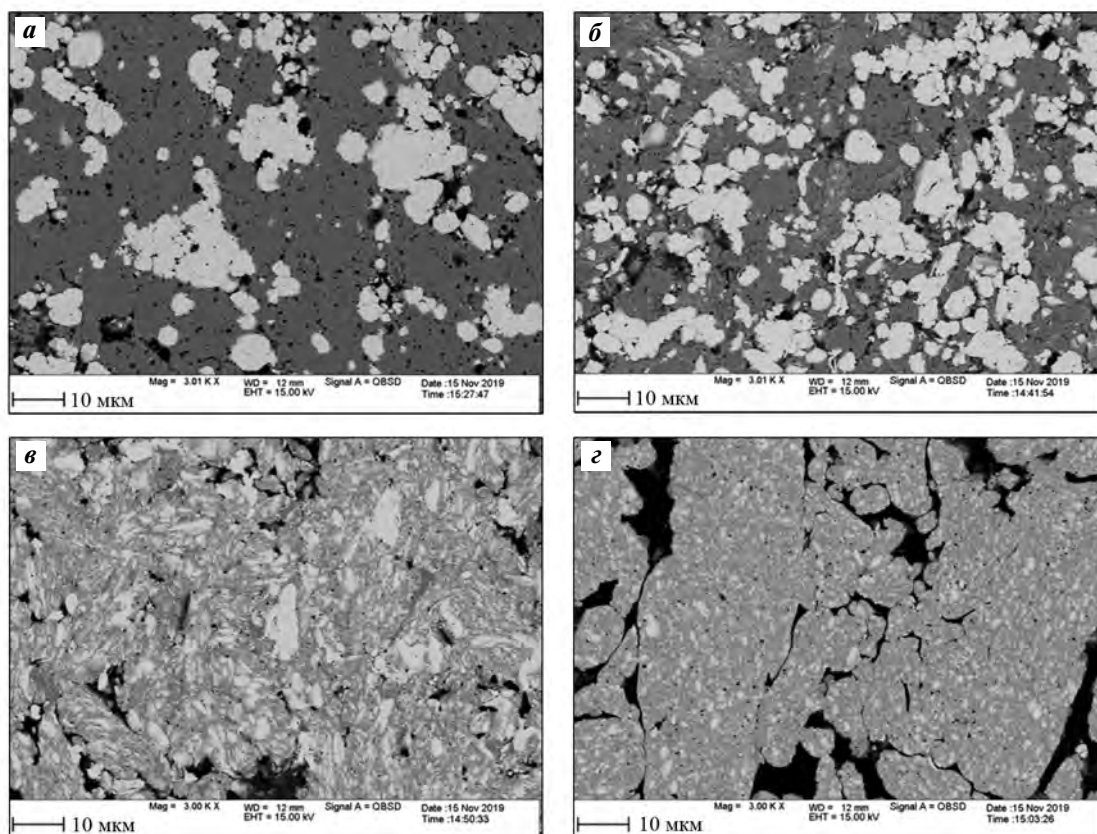


Рис. 3. Микроструктуры спеченных образцов

a – образец из смеси 3 ($t = 1000$ °C); *б* – из смеси 1 (1030 °C); *в* – из смеси 2 (1030 °C); *г* – из смеси 4 (1040 °C)

Светлые области представляют собой частицы вольфрама, темные – меди

Fig. 3. Microstructures of sintered samples

a – mixture 3 sample ($t = 1000$ °C); *б* – mixture 1 sample (1030 °C); *в* – mixture 2 sample (1030 °C); *г* – mixture 4 sample (1040 °C)

Light areas are tungsten particles, dark areas are copper particles

разделенных температурой плавления меди ($t_{пл}$) и температурой фазоразделения (t_f). При $t < t_{пл}$ происходит «твердофазное» спекание в точках контакта композитных частиц. На рис. 3 показаны структуры сечения образцов, спеченных при температурах ниже температуры плавления меди. Необходимо отметить, что наблюдаемая пористость образцов частично обусловлена малым временем спекания. В образцах из смесей 3 и 1 структуры образцов практически не отличаются (см. рис. 3, *a* и *б*). В образцах из смеси 4 размер частиц вольфрама значительно меньше, чем в образцах из смеси 2 (рис. 3, *в* и *г*). Это связано с более мягкими условиями активации в растворе.

В работах [7, 23] считается, что температура 900–1000 °C является оптимальной для спекания. В нашей работе мы наблюдали миграцию меди к поверхности образца при небольшом превышении температуры над $t_{пл}$ и формирование в сечении

образцов всех типов характерной структуры (рис. 4, *a*), где светлые области содержат более высокую концентрацию вольфрама. Миграция меди к поверхности при высоких температурах в образцах из смеси 4 приводит к вытеснению меди на поверхность (рис. 4, *б*). По-видимому, этот эффект проявляется только на начальных стадиях спекания и в образцах небольших размеров. При получении промышленных псевдосплавов Cu–W температура спекания обычно составляет около 1100 °C, а время спекания – несколько часов. При этом происходит гомогенизация сплава, и этот эффект не заметен. Рентгенограммы продуктов спекания при $t = 1200$ °C показаны на рис. 1 (*1a–4a*). При спекании отмечено сужение ширины пиков, что обусловлено переходом частично аморфизированной меди в кристаллическое состояние (за исключением смеси 3). Наблюдаемые различия в интенсивностях пиков для исходных и спеченных образцов

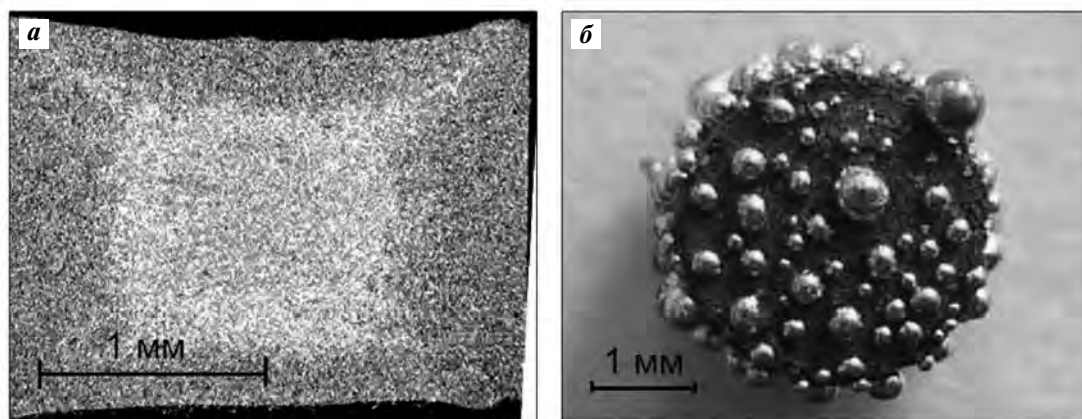


Рис. 4. Сечение образца, спеченного из смеси 1 при $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40\text{ с}$ (а) и внешний вид образца, спеченного из смеси 4 при $t = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40\text{ с}$ (б)

Fig. 4. Section of sample sintered from mixture 1 at $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40\text{ с}$ (a) and appearance of sample sintered from mixture 4 at $t = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40\text{ с}$ (b)

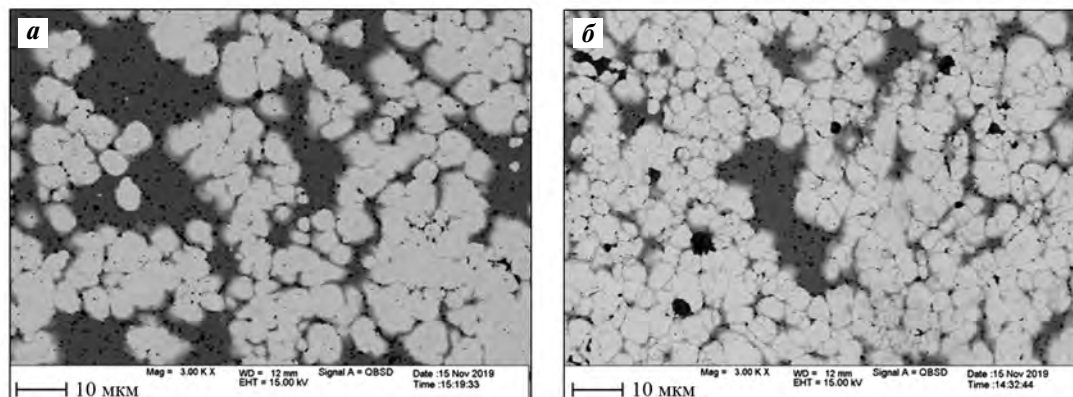


Рис. 5. Микроструктуры спеченных образцов Cu–W

а – образец 3а ($t = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$); б – образец 1а ($t = 1180\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Светлые области представляют собой частицы вольфрама, темные – медная матрица

Fig. 5. Microstructures of Cu–W sintered samples

а – sample 3а ($t = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$); б – sample 1а ($t = 1180\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Light areas are tungsten particles, dark areas are copper matrix

связаны с тем, что РФА образцов 1а и 2а снимали на порошках, а образцы 3а не поддаются истиранию и РФА делали на спеченных компактных образцах. Образцы 4а также трудно истираются, и порошок включал в себя чешуйки меди.

При нагреве образцов до $t = t_{\text{пл}} + 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы 3 спекаются по жидкофазному механизму, образуя малопористый спек. При этих температурах микроструктуры образцов 3а и 1а отличаются незначительно (рис. 5). Размер частиц вольфрама в сплаве 1а стал меньше и сравним с размером частиц в сплаве 4а. Причиной этого может быть диспергирование вольфрама в расплаве меди за счет

расклинивающего эффекта жидкости и химического диспергирования из-за примесей [24].

Спекание образцов из смеси 2 приводит к их расслоению с образованием крупных пор, вытянутых перпендикулярно оси прессования и частично заполненных расплавом меди (рис. 6, а, б). Поры образуются по ряду причин: низкая исходная плотность образцов, недостаточное время спекания, перераспределение концентрации меди в образце. Кроме того, из-за термического расширения расплав меди занимает на 6 % больший объем [25]. При охлаждении и кристаллизации меди (при достаточно жестком вольфрамовом каркасе

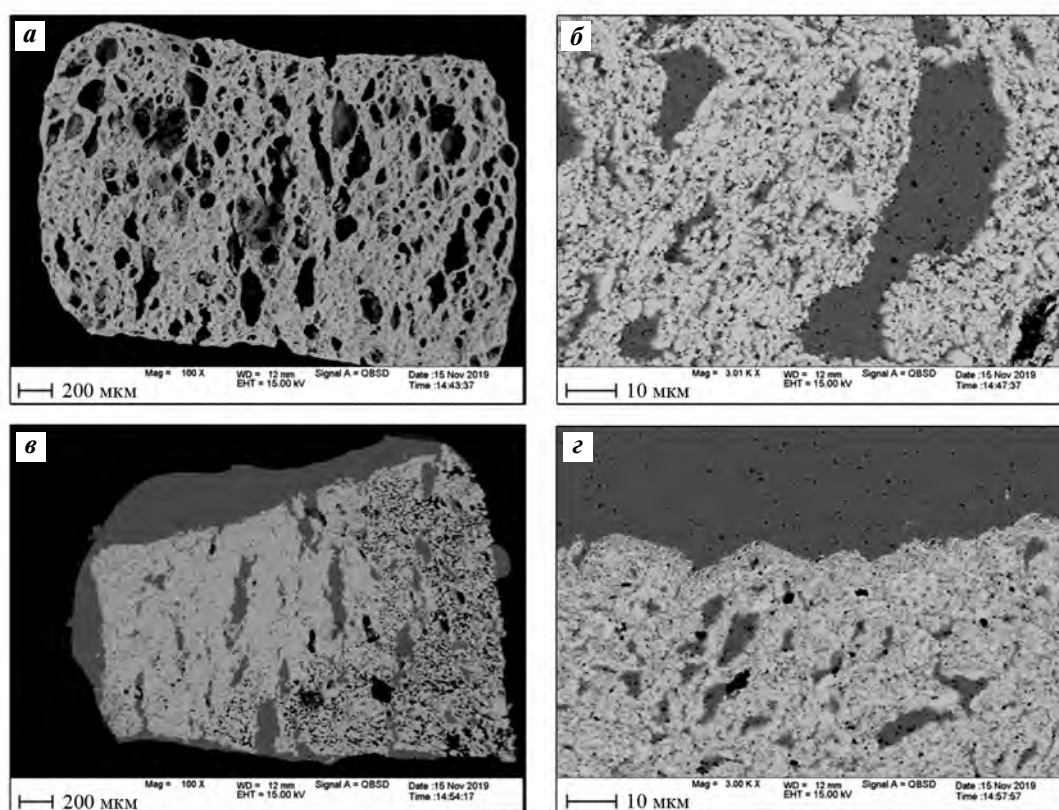


Рис. 6. Фотографии сечения спеченных образцов и соответствующих микроструктур

a, б – образец 2*a* ($t = 1380^\circ\text{C}$); *в, г* – образец 4*a* ($t = 1410^\circ\text{C}$)

Светлые области представляют собой частицы вольфрама, темные – меди

Fig. 6. Section photographs of sintered samples and corresponding microstructures

a, б – sample 2*a* ($t = 1380^\circ\text{C}$); *в, г* – sample 4*a* ($t = 1410^\circ\text{C}$)

Light areas are tungsten particles, dark areas are copper particles

с меньшим, чем у меди, коэффициентом температурного расширения) это приводит к дополнительному увеличению пористости. Температура образца при инфильтрации расплава меди обычно составляет около 1150°C [26], при этом получают равномерную структуру материала. В образцах 4 из МА-смесей порошков меди и вольфрама при температурах выше 1200°C происходит фазоразделение. Поры заполняются расплавом меди, и начинается ее вытеснение на поверхность сначала в виде отдельных капель без изменения диаметра образца (см. рис. 4, б), а при $t > 1400^\circ\text{C}$ практически вся медь вытесняется из образца на поверхность (рис. 6, в, г). Фазоразделение характерно только для образцов из смесей, полученных механоактивацией металлических порошков W и Cu. Это явление наблюдалось также при спекании МА-смесей металлических порошков Cr и Cu [20]. В то же время при нагреве образцов до 1500°C из смесей 1–3 медь на поверхность образцов не вытес-

няется. Известно, что смачиваемость вольфрама медью при нагреве улучшается. Согласно [27], при повышении температуры от 1150 до 1330°C краевой угол между вольфрамом и расплавом меди уменьшается от 25 до 15 град. Причина наблюдаемого ухудшения смачиваемости вольфрама расплавом меди и ее вытеснения на поверхность при высоких температурах в МА-смесях порошков металлов не установлена.

Закключение

Проведенные эксперименты показали, что осаждением меди из раствора ее сульфата на порошок вольфрама при одновременной механической активации смеси можно получать композитные порошки Cu–W. Спекание полученных таким способом композитных порошков при температурах от температуры плавления меди до 1200°C формирует структуру, сравнимую со структурой,

получаемой при МА порошков меди и вольфрама, и более мелкозернистую, чем при спекании обычных смесей этих металлов. В то же время, в связи с высокой химической активностью осаждаемой меди и ее быстрым окислением на воздухе, этот метод получения композитных порошков на данном этапе работы очевидных преимуществ не дает. Обнаружено фазоразделение при спекании МА-смесей порошков меди и вольфрама при температурах выше 1200 °С, в то время как для смесей, полученных в данной работе другими методами, при спекании до температуры 1500 °С фазоразделения не происходит.

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

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Acknowledgments: *The study was carried out under financial support of the Russian Foundation for Basic Research as part of Scientific Project No. 18-03-00438. The studies were conducted using the equipment of the ISMAN distributed Common Use Center.*

Литература/References

1. Hiroaki Okamoto. Desk handbook — phase diagrams for binary alloys. 2-nd ed. Ohio, USA: 2010. 44073-0002. www.asminternational.org.
2. Zhou Zhangjian, Kwon Y.S. Fabrication of W—Cu composite by resistance sintering under ultra-high pressure. *J. Mater. Process. Technol.* 2005. Vol. 168. No. 1. P. 107—111. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.11.008.
3. Zhou Z.J., Du J., Song S.X., Zhong Z.H., Ge C.C. Microstructural characterization of W/Cu functionally graded materials produced by a one-step resistance sintering method. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. No. 1—2. P. 146—150. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.03.073.
4. Gupta R., Kumar R., Chaubey A., Kanpara S., Khirwadkar S., Bhoi B. Development of W—Cu functionally graded material by Spark Plasma Sintering Process for plasma facing component application. *Trans. Powder Metall. Assoc. India.* 2017. Vol. 43. No. 2. P. 55—61.
5. Zhou Z.J., Song S.X., Du J., Zhong Z.H., Ge C.C. Performance of W/Cu FGM based plasma facing components under high heat load test. *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 363—365. P. 1309—1314. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.184>.
6. Jiang G.S., Wang Z.F., Gu Y., Zhang Q.W., Gao Y., Kuang K. Fabrication of electronic packaging grade Cu—W materials by high-temperature and high-velocity compaction. *IEEE Trans. Compon. Packag. Manufact. Technol.* 2012. Vol. 2. No. 6. P. 1039—1042.
7. Крячко Л.А., Лаптев А.В., Толочин А.И., Бега Н.Д., Евич Я.И., Головкова М.Е., Лебедь А.В. Структура и свойства композита W—50%(об.)Cu, полученного с применением порошка вольфрама, активированного размолом в шаровой мельнице. *Электр. контакты и электроды*. Киев: ИПМ НАН Украины, 2014. С. 75—89. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/103988>. Kryachko L.A., Laptev A.V., Tolochin A.I., Bega N.D., Evich Ya.I., Golovkova M.E., Lebed A.V. The structure and properties of the composite W—50%(vol.)Cu, prepared using a tungsten powder, activated by grinding in a ball mill. *Elektricheskie kontakty i elektrody*. Kiev: IPM NAS of Ukraine, 2014. P. 75—89 (In Russ.).
8. Johnson J.L., Brezovsky J.J., German R.M. Effects of tungsten particle size and copper content on densification of liquid-phase-sintered W—Cu. *Metall. Mater. Trans. A.* 2005. Vol. 36. P. 2807—2814. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0277-y>.
9. Ghaderi Hamidi A., Arabi H., Rastegari S. Tungsten—copper composite production by activated sintering and infiltration. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. No. 4. P. 538—541. DOI: 1016./j.ijrmhm.2011.03.009.
10. Jedamzik R., Neubrand A., Rödel J. Functionally graded materials by electrochemical processing and infiltration: application to tungsten/copper composites. 2000. *J. Mater. Sci.* Vol. 35. P. 477—486. <https://doi.org/10.1023/A:1004735904984>.
11. 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. A.* 1985. Vol. 3. P. 2618. <https://doi.org/10.1116/1.572799>.
12. Dongdong Gu. Laser additive manufacturing of high-performance materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-46089-4.
13. Ardestani M., Rafiei M., Salehian S., Reza Raoufi M., Zakeri M. Compressibility and solid-state sintering behavior of W—Cu composite powders. *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2015. Vol. 22. No. 3. P. 257—261. DOI: 10.1515/secm-2013-0159.
14. Aydinyan S.V., Kirakosyan H.V., Zakaryan M.K., Abovyan L.S., Kharatyan S.L., Peikrishvili A., Mamniashvili G., Godibadze B., Chagelishvili E. Sh., Lesuer D.R., Gutierrez M. Fabrication of Cu—W nanocomposites by integration of self-propagating high-temperature synthesis and hot explosive consolidation technologies. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2018. No. 4. P. 301—309. <http://dx.doi.org/10.18321/ectj763>.
15. Ding L., Xiang D.P., Li Y.Y., Li C., Li J.B. Effects of sintering temperature on fine-grained tungsten heavy alloy pro-

- duced by high-energy ball milling assisted spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 65–69. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.017>.
16. Maneshian M.H., Simchi A., Razavi Hesabi Z. Structural changes during synthesizing of nanostructured W–20wt.%Cu composite powder by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 445–446. P. 86–93. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.005>.
 17. Чуви́льде́ев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Котков Д.Н., Благовещенский Ю.В., Козлова Н.А., Шотин С.В., Коньчев Д.А., Пискунов А.В. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов. *Физика тв. тела. Вестн. Нижегор. ун-та.* 2010. No. 2 (1). С. 47–59. *Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Baranov G.V., Moskvicheva A.V., Lopatin Yu.G., Kotkov D.N., Blagoveshchenskii Yu.V., Kozlova N.A., Shotin S.V., Konychev D.A., Piskunov A.V.* Investigation of the structure and mechanical properties of nano- and ultrafine mechanically activated tungsten pseudo-alloys. *Fizika tverdogo tela. Vestnik Nizhny Novgorod University.* 2010. No. 2 (1). P. 47–59 (In Russ.).
 18. Yang X., Zou J., Xiao P., Wang X. Effects of Zr addition on properties and vacuum arc characteristics of Cu–W alloy. *Vacuum.* 2014. Vol. 106. P. 16–20. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.03.009>.
 19. Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д. Осаждение меди из раствора ее сульфата на порошок титана с одновременной механической активацией смеси. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 1. С. 4–10. DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10). *Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D.* Copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder with simultaneous mechanical activation of mixture. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2020. No. 1. P. 4–10 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10>.
 20. 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. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 4. С. 14–21. <https://dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-14-21>. *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 (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2020. No. 4. P. 14–21 (In Russ.). <https://dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-14-21>.
 21. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Калибровка термопар по точке плавления меди. *Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН.* 1999. No. 2. С. 91–100. *Zherebtsov D.A., Archugov S.A., Mikhailov G.G.* Calibration of thermocouples at the melting point of copper. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra UrO RAN.* 1999. No. 2. P. 91–100 (In Russ.).
 22. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. *Winegard W.C.* An introduction to the solidification of metals. London, 1964.
 23. Gomes U.U., Da Costa F.A., Da Silva A.G.P. On sintering of W–Cu composite alloys. In: *Powder Metallurgical High Performance Materials: Proc. 15th Int. Plansee Seminar (Reutte, Austria, May 2001).* Vol. 1. Reutte, Austria: High Performance P/M Metals, 2001. P. 177–189.
 24. Игнат'ева Т., Боровинская И. Chemical dispersion as a method for segregation of ultrafine and nanosized powders of SHS refractory compounds. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2013. Vol. 15. P. 111–116. DOI: 10.18321/ectj148.
 25. Прасицкий Г.В., Инюхин М.В. Параметры и техника получения теплоотводящих материалов для полупроводниковых приборов. *Наукоемкие технологии.* 2014. Т. 15. No. 2. С. 10–19. *Prasitskii G.V., Inyukhin M.V.* Parameters and techniques for the production of heat sink materials for semiconductor devices. *Naukoemkie tekhnologii.* 2014. Vol. 15. No. 2. P. 10–19 (In Russ.).
 26. Hafeed I., Azizan A., Azmi R. Enhanced liquid-phase sintering of W–Cu composites by liquid infiltration. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 43. P. 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.12.004>.
 27. Локтюшин В.А., Адаменко Н.А., Гуревич Л.М. Контактные взаимодействия в композиционных материалах: Учеб. пос. Волгоград: ВолгГТУ, 2003. *Loktyushin V.A., Adamenko N.A., Gurevich L.M.* Contact interactions in composite materials. Volgograd: Volgograd State Technical University, 2003 (In Russ.).

УДК 621.762.4

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-21-30

Особенности определения деформированного состояния материала частиц при горячей штамповке пористых формовок

© 2021 г. **Б.Г. Гасанов, А.А. Аганов, П.В. Сиротин**

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

Статья поступила в редакцию 27.02.20 г., доработана 06.09.20 г., подписана в печать 08.09.20 г.

Аннотация: Показаны основные способы оценки деформированного состояния металлического каркаса пористых тел, разработанные разными авторами, на основе анализа условий текучести и определяющих уравнений, применения принципа эквивалентных деформаций и напряжений, а также изучения кинетики деформации материала в процессе прессования. Выведены формулы, позволяющие определить компоненты тензора деформаций материала частиц порошка через диады, как скалярные произведения векторов базиса сопутствующей системы координат в каждый момент деформации пористых формовок. Экспериментально обоснована целесообразность использования разработанных аналитических выражений для оценки деформированного состояния материала частиц, если известны параметры векторов смещения представительных элементов (макродеформаций) пористых заготовок. Установлены области применения известных аналитических выражений, показано, что предложенные формулы могут быть использованы для оценки деформированного состояния материала частиц при обработке давлением порошковых изделий разной конфигурации и проектировании заготовок с заданными пористостью и геометрическими параметрами, что является основой для составления программных алгоритмов при компьютерном моделировании процесса горячей штамповки пористых формовок.

Ключевые слова: напряженно-деформированное состояние материала, компоненты тензора деформации, степень деформации, порошковая заготовка, горячая штамповка, формовка.

Гасанов Б.Г. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова (346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: gasanov.bg@gmail.com.

Аганов А.А. – аспирант кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова. E-mail: artem.aganov.alx@gmail.com.

Сиротин П.В. – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова. E-mail: spv_61@mail.ru.

Для цитирования: Гасанов Б.Г., Аганов А.А., Сиротин П.В. Особенности определения деформированного состояния материала частиц при горячей штамповке пористых формовок. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 1. С. 21–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-21-30.

Features of determining the deformed state of a particle material during hot stamping of porous moldings

B.G. Gasanov, A.A. Aganov, P.V. Sirotin

Platov South-Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute) – SRSPU (NPI),
Novocherkassk, Russia

Received 27.02.2020, revised 06.09.2020, accepted for publication 08.09.2020

Abstract: The paper describes main methods for assessing the deformed state of porous body metal frames developed by different authors based on the analysis of yield conditions and governing equations, using the principle of equivalent strains and stresses, and studying the kinetics of metal strain during pressing. Formulas were derived to determine the components of the powder particle material strain tensor through dyads, as scalar products of the basis vectors of the convected coordinate system at each moment of porous molding strain. The expediency of using the analytical expressions developed to determine the deformed state of the particle material was experimentally substantiated subject to the known displacement vector parameters of representative elements (macrostrains) of porous billets. The applications of well-known analytical expressions were established, and the proposed formulas proved applicable for the deformed state assessment of particle

metal during the pressure processing of powder products of different configurations and designing billets with a defined porosity and geometric parameters as a basis for compiling software algorithms for the computer simulation of porous molding hot stamping.

Keywords: tensely-deformed state of metal, strain tensor components, deformation degree, powder billet, hot stamping, molding.

Gasarov B.G. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department «International logistics systems and complexes», Platov South-Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute) – SRSPU (NPI) (346428, Russia, Novocherkassk, Prosveshchenia str., 132). E-mail: gasarov.bg@gmail.com.

Aganov A.A. – graduate student of the Department «International logistics systems and complexes», SRSPU (NPI). E-mail: artem.aganov.alx@gmail.com.

Sirotnin P.V. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., head of the Department «Automobiles and transport-technological complexes», SRSPU (NPI). E-mail: spv_61@mail.ru.

For citation: Gasarov B.G., Aganov A.A., Sirotnin P.V. Features of determining the deformed state of a particle material during hot stamping of porous moldings. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 21–30 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-21-30.

Введение

На структурообразование и, соответственно, механические, физические и эксплуатационные свойства горячештампованных порошковых материалов влияют: химический состав, энергосиловые параметры, технологические схемы формования, скорость и температура деформации, виды и режимы последующего термомеханического воздействия и др. [1–3]. Поэтому для прогнозирования свойств материалов, проектирования формовок и расчета технологической оснастки при горячей или холодной штамповки порошковых изделий необходимо определить напряженно-деформированное состояние [4–8]. Для его оценки при прессовании пористых тел применяют различные методы: анализ условий текучести [8, 9] и составление определяющих уравнений [10]; использование принципа эквивалентных деформаций [11–13]; изучение кинетики деформации частиц [14]; моделирование процесса уплотнения изделий различной конфигурации [15] и др. Во всех случаях особенность поведения деформируемого пористого тела под действием приложенной нагрузки описывают на основе комбинаций таких фундаментальных свойств, как прочность, упругость, вязкость, пластичность и ползучесть.

Цель данной работы — обобщить известные аналитические и экспериментальные методы определения деформированного состояния материала при горячей или холодной штамповке пористых формовок, оценить их адекватность и области применения.

Расчетное определение напряженно-деформированного состояния материала при уплотнении пористых тел

Вычисляя диссипативную энергию через среднеквадратичные скорости деформации и коэффициент вязкости металлической фазы для случая одноосного растяжения или сжатия пористых сред, автор [16] предложил определять изотропную часть деформации материала частиц по следующим формулам:

$$\bar{u} = \frac{4}{3} \left(\arctg \sqrt{\frac{1-\Theta_0}{\Theta_0}} - \arctg \sqrt{\frac{1-\Theta}{\Theta}} \right), \quad (1)$$

$$\bar{u} = \frac{1}{(1-g)^{3/2}} \left[g_0^{1/2} - g^{1/2} - \frac{1}{3} (g_0^{3/2} - g^{3/2}) \right], \quad (2)$$

где Θ_0 , ϑ_0 и Θ , ϑ — соответственно начальные и конечные относительные плотность и пористость формовки.

Выражения типа (1) и (2) могут быть использованы для определения среднеквадратичных деформаций в случае, когда при прессовании изменяется только объем пористого тела в результате уплотнения, т.е. если величина является функцией пористости.

В основе уравнений состояния пластически деформируемой пористой среды лежат условия пластичности и упрочнения, а также ассоциированный закон течения [9, 10, 16–19 и др.]. Они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} &= K\sigma_{cp}\delta_{ij} + \frac{3}{2}\frac{\varepsilon_{ii}}{\sigma_{ii}}s_{ij}, \\ \varepsilon_{ij} &= K\sigma_{cp}\delta_{ij} + \frac{\Gamma}{2T}(\sigma_{ij} - \sigma_{cp}\delta_{ij}),\end{aligned}\quad (3)$$

где K — модуль объемного сжатия; σ_{cp} — среднее напряжение; s_{ij} — девиатор напряжений; T и Γ — интенсивности соответственно касательных напряжений и деформации сдвига; ε_{ii} и σ_{ii} — интенсивности деформации и напряжений; σ_{ij} — тензор напряжений; δ_{ij} — символ Кронекера.

Уравнения (3) неоднозначны, т.е. могут быть использованы для определения напряженного состояния, если известны ε_{ij} . Для этого необходимы дополнительные соотношения $\Gamma = f(T)$, которые можно получить из условий текучести пористых тел [18–20]. В частности, для пористых сред, полагая, что в пространстве напряжений вектор приращения деформации направлен по нормали к поверхности текучести, ассоциированный (с условием пластичности) закон течения имеет следующий вид:

$$3J_2 + \alpha J_1^2 = \beta \tau_s, \quad (4)$$

где J_1 и J_2 — первый и второй инварианты тензора напряжений.

Параметры пористости α и β в формуле (4) связывают напряжения и деформации, их можно определить из уравнений

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{4} \frac{\beta}{[\ln(1-\Theta)]^2}, \\ \beta &= \left[\frac{3\Theta^{1/3}}{3-2(1-\Theta)^{1/4}} \right]^2.\end{aligned}\quad (5)$$

Для оценки α и β необходимо установить характерные закономерности изменения плотности каждого представительного элемента деформации пористых заготовок в каждом конкретном случае [20–24 и др.].

В процессе обработки давлением пористых заготовок важнейшую роль играет условие пластичности, которое в сочетании с определяющими уравнениями позволяет рассчитать напряженное состояние пористого тела по известным компонентам тензора деформаций и скоростей деформаций [8, 24–29].

В работах [10, 30–35 и др.] показано, что для пластически уплотняемого тела с поверхностью нагружения в виде эллипсоида напряжения σ_{ij} могут быть выражены через скорости деформаций e_{ij} :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_n \sqrt{\Theta}}{\sqrt{\varphi \Gamma^2 + \psi e_{cp}}} \left[\varphi e_{ij} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) e_{cp} \delta_{ij} \right]. \quad (6)$$

Анализ области применения и экспериментальная проверка уравнений типа (6), а также способы определения параметров α , β , φ , ψ приведены во многих работах [11, 12, 33–36 и др.].

Особое место в механике пористых тел занимает принцип эквивалентности, согласно которому все свойства металла в микрообъемах совпадают со свойствами макроскопического беспористого материала или его представительного элемента [11–13, 35 и др.]. Для установления эквивалентных характеристик пористых тел есть различные подходы [11–14, 31, 36 и др.]. Например, для идеально-пластического тела

$$\begin{aligned}\varepsilon_{э\text{кв}} &= \int_0^t e_{э\text{кв}} dt = \\ &= \int_0^t \frac{1}{\sqrt{1-\vartheta}} \sqrt{(1-\vartheta)^2 \Gamma_e^2 + \frac{2}{3} \frac{(1-\vartheta)^2}{\vartheta} e_{cp}^2} dt.\end{aligned}\quad (7)$$

Выражение (7) можно использовать для определения эквивалентной деформации, если e_{cp} и Γ_e известны как функции координат и времени, т.е. должны быть заданы компоненты тензора скоростей деформации e_{ij} .

Функции пористости α и β (φ и ψ) оказывают разное влияние на напряженно-деформированное состояние материала. Так, функция $\alpha(\varphi)$ учитывает влияние среднего напряжения и совместно с функцией $\beta(\psi)$ позволяет получить истинные механические характеристики материала. Величины α и β зависят от способов получения материала, размеров и форм частиц порошков и т.д. [4, 9, 14, 35, 36]. Поэтому для оценки воздействия указанных факторов, а также размеров и формы пор для разных материалов предложено вводить постоянные параметры m и n [8, 11, 36]. В этом случае условие пластичности пористых тел имеет следующий вид:

$$\sigma_{ii}^2 + 9\alpha^m \sigma_{cp}^2 - \beta^{2n+1} \sigma_T^2 = 0. \quad (8)$$

С учетом принципа эквивалентности установлено, что эквивалентное приращение пластических деформаций для изотропного тела составляет [11]:

$$\begin{aligned}d\bar{\varepsilon}_{э\text{кв}} &= \frac{\sqrt{2}}{3} \beta^{2n-1/2} \times \\ &\times \sqrt{(d\varepsilon_1 - d\varepsilon_2)^2 + (d\varepsilon_2 - d\varepsilon_3)^2 + (d\varepsilon_1 - d\varepsilon_3)^2 + \frac{(d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2 + d\varepsilon_3)^2}{2\alpha^m}},\end{aligned}\quad (9)$$

где $d\epsilon_i$ — главные компоненты приращения пластических деформаций пористого тела.

По деформационной теории пластичности пористых материалов связь между напряжениями и деформациями в соответствии с принципом эквивалентности имеет следующий вид [11]:

$$\epsilon_{ij} = \frac{3\epsilon_{\text{ЭКВ}}}{2\beta^{2n}\sigma_{\text{ЭКВ}}} [\sigma_{ij} - (1 - 2\alpha_0^m)\sigma_{\text{ср}}\delta_{ij}]. \quad (10)$$

Формулы (9) и (10) позволяют определить усредненные значения деформации материала для однородного деформированного тела при различных схемах уплотнения и обработке давлением пористых заготовок, если известны $d\epsilon_i$, ϵ_{ij} , $\sigma_{\text{ЭКВ}}$, а также α , β , m и n . Поскольку последние параметры изменяются непрерывно в процессе деформации, то для оценки деформированного состояния металла необходимо иметь дополнительные функции. Наиболее простыми и обоснованными являются предложенные в работе [35] следующие функции пористости:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi(\vartheta) = (1 - \vartheta)^3, \\ \psi &= \psi(\vartheta) = \frac{2}{3} \frac{(1 - \vartheta)^4}{\vartheta}. \end{aligned} \quad (11)$$

Широкое распространение получили также расчеты с использованием α и β в следующем виде [20, 21, 35 и др.]:

$$\alpha = a\vartheta^m, \quad \beta = (1 - \vartheta)^{2n}. \quad (12)$$

Однако величины m и n нужно определять для каждого материала экспериментально, и они существенно зависят от реологических характеристик пористых тел. Особенности определения m и n для некоторых металлов приведены в монографиях [11, 35 и др.].

Для определения усредненной степени относительной пластической деформации частиц при холодном статическом прессовании порошков автор [14] предложил формулу

$$\epsilon_l = \frac{1 - \beta_0\Theta(1 - \epsilon_l^n)}{3\beta_0\epsilon_k^n}, \quad (13)$$

где β_0 — относительный объем насыпки; $\epsilon_l^n = \ln\beta_0\Theta$ — относительная деформация прессовки вдоль направления прессования; $\epsilon_k^n = \ln\beta_0$ — введенная относительная деформация прессовки при $\Theta = 1$; ϵ_l — относительная степень деформации

частиц по нормали к поверхности межчастичных контактов. Вычисленное по формуле (13) значение ϵ_l при $\Theta = 1$ составляет 13,9 %.

Для оценки деформированного состояния материала при горячей штамповке пористых формовок предложено использовать подвижную систему координат, координатные линии ξ_i которой совпадают с линиями, соединяющими центры трех любых ближайших контактирующих частиц и проходящими через центры соответствующих межчастичных контактных поверхностей (рис. 1). На основе положений механики сплошных сред получена формула для вычисления компонент тензора деформации металла (в окрестности, например, межчастичной контактной поверхности) следующего вида:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^m &= \frac{\kappa}{2} \frac{dU_i^n}{da_i^n} \left(\delta_{ij} + \frac{\partial U_i^k}{\partial \xi_j} \right) \bar{e}_i + \frac{\kappa}{2} \frac{dU_j^n}{da_j^n} \left(\delta_{ij} + \frac{\partial U_j^k}{\partial \xi_i} \right) \bar{e}_j + \\ &+ \frac{\kappa^2}{2} \frac{dU_q^n}{da_i^n} \frac{dU_q^n}{da_j^n} \left[\delta_{ij} + 2 \frac{\partial U_j^k}{\partial \xi_i} + \frac{\partial U_s^k}{\partial \xi_i} \frac{\partial U_s^k}{\partial \xi_j} \right] \bar{e}_i \bar{e}_j, \end{aligned} \quad (14)$$

где da_i — ребро грани «представительного» элемента пористого тела до деформации; $d\bar{U}_z^n$ — проекции вектора перемещения выбранного узла этого элемента на исходные (неподвижные) координатные линии ($z = i, j, k$); $d\bar{U}_i^k$ — проекция вектора перемещения выбранной точки на межчастичной контактной поверхности на i -ю координатную линию ξ_i сопутствующей системы с вектором базиса до $\left(\bar{e} \right)$ и после $\left(\bar{e} \right)$ деформации (рис. 1).

Коэффициент κ в выражении (14) зависит от угла φ_i нормального контактного взаимодействия i -го контакта частицы формовки. В зависимости от формы частиц $\bar{\varphi} = 40 \div 60^\circ$ [14], а среднее значение $\kappa \approx 2/3$. Для малых деформаций из выражения (14) имеем

$$\epsilon_{11}^M = \kappa \frac{\Delta U_l^n}{\Delta a_l^n} \left(1 + \frac{\Delta U_l^k}{1 - \Delta U_{l_0}^k} \right) (1 - \Delta U_{l_0}^k)^2, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{22}^M = \epsilon_{33}^M &= 2\sqrt{2}\kappa\Delta U_{l_0}^k \frac{\Delta U_l^n}{\Delta a_l^n} \times \\ &\times \left[\frac{(\Delta U_{i_0}^k + \Delta U_i^k)^2}{\Delta U_l^k (1 - \Delta U_{i_0}^k)} - \Delta U_{l_0}^k \right]^{0,5}. \end{aligned} \quad (16)$$

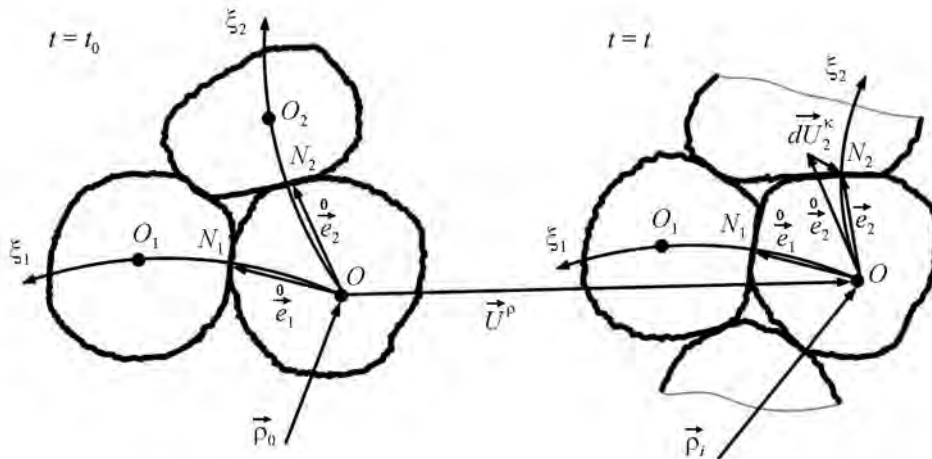


Рис. 1. Схема деформации частиц металла в зоне контакта в двухмерных моделях при уплотнении пористых заготовок

Fig. 1. Deformation diagram of metal particles in the contact zone in two-dimensional models at porous billet consolidation

В формулах (15) и (16)

$$\Delta U_{l_0}^k = \frac{n_k^m \Theta_H (\Theta_0 - \Theta_H) R_r}{\pi^2 (\Theta_0^2 + \Theta_H^2 + \Theta_0 \Theta_H)},$$

$$\Delta U_l^k = \frac{n_k^m \Theta_0 (\Theta - \Theta_0) R_r^3}{\pi^2 (1 - \Delta U_{l_0}^k)^2 (\Theta_0^2 + \Theta^2 + \Theta_0 \Theta)},$$

где n_k^m — число контактов, приходящееся на каждую частицу порошка; Θ и Θ_0 — соответственно текущая и исходная относительная плотность пористой заготовки; Θ_H — насыпная плотность порошковой шихты; R_r — среднестатистический радиус частиц порошка.

Для вычисления степени деформации материального волокна ϵ_{ij}^m в центре частиц порошка получены следующие выражения:

$$\epsilon_{22}^m = \left[\kappa \frac{\Delta U_2^n}{\Delta a_2^n} \left(1 + \frac{\Delta U_2^k}{1 - \Delta U_{2_0}^k} \right) + \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{\Delta U_2^n}{\Delta a_2^n} \right)^2 \left(1 + \frac{\Delta U_2^k}{1 - \Delta U_{2_0}^k} \right)^2 \right] (1 - \Delta U_{2_0}^k)^2, \quad (17)$$

$$\epsilon_{33}^m = \left[\kappa \frac{\Delta U_3^n}{\Delta a_3^n} \left(1 + \frac{\Delta U_3^k}{1 - \Delta U_{3_0}^k} \right) + \frac{\kappa^2}{2} \left(\frac{\Delta U_3^n}{\Delta a_3^n} \right)^2 \left(1 + \frac{\Delta U_3^k}{1 - \Delta U_{3_0}^k} \right)^2 \right] (1 - \Delta U_{3_0}^k)^2. \quad (18)$$

При этом ϵ_{11}^m вычисляем по формуле (15), поскольку координатная линия ξ_i проходит через центры частиц и контактной поверхности.

Недиагональные компоненты тензора ϵ_{ij}^m в этом случае можно вычислить, используя следующее выражение:

$$\epsilon_{ij}^m = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \Delta U_{j_0}^k + \kappa \frac{\Delta U_{ij}^n}{\Delta a_j^n} \Delta U_j^k \right) \times \right. \\ \times \left(1 - \Delta U_{i_0}^k + \kappa \frac{\Delta U_{ij}^n}{\Delta a_i^n} \Delta U_i^k \right) \times \\ \left. \times \cos \left(\frac{4\pi}{n_k^m \theta} \right) - (1 - \Delta U_{i_0}^k)(1 - \Delta U_{j_0}^k) \right]. \quad (19)$$

Если заданы направляющие косинусы (n_i) выбранного волокна частицы в начальном или конечном сопутствующих базисах координат, то для материальных волокон связь между ϵ_m и ϵ_{ij}^m в любой системе отсчета имеет следующий вид:

$$(\epsilon_m + 1)^2 = 2\epsilon_{ij}^m + 1 \quad \left(n_i \cdot n_i = 1, \quad n_i \cdot n_j = 0 \right), \quad (20)$$

$$(1 - \epsilon_m)^2 = 1 - 2\epsilon_{ij}^m \quad (n_i \cdot n_i = 1, \quad n_i \cdot n_j = 0).$$

Подставляя значения ϵ_{ij}^m , вычисленные по формулам (15)—(19), в выражение (20), можно определить степень деформации любого материального волокна частиц порошка в окрестности межчас-

тичной контактной поверхности или в конкретных частицах порошка представительного элемента.

Экспериментальное исследование деформированного состояния материала при обработке давлением пористых порошковых заготовок

Для экспериментальной оценки степени деформации материала применительно к горячей штамповке пористых формовок использовали модели из уложенных и насыпанных в пресс-форму свинцовых шариков диаметром 2,4 и 3,6 мм с учетом того, что в температурном интервале 15–30 °С по своим пластическим свойствам свинец в известной степени моделирует сталь при ее горячей обработке давлением.

Исследования показали, что при деформации моделей с насыпанными шариками число контактов, приходящихся на один шарик (n_k), возрастает линейно с увеличением относительной плотности: $n_k(\Theta) = n_k^M \Theta$, где n_k^M — среднестатистическое число контактов, приходящихся на одну частицу, при 100 %-ной плотности порошкового изделия. Например, при относительной плотности $\sim 0,7 \div 0,72$ имеем $n_k^M = 6 \div 7$, а если $\Theta > 0,8 \div 0,9$, то возникают новые точечные контакты и их среднестатистическое число достигает 12–14. В дальнейших расчетах примем $n_k^M \approx 12$.

Поскольку при деформации используемых моделей $\Delta U_{i_0}^K = 0$, $\frac{\partial}{\partial \xi_l} = 1$, а $\frac{\partial U_l^K}{\partial \xi_l} = \frac{\Delta U_l^K}{\Delta \xi_l} = \frac{\Delta U_l^K}{R_{ш}}$, то из выражений (15)–(19), находим

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{22}^M = \varepsilon_{33}^M &= \frac{2}{3} \left(1 - \frac{\Theta_H}{\Theta} \right) \times \\ &\times \left(1 + \frac{n_k^M (\Theta - \Theta_H)}{\pi^2 (\Theta^2 + \Theta_H^2 + \Theta \Theta_H)} \right), \\ \varepsilon_{12}^M = \varepsilon_{13}^M = \varepsilon_{23}^M &= \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{4}{3} \left(1 - \frac{\Theta_H}{\Theta} \right) \left(\frac{n_k^M \Theta (\Theta - \Theta_H)}{\pi^2 (\Theta^2 + \Theta_H^2 + \Theta \Theta_H)} \right) \right) \times \right. \\ &\times \left. \left| \cos \frac{4\pi}{n_k^M \Theta} \right| - \left| \cos \frac{4\pi}{n_k^M \Theta_H} \right| \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя значения ε_{ij}^M , вычисленные по формуле (21), в выражение (20), определяли относи-

тельную степень деформации заданного материального волокна шарика. В частности, для волокна длиной R_{i0} , совпадающего с координатной линией ξ_i и равного по модулю радиусу шарика до деформации, имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_R^M &= \sqrt{2\varepsilon_{11}^M + 1} - 1 = \\ &= \sqrt{\frac{4(\Theta - \Theta_H)}{3\Theta} \left[1 + \frac{n_k^M \Theta (\Theta - \Theta_H)}{\pi^2 (\Theta^2 + \Theta_H^2 + \Theta \Theta_H)} \right] + 1} - 1. \end{aligned} \quad (22)$$

В работе [37] были предложены более простые формулы для вычисления ε_R^M при одноосной деформации пористой формовки в замкнутой области:

$$\varepsilon_R^M = \frac{1}{2} \beta_H \varepsilon_{пр} = \frac{1}{2} (\beta_H - \beta) = \frac{\Theta - \Theta_H}{2\Theta \Theta_H}, \quad (23)$$

где $\varepsilon_{пр}$ — относительная степень деформации прессовки.

Вычисленные величины относительной деформации материального волокна ε_R^M при $\Theta_H = 0,61$ и $n_k^M = 12$ приведены на рис. 2. Из него следует, что значения ε_R^M , определенные по формуле (1), значительно больше, чем экспериментально-расчетные, а рассчитанные по формуле (13) — существенно меньше. Поэтому при получении формовок простой конфигурации для определения степени деформации материальных волокон частиц, совпадающих с линиями, соединяющими их центры и проходящими через центры контактных поверх-

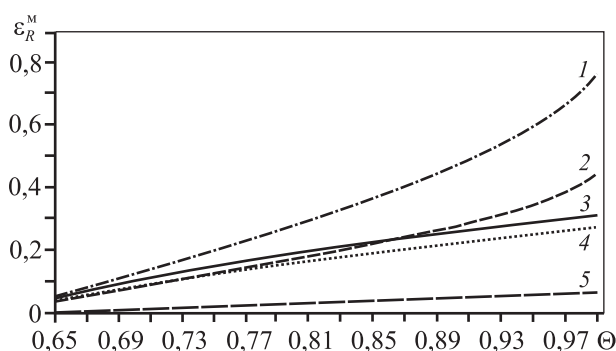


Рис. 2. Влияние относительной плотности формовки на степень деформации ε_R^M , вычисленную по разным формулам
1 — формула (1); 2 — (2); 3 — (23); 4 — (22); 5 — (13)

Fig. 2. Effect of relative molding density on deformation degree ε_R^M calculated by different formulas
1 — formula (1); 2 — (2); 3 — (23); 4 — (22); 5 — (13)

ностей, могут быть использованы формулы (2), (22) или (23).

Для экспериментального определения деформированного состояния материала пористого тела применяли также порошковые формовки, полученные прессованием шихты из железного порошка ПЖ2М3, со вставленными в определенной плоскости медными цилиндриками высотой 2,00–2,20 мм и диаметром 1,3 мм. Схема расположения цилиндров в шихте после холодного прессования (ХП) и горячей штамповки (ГШ) показана на рис. 3. Формовки разной пористости спекали при температуре 950 °С в течение 30 мин. Часть из них уплотняли на копре после нагрева в камерной печи (950 °С, 10 мин) с приведенной работой 220 МДж/м³. Остаточная пористость всех образцов после ГШ не превышала 1,0–1,5 %. Спеченные и горячештампованные образцы разрезали вдоль плоскости расположения медных

цилиндров, шлифовали и полировали. Высоту цилиндров измеряли на оптическом микроскопе при увеличении 20–50.

Истинную и относительную степень деформации медных цилиндров определяли по следующим формулам:

$$\varepsilon_h^x = \frac{h_x}{h_0}, \quad \varepsilon_h^r = \frac{h_x - h_r}{h_x}, \quad \varepsilon_h^c = \frac{h_0 - h_r}{h_0}, \quad (24)$$

где h_0 , h_x , h_r — высота цилиндров соответственно до и после ХП и ГШ; ε_h^x , ε_h^r , ε_h^c — степень деформации после ХП, ГШ и суммарная деформация относительно их исходной высоты h_0 .

Значения относительной степени деформации материала (волокон) частиц порошка железа после холодного прессования рассматриваемых моделей ($\Theta_n = 0,29$), вычисленные по формулам (1), (2), (13) и (22), приведены на рис. 4. При остаточной пори-

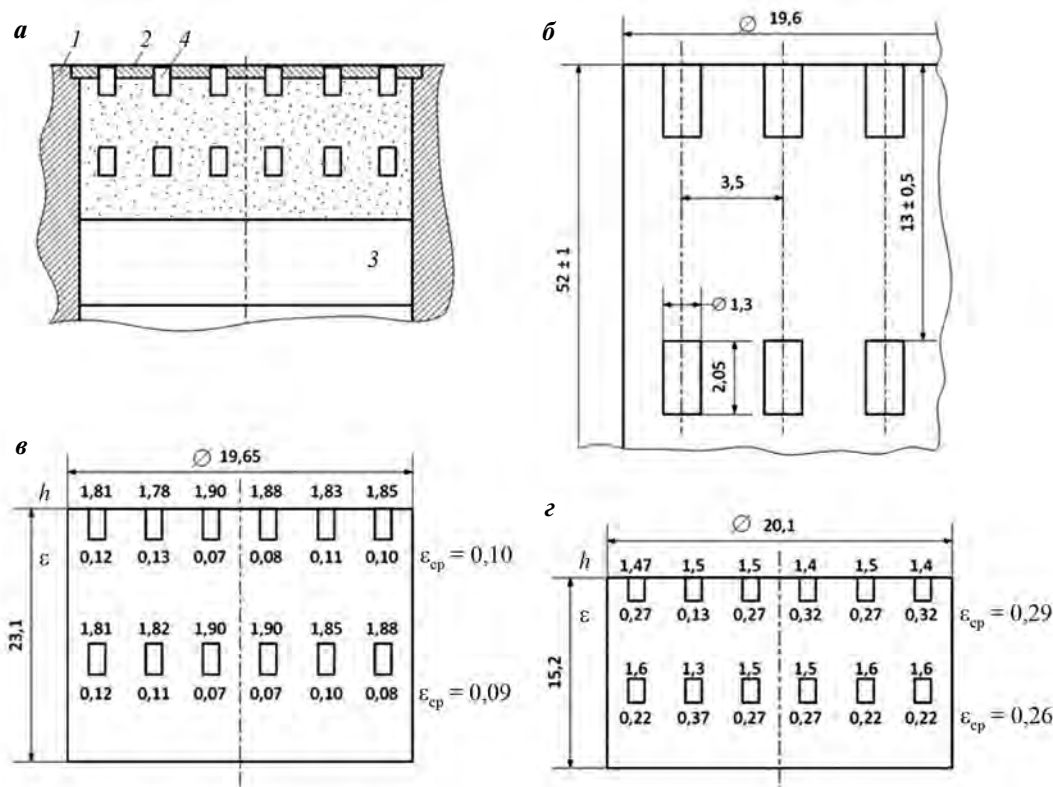


Рис. 3. Схемы расположения и значения степени деформации медных цилиндров в образцах

а — при установке; б — перед ХП; в — после ХП и спекания; г — после ГШ

1 — матрица, 2 — шаблон, 3 — нижний пуансон, 4 — медный цилиндр

Геометрические размеры указаны в мм

Fig. 3. Layout diagrams and deformation degree values for copper rods in samples

а — at installation; б — before cold pressing; в — after cold pressing and sintering; г — after hot stamping

1 — matrix, 2 — template, 3 — lower punch, 4 — copper rod

Geometrical dimensions are in mm

стости прессовок в пределах 25–40 % значения ε_m для медных цилиндров, определенные экспериментально (см. рис. 4, кр. 2), и для частиц порошка, вычисленные по формулам (13) и (22) (рис. 4, кр. 1 и 3), отличаются незначительно.

С увеличением исходной пористости спеченных формовок с 13 до 37 % относительная степень деформации осей цилиндров после горячей штамповки, определенная экспериментально, возрастает с 0,12 до 0,3 (рис. 5, кр. 3). Суммарная степень деформации (после ХП и ГШ) при этом изменяется в пределах 0,29–0,31 (рис. 5, кр. 4).

Сравнивая значения степени пластической деформации медных цилиндров, определенные экспериментально (рис. 5, кр. 3), и для частиц порошка железа (рис. 5, кр. 2), вычисленные по формулам (20) и (21), видно, что расчетные величины ε_m в пределах погрешности измерений адекватны экспериментальным. Значения степени деформации частиц порошка железа, вычисленные по формуле (13) (см. рис. 5, кр. 1), значительно ниже, чем экспериментальные (кр. 3), а значения ε_m рассчитанные по формуле (2) (см. рис. 5, кр. 5), существенно больше их.

Таким образом, для определения степени деформации материала частиц пористых формовок при горячей или холодной штамповке изделий различной формы рекомендуется использовать формулы (15)–(20), если заданы приращения макродеформации, или формулу (21) в случае, когда

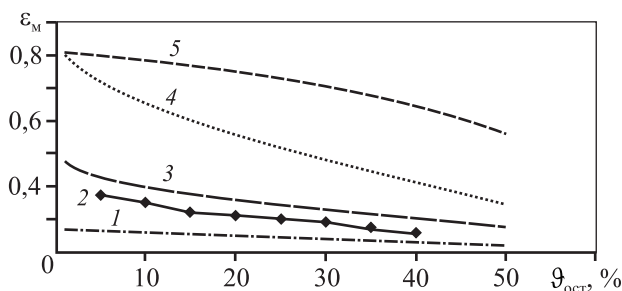


Рис. 4. Влияние остаточной пористости формовок после ХП на относительную степень деформации медных цилиндров (кр. 2, экспериментальная) и частиц порошка (кр. 1, 3–5), определенную по разным формулам 1 – формула (13); 3 – (22); 4 – (1); 5 – (2)

Fig. 4. Effect of residual molding porosity after cold pressing on relative deformation degree of copper rods (curve 2, experimental) and powder particles (curve 1, 3–5) determined using different formulas 1 – formula (13); 3 – (22); 4 – (1); 5 – (2)

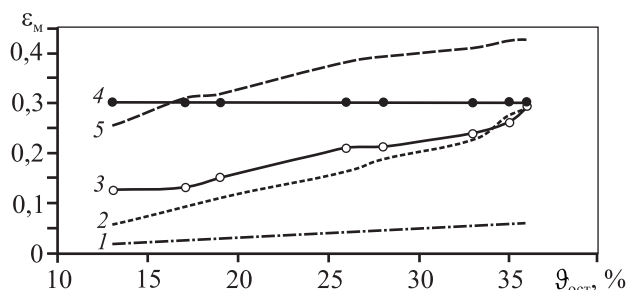


Рис. 5. Влияние исходной пористости формовок на относительную степень деформации медных цилиндров после ГШ без учета ХП (кр. 3, экспериментальная), ХП + ГШ (4) и частиц порошка железа после ГШ (1, 2, 5), вычисленную по разным формулам 1 – формула (13); 2 – (20) и (21); 4 – (24); 5 – (2)

Fig. 5. Effect of initial molding porosity on relative deformation degree of copper rods after hot stamping without regard to cold pressing (curve 3, experimental), cold pressing + hot stamping (4) and iron powder particles after hot stamping (1, 2, 5) calculated by different formulas 1 – formula (13); 2 – (20) and (21); 4 – (24); 5 – (2)

конфигурации пористых заготовок и получаемых изделий мало отличаются.

Закключение

Проведен анализ известных методов определения напряженно-деформированного состояния при прессовании порошков и обработке давлением порошковых формовок. Предложены формулы для определения деформированного состояния материала частиц при горячей или холодной деформации пористых формовок, позволяющие прогнозировать структуру и свойства изделий, получаемых методами ГШ, определять напряженное состояние в заданной зоне пористого тела в соответствии с деформационной теорией пластичности с учетом условий пластичности и, используя диаграммы деформирования, проектировать пористые заготовки и реализовывать новые цифровые технологии. На их основе можно составлять программные комплексы для определения энергосиловых параметров при расчете штампов и средств технологического оснащения.

Литература/References

1. Dorofeyev Y., Dorofeyev V. Powder forging in PSRSPU. *Metal. Powder Report*. 2018. Vol. 73. No. 2. P. 87–93.

2. Dorofeev V.Yu., Dorofeev Yu.G. Powder forging: Today and tomorrow. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2013. Vol. 52. No. 7/8. P. 386—392.
3. Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г., Дорофеев В.Ю., Мищенко В.Н., Мирошников В.И. Промышленная технология горячего прессования порошковых изделий. М.: Металлургия, 1990.
Dorofeev Yu.G., Gasanov B.G., Dorofeev V.Yu., Mishchenko V.N., Miroshnikov V.I. Industrial technology of hot pressing of powder products. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
4. Kuhn H.A., Ferguson B.L. Powder forging. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990.
5. Oyane M., Shima S., Kono Y. Theory of plasticity porous metals. *Bull. ISME.* 1973. No. 99. P. 1254—1262.
6. Горохов В.М., Дорошкевич Е.А., Ефимов А.М., Звонарев Е.В. Объемная штамповка порошковых материалов. Минск: Наука и техника, 1993.
Gorokhov V.M., Doroshkevich E.A., Efimov A.M., Zvonarev E.V. Bulk stamping of powder materials. Minsk: Nauka i tekhnika, 1993 (In Russ.).
7. Green R.Jr. Plasticity theory for porous solids. *Int. J. Mech. Sci.* 1972. No. 14. P. 215—224.
8. Green R.Jr. Theory of plasticity of porous bodies. *Mechanics.* 1973. No. 4. P. 109—120.
9. Kovalchenko M.S. Mechanical properties of isotropic porous materials. II. Uniaxial tensile and compressive yield points. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1993. Vol. 32. P. 366—370.
10. Штерн М.Б. Определяющие уравнения для упрочняемых пористых тел. *Порошковая металлургия.* 1981. No. 4. С. 17—23.
Shtern M.B. Defining equations for hardened porous bodies. *Poroshkovaya Metallurgiya.* 1981. No. 4. P. 17—23 (In Russ.).
11. Петросян Г.Л. Пластическое деформирование порошковых материалов. М.: Металлургия, 1988.
Petrosyan G.L. Plastic deformation of powder materials. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).
12. Штерн М.Б. Эквивалентные деформации и напряжения порошковых материалов. Сообщ. I. Связь эквивалентной деформации пористых тел с локальными характеристиками и реологическими свойствами твердой фазы. *Порошковая металлургия.* 1987. No. 1. С. 18—22.
Shtern M.B. Equivalent deformations and stresses of powder materials. Message I. The relationship of the equivalent deformation of porous bodies with local characteristics and rheological properties of the solid phase. *Poroshkovaya Metallurgiya.* 1987. No. 1. P. 18—22 (In Russ.).
13. Штерн М.Б. Эквивалентные деформации и напряжения порошковых материалов. Сообщ. II. Связь эквивалентной деформации пористых тел с макроскопическими деформациями. *Порошковая металлургия.* 1987. No. 2. С. 20—25.
Shtern M.B. Equivalent deformations and stresses of powder materials. Message II. The relationship of the equivalent deformation of porous bodies with local characteristics and rheological properties of the solid phase. *Poroshkovaya Metallurgiya.* 1987. No. 2. P. 20—25 (In Russ.).
14. Жданович Г.М. Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969.
Zhdanovich G.M. Theory of pressing metal powders. Moscow: Metallurgiya, 1969 (In Russ.).
15. Розенберг О.А., Михайлов О.А., Штерн М.Б. Численное моделирование процесса деформационного упрочнения пористых втулок методом многократного протягивания. *Порошковая металлургия.* 2012. No. 7/8. С. 3—11.
Rozenberg O.A., Mikhailov O.A., Shtern M.B. Numerical simulation of the process of strain hardening of porous bushings by the method of multiple pulling. *Poroshkovaya Metallurgiya.* 2012. No. 7/8. P. 3—11 (In Russ.).
16. Скороход В.В. Среднеквадратичные напряжения и скорости деформации в вязкодеформируемом пористом теле. *Порошковая металлургия.* 1965. No. 12. С. 31—35.
Skorokhod V.V. RMS stresses and strain rates in a visco-deformable porous body. *Poroshkovaya Metallurgiya.* 1965. No. 12. P. 31—35 (In Russ.).
17. Kuhn H.A., Downey C.L. Deformation characteristics and plasticity theory of sintered powder materials. *Int. J. Powder Metall.* 1971. No. 1. P. 15—25.
18. Oyane M., Kawakami T., Shima S. Plasticity theory for porous metals and application. *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* 1973. Vol. 20. No. 5. P. 142—146.
19. Shima S., Oyane M. Plasticity theory for porous metals. *Int. J. Mech. Sci.* 1976. Vol. 18. Iss. 6. P. 285—291.
20. Штерн М.Б., Дудун В.Д. О предельной пластичности пористого тела. I. Влияние пористости и механических характеристик твердой фазы на пластичность порошковых материалов. *Порошковая металлургия.* 1999. Vol. 38. P. 560—568.
21. Баглюк Г.А. Сравнительный анализ деформированного состояния пористых заготовок при штамповке в закрытом и открытом штампах. *Обработка металлов давлением.* 2012. No. 2. С. 147—153.
Baglyuk G.A. Comparative analysis of the deformed state of porous preforms during stamping in closed and open dies. *Obrabotka metallov davleniem.* 2012. No. 2. P. 147—153 (In Russ.).

22. Deshpande V.S., Fleck N.A. Isotropic constitutive models for metallic foams. *J. Mech. Phys. Sol.* 2000. Vol. 48. P. 1253–1283.
23. Михайлов О.В., Штерн М.Б. Учет разнсопротивляемости растяжению и сжатию в теориях пластичности пористых тел. *Порошковая металлургия*. 1989. No. 2. С. 11–17.
Mikhailov O.V., Shtern M.B. Taking into account different resistance to tension and compression in theories of plasticity of porous bodies. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1989. No. 2. P. 11–17 (In Russ.).
24. German R.M. Particle packing characteristics. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1989.
25. Мидуков В.З. Кривые упрочнения пористых материалов. *Порошковая металлургия*. 1990. No. 11. С. 1–6.
Midukov V.Z. Hardening curves for porous materials. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1990. No. 11. P. 1–6 (In Russ.).
26. Fleck N.A., Hutchinson Y.W. Strain gradient plasticity. *Adv. Appl. Mech.* 1997. Vol. 33. P. 295–361.
27. Toth L.S., Zhao Y., Beygelzimer Y., Toth L.S., Shtern M. Modeling strain and density distributions during high-pressure torsion of pre-compacted powder materials. *Mater. Res. Lett.* Vol. 5. 2017. P. 179–186.
28. Olevsky E.A., Timmermans G., Shtern M.B., Froyen L., Delaey L. The permeable element method for modelling of deformation processes in porous and powder materials: Theoretical basis and checking by experiments. *Powder Technology*. 1997. Vol. 93. P. 127–141.
29. Лантнев А.М. Критерии пластичности пористых металлов. *Порошковая металлургия*. 1982. No. 7. С. 12–18.
Laptev A.M. The criteria for the ductility of porous metals. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1982. No. 7. P. 12–18 (In Russ.).
30. Мартынова И.Ф., Штерн М.Б. Уравнение пластичности пористого тела, учитывающее истинные деформации материала основы. *Порошковая металлургия*. 1978. No. 1. С. 23–29.
Martynova I.F., Shtern M.B. The equation of plasticity of a porous body, taking into account the true deformation of the base material. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1978. No. 1. P. 23–29 (In Russ.).
31. Oyane M., Sehima S., Tabata T. Consideration of basid equations and their application in forming of metal powders and porous metals *J. Mech. Working Technol.* 1978. Vol 1. P. 325–341.
32. Shtern M., Mikhailov O. Defects formation in die Compaction: Prediction and numerical analysis. *Proc. Powder Metalurgy Eur. Congr.* (France, Nice, 22–24 Oct. 2001). Nice, 2001. Vol. 3. P. 50–57.
33. Hirschvogel M. Beitrag zur Plastizitats theorie poroser Kompressibler Materialien mit Anwendung in der Pulvermetallurgie. Stuttgart (TH): Dr. Jug. Diss., 1975.
34. Лещинский В.М., Сегал В.М., Блохин А.Г. Определение функций пористости условия пластичности порошкового тела при простом нагружении. *Порошковая металлургия*. 1990. No. 12. С. 15–17.
Leshchinskii V.M., Segal V.M., Blokhin A.G. Determination of porosity functions of the plasticity condition of a powder body under a simple load. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1990. No. 12. P. 15–17 (In Russ.).
35. Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М. Феноменологические теории прессования порошков. Киев: Наук. думка, 1982.
Shtern M.B., Serdyuk G.G., Maksimenko L.A., Trukhan Yu.V., Shulyakov Yu.M. Phenomenological theories of pressing. Kiev: Naukova dumka, 1982 (In Russ.).
36. Martinova I., Shtern M. On the nonlinear creep model for porous bodies. *Sei. Sinter.* 1994. Vol. 26. No. 3. P. 299–306.
37. Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г. Определение степени деформации материала при динамическом горячем уплотнении пористых заготовок. *Порошковая металлургия*. 1976. No. 8. С. 35–39.
Dorofeev Yu.G., Gasanov B.G. Determination of the degree of deformation of the material during dynamic hot compaction of porous performs. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1976. No. 8. P. 35–39 (In Russ.).

УДК 546.6

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-31-37

Горение в слоевых порошковых смесях Ni + Al и Ti + Al + C

© 2021 г. А.М. Шульпеков, Р.М. Габбасов, О.К. Лепакова

Томский научный центр (ТНЦ) СО РАН, г. Томск, Россия

Статья поступила в редакцию 29.11.19 г., доработана 19.02.20 г., подписана в печать 27.02.20 г.

Аннотация: Работа посвящена разработке технологии получения металлокерамических покрытий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Актуальность данного исследования связана с повсеместным использованием плоских электрических нагревателей и защитных покрытий различного назначения. Предложен способ получения электропроводящих покрытий путем СВС в порошковых смесях Ni + Al и Ti + Al + C. Исследованы особенности протекания автоволнового СВС в этих смесях. Смесь наносилась на керамическую подложку в виде слоя толщиной $(0,2\pm 2,0)\cdot 10^{-3}$ м через трафарет в виде суспензии в изопропиловом спирте. Изучено влияние толщины порошкового слоя смеси на скорость распространения фронта и его максимальную температуру. Показано, что с увеличением толщины эти параметры закономерно возрастают. Установлено, что покрытие на основе смеси Ni + Al состоит из интерметаллидов состава NiAl, Ni₃Al, а на основе смеси Ti + Al + C – из TiC и МАХ-фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂. Покрытие на основе интерметаллидов представлено округлыми частицами, сплавленными друг с другом, которые содержат фазы NiAl, Ni₃Al. В покрытиях, полученных из смеси Ti + Al + C, наблюдаются игольчатые кристаллы МАХ-фаз и вкрапления округлых частиц карбида титана. Содержание целевых фаз NiAl и Ti₂AlC растет с увеличением толщины слоя. Получены покрытия на основе термостойких фаз NiAl, Ni₃Al и Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ толщиной $(0,2\pm 1,2)\cdot 10^{-3}$ м с удельным электрическим сопротивлением 0,1–0,6 мОм·м.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллид, МАХ-фаза, покрытие, электронагреватель.

Шульпеков А.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. науч.-иссл. отдела структурной макрокинетики Томского научного центра (ТНЦ) СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: shulp@yandex.ru.

Габбасов Р.М. – канд. техн. наук, науч. сотр. науч.-иссл. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: ramilus@yandex.ru.

Лепакова О.К. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. науч.-иссл. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: klavdievna.k@yandex.ru.

Для цитирования: Шульпеков А.М., Габбасов Р.М., Лепакова О.К. Горение в слоевых порошковых смесях Ni + Al и Ti + Al + C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 31–37. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-31-37.

Combustion in layered Ni + Al and Ti + Al + C powder mixtures

А.М. Shul'pekov, R.M. Gabbasov, O.K. Lepakova

Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

Received 29.11.2019, revised 19.02.2020, accepted for publication 27.02.2020

Abstract: The paper focuses on the development of a cermet coating production technology using the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The relevance of this study is associated with the widespread use of flat electric heaters and protective coatings for various purposes. A method for producing electrically conductive coatings using SHS in Ni + Al and Ti + Al + C powder mixtures was proposed. The features of the autowave SHS process in Ni + Al and Ti + Al + C powder mixtures were investigated. The mixture was applied to a ceramic substrate in the form of a layer $(0.2\pm 2.0)\cdot 10^{-3}$ m in thickness through a stencil in the form of a suspension in isopropyl alcohol. The effect of the mixture powder layer thickness on the front propagation velocity and maximum temperature was studied. It was shown that these parameters naturally increase with an increase in the thickness. It was found that the coating based on the Ni + Al mixture consists of NiAl, Ni₃Al intermetallic compounds, and the coating based on Ti + Al + C consists of TiC and MAX phases of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂. The coating based on intermetallic compounds consists of rounded particles fused together and containing NiAl, Ni₃Al phases. Coatings obtained from the Ti + Al + C mixture contain needle crystals of MAX phases and interspersed rounded particles of titanium carbide. The content of the NiAl and Ti₂AlC target phases increases

with the increasing layer thickness. Coatings based on NiAl, Ni₃Al and Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ heat-resistant phases $(0.2\div 1.2)\cdot 10^{-3}$ m in thickness with a specific electrical resistance of 0.1–0.6 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ were obtained.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, intermetallic compound, MAX-phase, coating, electric heater.

Shul'pekov A.M. – Cand. Sci. (Eng.), 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: 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.

Lepakova O.K. – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: klavdievna.k@yandex.ru.

For citation: Shul'pekov A.M., Gabbasov R.M., Lepakova O.K. Combustion in layered Ni + Al and Ti + Al + C powder mixtures. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 31–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-31-37.

Введение

Материалы на основе Ni–Al и Ti–Al–C обладают термостойкостью, не окисляются при температурах до 1000 °С и используются в качестве термостойких защитных слоев [1–6]. Эти материалы по электропроводности не уступают металлам, а потому перспективны для плоских высокотемпературных электронагревателей. Такие нагреватели получают, например, «вжиганием» электропроводящей керамики в подложку из корундовой керамики при температуре 1300 °С [7] или наплавлением смеси металлического порошка и бесщелочного силикатного стекла [8]. Недостатки этих методов — необходимость применения высокотемпературных печей и инертной атмосферы в технологическом процессе. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) позволяет синтезировать материалы при незначительных энергозатратах. При высокой скорости процесса получаемый материал окисляется только в приповерхностном слое, поэтому синтез можно проводить без защитной газовой среды. Таким методом были получены медные электропроводящие покрытия [9] и диэлектрические слои на основе боросвинцового стекла [10]. При изготовлении нагревателей важную роль играет соответствие коэффициентов термического расширения подложки, диэлектрического и резистивного слоев. Коэффициент термического расширения (КТР) МАХ-фаз Ti–Al–C $((8,2\div 9,2)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ [11] близок к термическому расширению стальной подложки $(9,9\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$, которую мы в дальнейшем планируем использовать. Поэтому они совместимы между собой. Для стеклокерамического покрытия нужен КТР подбирается варьированием химического состава.

Получение покрытий методом СВС на основе NiAl и МАХ-фаз системы Ti–Al–C состоит в том, что смесь порошков исходных компонентов наносит на подложку и инициируют экзотермическую реакцию электрическим или тепловым импульсом. Затраты энергии в этом случае незначительны и необходимы только для запуска процесса. Преимущество СВС-метода получения покрытий, в отличие от других известных, заключается в простоте применяемого оборудования и малых затратах энергии и ресурсов.

Обычно методом СВС материалы на основе Ni–Al и Ti–Al–C получают в виде цилиндров или других трехмерных форм [12–21]. Исследование процессов в волне горения для слоевых порошковых систем изучено недостаточно и описано только в нескольких работах [9, 22, 23]. Особенностью таких систем являются их низкие относительная плотность (0,4–0,6) и механическая прочность. Закономерности протекания СВС-процессов в этих системах обладают спецификой, мало изучены, поэтому исследования актуальны.

Целью работы являлось изучение влияния толщины слоя порошковой смеси на температуру и скорость распространения волны горения, структуру и электропроводность материала.

Методика эксперимента

Для получения покрытия на основе никелидов алюминия была приготовлена смесь порошков никеля (ПНК-УТ1) и алюминия (АСД-4) в соотношении 31,5 мас.% Al и 68,5 мас.% Ni. Для создания покрытий на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C использовали порошки титана (ПТХ с размером

частиц $< 4 \cdot 10^{-4}$ м, 70 мас.%), алюминия (АСД-4, 20 мас.%) и сажу (ПМ-15, 10 мас.%). Состав смеси соответствовал стехиометрии $2\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}$.

Порошки предварительно отжигали в вакууме при температуре 200 °С. Их смесь в виде суспензии в изопропиловом спирте наносили на керамическую пластину ВК 94-1 через трафарет толщиной $(0,2 \pm 0,0) \cdot 10^{-3}$ м и шириной $2 \cdot 10^{-2}$ м и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. Пластины из корундовой керамики ВК 94-1 (94 мас.% Al_2O_3) использовали в модельных экспериментах из-за их высокой термостойкости и химической инертности.

Термопары типа ТХА или WRe 5/20 были закреплены на керамической пластине на расстоянии $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ м друг от друга. Для записи термограмм термопары были подключены к АЦП (Ла20 USB) (ЗАО «Руднев и Шилиев») и персональному компьютеру. Скорость распространения определялась по задержке сигнала от двух термопар (рис. 1). Инициирование реакции осуществляли с использованием электрической спирали.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на портативном настольном рентгеновском аппарате RIKOR (CoK_α -излучение), предоставленном Томским центром коллективного пользования СО РАН. Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Axiovert 200M» (Carl Zeiss, Германия). Электрическое сопротивление покрытий измеряли с помощью миллиомметра Ф-410 с диапазоном измерений $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^7$ Ом. В отдельных экспериментах температуру

волны горения определяли методом спектральной пирометрии с помощью ПЗС-спектрометра HR 4000 (Ocean Optics, США) ($\lambda = (0,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ м, $\nu = 220$ Гц, длительность накопления сигнала в одном спектре — $4,5 \cdot 10^{-3}$ с) [24].

Результаты и их обсуждение

После начала реакции через порошковые смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ и $\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}$ проходит волна горения с фронтом шириной около $(0,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$ м. Профиль волны показан на рис. 2, а. Максимальная температура фронта значительно меньше, чем у объемных цилиндрических образцов аналогичного состава. Это связано с большим теплоотводом для плоских образцов. Скорость распространения волны $((1,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-2}$ м/с) ниже скорости фронта волны горения цилиндрических образцов аналогичного состава. Эти результаты немного не согласуются с результатами [25], полученными для системы $\text{Ni}-\text{Al}$. Однако следует учитывать, что для прессованных образцов из механически активированных смесей скорость распространения всегда выше за счет более тесного контакта между частицами порошка.

Для смеси состава $2\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}$ температура фронта волны горения выше, чем для системы $\text{Ni} + \text{Al}$. Это также согласуется с данными, полученными для цилиндрических образцов. Спектр излучения от волны горения, показанный на рис. 2, б, по форме близок к спектру теплового излучения нагретого тела; наблюдаются характер-

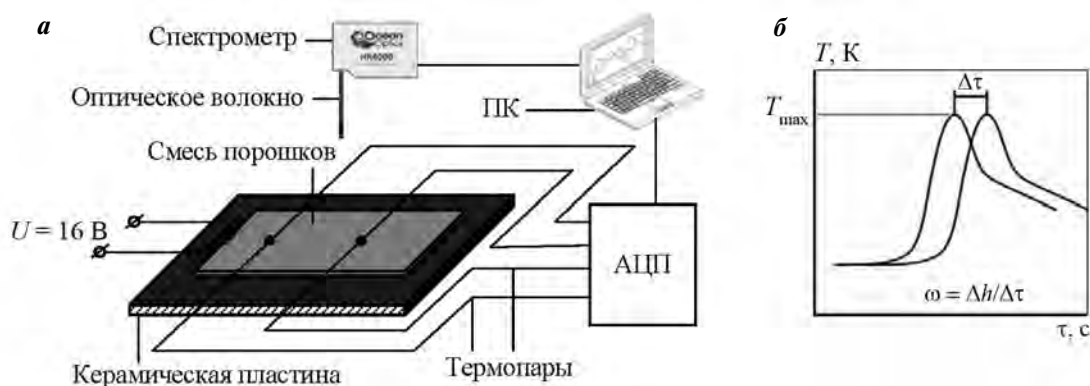


Рис. 1. Схема проведения эксперимента (а) и принцип измерения скорости распространения (ω) фронта волны горения (б)
 Δh — расстояние между термопарами

Fig. 1. Experimental design diagram (а) and measurement principle of combustion wave front (б) propagation velocity
 Δh — distance between thermocouples

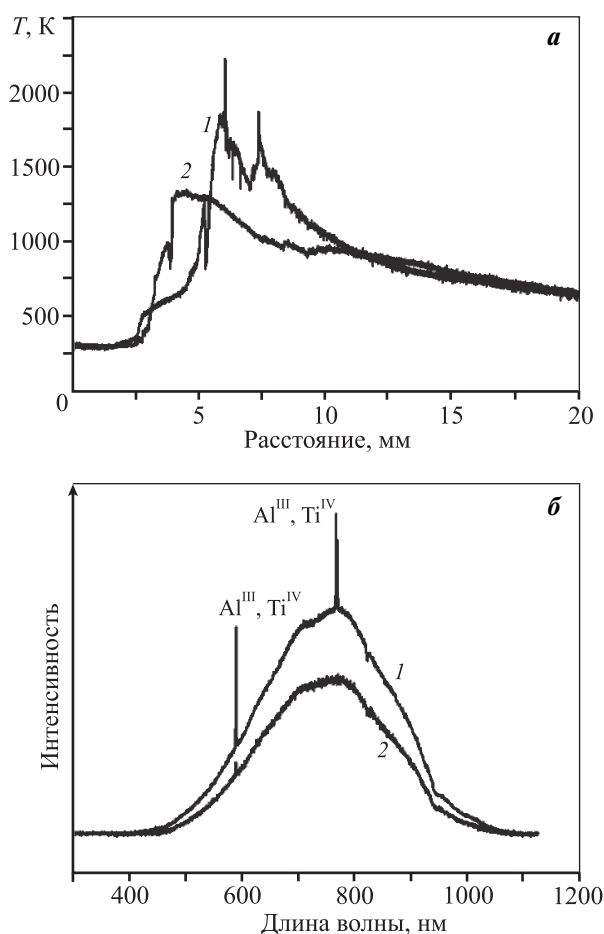


Рис. 2. Профиль волны горения (а) и спектр излучения (б) для смесей 2Ti + Al + C (1) и Ni + Al (2)

Fig. 2. Combustion wave profile (a) and radiation spectrum (b) for 2Ti + Al + C (1) and Ni + Al (2) mixtures

ные полосы эмиссии ионов титана и алюминия, поскольку эксперимент проводился на воздухе.

При толщине покрытия менее $0,2 \cdot 10^{-3}$ м фронт не распространяется, а при толщине более $1,2 \cdot 10^{-3}$ м керамическая подложка разрушается из-за теплового удара. С увеличением толщины слоя порошка смеси Ni + Al скорость фронта волны горения и максимальная температура возрастают (рис. 3, а). Это связано с повышением количества тепла, выделяющегося в волне горения. Из рис. 3, б видно, что для смеси 2Ti + Al + C наблюдается аналогичная закономерность, но при толщине слоя больше $1,0 \cdot 10^{-3}$ м скорость распространения фронта проходит через максимум, а максимальная температура выходит на постоянные значения. Аналогичная закономерность проявляется в порошковой системе CuO—В и связана с разрыхле-

нием порошковой смеси перед фронтом волны горения под действием адсорбированных газов [9].

Синтезированное покрытие на основе системы Ti—Al—C состоит из фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, TiC (рис. 4, а). Высокое содержание карбида титана указывает на недореагирование в системе. Покрытие Ni—Al содержит фазы NiAl (преобладающая) и Ni₃Al (указывает на недореагирование в волне горения) (рис. 4, б). Недореагирование связано с тем, что температура в волне горения значительно ниже, чем для образцов в форме цилиндра. Интенсивность рефлексов отражения фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, TiC для системы Ti—Al—C и NiAl, Ni₃Al для системы Ni—Al возрастает с увеличением толщины порошкового слоя.

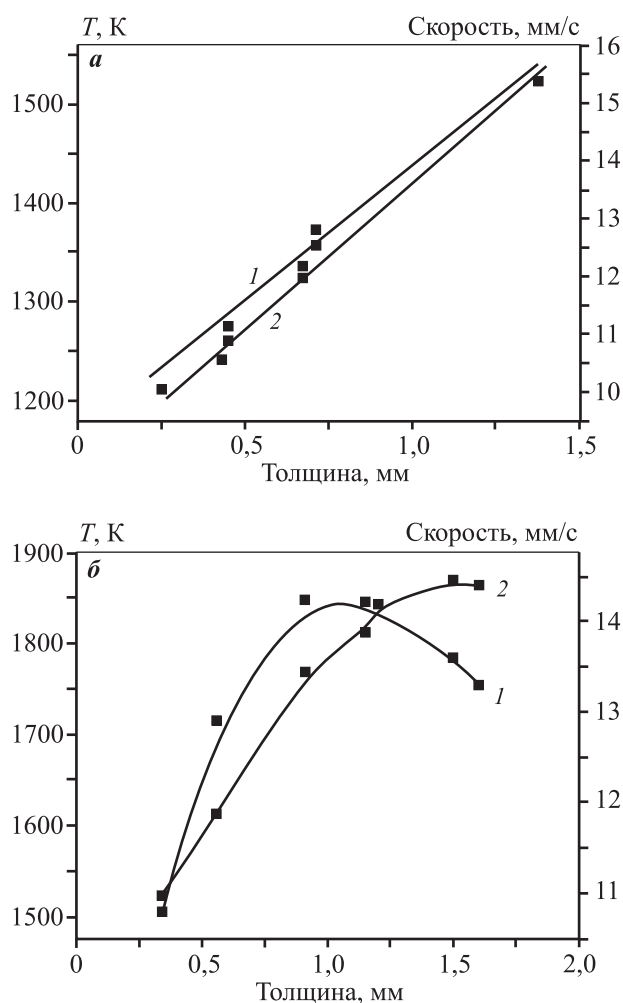


Рис. 3. Скорость распространения фронта (1) и максимальная температура (2) для смесей Ni—Al (а) и 2Ti—Al—C (б) в зависимости от толщины слоя

Fig. 3. Front propagation velocity (1) and maximum temperature (2) for Ni—Al (a) and 2Ti—Al—C (b) mixtures depending on layer thickness

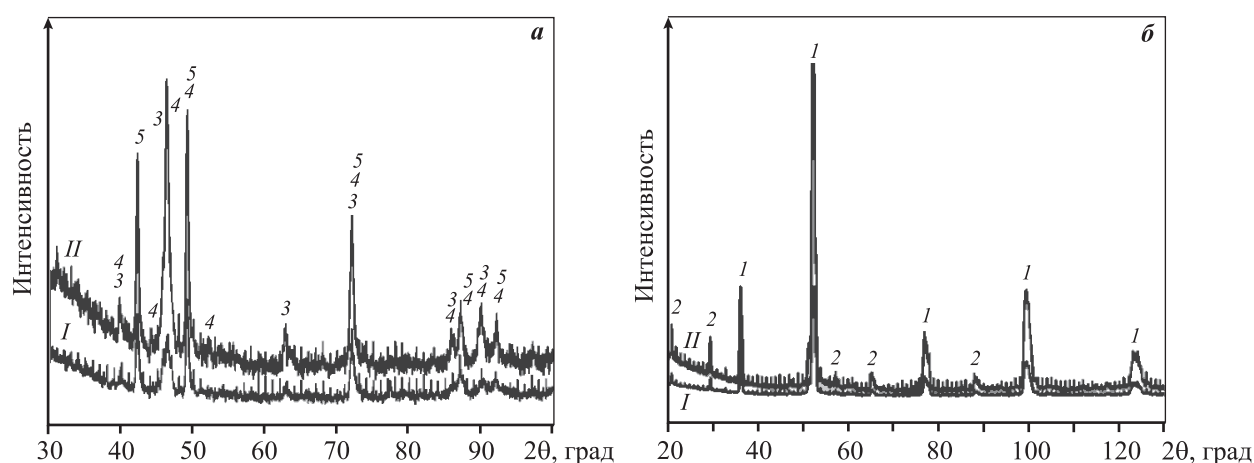


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Ti_2AlC (а) и NiAl (б)

Толщина слоя, мм: *I* – 0,5; *II* – 0,9

Фазы: *1* – NiAl , *2* – Ni_3Al , *3* – Ti_2AlC , *4* – Ti_3AlC_2 , *5* – TiC

Fig. 4. XRD patterns of Ti_2AlC (а) and NiAl (б) samples

Layer thickness, mm: *I* – 0.5; *II* – 0.9

Phases: *1* – NiAl , *2* – Ni_3Al , *3* – Ti_2AlC , *4* – Ti_3AlC_2 , *5* – TiC

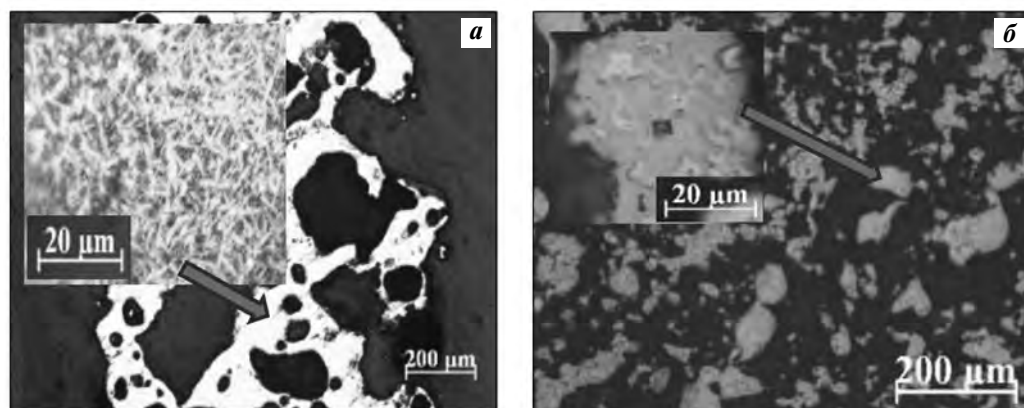


Рис. 5. Микроструктура покрытия Ti_2AlC (а) и Ni-Al (б)

Fig. 5. Ti_2AlC (а) and Ni-Al (б) coating microstructure

На рис. 5, а показана микрофотография участка покрытия на основе системы Ti-Al-C . В его структуре наблюдаются мелкие округлые частицы, часто полые, сплавленные вместе. При большем увеличении видно, что частицы состоят в основном из иглоподобных кристаллов МАХ-фаз.

Покрытие Ni-Al также содержит округлые твердые частицы, сплавленные друг с другом (рис. 5, б). При большем увеличении видно, что они включают две фазы — NiAl и Ni_3Al .

Удельное электрическое сопротивление покрытия на основе системы Ti-Al-C состав-

ляет 0,4–0,6 мкОм·м и совпадает со значением сопротивления для материала, полученного методом СВС (0,36 мкОм·м для Ti_2AlC и 0,39 мкОм·м для Ti_3AlC_2) [11]. Покрытия на основе системы Ni-Al обладают лучшей электропроводностью (0,1 мкОм·м), чем Ti-Al-C , но все же уступают в этом отношении алюминию (0,026 мкОм·м) и вольфраму (0,055 мкОм·м). Вероятно, это связано с большой неоднородностью и пористостью материала. Электрическое сопротивление уменьшается с увеличением толщины покрытия, что указывает на то, что удельное сопротивление материала покрытия остается постоянным.

Выводы

1. Изучено влияние толщины порошкового слоя на скорость распространения фронта и максимальную температуру волны реакции для слоевых порошковых смесей Ni + Al и 2Ti + Al + C в процессе СВС.

2. Получены покрытия на основе целевых термостойких фаз — NiAl, Ni₃Al и Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ — толщиной $(0,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$ м с удельным электрическим сопротивлением 0,1–0,6 мОм·м.

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № 0365-2019-0004).

Acknowledgments: The research was carried out as part of the government task to the Tomsk Scientific Center of SB RAS (Project No. 0365-2019-0004).

Литература/References

1. Yue Yang, Hua Wu. Microstructure and microhardness of tempered Ni—Al alloyed layer. *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28. No. 10. P. 937–940.
2. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
Grinberg B.A., Ivanov M.A. Intermetallides Ni₃Al and TiAl: microstructure, deformation behavior. Ekaterinburg: UrO RAN, 2002 (In Russ.).
3. Хасуй А., Моригакки О. Наплавка и напыление. М.: Машиностроение, 1985.
Hasui A., Morigaki O. Surfacing and spraying. Moscow: Mashinostroenie, 1985 (In Russ.).
4. Miladin Radovic, Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
5. Barsoum M.W., El-Raghy T., Porter W.D., Wang H., Ho J.C., Chakraborty S. Oxidation of Hf₂SnC and Nb₂SnC in air in the 400–600 °C temperature range. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. P. 6316.
6. Рубцова О.А., Кучумова И.Д., Миллер В.С. Структурные исследования покрытий из никелида. В сб.: Наука. Промышленность. Оборона: Тр. 16 Всеросс. науч.-техн. конф. (Новосибирск, 22–24 апр. 2015 г.). Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. С. 675–678.
Rubtsova O.A., Kuchumova I.D., Miller V.S. Structural studies of nickelide coatings. In: *Science. Industry. Defense: Proc. 16 All-Russ. sci.-tech. conf.* (Novosibirsk, 22–24 Apr. 2015). Novosibirsk: Izd-vo NGTU, 2015. P. 675–678 (In Russ.).
7. Челноков Е.И. Керамический электронагревательный элемент и способ его изготовления: Пат. 2154361 (РФ). 2000.
Chelnokov E.I. Ceramic electric heating element and method for its manufacture: Pat. 2154361 (RF). 2000 (In Russ.).
8. Андронов Б.Н., Журавов В.Д., Молотков В.А., Титова В.В., Шумовский В.И. Толсто пленочный резистивный элемент: Пат. 2054720 (РФ). 1992.
Andronov B.N., Zhuravov V.D., Molotkov V.A., Titova V.V., Shumovskii V.I. Thick film resistive element: Pat. 2054720 (RF). 1992 (In Russ.).
9. Шульпеков А.М., Лапшин О.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонкослойной системе CuO—В—стекло. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018. No. 3. С. 46–54.
Shul'pekov A.M., Lapshin O.V. Self-propagating high-temperature synthesis in a thin-layer CuO—B—glass system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2018. No. 3. P. 46–54 (In Russ.).
10. Шульпеков А.М. Стеклокерамические СВС-покрытия для пленочных электронагревателей. *Актуал. пробл. соврем. науки*. 2017. Т. 93. No. 2. С. 212–215.
Shul'pekov A.M. Glass-ceramic SHS coatings for film electric heaters. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki*. 2017. Vol. 93. No. 2. P. 212–215 (In Russ.).
11. Wang X.W., Zhou V.C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 5. P. 385–416.
12. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989.
Itin V.I., Naiborodenko Yu.S. High temperature synthesis of intermetallic compounds. Tomsk: Izd-vo Tomsk. un-ta, 1989 (In Russ.).
13. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I. Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic materials based on the M_{n+1}AX_n phases in the Ti—Cr—Al—C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 2. P. 151–159.
14. Zhimei Sun, Rajeev Ahuja, Jochen M. Theoretical investigation of the solubility in (M_xM'_{2-x})AlC (M and M' = Ti, V, Cr). *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68. P. 224112–224119.
15. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе MAX-фаз в системе Ti—Al—C.

- Изв. Самарск. науч. центра РАН.* 2004. Т. 16. No. 6. С. 50—55.
- Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A., Davydov D.M.* The effect of gasifying additives on the phase composition of combustion products during self-propagating high-temperature synthesis of MAX phases in the Ti—Al—C system. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2004. Vol. 16. No. 6. P. 50—55 (In Russ.).
16. *Shulpekova A.M., Lepakova O.K., Salamatov V.G., Afanasyev N.I.* Advanced structural materials based on the Ti—Cr—Al—C system. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. Vol. 1115. Iss. 4. P. 042059. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042059>.
 17. *Комарова М.В., Ворожцов А.Б., Вакутин А.Г.* Исследование скорости горения высокоэнергетических материалов, содержащих модифицированный наноалюминий. *Ползуновский вестник.* 2015. No. 4. Т. 1. С. 88—91.
Komarova M.V., Vorozhtsov A.B., Vakutin A.G. The study of the burning rate of high-energy materials containing modified nanoaluminum. *Polzunovskii vestnik.* 2015. Vol. 1. No. 4. P. 88—91 (In Russ.).
 18. *Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V., Son S.F.* Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation. *Physica. B.* 2010. Vol. 405. No. 2. P. 778—784.
 19. *Kochetov N.A., Vadchenko S.G.* Mechanically activated SHS of NiAl: Effect of Ni morphology and mechano-activation conditions. *Int. J. SHS.* 2012. Vol. 21. No. 1. P. 55—58.
 20. *Гринчук П.С., Рабинович О.С., Рогачев А.С., Кочетов Н.А.* Экспериментальное исследование горения разбавленных механоактивированных порошков на основе Ni/Al. В сб.: *Свободная конвекция. Тепломассообмен при химических превращениях*. Тр. 4-й Росс. нац. конф. по теплообмену (Москва, 23—27 окт. 2006). М.: Изд-во МЭИ, 2006. В 8 т. Т. 3. С. 211—214.
Grinchuk P.S., Rabinovich O.S., Rogachev A.S., Kochetov N.A. An experimental study of the combustion of diluted mechanically activated powders based on Ni/Al. In: *Free convection. Heat and mass transfer during chemical transformations*: Proc. 4-th Russ. conf. on heat exchange (Moscow, 23—27 Oct. 2006). Moscow: Publ. MEI. Vol. 3. P. 211—214 (In Russ.).
 21. *Долматов А.В., Пинчук М.В., Сергейчев А.В.* Оптические измерения и анализ тепловой микроструктуры волны СВС в системе Ni—Al. *Вестн. Югорского гос. ун-та.* 2015. Вып. 2. No. 37. С. 14—26.
Dolmatov A.V., Pinchuk M.V., Sergeichev A.V. Optical measurements and analysis of the thermal microstructure of the SHS wave in the Ni—Al system. *Vestnik Yugorskogo gos. un-ta.* 2015. Iss. 2. No. 37. P. 14—26 (In Russ.).
 22. *Shulpekova A.M., Gabbasov R.M.* Coating in the Ni—Al system using the SHS method. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. Vol. 1115. Iss. 4. P. 042061. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042061>.
 23. *Рейт О.П., Хина Б.Б., Маркова Л.В., Толстяк Э.И., Саранцев В.В.* Технология нанесения покрытий на основе карбида титана ЭИО деталей с СВС-реактантами. *Литье и металлургия.* 2007. No. 1. С. 145—153.
Reut O.P., Khina B.B., Markova L.V., Tolstyak E.I., Sarantsev V.V. Coating technology based on titanium carbide HER parts with SHS reagents. *Lit'yo i metallurgiya.* 2007. No. 1. P. 145—153 (In Russ.).
 24. *Magunov A.N.* Spectral pyrometry (Review). *Prib. Tekh. Eksp.* 2009. No. 4. P. 5—28.
 25. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.* Зависимость скорости горения от размера образца в системе Ni + Al. *Физика горения и взрыва.* 2014. Т. 50. No. 4. С. 29—35.
Kochetov N.A., Seplyarskii B.S. Dependence of the burning rate on the sample size in the Ni + Al system. *Fizika goreniya i vzryva.* 2014. Vol. 50. No. 4. P. 29—35 (In Russ.).

УДК 621.762: 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-38-46

Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана

© 2021 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков, И.Д. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 29.04.20 г., доработана 08.08.20 г., подписана в печать 11.08.20 г.

Аннотация: Изучено влияние режимов механической активации (МА) при смешении стехиометрической смеси порошков титана и сажи в шаровой мельнице на характеристики смесей, параметры горения, относительную плотность и микроструктуру консолидированных образцов из карбида титана, полученных методом СВС-прессования. Определены условия МА реакционных смесей Ti + C в шаровой мельнице. Увеличение массы размоленных тел включает механизм МА. Показано, что наибольший эффект от МА получали при двухстадийной подготовке смесей: сначала отдельно активировали титановый порошок, затем осуществляли совместное смешение компонентов, в ходе которого происходило не только их перемешивание, но и активация порошка сажи. Установлено, что на характеристики горения оказывает влияние активация не только титана, но и сажи. После МА обоих компонентов на прессованных образцах обнаружен аномальный рост скорости горения (более 100 см/с). При насыпной плотности влияние МА на процесс горения смесей отсутствовало, поскольку в этом случае скорость горения всех смесей находилась в интервале 1,5–2,5 см/с. Выявлено, что МА реагентов для прессованных образцов приводит к повышению температуры горения, увеличению относительной плотности консолидированного тугоплавкого продукта до 93–95 % и уменьшению среднего размера зерен TiC. Снижение остаточной пористости консолидированного TiC обусловлено ростом температуры горячего прессования и пластичности продукта, синтезированного при горении реакционной смеси после МА. Основная причина – увеличение скорости экзотермического взаимодействия. Показано, что МА при смешении реагентов позволяет управлять параметрами горения, микроструктурой консолидированных продуктов и открывает новые возможности для получения методом СВС-прессования тугоплавких материалов с уникальной структурой и свойствами.

Ключевые слова: механическая активация, шаровая мельница, СВС-прессование, скорость и температура горения, тугоплавкое соединение, консолидированный TiC.

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.

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

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А., Ковалев И.Д. Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 1. С. 38–46.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-38-46.

The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov, I.D. Kovalev

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

Received 29.04.2020, revised 08.08.2020, accepted for publication 11.08.2020

Abstract: The paper studies the effect of mechanical activation (MA) modes when stirring a stoichiometric mixture of titanium and soot powders in a ball mill on the properties of mixtures, combustion parameters, relative density, and the microstructure of

consolidated titanium carbide samples obtained by SHS. MA conditions for Ti + C reaction mixtures in a ball mill were determined. An increase in the mass of grinding bodies activates the MA mechanism. It was shown that the greatest effect from MA was obtained with a two-stage preparation of mixtures: firstly, the titanium powder was activated separately, then the components were mixed together, and this process included not only their mixing, but also soot powder activation. It was found that combustion behavior is affected by the activation of not only titanium, but also soot. After MA of both components, an anomalous increase in the burning rate (more than 100 cm/s) was found on pressed samples. At the bulk density, there was no effect of MA on the mixture combustion process, since in this case the burning rate of all mixtures was in the range of 1.5–2.5 cm/s. It was revealed that MA of reagents for pressed samples leads to an increase in the combustion temperature, an increase in the relative density of the consolidated refractory product to 93–95 %, and a decrease in the average size of TiC grains. A decrease in the residual porosity of consolidated TiC is due to an increase in the hot pressing temperature and plasticity of the product synthesized during the reaction mixture combustion after MA. The main reason is an increase in the exothermic interaction rate. It was shown that MA when mixing reagents makes it possible to control combustion parameters, the microstructure of consolidated products and opens up new opportunities for obtaining refractory materials featuring a unique structure and properties by SHS pressing.

Keywords: mechanical activation, ball mill, SHS pressing, burning rate and temperature, refractory compound, consolidated TiC.

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

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

For citation: Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Kovalev I.D. The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 38–46 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-38-46.

Введение

Развитие современных технологий машиностроения, металлообработки, атомной энергетики, авиационно-космической техники определяется созданием керамических композитов. Среди них одним из перспективных материалов является карбид титана. Он обладает высокой тугоплавкостью (температура плавления 3200 °C), твердостью и износостойкостью, химической и термической стабильностью [1, 2]. Высокая электропроводность позволяет обрабатывать изделия из TiC электроэрозионными методами. Благодаря этим свойствам TiC используют для изготовления изделий, сохраняющих работоспособность в агрессивных средах при высоких температурах в условиях абразивного износа и ударных воздействий.

Изделия из TiC изготавливают методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошка TiC [1–6], при этом получают плотный TiC с ультрадисперсной и нанокристаллической микроструктурой и высокими физико-механическими характеристиками. К их недостаткам относятся высокие затраты электроэнергии, многостадийность и длительность технологический стадий. Создание консолидированных тугоплавких материалов методами

порошковой металлургии затруднено из-за высоких затрат электроэнергии, сложности технологического оборудования и низкой производительности.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка эффективных методов получения консолидированного TiC. Привлекательным способом его получения является СВС-прессование [7–9]. Способ включает подготовку смесей реагентов, экзотермический синтез и прессование горячего целевого продукта. Он отличается от известного в порошковой металлургии горячего прессования тем, что керамический композит нагревается за счет тепла, выделяющегося в ходе экзотермического синтеза тугоплавких соединений. В наибольшей степени эффективность метода проявляется при синтезе керамических композитов многокомпонентного состава и получении крупногабаритных изделий [10, 11].

Несмотря на указанные достоинства, метод СВС-прессования имеет недостатки, связанные со скоротечностью экзотермической реакции синтеза и быстрым остыванием конечного продукта. Это затрудняет консолидацию синтезированного продукта. Другим минусом является формирова-

ние в ходе реакции грубодисперсной микроструктуры композита. Устранить указанные недостатки возможно повышением температуры горения реакционной смеси. Это осуществляется с помощью дополнительного нагрева [12, 13] или механической активации реакционной смеси, не приводящей к образованию конечных продуктов.

Механическое активирование (МА) реакционных порошковых смесей в планетарных мельницах оказывает значительное влияние на параметры экзотермического синтеза тугоплавких соединений. Оно обеспечивает повышение скорости реакции, расширяет концентрационные пределы горения, понижает температуру воспламенения и изменяет дисперсность структуры металлокерамического композита [14–17]. Нами обнаружено, что процесс МА также возможно осуществить не только в планетарных, но и в шаровых мельницах при увеличении массы размольных тел. До настоящего времени влияние МА, протекающего одновременно с процессом смешивания порошковых компонентов в шаровых мельницах, на закономерности СВС-прессования и характеристики консолидированных тугоплавких соединений не изучали.

Цель настоящей работы — исследование влияния режимов механического активирования, со-

путствующего смешению порошков титана и сажи стехиометрического состава в шаровой мельнице, на характеристики смесей, закономерности горения, формирование структуры и плотности конечного продукта.

1. Методика эксперимента

Реакционные смеси готовили из порошков титана и сажи. Типичная форма частиц титана и сажи представлена на рис. 1, а характеристики порошков — в табл. 1. Для краткости описания использованные в экспериментах реакционные смеси обозначены номерами 1, 2 и 3. Смесь 1 была приготовлена смешиванием исходных порошков титана и сажи ($Ti + C$) при соотношении масс шихты и шаров $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 3$ в течение 20 ч. Смесь 2 получена при смешивании предварительно активированного титана с исходной сажой ($Ti_{МА} + C$) при $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 3$, а смесь 3 ($Ti_{МА} + C$) — при $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 12$ также в течение 20 ч. Механоактивацию порошка титана проводили в шаровой мельнице отдельно от порошка сажи при соотношении $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 15$ в течение 40 ч. МА порошка сажи протекает одновременно с процессом смешения с титановым порошком при увеличении

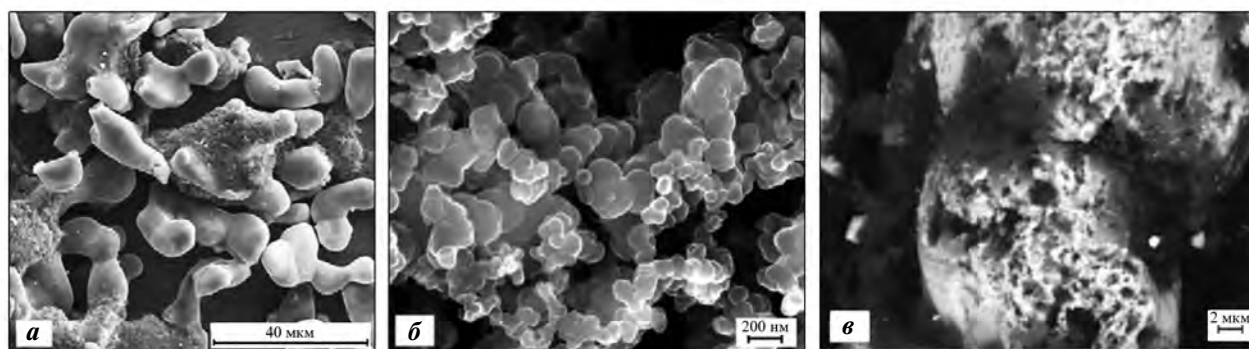


Рис. 1. Типичная форма исходных частиц титана (а), частиц сажи (б) и активированных частиц титана (в)
Fig. 1. Typical shape of initial titanium particles (a), soot particles (b) and activated titanium particles (c)

Таблица 1. Характеристики порошков титана и сажи

Table 1. Properties of titanium and soot powders

Реагент	Марка	ТУ	C, %	S, м ² /г	D, мкм	Θ ₀
Титан (Ti)	ПТМ	14-1-3086-80	97,3	0,03	< 50	0,22
Углерод (C)	П804Т	38-1154-88	99,5	15	< 0,2	0,07
Примечание. C — содержание, S — удельная поверхность, D — дисперсность, Θ ₀ — относительная насыпная плотность.						

массы шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$). Поэтому смесь 1 состояла из порошков титана и сажи без МА ($\text{Ti} + \text{C}$ — тестовая смесь), смесь 2 — из предварительно активированного титана с сажей без МА ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$), а в смеси 3 оба реагента активированы ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}_{\text{МА}}$).

Температуру (t_r) и скорость (u_r) горения измеряли термопарным способом по методике, описанной в работе [18]. В экспериментах использовали вольфраморениевые термопары диаметром 200 мкм. Температуру горения определяли на шихтовых образцах диаметром 58 мм, помещенных в пресс-форму в среде дисперсного теплоизолятора (SiO_2). Параметры горения усредняли по результатам не менее трех измерений. Ошибка измерений не превышала 3 %.

Компактные образцы TiC диаметром 30 мм получали методом СВС-прессования [7] в «песчаной пресс-форме» с внутренним диаметром 105 мм. Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса усилием 160 т. Давление прессования 100 МПа прикладывали к образцу через 1 с после инициирования реакции горения и выдерживали в течение 3,0 с.

Насыпную плотность порошков определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94, плотность утряски — согласно ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3—5 проб. Относительную плотность исходных образцов рассчитывали, используя значения плотностей титана ($4,5 \text{ г/см}^3$) и сажи ($1,8 \text{ г/см}^3$). Расчетная теоретическая плотность смеси $\text{Ti} + \text{C}$ — $3,46 \text{ г/см}^3$.

Механическое активирование порошков титана и сажи, взятых в стехиометрическом соотношении, проводили в шаровой мельнице объемом 2 л при скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм. В экспериментах варьировали массовое соотношение шихты и шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$) и время смешения.

Плотность компактных образцов карбида титана определяли методом гидростатического взвешивания. Микроструктуру и фазовый состав образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra Plus» (Carl Zeiss, Германия) и дифрактометра ДРОН-3 (НПО «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Идентификацию фазового состава выполняли с помощью

компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микронапряжений проводили на основе профильного анализа рентгеновских линий в специализированном программном пакете «Size & Strain» методом вторых моментов [19].

Микрофотографии структур исследовали с помощью методик количественной металлографии [20] по выборке не менее 150 зерен. Измерения среднего размера зерен ($R_{\text{ср}}$) проводили методом хорд. Величину удельной контактной поверхности между зернами TiC по отношению ко всему объему (S_v , $\text{мм}^2/\text{мм}^3$) рассчитывали в соответствии со вторым основным стереометрическим соотношением [20]: $S_v = 2n/L$ с использованием метода случайных секущих, где n — количество пересечений секущей с границами зерен, L — длина секущей, мм.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Режимы смешения и характеристики реакционных смесей

Предварительные эксперименты по механической активации смеси порошков титана и сажи в шаровой мельнице показали, что характеристики титана, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, практически не отличаются от аналогичных характеристик исходного порошка титана. Низкая эффективность воздействия размольных тел на частицы титана в ходе смешивания связана с демпфирующим действием сажи. В расчете на стехиометрическое соотношение загрузочный объем сажи в шаровой мельнице в 2,5 раза превышает объем титана. Поэтому окружающая частицы титана сажа, как мягкая оболочка, уменьшает интенсивность действия размольных тел.

С учетом полученного результата МА порошков титана и сажи проводили в две стадии. На первой стадии порошок титана смешивали с небольшой частью сажи (10—20 % от загрузочного объема титана), чтобы предотвратить налипание частиц титана на мелющие тела и стенки шаровой мельницы, при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$. На второй стадии добавляли вторую часть сажи и смешивали для получения смеси стехиометрического состава при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3; 1 : 8; 1 : 12$.

Таблица 2. Характеристики активированного порошка титана

Table 2. Properties of activated titanium powder

№	τ , ч	ОКР, Å	δ , МПа	h , град	I , имп.
1	0	630	0	0,203	1270
2	10	600	0	0,289	900
3	24	520	300	0,400	720
4	48	380	350	0,440	670
5	72	480	420	0,480	630

Эффективность активации порошка титана определяли по результатам рентгенофазового анализа (РФА).

В табл. 2 представлены некоторые структурные характеристики частиц титана в зависимости от времени МА. Видно, что при увеличении времени обработки (τ) область когерентного рассеяния (ОКР) уменьшается, микронапряжения (δ) растут, полуширина 100 % дифракционной линии (h) увеличивается, а ее интенсивность (I) падает. Указанные изменения связаны с уменьшением размера кристаллитов, повышением концентрации дефектов и микронапряжений в частицах титана при их обработке размольными телами в шаровой мельнице.

Формирование активированных частиц титана подтверждается данными микроструктурного анализа. На рис. 1, в представлена микрофотография частиц титана после МА в шаровой мельнице. Видно, что в процессе взаимодействия с размольными телами частицы титана деформируются и приобретают округлую форму.

Важными параметрами реакционных смесей являются насыпная плотность и плотность утряски, связанные с межчастичным трением, которые зависят от формы, размеров и шероховатости частиц [21]. На рис. 2 приведены зависимости относительной насыпной плотности (Θ_0) и изменения плотности после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) от времени смешения на примере смеси 2 ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$). Здесь $\Delta\Theta_{\text{утр}} = (\Delta\Theta_{\text{утр}} - \Theta_0)/\Theta_0$. Для смеси $\text{Ti} + \text{C}$ без предварительной активации титана зависимости технологических характеристик от времени смешения мало отличаются от представленных на рис. 2. Это обусловлено определяющей ролью частиц сажи, занимающей большую долю объема смесей. Видно, что зависимости имеют вид экстремальных кривых, однако при более интенсивной обработке ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$) максимальное значение Θ_0 до-

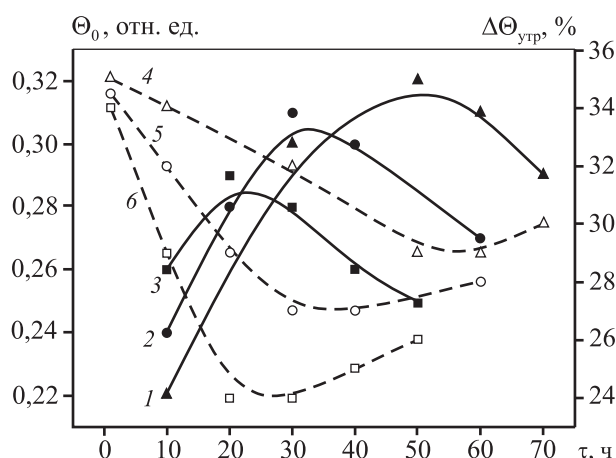


Рис. 2. Зависимости насыпной плотности (Θ_0) (1–3) и изменения плотности после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) (4–6) смесей ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$) от времени смешения при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ (1, 4), $1 : 8$ (2, 5) и $1 : 12$ (3, 6)

Fig. 2. Dependences of bulk density (Θ_0) (1–3) and tap density changes ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) (4–6) of mixtures ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$) on stirring time at $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ (1, 4), $1 : 8$ (2, 5) and $1 : 12$ (3, 6)

стигается раньше, но в абсолютных цифрах оно ниже. Максимумы Θ_0 наблюдаются при $\tau = 20 \div 50$ ч. Дальнейшее увеличение времени смешения приводит к уменьшению насыпной плотности. На основании полученных результатов для исследуемых смесей 1–3 длительность смешения выбрана $\tau = 20$ ч.

Поскольку большую часть объема смесей $\text{Ti} + \text{C}$ занимает сажа, то именно изменения с ее частицами в процессе взаимодействия с размольными телами в большей мере определяют изменения технологических характеристик смесей, показанных на рис. 2. Метод РФА не позволяет определить изменение кристаллической структуры сажи, поскольку она является рентгеноаморфным веществом. Влияние МА сажи на свойства эластомерных материалов изучали в работах [22–24], в которых при описании сложной структуры сажи (технического углерода) были использованы термины «агломерат», «агрегат» и «частица». Агломераты (1,0–1,5 мкм) образуются при соединении агрегатов (300–500 нм) технического углерода между собой за счет слабых химических и физических связей. Агрегаты, в свою очередь, состоят из сросшихся частиц углерода (40–100 нм) и имеют гроздевидную форму. Можно предположить, что при взаимодействии с размольными телами в шаровой мельнице происходит разрушение агло-

мератов, образованных частицами сажи. Предположение основано на экспериментальных данных [22], показывающих, что после МА агломераты сажи размером 1,0–1,5 мкм уменьшаются до 300–500 нм. В нашем случае увеличение насыпной плотности и снижение $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ (см. рис. 2) для смесей $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{С}$ мы также связываем с измельчением структурных составляющих сажи и разрушением агломератов, препятствующих уплотнению порошковых смесей, под действием собственного веса за счет арочного эффекта. Разрушение арок, образованных агломератами из частиц сажи, легко достигается в результате виброуплотнения в процессе утряски смесей. Максимальные значения $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ соответствуют условиям, при которых частицы сажи близки к исходному состоянию при минимальном разрушении агломератов. При увеличении времени и интенсивности обработки размольными телами величина $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ снижается, что связано с разрушением агломератов, уменьшением масштаба структурных составляющих, повышением удельной поверхности и, соответственно, реакционной способности сажи.

2.2. Закономерности горения реакционных смесей

Наиболее сильное влияние режимы смешения и МА оказывают на параметры горения прессованных образцов. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости температуры и скорости горения смесей титана и сажи от их плотности. Видно, что они имеют экстремальный характер. Максимальные значения $t_{\text{г}}$ и $u_{\text{г}}$ достигаются в интервале плотностей $\Theta_0 = 0,5 \pm 0,05$, а их величина зависит от условий смешения (МА). Наиболее высокие значения температуры ($\sim 3100^\circ\text{C}$) и скорости (~ 110 см/с) горения наблюдаются при горении смеси 3, представляющей из себя смесь активированных порошков титана и сажи. Средние значения температуры ($\sim 3050^\circ\text{C}$) и скорости (~ 50 см/с) горения отмечаются при горении смеси 2, которую готовили с использованием порошков активированного титана и исходной сажи и смешивали при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$. Минимальные значения $t_{\text{г}} \approx 2750^\circ\text{C}$ и $u_{\text{г}} \approx 15$ см/с фиксируются у смеси 1 — ее получали из исходных порошков титана и сажи при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ и минимальном воздействии размольных тел, т.е. без МА-компонентов.

Полученные результаты показали, что увеличение длительности и интенсивности МА обоих реагентов приводит к аномальному росту скорости и

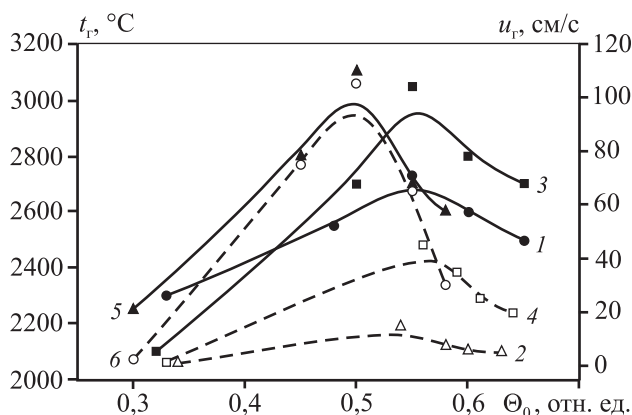


Рис. 3. Зависимости температуры (1, 3, 5 — сплошные линии) и скорости горения (2, 4, 6 — штриховые) от относительной плотности образцов

1, 2 — смесь 1; 3, 4 — смесь 2; 5, 6 — смесь 3

Fig. 3. Dependences of temperature (1, 3, 5 — solid lines) and burning rate (2, 4, 6 — dashed lines) on relative density of samples

1, 2 — mixture 1; 3, 4 — mixture 2; 5, 6 — mixture 3

повышению температуры горения прессованных реакционных смесей. Это обусловлено увеличением концентрации дефектов в частицах титана, измельчением структуры сажи, повышением контактной поверхности между реагентами и их реакционной способности.

Таким образом, повышение температуры и скорости горения можно связать с ростом удельной поверхности частиц реагентов и площади контакта между ними при увеличении плотности до 0,5–0,55. При относительной плотности более 0,5–0,55 происходит уменьшение $t_{\text{г}}$ и $u_{\text{г}}$. Это обусловлено увеличением площади контактной поверхности между частицами титана из-за их деформации и ростом теплопроводности исходного образца. Скорости и температуры горения для всех смесей при насыпной плотности практически не отличаются и находятся в интервалах 1,5–2,5 см/с и 2100–2300 $^\circ\text{C}$ соответственно, что свидетельствует о незначительном влиянии МА на горение смесей без предварительного уплотнения.

2.3. Характеристики консолидированных образцов TiC

Шихтовые прессовки диаметром 30 мм и массой 25 г, спрессованные из реакционных смесей 1–3 с максимальной температурой горения, использовали для получения образцов TiC методом СВС-прессования, режим которого указан в опи-

Таблица 3. Параметры горения реакционных смесей и характеристики TiC

Table 3. Combustion parameters of reaction mixtures and TiC properties

№	Смесь	Θ_0	u_r , см/с	t_p , °C	R_{cp} , мкм	S_v , мм ² /мм ³	Θ_{TiC} , %
1	Ti + C	0,55	15	2750	6,7	195	82
2	Ti _{MA} + C	0,55	50	3050	3,9	300	93
3	Ti _{MA} + C _{MA}	0,50	110	3200	3,5	380	95

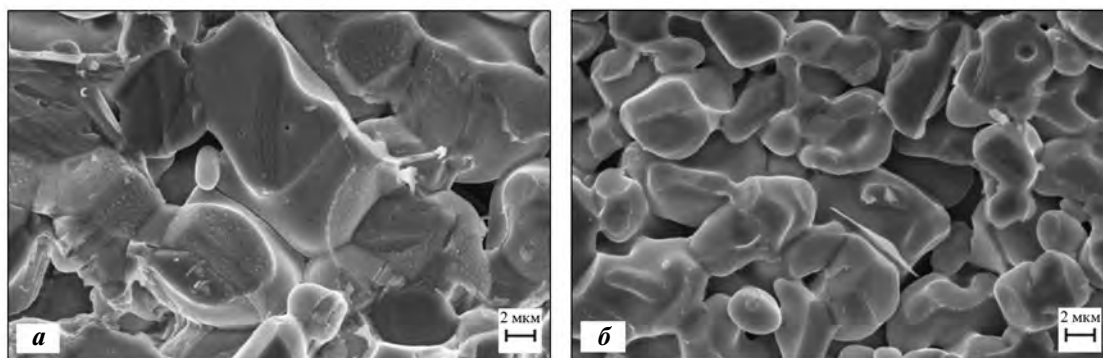


Рис. 4. Микроструктуры изломов образцов TiC, полученных при горении смесей 1 (а) и 3 (б)

Fig. 4. Fracture microstructures of TiC samples obtained in mixture 1 (a) and mixture 3 (b) combustion

сании методики эксперимента. По данным РФА конечный продукт — карбид титана стехиометрического состава ($TiC_{0,98+1,0}$).

В табл. 3 представлены параметры горения и характеристики полученных образцов из TiC. Видно, что наибольшими значениями относительной плотности ($\Theta_{TiC} = 95\%$) и удельной контактной поверхности между зернами ($S_v = 380\text{ мм}^2/\text{мм}^3$) обладает образец, полученный из смеси 3. Средние значения ($\Theta_{TiC} = 93\%$ и $S_v = 300\text{ мм}^2/\text{мм}^3$) имеет образец из смеси 2, а минимальные ($\Theta_{TiC} = 82\%$ и $S_v = 195\text{ мм}^2/\text{мм}^3$) — из смеси 1. При этом минимальным средним размером зерен ($R_{cp} = 3,5\text{ мкм}$) обладают образцы, полученные с использованием смеси 3 (максимальные t_r и u_r), а максимальным ($R_{cp} = 6,7\text{ мкм}$) — из смеси 1 (минимальные t_r и u_r на рис. 3). Результаты экспериментов показали, что увеличение температуры и скорости горения приводит к повышению плотности консолидированного TiC.

3. Обсуждение результатов

При получении методом СВС-прессования консолидированных материалов с высокими физико-механическими характеристиками необходимо выполнить следующие условия: во-первых,

синтезировать целевой продукт заданного химического и фазового составов; во-вторых, консолидировать синтезированный продукт до минимальной остаточной пористости; а в третьих — в ходе экзотермического синтеза и консолидации сформировать микроструктуру синтезированного продукта с минимальным размером частиц (в идеале — с субмикронной или нанокристаллической микроструктурой).

Первое условие выполняется в большинстве случаев, так как при горении сильноэкзотермических СВС-составов формируется равновесный конечный продукт заданных химического и фазового составов. Удовлетворение второго условия связано с температурой горения, определяющей пластичность горячего продукта синтеза. При прессовании синтезированный продукт быстро остывает и утрачивает способность к пластической деформации, так как она проявляется в интервале 0,8–0,9 от температуры плавления тугоплавкого соединения [25]. Уменьшение остаточной пористости консолидированного TiC обусловлено повышением температуры и пластичности продукта, синтезированного при горении механоактивированной реакционной смеси. Основная причина — увеличение скорости экзотермического взаимодействия.

Выполнение третьего условия также зависит

от температуры горения. Результаты экспериментов, полученные в настоящей работе, показали нетипичное для горячего прессования влияние температуры горения на формирование микроstructures конечного продукта: увеличение t_f приводит к уменьшению размера частиц TiC. Аналогичный результат — уменьшение размера частиц при экзотермическом синтезе TiC — получен в работе [8], где показано, что повышение температуры горения обуславливает измельчение структуры TiC стехиометрического состава. В отличие от СВС-прессования, при горячем прессовании химически инертного порошка увеличение температуры приводит к росту размера частиц. Аномальное влияние температуры связано с протеканием химической реакции и образованием новой фазы.

При механоактивированном смешении агломераты сажи разрушаются, а в частицах титана образуются дефекты, нарушающие кристаллическую решетку. Сформировавшаяся при этом развитая межкристаллитная граница обеспечивает высокую скорость диффузионного насыщения частицы титана углеродом. Образовавшиеся частицы карбида титана можно рассматривать в качестве центров роста частиц, которые будут формироваться в ходе экзотермического взаимодействия. Увеличение продолжительности и интенсивности МА реакционной смеси приводит к росту концентрации центров кристаллизации новой фазы и уменьшению размера частиц TiC в конечном продукте.

Заключение

Изучено влияние режимов МА при смешении в шаровой мельнице стехиометрической смеси Ti + C на ее характеристики, параметры горения, относительную плотность и микроstructure консолидированных образцов TiC. Определены условия МА порошков титана и сажи в шаровой мельнице. Показано, что МА реагентов приводит к аномальному росту скорости горения, повышению его температуры, увеличению относительной плотности консолидированного тугоплавкого продукта до 93–95 % и уменьшению среднего размера зерен TiC. Таким образом, использование эффекта МА при смешении порошковых компонентов в шаровой мельнице позволяет управлять микроstructureм консолидированных тугоплавких материалов и открывает новые перспективы для создания СВС-керамики с уникальными структурой и свойствами.

Литература/References

1. *Кунарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide. Obtaining, application properties. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
2. *Третьяков В.И.* Основы металловедения и технологии производства твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
Tret'yakov V.I. Fundamentals of metal science and technology for the production of hard alloys. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
3. *Vasanthakumar K., Bakshi S.R.* Effect of C/Ti ratio on densification, microstructure and mechanical properties of TiC_x prepared by reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. No. 1. P. 484–494.
4. *Liu G., Li J., Chen K.* Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 90–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.09.002>.
5. *Lixia Cheng, Zhipeng Xie, Guanwei Liu, Wei Liu, Weinjiang Xui.* Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 3399–3406.
6. *Aziz Babapoo, Mehdi Shahedi Asl, Zohre Ahmadi, Abbas Sabahi Namini.* Effects of spark plasma sintering temperature on densification, hardness and thermal conductivity of titanium carbide. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 12. P. 14541–14546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.071>.
7. *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.).
8. *Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н.* Влияние особенностей процесса СВС на структуру компактного карбида титана. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 7. С. 76–78.
Bogatov Yu.V., Levashov E.A., Pityulin A.N. The influence of the features of the SHS process on the structure of compact titanium carbide. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1991. No. 7. P. 76–78 (In Russ.).
9. *Capaldi M.J., Saidi A., Wood J.V.* Reaction synthesis of TiC and Fe–TiC composites. *ISIJ Intern.* 1997. Vol. 37. No. 2. P. 188–193.

10. Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, Xiao-Dong He, Kvanin V.L. Combustion synthesis and thermal stress analysis of TiC—Ni functionally graded materials. *J. Mater. Synth. Process.* 2000. Vol. 8. No. 1. P. 29—34.
11. Xinghong Zhang, Xiaodong He, Jiecai Han, Wei Qu, Kvanin V.L. Combustion synthesis and densification of large-scale TiC—xNi cermets. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 3. P. 183—187.
12. Shcherbakov V.A., Telepa V.T., Shcherbakov A.V. Fused TiC by electrothermal explosion under pressure. *Int. J. SHS.* 2015. Vol. 24. No. 4. P. 251—252. DOI: 10.3103/S1061386215040111.
13. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Telepa V.T., Shcherbakov A.V. Electrothermal explosion in Ti—C mixtures under pressure. *Int. J. SHS.* 2014. Vol. 23. No. 2. P. 122—124.
14. Alam M.S., Shafirovich E. Mechanically activated combustion synthesis of molybdenum silicides and borosilicides for ultrahigh-temperature structural applications. *Proc. Combust. Inst.* 2015. Vol. 35. P. 2275—2281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.019>.
15. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2000. No. 6. С. 61—67.
Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kolesnichenko K.V. Regularities of the effect of preliminary mechanical activation on the reactivity of titanium-based SHS mixtures. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2000. No. 6. P. 61—67 (In Russ.).
16. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deida C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.F. Role mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5227—5230.
17. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погожев Ю.С. Влияние способа механического активирования реакционной смеси на скорость распространения волны СВС-реакций и микроструктуру твердого сплава TiC—Ni. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2009. No. 3. С. 31—35.
Kochetov N.A., Rogachev A.S., Pogozhev Yu.S. The influence of the method of mechanical activation of the reaction mixture on the wave propagation velocity of SHS reactions and the microstructure of the TiC—Ni alloy. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2009. No. 3. P. 31—35 (In Russ.).
18. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербakov В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспект. материалы.* 2020. No. 3. С. 50—60. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. The effect of the morphology of titanium powders on the SHS parameters and the structure of compact titanium diboride. *Perspektivnye materialy.* 2020. No. 3. P. 50—60 (In Russ.). DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.
19. Дымченко Н.П., Шишлянникова Л.М., Ярославцева Н.Н. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов. *Аппаратура и методы рентг. анализа.* 1974. Вып. 15. С. 37—45.
Dymchenko N.P., Shishlyannikova L.M., Yaroslavtseva N.N. The use of computers in calculating the fine crystalline structure of polycrystals by the second and fourth moments method. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza.* 1974. Iss. 15. P. 37—45 (In Russ.).
20. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. Учеб. пос. М.: Металлургия, 1976.
Saltykov S.A. Stereometric metallography. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
21. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
22. Шадрин Н.В., Капитонов Е.А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины. *Перспект. материалы.* 2014. No. 8. С. 50—55.
Shadrinov N.V., Kapitonov E.A. Effect of carbon black activation on the properties of nitrile butadiene rubber. *Perspektivnye materialy.* 2014. No. 8. P. 50—55 (In Russ.).
23. Rubber technology. Compounding and testing for performance. Ed. J.S. Dick. Munich: Hanser Publ.; Cincinnati: Hanser Gardner Publ., 2001.
24. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004.
Ivanovskii V.I. Carbon black. Processes and apparatuses. Omsk: ОАО «Tekhuglerod», 2004 (In Russ.).
25. Ковальченко М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. Киев: Наук. думка, 1980.
Koval'chenko M.S. The theoretical basis of the hot processing of porous materials by pressure. Kiev: Naukova dumka, 1980 (In Russ.).

УДК 621.745 : 536.421.1 : 621.762.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-47-59

Состав и структура переходной зоны «алмаз – низкоуглеродистая сталь», полученной в процессе их контактного нагрева в вакууме при температуре эвтектики Fe–C

© 2021 г. П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.Н. Махарова, С.П. Яковлева, В.И. Попов

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН
при Федеральном исследовательском центре «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

Статья поступила в редакцию 14.04.20 г., доработана 13.08.20 г., подписана в печать 17.08.20 г.

Аннотация: Исследованы структура, элементный и фазовый составы продуктов, образующихся при контактном взаимодействии алмаза с низкоуглеродистой сталью в вакууме при температуре плавления эвтектики Fe–C. В качестве контактных пар были использованы цилиндрические таблетки, изготовленные из низкоуглеродистой стали с содержанием углерода не более 0,1 мас.%, и кристаллы природного алмаза в форме пирамиды (или усеченной пирамиды). Кристаллы алмаза были установлены плоским основанием на горизонтальную поверхность стальных таблеток. При этом на вершину кристаллов алмаза прикладывалась нагрузка. Спекание контактных образцов осуществлялось в вакуумной печи при максимальной температуре нагрева ~1165 °C. После выдержки при этой температуре в течение 5 мин печь выключалась, температура в ее камере снижалась в режиме свободного охлаждения. Спеченные образцы «алмаз – стальная таблетка» изучены методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа и рамановской спектроскопии. Установлено, что при заданном в эксперименте температурно-временном режиме нагрева в зоне контакта «алмаз – стальная таблетка» образуется расплав эвтектики Fe–C, тонкий слой которого при застывании приваривает кристалл алмаза к стальной таблетке. Прочность их сцепления такова, что приваренные образцы без разъединения выдерживают интенсивные циклические нагрузки в процессе шлифовки и полировки при изготовлении продольных шлифов образцов, необходимых для металлографических исследований. Показано, что эвтектический сплав Fe–C представляет собой серый чугуn с феррито-перлитной металлической основой и графитовыми включениями с пластинчатым строением. Микротвердость застывшей эвтектики Fe–C составила ~1714 МПа. Исходная стальная таблетка с феррито-перлитной структурой при спекании в контакте с алмазом проходит цементацию. Наиболее интенсивную цементацию претерпевает нерасплавившийся верхний слой таблетки толщиной ~110 мкм, примыкавший при спекании к расплаву эвтектики Fe–C. Микротвердость этого слоя ~4945 МПа. По мере углубления в стальную таблетку наблюдается постепенный переход ее строения от перлитно-цементитной, перлитной и далее к феррито-перлитной микроструктуре исходной стали. При этом микротвердость изменяется от ~4945 до 1570 МПа.

Ключевые слова: алмаз, железоуглеродистые сплавы, эвтектика, расплав, микроструктура, чугуn, феррит, перлит, цементит.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (677000, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1) при Федеральном исследовательском центре (ФИЦ) «Якутский научный центр СО РАН» (677000, г. Якутск, ул. Петровского, 2). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Акимова М.П. – аспирант Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, млад. науч. сотр. ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». E-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Махарова С.Н. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН при ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». E-mail: snmachar@yandex.ru.

Яковлева С.П. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН при ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Попов В.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. учеб.-науч.-технол. лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58). E-mail: volts@mail.ru.

Для цитирования: Шарин П.П., Акимова М.П., Махарова С.Н., Яковлева С.П., Попов В.И. Состав и структура переходной зоны «алмаз – низкоуглеродистая сталь», полученной в процессе их контактного нагрева в вакууме при температуре эвтектики Fe–C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 47–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-47-59.

Composition and structure of the diamond/low carbon steel transition zone obtained by contact heating in vacuum at Fe–C eutectic temperature

P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.N. Makharova, S.P. Yakovleva, V.I. Popov

V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS) at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS», Yakutsk, Russia

North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia

Received 14.04.2020, revised 13.08.2020, accepted for publication 17.08.2020

Abstract: The study covers the structure, elemental and phase composition of products formed in the contact interaction between diamond and low-carbon steel in vacuum at the Fe–C eutectic melting temperature. Cylindrical tablets made of low carbon steel with a maximum carbon content of 0.1 wt.% and natural diamond crystals in the form of a pyramid (or truncated pyramid) were used as contact pairs. The flat bases of diamond crystals were mounted on the horizontal surface of steel tablets with the load applied to the top of diamond crystals. Contact samples were sintered in a vacuum furnace at a maximum heating temperature of ~1165 °C. After holding at this temperature for 5 minutes, the furnace was turned off and the temperature in its chamber decreased in free cooling mode. Sintered diamond/steel tablet samples were studied by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. It was found that the Fe–C eutectic melt forms in the diamond/steel tablet contact zone, a thin layer of which, when solidified, welds a diamond crystal to the steel tablet under the temperature-time heating mode specified in the experiment. Their bonding strength is such that welded samples without separation can withstand intense cyclic loads during grinding and polishing when making longitudinal sections of samples necessary for metallographic studies. It was shown that the Fe–C eutectic alloy is a gray cast iron with a ferrite-perlite metal base and lamellar graphite inclusions. The microhardness of the solidified Fe–C eutectic was ~1714 MPa. The initial steel tablet with a ferrite-perlite structure was subjected to cementation during sintering in contact with diamond. The most intensive cementation occurred in the ~110 µm thick unmelted upper layer of the steel tablet, which adjoined the Fe–C eutectic during sintering. The microhardness of this layer was ~4945 MPa. As it deepens into the steel tablet there is a gradual transition of the perlite-cementite structure to a perlite one and further to the initial ferrite-perlite microstructure inwards the steel tablet. At the same time, the microhardness changes from ~4945 to 1570 MPa.

Keywords: diamond, iron carbon alloys, eutectic, melt, microstructure, cast iron, ferrite, perlite, cementite.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North (677000, Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1) of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS) at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS» (677000, Russia, Yakutsk, Petrovskii str., 2). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Akimova M.P. – postgraduate student of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of SB RAS, junior researcher of Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS». E-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Makharova S.N. – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of SB RAS at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS». E-mail: snmachar@yandex.ru.

Yakovleva S.P. – Dr. Sci. (Eng.), chief research scientist of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of SB RAS at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS». E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Popov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research scientist of Scientific and technological laboratory «Graphene nanotechnologies» of Physical and Technical Institute of North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov (677000, Russia, Yakutsk, Belinskii str., 58). E-mail: volts@mail.ru.

For citation: Sharin P.P., Akimova M.P., Makharova S.N., Yakovleva S.P., Popov V.I. Composition and structure of the diamond/low carbon steel transition zone obtained by contact heating in vacuum at Fe–C eutectic temperature. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 47–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-47-59.

Введение

Одним из видов контактного взаимодействия алмаза с металлами 8-й группы Периодической системы элементов, привлекательным с точки зрения обеспечения при спекании прочного сцепления алмаза с матрицей инструмента, является явление эвтектического плавления на межфазной зоне алмаз–металл [1, 2]. Впервые факт образования жидкой фазы при контактировании алмаза с

металлами триады железа, в которую помимо железа входят кобальт и никель, экспериментально продемонстрирован в работе [1]. Авторами [1, 2] показано, что температура начала образования жидкой фазы на границе алмаз–металл находится в соответствии с температурами плавления соответствующих эвтектик металл–углерод (Me–C). Как известно, температуры плавления эвтектических

сплавов Co—C и Ni—C значительно превышают пороговое значение температуры, при котором даже природные алмазы, обладающие более высокой термостойкостью по сравнению с синтетическими алмазами, теряют свою прочность. Наиболее низкой температурой плавления эвтектики Me—C из группы металлов триады железа обладает железо [1–4]. Температура начала плавления эвтектики Fe—C составляет всего 1153 °C, что ниже термостойкости даже некоторых марок синтетических алмазов. В связи с этим, а также с учетом проблемы прочного закрепления монокристаллов алмаза в металлических оправках на основе железа представляют интерес рассмотрение и изучение явления контактного взаимодействия алмаза с низкоуглеродистой сталью при нагреве в вакууме до температуры плавления эвтектики Fe—C.

В научной периодике имеется не так много работ, посвященных изучению контактного эвтектического плавления в системах Fe—алмаз [1–5]. Так, в работе [3] исследована кинетика контактного плавления в системах железо—алмаз и железо—графит вблизи температуры эвтектики Fe—C, определены зависимости скорости контактного плавления от температуры и структуры углеродного материала. Работа [4] посвящена возможности использования расплава эвтектики Fe—C для нанесения износостойкого слоя на стальные изделия электроконтактным способом. Анализ литературных данных свидетельствует, что процессы контактного эвтектического плавления в системе железо—алмаз изучены недостаточно [2, 6, 7]. Некоторые вопросы и аспекты формирования микроструктуры в зоне межфазной границы «алмаз — эвтектика Fe—C», необходимые для разработки технологических процессов, например закрепления алмаза с металлами и сплавами при производстве монокристалльных алмазных инструментов, остаются открытыми и требуют уточнений и дополнений. Развитие современных методов микроструктурных исследований — таких, как растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный фазовый анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния, обладающие высокой чувствительностью и пространственным разрешением, позволяют изучать процессы, протекающие на контактной границе «закристаллизовавшийся металлический расплав — алмаз».

Цель данной работы — исследование микроструктуры, элементного и фазового составов про-

дуктов, образующихся при контактном взаимодействии алмаза с низкоуглеродистой сталью в вакууме при температуре плавления эвтектики железо—углерод (Fe—C). Практической задачей работы являются экспериментальное моделирование и изучение технологии закрепления кристалла алмаза со стальной оправой инструмента, обеспечивающей их прочное сцепление за счет двух взаимодополняющих адгезионных механизмов — термически активируемого физико-химического адгезионного взаимодействия алмаза с расплавом эвтектики Fe—C и механического обжатия (защемления) кристалла алмаза при затвердевании расплава эвтектики Fe—C.

Объекты и методы исследования

Для изучения контактного взаимодействия алмаза с железом при нагреве в вакууме были использованы цилиндрические таблетки диаметром 8 мм и высотой 9 мм, изготовленные из низкоуглеродистой стали в количестве 7 шт. В качестве контактных пар к стальным таблеткам применяли кристаллы алмаза в форме пирамиды (или усеченной пирамиды), отобранные из отходов гранильного производства (производственные отходы — распилы алмазов, не пригодные к огранке в бриллианты из-за наличия в них различных дефектов).

На вершину кристаллов алмаза, установленных своими плоскими основаниями на ровные горизонтальные поверхности стальных таблеток, прикладывалась нагрузка. Ее значение для каждой пары «алмаз — стальная таблетка» выбиралось таким образом, чтобы давление, оказываемое кристаллами алмаза, имеющими разные размеры и, соответственно, разные площади основания, составляло ~117 кПа. Образцы в таком положении помещались в вакуумную печь (СНВЭ-1.3.1/16И4, МЭВЗ, Россия) и подвергались спеканию. На рис. 1 схематически показано взаимное расположение кристалла алмаза и стальной таблетки до и после спекания. Вакуумная печь при комнатной температуре обеспечивала остаточное давление $\sim 4,8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. При максимальной температуре нагрева остаточное давление в камере печи составляло $\sim 5,4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. На начальном этапе нагрев контактных пар «алмаз — металлическая таблетка» осуществлялся до 600 °C со скоростью 10 °C/мин с последующей выдержкой при этой температуре до 30 мин. Затем температуру повышали с такой же скоростью до 900 °C, при достижении

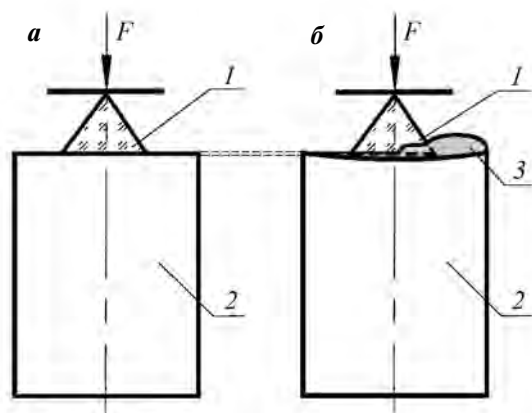


Рис. 1. Схема расположения кристалла алмаза и металлической таблетки в вакуумной печи до (а) и после (б) спекания

1 – кристалл алмаза, 2 – металлическая таблетка, 3 – затвердевшая капля эвтектического сплава Fe–C

Fig. 1. Layout diagram of diamond crystal and metal tablet in vacuum furnace before (a) and after (b) sintering

1 – diamond crystal, 2 – metal tablet, 3 – solidified drop of Fe–C eutectic alloy

которой проводилась выдержка в течение 30 мин. Нагрев до максимальной температуры, равной $\sim 1165^\circ\text{C}$, выполняли со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. После выдержки в течение 5 минут при 1165°C печь выключали, и температура камеры снижалась в режиме свободного охлаждения.

Изучение структуры металлической таблетки, эвтектического сплава Fe–C, формирующегося в зоне контакта алмаз–металл в заданных условиях, и межфазной зоны алмаз–металл проводилось с помощью оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах «Neophot-32» (Carl Zeiss, Германия) и ТМ3030 (Hitachi, Япония).

Химический состав исходных металлических таблеток был определен с помощью оптико-эмиссионного спектрометра «Foundry-Master UVR» (WAS AG, Германия). Рентгеноструктурный фазовый анализ стальных таблеток до и после взаимодействия с алмазом был проведен на дифрактометре «D8 Discover» (Bruker, Германия) на CuK_α -излучении ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Съемка дифракционных спектров осуществлялась в интервале углов $2\theta = 10\div 90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Обработку рентгенограмм выполняли в программе «Crystallographica Search-Match» (CSM) с использованием базы данных «Crystallography Open Database» (COD). Идентификация алмаза и графитоподобных образований проводилась методом спектроскопии

комбинационного рассеяния (КР) с помощью рамановского спектрометра «Solar ТП», входящего в состав измерительного комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА (ЗАО NT-MDT, Россия). Спектрометр оснащен микроскопом с объективом $100\times$ с числовой апертурой $\text{NA} = 0,7$, TV-камерой и охлаждаемым (-70°C) CCD-детектором. Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовался He–Ne-лазер с длиной волны излучения $632,8 \text{ нм}$ и мощностью 3 мВт . При регистрации спектров применялась дифракционная решетка с плотностью 600 штр/мм , которая позволяет получить спектры с разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали в режиме накопления сигнала в диапазоне $900\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Измерения микротвердости образцов металлических таблеток до и после высокотемпературного контактного взаимодействия с алмазом проводились по методу Виккерса на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», Россия) при нагрузке $0,49 \text{ Н}$ (50 г). Значения микротвердости усреднялись как минимум по 10 значениям.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура исходной металлической таблетки. По результатам химического анализа исходной стальной таблетки, использованной в экспериментах, ее элементный состав был следующим, мас. %:

C	0,09	Ni	0,02
Si	0,25	P	—
Mn	0,40	S	—
Cr	0,02	Cu	0,03
		Fe	Ост.

По химическому составу таблетка соответствует стали марки Ст1сп (ГОСТ 380-2005) с содержанием углерода $0,09 \text{ мас. \%}$, обычно применяемой при изготовлении гвоздей, проволоки, заклепок и т.п.

На рис. 2 приведены рентгеновская дифрактограмма (а) и РЭМ-изображения структуры (б, в) исходной металлической таблетки (до термически активируемого контактного взаимодействия с алмазом). На дифрактограмме присутствуют 3 интенсивных пика при углах $2\theta = 44,69, 65,05$ и $82,36^\circ$, отраженных от плоскостей (110), (200) и (211) кристаллической решетки α -железа ($\alpha\text{-Fe}$).

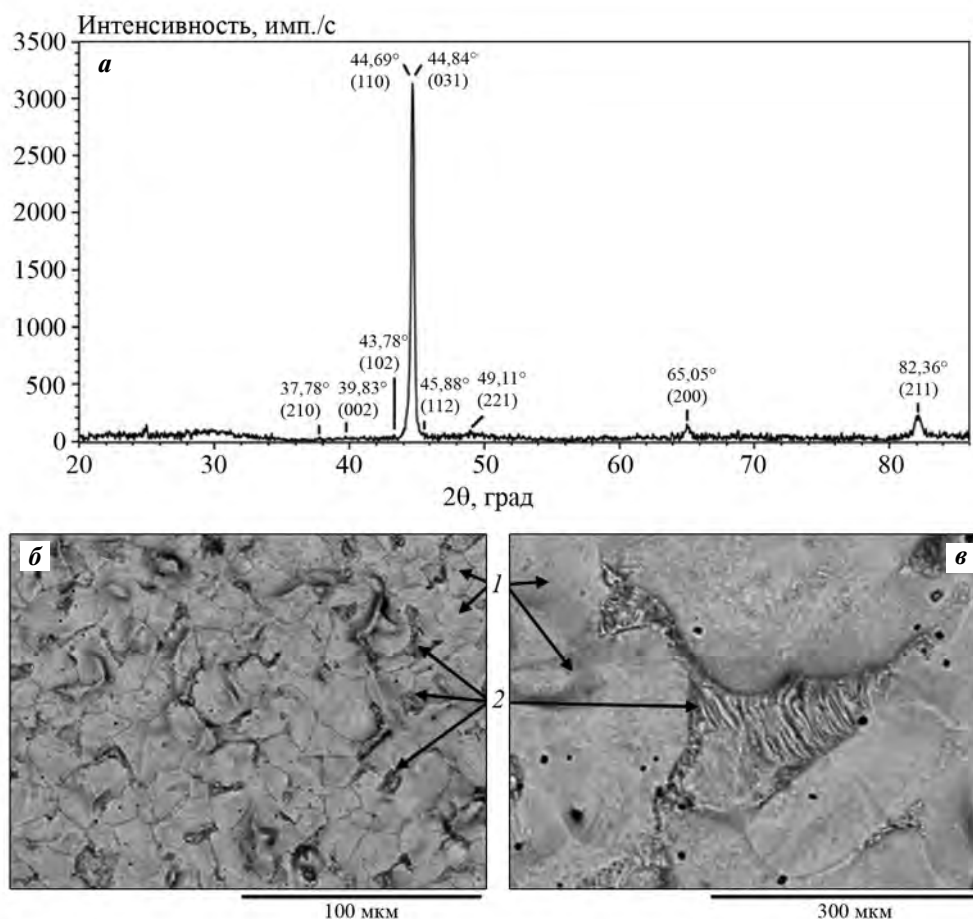


Рис. 2. Дифракционный спектр (а) и структура исходной металлической таблетки (РЭМ) при разных увеличениях (б, в)

1 – зерна феррита, 2 – зерна перлита

Fig. 2. Diffraction spectrum (a) and structure of initial metal tablet (SEM) at different magnifications (b, в)

1 – ferrite grains, 2 – perlite grains

Слабые пики (их 6) на уровне шумов в интервале углов $2\theta \sim 37,78\div 49,11$ град указывают на наличие незначительного количества карбидной фазы — цементита (Fe_3C), являющегося структурной составляющей фазы перлита. Рефлекс при $2\theta \sim 24,94^\circ$ не удалось идентифицировать.

На рис. 2, б, в видно, что исходные металлические таблетки имеют типичную структуру, характерную для низкоуглеродистых сталей, состоящую из зерен феррита и перлита. Зерна феррита обладают квазиравноосной формой со средним размером ~ 15 мкм. Объемная доля перлита не превышает 15 %, в основном он расположен по границам зерен феррита и имеет пластинчатую структуру. Среднее расстояние между пластинами $0,8\text{--}1,0$ мкм. Значение микротвердости исходной стальной таблетки, усредненное по 20 точкам, составляет 1570 ± 40 МПа.

Внешний вид контактных образцов после спекания. На рис. 3 приведены фотографии внешнего вида двух образцов контактной пары «алмаз — стальная таблетка», снятые с двух ракурсов — сверху и сбоку. Внешний вид образцов указывает на то, что в процессе нагрева на границе «алмаз — стальная таблетка» образовалась жидкая фаза эвтектического сплава железа с углеродом. Видно, как под действием нагрузки, приложенной на вершину кристалла алмаза, большая часть эвтектического расплава выдавлена из-под основания кристалла, что привело к его незначительному смещению вниз. При охлаждении часть эвтектического расплава, оставшаяся под кристаллом алмаза в виде тонкого слоя, приварила основание алмаза к стальной таблетке. Выдавленная из-под алмаза часть расплава, застывая в виде расплющенного слоя, также приварилась к поверхности таблетки.

Хотя все использованные в эксперименте кристаллы алмаза имели интенсивные оттенки коричневого и желтого цветов, после спекания в контакте с образцами стальной таблетки все образцы алмазов значительно потемнели, что сви-

детельствует о графитизации их поверхности. Это подтверждается результатами спектроскопии КР поверхности образцов алмаза. Спектроскопия КР является одним из методов, используемым для идентификации и аттестации аллотропных модификаций углерода (алмаз, графит, графен и нанотрубки), сочетающим чрезвычайно высокую чувствительность и пространственное разрешение [8–12].

На рис. 4 приведены оптическое изображение поверхности одного из образцов алмаза и двумерная карта рамановского спектра, полученная при сканировании поверхности алмаза на квадратном участке, выделенном на оптическом изображении. Также представлены рамановские спектры в точках, обозначенных цифрами на карте.

На рамановских спектрах, помимо узкого интенсивного *D*-пика алмаза с центром на частоте $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$, проявляются все 3 пика, по которым идентифицируется присутствие углерода в sp^2 -состоянии [8–11]. Прежде всего, это пик *G*-моды, который всегда обнаруживается в интервале частот $1570\text{--}1595 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР любых образцов, содержащих графитовую фазу, независимо от ее дефектного и структурного состояния [8, 9]. Второй пик (*G'*-мода графита), расположенный вблизи $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, соответствует спектру КР второго порядка, который также появляется наряду с *G*-модой в рамановском спектре любого вещества, содержащего графитоподобный углерод. И наконец, *D*-пик графита с центром вблизи частоты $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ рядом с линией алмаза. Этот пик низкоупорядоченного графита в рамановских спектрах

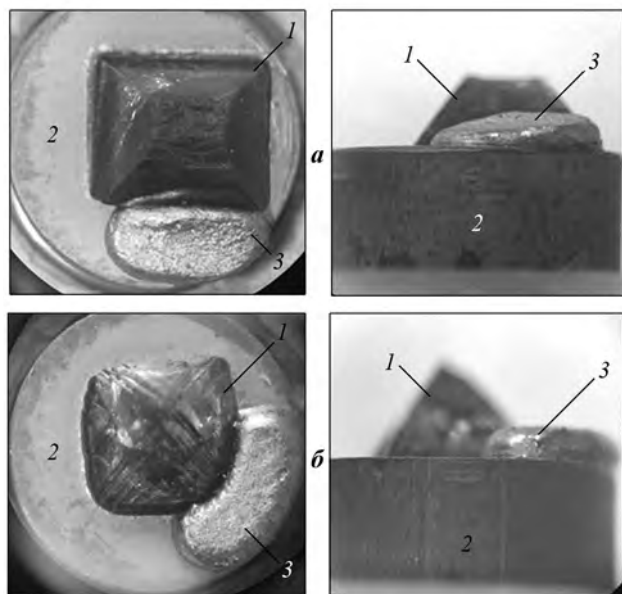


Рис. 3. Внешний вид двух образцов (*а, б*) «алмаз — стальная таблетка» после их спекания в вакуумной печи (вид сверху и сбоку)

1 — кристалл алмаза, 2 — стальная таблетка
3 — застывший расплав эвтектики Fe—C

Fig. 3. Appearance of two diamond/steel tablet samples (*a, б*) after their sintering in vacuum furnace (top and side views)

1 — diamond crystal, 2 — steel tablet
3 — solidified Fe—C eutectic melt

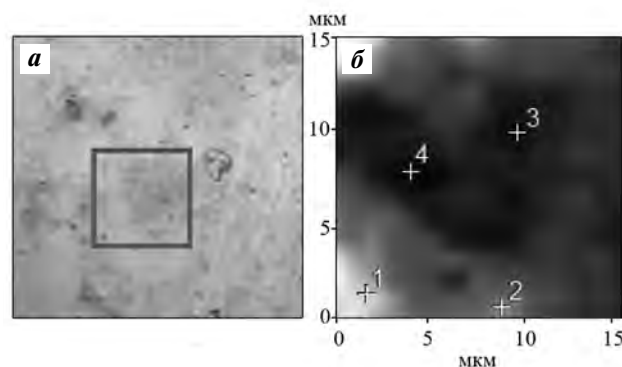
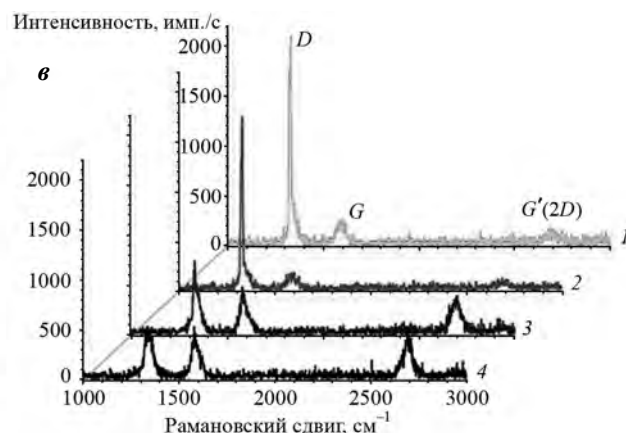


Рис. 4. Оптическое изображение поверхности алмаза (*а*), двумерная карта спектра КР (*б*) и виды рамановских спектров (*в*) в точках, обозначенных на карте цифрами

Fig. 4. Optical image of diamond surface (*a*), two-dimensional Raman spectral image (*б*) and Raman spectrum types (*в*) at points designated by digits in the image



выглядит как относительно широкое основание, из которого выступает узкая интенсивная D -линия алмаза. Карта спектров КР позволяет по контрасту изображения выделить участки поверхности алмаза, подвергнутые наиболее интенсивной графитизации. Как видно на рамановской карте, светлые участки поверхности алмаза, где высота G - и G' -пиков графита (спектры 1, 2) существенно меньше высоты линии алмаза, при нагреве подвергались менее интенсивной графитизации, чем темные участки, в которых высота D -линии алмаза (спектры 3, 4) сравнивалась с амплитудой пиков графита. Как известно, графитизация начинается на структурных дефектах поверхности алмаза, имеющих повышенный химический потенциал [9, 13]. Как правило, такие дефектные участки поверхности кристаллов алмаза подвергаются наиболее интенсивной графитизации [13].

Для оценки прочности контакта кристалла алмаза со стальной таблеткой были проведены механические испытания на сдвиг по методике, описанной в работе [14]. Однако при испытаниях определить непосредственно прочность межфазного контакта «алмаз — стальная таблетка» не удалось, поскольку во всех образцах разрушения происходили не по межфазному контакту, а по кристаллам алмаза. Следует отметить, что в процессе приготовления продольных шлифов 4-х образцов (при их шлифовании и полировании) кристаллы алмаза, приваренные к стальным таблеткам, подвергались интенсивным циклическим нагрузкам. При этом не было зафиксировано ни одного случая разъединения кристалла алмаза от стальной таблетки, что указывает на прочное сцепление алмазов со стальной таблеткой через тонкий слой застывшей эвтектики Fe—C.

Состав и структура эвтектического сплава Fe—C.

На двух образцах алмаз—таблетка, подвергнутых спеканию, застывшие слои эвтектики вырезались и по их поперечным сечениям, перпендикулярным к осям стальных таблеток, изготавливались шлифы. Шлифы застывшей эвтектики Fe—C травились 4 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте и подвергались металлографическому исследованию для выявления составляющих ее структуры.

Анализ результатов металлографических исследований позволяет заключить, что эвтектический сплав Fe—C состоит из ферритоперлитной металлической основы и графитовых включений. На рис. 5 приведены изображения микроструктуры

и всех структурных составляющих застывшего слоя эвтектики Fe—C. На рис. 5, а видно, что феррит расположен в виде сетки, окаймляющей перлитную составляющую металлической основы. Графитные включения имеют пластинчатое строение (рис. 5, в, д).

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности шлифа образцов (табл. 1) показал присутствие железа (рис. 5, б, г) и углерода (рис. 5, з, е), из которых сформированы составляющие ферритоперлитной металлической основы эвтектического сплава.

Таким образом, результаты металлографических исследований позволяют заключить, что при заданном температурно-временном режиме нагрев—охлаждение и условиях эксперимента застывший слой эвтектики Fe—C представляет собой серый чугун [15–21]. Этот вывод в целом согласуется с результатами работ [2–5], однако в этих работах при застывании образцов эвтектики Fe—C наблюдались образования структур белого чугуна, а не серого чугуна, как в наших образцах. Видимо, это различие связано с условиями охлаждения образцов, поскольку, как известно [15, 21], формирование структур серого чугуна непосредственно из жидкой фазы происходит при медленном охлаждении, тогда как у белого чугуна — при более быстром охлаждении. Измерения микротвердости отдельных структурных составляющих застывшей эвтектики Fe—C показали следующее: значения микротвердости перлитной основы лежат в пределах 1897–2546 МПа, а феррита — в интервале 1052–1399 МПа. Эти данные также подтверждают, что застывший эвтектический сплав Fe—C представляет собой серый чугун.

Результаты определения структуры полученных образцов в соответствии с требованиями межгосударственного ГОСТ 3443-87 «Отливки

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа структурных составляющих эвтектического сплава Fe—C (см. рис. 5, б, г, е)

Table 1. Electron microprobe analysis results for Fe—C eutectic alloy structural components (see Fig. 5, б, г, е)

Участки замера	Содержание элементов, мас. %	
	Fe	C
1	100	—
2	88	12
3	3	97

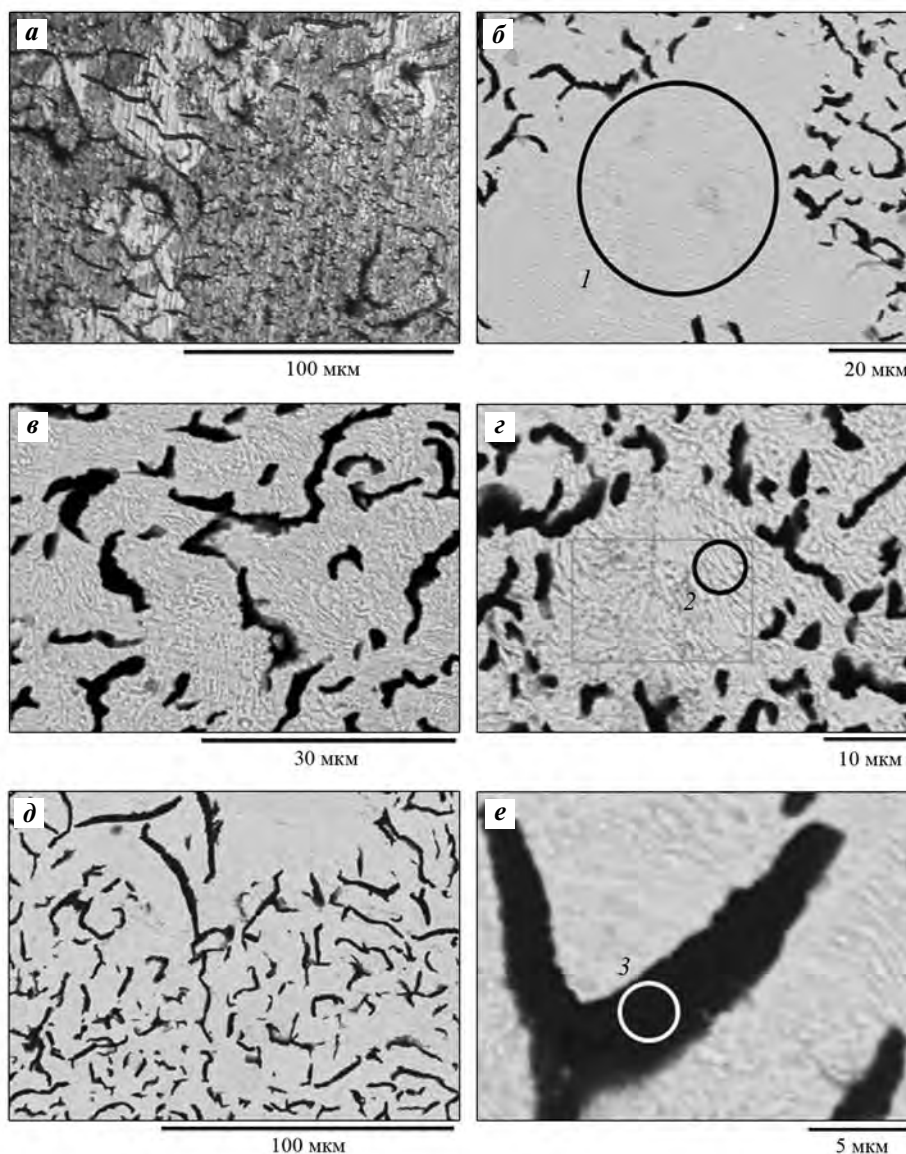


Рис. 5. Микроструктура (а) и структурные составляющие (б–е) эвтектического сплава Fe–C. Кругами выделены участки, где произведены замеры содержания химических элементов

Fig. 5. Microstructure (a) and structural components (б–е) of Fe–C eutectic alloy

Circles indicate areas where contents of chemical elements were measured

из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры можно изложить следующим образом: структура серого чугуна с неравномерно распределенным по полю пластинчатым графитом завитой формы длиной 2–50 мкм; металлическая основа — перлит пластинчатый в количестве от 80 до 90 % с межпластинчатым расстоянием 1,0 мкм: ПГф2 — ПГр2 — ПГд — Пт1 — П85 — Пд1,0.

Структура переходной зоны «алмаз — низкоуглеродистая сталь». На рис. 6 представлены фо-

тография продольного шлифа спеченной контактной пары «алмаз — стальная таблетка» (а) и изображения микроструктуры различных зон стальной таблетки (б–д), подвергнутой при спекании науглероживанию. По характеру микроструктуры продольный шлиф спека алмаз—таблетка условно разделен на слои, которые на рис. 6, а выделены горизонтальными пунктирными линиями. В табл. 2 приведены условные названия этих слоев, средние значения их толщины и микротвердости.

Таблица 2. Средние значения толщины и микротвердости слоев на продольном шлифе спеченного образца «алмаз – стальная таблетка», отличающихся по микроструктуре

Table 2. Average thickness and microhardness values of layers on sintered diamond/steel tablet sample longitudinal section different in microstructure

Слой	Толщина, мкм	Микротвердость, МПа
Контактный «алмаз – эвтектика Fe–C»	250	1706
Приконтактный перлитно-цементитный	110	4945
Перлитный	350	3543
Промежуточный ферритно-перлитный	—	1943–1570

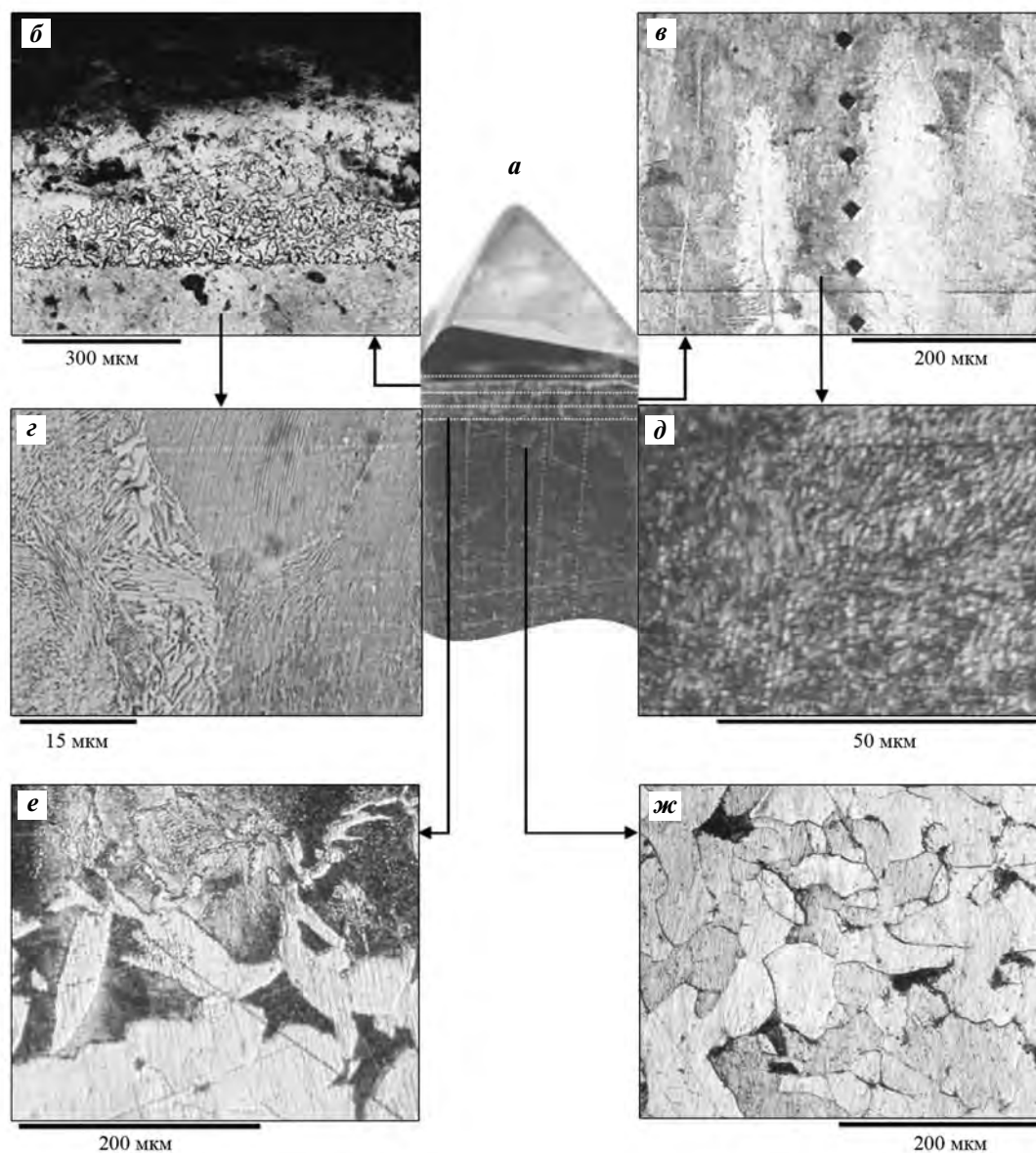


Рис. 6. Фотография продольного шлифа спеченной контактной пары «алмаз – металлическая таблетка» (а) и микроструктуры различных зон стальной таблетки (б–жс), подвергнутой при спекании науглероживанию

Fig. 6. Photograph of sintered diamond/metal tablet contact pair longitudinal section (a) and microstructure of different zones of steel tablet (б–жс) subjected to carburization when sintering

На рис. 6, б показано изображение микроструктуры в зоне непосредственного контакта эвтектики Fe—C с кристаллом алмаза. Видно, что по своей микроструктуре эвтектика Fe—C под кристаллом алмаза представляет собой чугу́н с неравномерно распределенным графитом преимущественно пластинчатой формы. Наблюдается плотное сцепление слоя эвтектики Fe—C с кристаллом алмаза. Из-за относительно высокого содержания структурно-свободного графита среднее значение микротвердости этого слоя ~ 1706 МПа. При заданном в эксперименте значении механического усилия, приложенного на кристалл алмаза, средняя толщина застывшего под ним слоя эвтектики Fe—C составила порядка ~ 250 мкм.

К слою эвтектики Fe—C непосредственно при­мыкает нерасплавившийся в процессе нагрева слой стальной таблетки, прошедший наиболее интенсивную цементацию в результате существенного ускорения диффузии атомов углерода из расплава эвтектики Fe—C [2, 15]. На рис. 6, в, г видно, что микроструктура науглероженного слоя металлической таблетки под застывшей эвтектикой состоит из перлита и цементита. Цементит выделен в виде сетки по границам зерен перлита (см. рис. 6, г). Средние значения толщины и микротвердости этого слоя составляют соответственно ~ 110 мкм и ~ 4945 МПа. На дифрактограмме данного слоя (рис. 7) присутствуют 3 пика при углах $2\theta \sim 44,67$, $65,02$ и $82,33$ град, соответствующие

плоскостям (110), (200) и (211) решетки α -Fe. Пики при $2\theta \sim 37,58$, $40,69$, $42,92$, $44,83$ и $49,11$ град, дифрагированные от плоскостей (121), (201), (211), (031) и (122), указывают на присутствие цементита (Fe_3C).

Далее следует слой, микроструктура которого состоит из зернистого перлита (рис. 6, д). Средняя толщина слоя с перлитной микроструктурой составляет ~ 350 мкм, а его микротвердость — 3543 МПа.

За перлитным слоем следует промежуточный слой с феррито­перлитной микроструктурой (рис. 6, е), в котором, по мере углубления в металлическую таблетку, количество перлита постепенно снижается, а количество ферритных зерен увеличивается. При этом с уменьшением перлита микротвердость снижается от 1943 до 1570 МПа, т.е. до средних значений микротвердости исходной металлической таблетки с феррито­перлитной микроструктурой (рис. 6, ж).

Образование при спекании в зоне контакта алмаз—металл сплошной прослойки из графита, обладающего низкой прочностью, может значительно снизить прочность сцепления алмаза с металлической оправой инструмента. В связи с этим методом спектроскопии КР была исследована переходная зона на двух спеченных образцах алмаз—металл на предмет обнаружения графитных образований и характера их локализации. Результаты этих исследований показали, что графитные

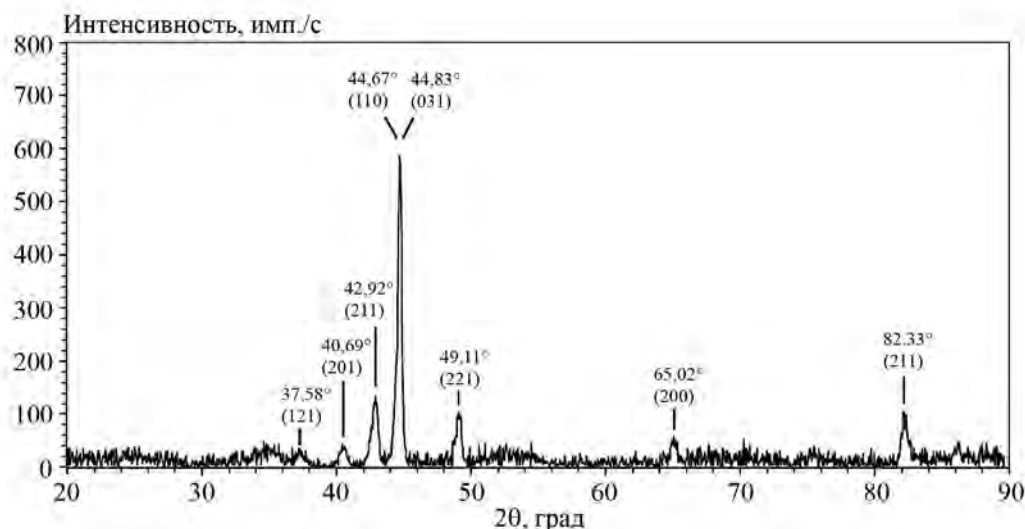


Рис. 7. Дифрактограмма продольного шлифа образца «алмаз — стальная таблетка», полученная вблизи приконтактного слоя

Fig. 7. XRD pattern of diamond/steel tablet sample longitudinal section obtained close to near-contact layer

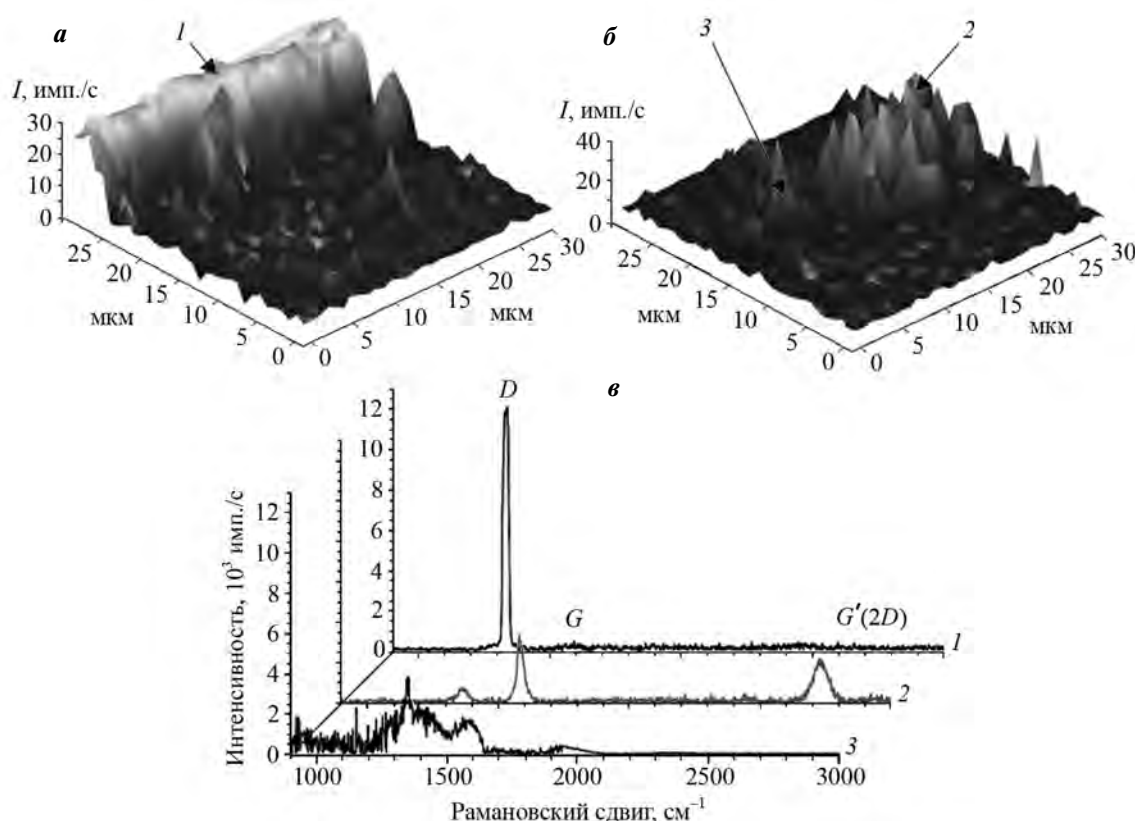


Рис. 8. Изображения 3D-карты интенсивности спектров КР алмаза (*а*) и графита (*б*) на квадратном участке переходной зоны «алмаз — стальная таблетка», а также характерные виды спектров КР алмаза (*1*) и графитных образований (*2, 3*) на указанных участках (*в*)

образования носят прерывистый характер, т.е. вдоль границы контакта алмаз—металл имеются участки с графитными образованиями, которые прерываются участками, в которых таковые отсутствуют. Линейные размеры графитных образований вдоль границы контакта алмаз—металл колеблются в пределах 3—30 мкм. На рис. 8 в качестве примера приведены изображения трехмерной карты интенсивности спектров КР алмаза (*а*) и графита (*б*), полученные на рамановском спектрометре при сканировании одного из участков переходной зоны алмаз—металл.

Спектр КР на участке *1* поверхности алмаза состоит из одного интенсивного пика — *D*-линии алмаза, высота и ширина которой при сканировании по поверхности алмаза меняется от точки к точке в зависимости от наличия в них дефектных структур и т.п. Спектры КР на участках *2* и *3* состоят из трех более широких пиков, характерных для *D*, *G* и *G'* линий графита, описанных выше.

Заключение

Исследованы структура, элементный и фазовый составы продуктов, образующихся в процессе контактного взаимодействия алмаза с низкоуглеродистой сталью в вакууме при температуре плавления эвтектики Fe—C. Установлено, что при заданном в эксперименте температурно-временном режиме нагрева в зоне контакта «алмаз — металлическая таблетка» образуется расплав эвтектики Fe—C, тонкий слой которого при застывании приваривает кристалл алмаза к металлической таблетке. Показано, что эвтектический сплав Fe—C представляет собой серый чугу́н с ферритоперлитной металлической основой и графитовыми включениями с пластинчатым строением. Микротвердость застывшей эвтектики Fe—C составила ~1714 МПа.

Исходная таблетка из низкоуглеродистой стали с ферритоперлитной структурой при спекании в

контакте с алмазом проходит цементацию. Наиболее интенсивную цементацию претерпевает нерасплавившийся верхний слой стальной таблетки толщиной ~110 мкм, примыкавший при спекании к расплаву эвтектики Fe—C. Микротвердость этого слоя составляет ~4945 МПа. По мере углубления в стальную таблетку наблюдается постепенный переход ее строения от перлитно-цементитной к перлитной и далее к феррито-перлитной микроструктуре исходной металлической таблетки. При этом микротвердость изменяется от ~4945 до 1570 МПа.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что грани кристаллов алмаза, не соприкасавшиеся при спекании с металлической таблеткой, подвергаются незначительной графитизации, что, по-видимому, обусловлено его фазовым превращением под действием остаточного кислорода в камере вакуумной печи в условиях высокотемпературного нагрева. В переходной зоне вдоль границы «алмаз — стальная таблетка» графитные образования носят очаговый характер и не формируют сплошную графитовую прослойку.

Литература/References

1. Семенов А.П., Поздняков В.В., Лапшина В.А. Контактное эвтектическое плавление алмаза и графита с металлами триады железа. Докл. Академии наук СССР. 1968. Т. 181. No. 6. С. 1368—1371.
Semenov A.P., Pozdnyakov V.V., Lapshina V.A. Contact eutectic melting of diamond and graphite with iron triad metals. Doklady Akademii nauk SSSR. 1968. Vol. 181. No. 6. P. 1368—1371 (In Russ.).
2. Семенов А.П., Поздняков В.В., Крапошина Л.Б. Трение и контактное взаимодействие графита и железа с металлами и сплавами. М.: Наука, 1974.
Semenov A.P., Pozdnyakov V.V., Kraposhina L.B. Friction and contact interaction of graphite and diamond with metals and alloys. Moscow: Nauka, 1974 (In Russ.).
3. Kolesnichenko G.A., Naidich Yu.V., Petrishev V.Ya., Sergeenkova V.M. Kinetics of contact melting in iron-carbon systems. Powder Metall. Met. Ceram. 1996. Vol. 35. No. 9—10. P. 529—532.
4. Pant U., Meena H., Shivagan D.D. Development and realization of iron-carbon eutectic fixed point at NPLI. MAPAN. J. Metrol. Soc. India. 2018. Vol. 33. P. 201—208.
5. Гуревич Ю.Г. К теории эвтектических сплавов и эвтектического (контактного) плавления. Металловедение и терм. обраб. металлов. 2010. No. 8. С. 8—10.
Gurevich Yu.G. Theory of eutectic alloys and eutectic (contact) melting. Met. Sci. Heat Treat. 2010. Vol. 52. No. 7—8. P. 354—356.
6. Hsieh Y.-Z., Lin S.-T. Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices. Mater. Chem. Phys. 2001. Vol. 72. P. 121—125. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00419-9.
7. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in a diamond-metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Diamond Relat. Mater. 2013. Vol. 38. P. 118—123.
8. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектрометрии КР и рентгеновской дифрактометрии. Росс. хим. журн. 2006. Т. 50. No. 1. С. 83—91.
Bukalov S.S., Mikhailitsin L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N. Investigation of the structure of graphite and some other sp^2 carbon materials by means of micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Rossiiskii khimicheskii zhurnal. 2006. Vol. 50. P. 83—91 (In Russ.).
9. Korepanov V.I., Hamagachi H., Osawa E., Ermolenkov V., Lednev I.K., Etzold B., Levinson O., Zousman B., Eprella C.P., Chang H.-C. Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy. Carbon. 2017. No. 121. P. 322—329.
10. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Philosoph. Trans. Royal Soc. London. Ser. A. 2004. Vol. 362. No. 1824. P. 2477—2512. DOI: 10.1098/rsta.2004.1452.
11. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of functional groups to Raman spectrum of nanodiamond powders. Chem. Mater. 2009. Vol. 21. No. 2. P. 273—279. DOI: 10.1021/cm802057q.
12. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov V.V., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Rupasov S.I., Andreev V.A. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy. Diamond Relat. Mater. 2013. Vol. 38. P. 59—62. DOI: 10.1016/j.diamond.2013.05.007.
13. Сонин В.М., Ченуров А.И., Жимулев Е.И., Ченуров А.А., Соболев Н.В. Поверхностная графитизация алмаза в расплаве K_2CO_3 при высоком давлении. Докл. Академии наук. 2013. Т. 451. No. 5. С. 556—559.
Sonin V.M., Chepurov A.I., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Sobolev N.V. Surface graphitization of diamond in K_2CO_3 melt at high pressure. Doklady Akademii nauk. 2013. Vol. 451. No. 5. P. 556—559 (In Russ.).
14. Шарин П.П., Яковлева С.П., Гоголев В.Е., Попов В.И.

- Строение и прочность переходной зоны при твердофазном высокотемпературном взаимодействии алмаза с карбидообразующими металлами — хромом и кобальтом. *Перспект. материалы*. 2016. No. 7. С. 47—60.
- Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Popov V.I. Structure and strength of transition area from natural diamond to chromium and cobalt carbide-forming metals under high-temperature interaction. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 7. P. 47—60 (In Russ.).
15. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. Gulyaev A.P. Metallovedenie. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
 16. Fourlakidis V., Diaconu L.V., Diószegi A. Effect of carbon content on the ultimate tensile strength in gray cast iron. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 649. P. 511—516. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.511.
 17. Diószegi A., Fourlakidis V., Svensson I.L. Fracture mechanics of gray cast iron. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 649. P. 517—522. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.517.
 18. Bartocha D., Janerka K., Suchon J. Charge materials and technology of melt and structure of gray cast iron. *J. Mater. Process. Technol.* 2005. Vol. 162—163. P. 465—470. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.050.
 19. Salawu E.Y., Ajai O.O., Inegbenebor A., Akinlabi S., Akinlabi E. Influence of pulverized palm kernel and egg shell additives on the hardness, coefficient of friction and microstructure of grey cast iron material for advance applications. *Results Eng.* 2019. Vol. 3. P. 100025. DOI: 10.1016/j.rineng.2019.100025.
 20. Oloyede O., Cochrane R.F., Mullis A.M. Effect of rapid solidification on the microstructure and microhardness of BS1452 grade 250 hypoeutectic grey cast iron. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 707. P. 347—350. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.214.
 21. Залкин В.М., Крапошин В.С. Строение железоуглеродистых расплавов. О стабильности цементита в расплавах. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2010. No. 1. С. 15—18.
Zalkin V.M., Kraposhin V.S. Structure of iron-carbon melts. About stability of cementite in melts. *Met. Sci. Heat Treat.* 2010. Vol. 52. No. 1—2. P. 3—6.
 22. Герасимова Л.П., Гук Ю.П. Контроль качества конструкционных материалов. М.: Интермет Инжиниринг, 2010.
Gerasimova L.P., Guk Yu.P. Quality control of structural materials. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2010 (In Russ.).

УДК 671.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-60-70

Исследование влияния химико-термической обработки на эксплуатационные свойства твердых сплавов ВК6 и ВК15

© 2021 г. **С.И. Богодухов, Е.С. Козик, Е.В. Свиденко**

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

Статья поступила в редакцию 13.07.20 г., доработана 01.09.20 г., подписана в печать 03.09.20 г.

Аннотация: Изучено влияние термодиффузионного насыщения (ТДН) твердых сплавов ВК6 и ВК15. Для ТДН поверхности образцов (штабиков) использовали шихту состава: 48,5 % $K_4(Fe(CN)_6)$, 50 % Al_2O_3 (буферное вещество), 1,5 % NH_4Cl (активатор). В качестве насыщающего элемента применяли: желтую кровяную соль $K_4(Fe(CN)_6)$, буру B_4C , оксид меди CuO . В каждый контейнер загружали по 5 штабиков (отдельно каждой марки – ВК6, ВК15) и шихту. Контейнеры герметизировали и подвергали нагреву до 900 °С с выдержкой при заданной температуре в течение 2 ч и до 1100 °С с выдержкой 4 ч. Затем проводили охлаждение вместе с печью продолжительностью 6 ч. При ТДН твердых сплавов ВК6 и ВК15 твердость увеличивалась незначительно при повышении прочности на изгиб от 13,6 до 57 % в сравнении с исходным состоянием. Зависимость между напряжением и относительной продольной деформацией для ВК6 и ВК15 до и после ТДН свидетельствует о возрастании модуля нормальной упругости после ТДН. Стойкость образцов при испытании резанием повысилась до 2 раз. Нельзя сделать однозначный вывод по стойкостным испытаниям точением, так как наблюдался большой разброс величины износа даже на одинаково обработанных образцах. В дальнейших стойкостных испытаниях рекомендуется увеличить число проходов, поскольку износ после 1-го прохода зачастую незначительный и связан с дефектным поверхностным слоем. При ТДН повышение температуры с 900 до 1100 °С способствует росту глубины диффузионного слоя для твердого сплава ВК6, улучшению его эксплуатационных характеристик за счет меньшего количества пор, включений и разрывов в поверхностном слое, что можно объяснить увеличением интенсивности диффузии различных соединений (тетрабората натрия, гексацианоферрата калия, оксида меди) с активаторами и без них, а также перераспределением примесей в процессе полиморфного превращения. Значения микротвердости образцов твердых сплавов ВК6 и ВК15 после ТДН выше, чем исходных. Лучшая среда для ТДН твердых сплавов ВК6 и ВК15, которая повышает их эксплуатационные характеристики в 2 раза, это: $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при температуре 900 °С. Для выявления общей тенденции упрочнения твердых сплавов и обоснованного выбора оптимального режима ТДН был проведен фрактографический анализ изломов образцов до и после обработки. Установлено, что с увеличением температуры термодиффузионного насыщения характер излома практически не меняется (хрупкий излом проходит по границам зерен), однако идет уменьшение размеров межзеренных фасеток из-за наличия хрупких выделений частиц карбида вольфрама.

Ключевые слова: твердосплавные штабики и четырехгранные пластины марки ВК6 и ВК15, термодиффузионное насыщение, износ при резании, микроструктура, размер частиц.

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, препод. кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Для цитирования: Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Исследование влияния химико-термической обработки на эксплуатационные свойства твердых сплавов ВК6 и ВК15. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 60–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-60-70.

Study into the effect of thermochemical treatment on VK6 and VK15 hard alloy performance

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

Orenburg State University, Orenburg, Russia

Received 13.07.2020, revised 01.09.2020, accepted for publication 03.09.2020

Abstract: The study covers the effect of thermal diffusion saturation (TDS) of VK6 and VK15 hard alloys. A charge of 48.5 % $K_4(Fe(CN)_6)$, 50 % Al_2O_3 (buffer substance), and 1.5 % NH_4Cl (activator) was used for TDS of the surface of samples (billets).

$K_4(Fe(CN)_6)$ yellow blood salt, B_4C borax, CuO copper oxide were used as a saturating element. Each container was loaded with 5 billets (each brand – VK6, VK15 – separately) and charge. Containers were sealed and subjected to heating up to 900 °C and exposure at a given temperature for 2 hours and up to 1100 °C with exposure for 4 hours. Then they were cooled together with the oven for 6 hours. After the TDS of VK6 and VK15 hard alloys, hardness was increased insignificantly with an increase in bending strength from 13.6 to 57 % in comparison with the initial state. The relationship between stress and relative longitudinal strain for VK6 and VK15 before and after TDS indicates an increase in the Young's modulus after TDS. The resistance of samples during the cutting test increased up to 2 times. It is impossible to make a clear conclusion on wear resistance tests by turning, since there is a large variation in the amount of wear even on equally processed samples. It is also recommended to increase the number of passes in further wear resistance tests, since wear after the 1st pass is often not evident and associated with a defective surface layer. An increase in temperature from 900 to 1100 °C during thermal diffusion saturation increases the diffusion layer depth for the VK6 hard alloy, improves its performance due to fewer pores, inclusions and breaks in the surface layer, which can be explained by an increased diffusion intensity of various compounds (sodium tetraborate, potassium hexacyanoferrate, copper oxide) with and without activators, as well as impurity redistribution in the process of polymorphic transformation. The microhardness values of VK6 and VK15 samples after TDS as compared to initial samples. The best thermomdiffusion saturation medium for VK6 and VK15 hard alloys, which increases their performance by 2 times: $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ at 900 °C. The fractographic analysis of sample fractures before and after treatment was performed to identify a general trend and make a reasonable choice of an optimal thermomdiffusion saturation mode. It was found that the nature of fracture remains virtually the same (brittle fracture runs along grain boundaries) with an increase in the temperature of thermal diffusion saturation, but intergranular facets become smaller due to the brittle precipitates of tungsten carbide particles.

Keywords: VK6 and VK15 hard-alloy billets and tetrahedral plates, thermal diffusion saturation, cutting wear, microstructure, particle size.

Bogodukhov S.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the 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., Shvidenko E.V. Study into the effect of thermochemical treatment on VK6 and VK15 hard alloy performance. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 60–70 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-60-70.

Введение

При эксплуатации деталей в разных агрессивных средах наибольшим воздействиям в условиях знакопеременных нагрузок подвергаются поверхностные слои металла. Поэтому значительный интерес представляют разработка и исследование различных подходов для снижения интенсивности их изнашивания, так как именно поверхность изделия испытывает повышенный износ, контактные нагрузки, а также разрушается вследствие коррозии. Одним из основных научно-технических подходов, доказавшим свою эффективность на практике, является применение различных видов износостойких покрытий и поверхностной модифицирующей обработки рабочих поверхностей инструмента, что обеспечивает улучшение его стойкости при резании труднообрабатываемых материалов. Модифицирующее воздействие на поверхность металла проводится энергетическими или физико-химическими методами, благодаря чему радикально меняются его структура и свойства [1–3].

Для синтеза покрытий самых различных архитектур и составов используются поверхност-

ное легирование и химико-термическая обработка металла, термодиффузионное насыщение (ТДН), вакуумное ионно-плазменное напыление [4–12].

Поверхностное легирование заключается в нагреве и выдержке металлов и сплавов при высокой температуре в газовых, жидких или твердых средах. В результате этого изменяются химический состав, структура и свойства поверхностных слоев материалов.

При термодиффузионной обработке осуществляется насыщение поверхности одним или несколькими элементами. В зависимости от процесса ТДН и назначения изделия контролируют такие параметры диффузионного слоя, как его внешний вид, общая толщина, микроструктура, фазовый и химический составы, твердость поверхностного слоя.

Вакуумное ионно-плазменное напыление — это физические методы нанесения покрытий в вакууме: полимеризация в тлеющем разряде, ионное осаждение, электродуговое испарение, катодное распыление [13–19].

Анализ применения различных методов получения покрытий показал, что эффективным и малозатратным способом поверхностного упрочнения сталей и сплавов, имеющим перспективы дальнейшего развития, является термодиффузия. Это обусловлено стабильными защитными свойствами и эксплуатационными характеристиками обработанных изделий [20–23].

Целью работы являлось изучение влияния термодиффузии на физико-механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов группы ВК (WC—Co, однокарбидные вольфрамокарбидные) — ВК6 и ВК15. Были проведены опыты по возможным методам повышения эксплуатационных свойств твердых сплавов. Образцами служили штабики 5×5×35 мм и четырехгранные пластины размером 15,8×15,8 мм твердых сплавов ВК6 и ВК15.

Методика исследований

Для термодиффузионного насыщения (ТДН) поверхности образцов (штабиков и четырехгранных пластин) использовали шихту состава: насыщающий элемент—буферное вещество (50,0–88,5 % Al_2O_3)—активатор (1,5 % NH_4Cl). В качестве насыщающего элемента (25–50 %) применялись: желтая кровяная соль (ЖКС) — $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, бура — B_4C , оксид меди — CuO , карбид титана — TiC . В каждый контейнер загружали по 5 штабиков и четырехгранных пластин (отдельно каждой марки — ВК6, ВК15) и шихту. Контейнеры герметизировали и подвергали нагреву до температуры 900 °С с выдержкой при ней в течение 2 ч и до 1100 °С, $\tau = 4$ ч. Затем проводили их охлаждение вместе с печью длительностью 6 ч. Состав насыщающих сред представлен в табл. 1.

Техническими условиями (ТУ 48-19-124-91 «Твердые сплавы») регламентированы следующие свойства твердых сплавов: плотность, средний предел прочности при изгибе, твердость HRA и коэффициент стойкости при резании. Из всех перечисленных характеристик непосредственно на изделиях возможно определить твердость по Роквеллу (Виккерсу) и коэффициент стойкости при резании.

Оценку прочности на изгиб твердосплавных штабиков проводили на универсальной разрывной машине модели ИР5047-50-10, имеющей тензометрический силоизмеритель, позволяющий измерять действующую нагрузку с погрешностью ± 1 Н с помощью приспособления для определения напряжения изгиба, изготовленного с учетом ГОСТ 20019-74. Торцевые стороны образцов подвергали алмазной шлифовке до получения отклонения от перпендикулярности не более 0,01 мм и выполняли фаски на ребрах размером 2 мм под углом 45°. Шероховатость поверхности шлифованного образца составляла $R_a < 0,63$.

У образцов твердых сплавов после спекания и ТДН определяли твердость по Виккерсу, микротвердость структурных составляющих (микротвердомер ПМТ-3, АО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург), предел прочности при изгибе, исследовали микроструктуру и тонкую структуру.

Результаты испытаний на твердость представляли собой усредненные значения из 8–10 измерений после их статистической обработки.

Структуру исходных материалов до и после ТДН изучали растровым электронным микроскопом JCM-6000 (Jeol Ltd., Япония) при увеличении 1000–3000 $\times$.

Пластины в исходном состоянии и после ТДН подвергались стойкостным испытаниям на токар-

Таблица 1. Состав насыщающих сред

Table 1. Composition of saturating media

Опыт	Режим обработки	Состав шихты			
		Буферное вещество Al_2O_3 , %	Активатор NH_4Cl , %	Насыщающий элемент	
				Вид	Доля, %
1	Насыщение ЖКС с активатором	50	1,5	$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	48,5
2	Насыщение ЖКС без активатора	50	—	$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	50
3	Насыщение бурой	50	1,5	B_4C	48,5
4	Насыщение оксидом меди	88,5	1,5	CuO	10
5	Насыщение ЖКС + TiC	50	—	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{TiC}$	25 + 25

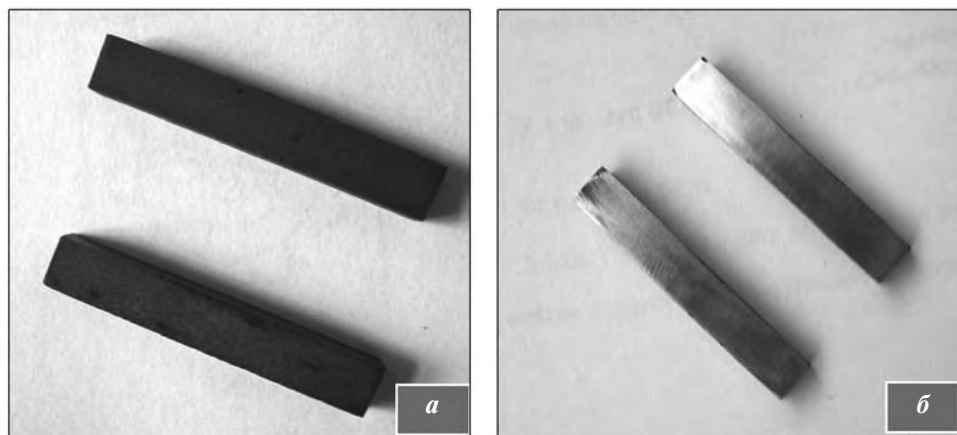


Рис. 1. Внешний вид образцов до (а) и после (б) шлифования

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

но-винторезном станке модели 1А616 путем торцевого точения осевой заготовки из стали марки ОС (близкой по структуре и свойствам к Ст45) размером 210×1650 мм из непрерывнолитого металла (ГОСТ 4728-2010).

Точение осуществлялось от центра к периферии без применения смазочной охлаждающей жидкости. Резец с неперетачиваемой пластиной устанавливался на линии центров станка, его вылет из резцедержателя выбирали 40 мм. Геометрические параметры резца были следующие: передний угол — 15°, задний — 12°, радиус при вершине — 0,5 мм. Режимы резания: глубина резания — 1 мм; подача — 0,1 мм; частота вращения шпинделя станка — 400 мин⁻¹. Скорость резания изменялась от 25 до 200 м/мин. Резание производилось методом поперечного точения твердосплавных пластин в 1 проход. После точения на пластинах измеряли величину износа по передней и задней поверхностям.

Размер карбидов вольфрама в структуре определялся методом секущих по ГОСТ 21073.3-75. Выбиралось 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 использовалась программа обработки изображений «Thixomet[®] PRO», которая позволяет наблюдать большую площадь изучаемой поверхности образца с высоким разрешением. С помощью этой программы были получены максимальные размеры включений карбидов вольфрама и гистограммы индивидуальных замеров

HV для твердых сплавов ВК6 и ВК15 в исходном состоянии и после ТДН.

Для частиц карбида вольфрама были измерены: объемная доля карбидов, число их зерен, число пересечений зерен, длина карбидов и их площадь, среднее межчастичное расстояние, средний диаметр зерен по Ферету.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург).

Результаты и их обсуждение

Для исследования микроструктуры образцов их шлифовали, полировали и подвергали травлению. Состав травителя: гидроксид натрия — 30 %; красная кровяная соль ($K_2Cr_2O_5$) — 30 %; вода — 40 %. Травили в течение 40 с. Микроструктуры поверхностного слоя твердых сплавов представлены на рис. 2.

Было установлено, что при термодиффузионном насыщении повышение температуры с 900 до 1100 °С способствует росту глубины насыщенного слоя для твердых сплавов ВК6 и ВК15, улучшению их эксплуатационных характеристик за счет меньшего количества пор, включений и разрывов в поверхностном слое, что можно объяснить увеличением интенсивности диффузии различных соединений (хлорида аммония, гексацианоферрата калия, оксида меди, карбида титана) с активаторами и без них и перераспределением примесей в процессе полиморфного превращения.

С помощью программы анализа изображений «Thixomet[®] Pro» были получены максимальные

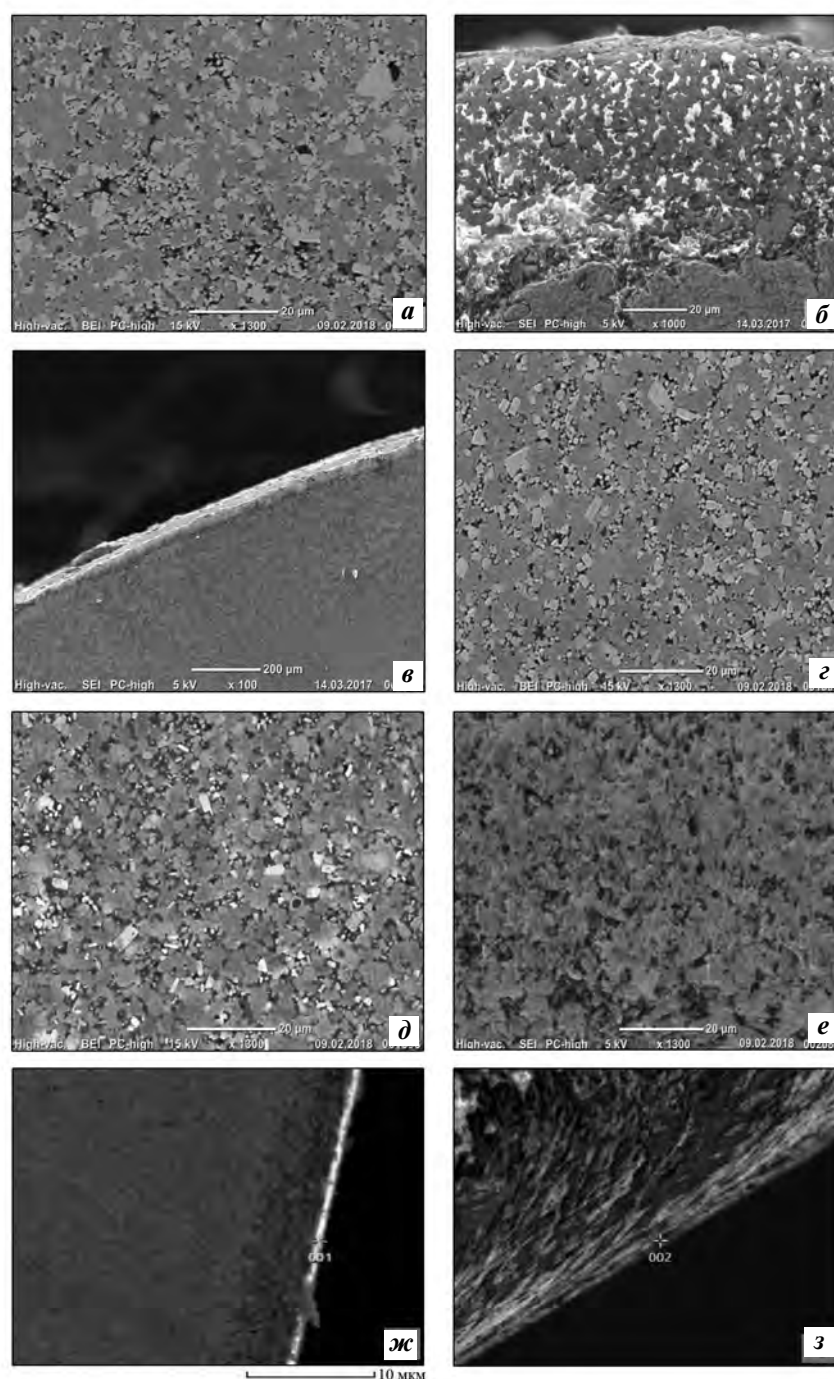


Рис. 2. Микроструктуры образцов твердых сплавов ВК6 и ВК15 после ТДН при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Глубина насыщения образцов составила 0,5–1,0 мм

а – исходный ВК6 ($\times 1300$), микротвердость $H_{\mu} = 1650\text{ Н/мм}^2$; **б** – после насыщения бурой B_4C ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1727\text{ Н/мм}^2$;
в – насыщение ЖКС без активатора ($\times 100$), $H_{\mu} = 1727\text{ Н/мм}^2$; **г** – насыщение ЖКС с активатором NH_4Cl ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1757\text{ Н/мм}^2$;
д – исходный ВК15 ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1550\text{ Н/мм}^2$; **е** – насыщение ЖКС без активатора ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1656\text{ Н/мм}^2$;
ж – насыщение CuO ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1669\text{ Н/мм}^2$; **з** – насыщение ЖКС с активатором NH_4Cl ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1629\text{ Н/мм}^2$

Fig. 2. Microstructures of VK6 and VK15 hard alloy samples after thermodiffusion saturation at $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sample saturation depth was 0.5–1.0 mm

a – initial VK6 ($\times 1300$), microhardness $H_{\mu} = 1650\text{ N/mm}^2$; **б** – after B_4C borax saturation ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1727\text{ N/mm}^2$;
в – yellow blood salt saturation without activator ($\times 100$), $H_{\mu} = 1727\text{ N/mm}^2$; **г** – yellow blood salt saturation with activator NH_4Cl ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1757\text{ N/mm}^2$;
д – initial VK15 ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1550\text{ N/mm}^2$; **е** – yellow blood salt saturation without activator ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1656\text{ N/mm}^2$;
ж – CuO saturation ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1669\text{ N/mm}^2$; **з** – yellow blood salt saturation with NH_4Cl activator ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1629\text{ N/mm}^2$

Таблица 2. Максимальный размер частиц карбида вольфрама в структуре образца ВК6

Table 2. Maximum tungsten carbide particle size in VK6 sample structure

Образец	Параметры частиц карбида вольфрама		
	Площадь, мкм ²	Длина, мкм	Максимальный диаметр, мкм
Исходный	358	21,7	26,3
После насыщения ЖКС без активатора	71,9	17,5	18,7
После насыщения ЖКС с активатором NH ₄ Cl	231	34,7	34,9

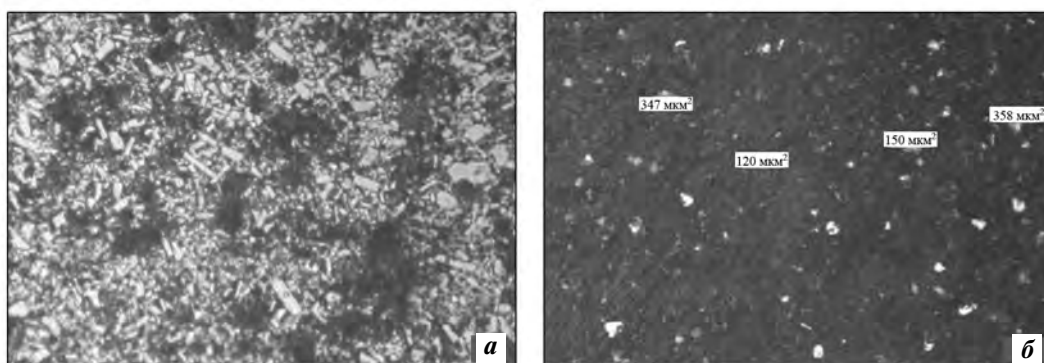


Рис. 3. Площадь карбидов вольфрама твердого сплава ВК6 после ТДН по режиму: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$

a – внешний вид карбидов вольфрама в исходном образце ($\times 500$); *б* – площадь карбидов после ТДН ($\times 100$)

Fig. 3. Surface area of VK6 hard alloy tungsten carbides after thermodiffusion saturation in the following mode: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ at $t = 900^\circ\text{C}$

a – appearance of tungsten carbides in initial sample ($\times 500$); *б* – surface area of carbides after thermodiffusion saturation ($\times 100$)

размеры частиц карбида вольфрама (табл. 2) твердого сплава ВК6 до и после ТДН по режиму: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$.

Определена площадь карбидов вольфрама в образцах ВК6 (рис. 3).

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что площадь частиц карбида вольфрама твердого сплава ВК6 после ТДН без активатора сократилась на 80 %, с активатором — на 35 %, максимальный диаметр после ТДН без активатора уменьшился на 28 %, а с активатором — увеличился на 32 %.

На гистограммах, полученных в ходе исследований, определено, что минимальный размер площади частиц карбидов вольфрама в образцах сплавов после ТДН уменьшился в 100 раз, а максимальный размер частиц карбида вольфрама увеличился в 5 раз, что свидетельствует о процессе измельчения карбидных частиц.

Для определения износа при резании выполняли 1 проход, после чего фиксировали износ по зад-

ней ($h_{з.п}$) и передней ($h_{п.п}$) поверхностям пластин сплава (табл. 3).

В опытах 3–12 (см. табл. 3) увеличение прочности на изгиб составляет от 13,6 до 57 % в сравнении с исходным состоянием. Твердость повышается незначительно — до 5 %. Износ при резании уменьшается в 4 раза.

Зависимость между напряжением при изгибе и относительной продольной деформацией для твердых сплавов ВК6 и ВК15 до и после ТДН представлена на рис. 4. Ее анализ свидетельствует об увеличении модуля нормальной упругости после ТДН.

Стойкость образцов при испытании резанием повышается до 4 раз. Нельзя сделать однозначный вывод по стойкостным испытаниям точением, так как наблюдается большой разброс величины износа даже на одинаково обработанных образцах. В дальнейших стойкостных испытаниях рекомендуется увеличить число проходов, поскольку износ после 1-го прохода зачастую незначителен и

Таблица 3. Данные по стойкостным испытаниям твердосплавных образцов

Table 3. Wear resistance test results for hard-alloy samples

Опыт	Марка сплава	Режим ТДН		Твердость, HV	Предел прочности на изгиб $\sigma_{изг}$, МПа	Износ при резании, мм	
		Среда	t , °C			$h_{п.п}$	$h_{з.п}$
1	ВК6 _{исх}			1600	1359	0,25	0,25
2	ВК15 _{исх}			1521	1817	0,28	0,26
3	ВК6 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + B_4C$	900	1638	1918	0,10	0,08
	ВК6 ₂				1920	0,14	0,08
4	ВК6 ₁	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1648	2798	0,12	0,1
	ВК6 ₂				2800	0,15	0,1
5	ВК6 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1680	2703	Скол	Скол
	ВК6 ₂				2700	0,1	0,12
6	ВК6	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6) + TiC$	900	1621	2996	0,18	0,14
7	ВК6	$Al_2O_3 + NH_4Cl + B_4C$	1100	1650	3041	0,04	0,06
8	ВК6	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6) + TiC$	1100	1621	2582	0,16	0,08
9	ВК6	$Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$	1100	1621	3121	0,12	0,1
10	ВК15 ₁	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1590	2411	0,144	0,12
	ВК15 ₂				2420	0,16	0,1
11	ВК15 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1595	2320	0,11	0,12
	ВК15 ₂				2325	0,1	0,12
12	ВК15 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + CuO$	900	1540	2104	0,16	0,13
	ВК15 ₂				2110	0,12	0,17

Примечание. В опытах 3–5 и 10–12 измерения выполняли для двух образцов (1 и 2 в индексе).

может быть связан с дефектным поверхностным слоем.

Значения микротвердости на образцах твердых сплавов ВК6 и ВК15 после ТДН выше, чем в их исходном состоянии. Лучшей средой ТДН, при которой повышаются эксплуатационные характеристики твердых сплавов ВК6 и ВК15 в 4 раза, оказалась шихта $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при температурном режиме 900 °C.

Для выявления общей тенденции упрочнения твердых сплавов и обоснованного выбора оптимального режима ТДН был проведен фрактографический анализ изломов образцов до и после ТДН. Фрактографии изломов, полученные на электронном микроскопе при увеличениях 1000 и 3000, представлены на рис. 5 и 6.

Анализ фрактографий изломов показывает, что с увеличением температуры ТДН характер

излома практически не меняется (хрупкий излом проходит по границам зерен), однако наблюдается уменьшение размеров межзеренных фасеток из-за наличия хрупких выделений частиц карбида вольфрама.

После проведения рентгеноструктурного анализа образцов твердых сплавов ВК6 и ВК15 до и после ТДН сопоставляли теоретические дифракционные углы θ , полученные на дифрактограмме, и определяли соответствующие индексы Миллера (hkl). Интенсивность дифракционных линий пропорциональна количеству фазы в сплаве, т.е. чем больше интенсивность, тем большее количество структурной составляющей отмечается в сплаве. Минимальное распознаваемое содержание Со — 3 %. Линии Со малоинтенсивные, а линии WC и W₂C — более интенсивные. Получено фактическое расположение линий (фазовый анализ) (табл. 4).

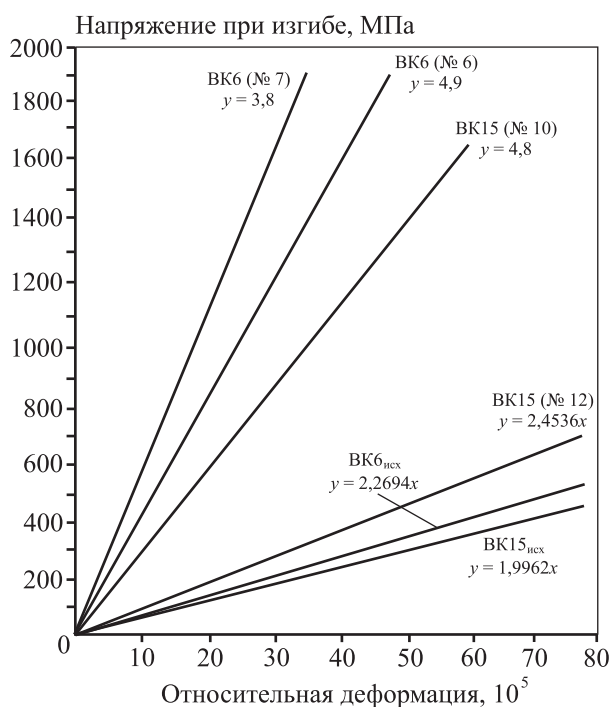


Рис. 4. Зависимость между напряжением при изгибе и относительной продольной деформацией образцов изучаемых твердых сплавов до и после ТДН

Номера образцов соответствуют обозначениям опытов в табл. 3

Fig. 4. Dependences between flexural stress and relative longitudinal deformation of samples from hard alloys investigated before and after thermodiffusion saturation

Sample numbers correspond to experiment designations in Table 3

Из табл. 4 видно, что после ТДН твердого сплава ВК6 все линии (hkl) смещаются в сторону больших углов. В табл. 5 приведены данные об изменении внутризеренной структуры карбида вольфрама в сплаве ВК6 после ТДН по режиму, обеспечиваю-

Таблица 4. Интенсивность линий рентгеновского спектра для твердого сплава ВК6

Table 4. Intensity of Raman spectrum lines for VK6 hard alloy

Линии (hkl)	Фаза	2 θ , град	
		Исходное состояние	После ТДН (режим $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$, $t = 900^\circ C$)
(100)	WC	44,17	44,42
(101)	W ₂ C	52,00	52,21
(100)	Co	54,08	54,17
(101)	Co	60,67	60,88
(110)	W ₂ C	77,63	77,92
(110)	WC	95,80	96,17
(200)	W ₂ C	95,45	95,52
(111)	WC	95,83	96,19
(110)	Co	101,68	102,25

щему минимальный износ образцов при испытаниях резанием.

Рентгенографический анализ показал, что при ТДН с использованием активатора у образцов ВК6 и ВК15 изменяется структура карбида вольфрама. Термодиффузионное насыщение мало изменило положение линий (100), (101), (110) карбидов вольфрама по сравнению с исходным состоянием и, следовательно, сумму главных напряжений. Наблюдается увеличение периода решетки кобальта. Можно предположить, что идет дополнительное растворение WC в кобальте. В образцах, обработанных по режиму: $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при $t = 900^\circ C$, происходит уменьшение блоков мозаики WC и рост микродеформаций решетки (см. табл. 5). Таким образом, при ТДН твердых сплавов

Таблица 5. Результаты рентгеноструктурного анализа твердого сплава ВК6

Table 5. Results of VK6 hard alloy X-ray diffraction analysis

Состояние образца	Фазовый состав	Период решетки a , нм	Размер блоков мозаики D , 10^{-7} м	Величина микродеформации $\Delta a/a \cdot 10^3$	Плотность дислокации ρ , 10^{-15} м^{-3}
Исходное	WC	0,29	0,54	2,11	1,47
	Co	0,2514	0,38	3,98	2,15
После ТДН ($Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при $t = 900^\circ C$)	WC	0,602	0,36	4,37	2,77
	W ₂ C	0,58	0,30	4,21	2,85
	Co	0,3604	0,26	6,36	5,56

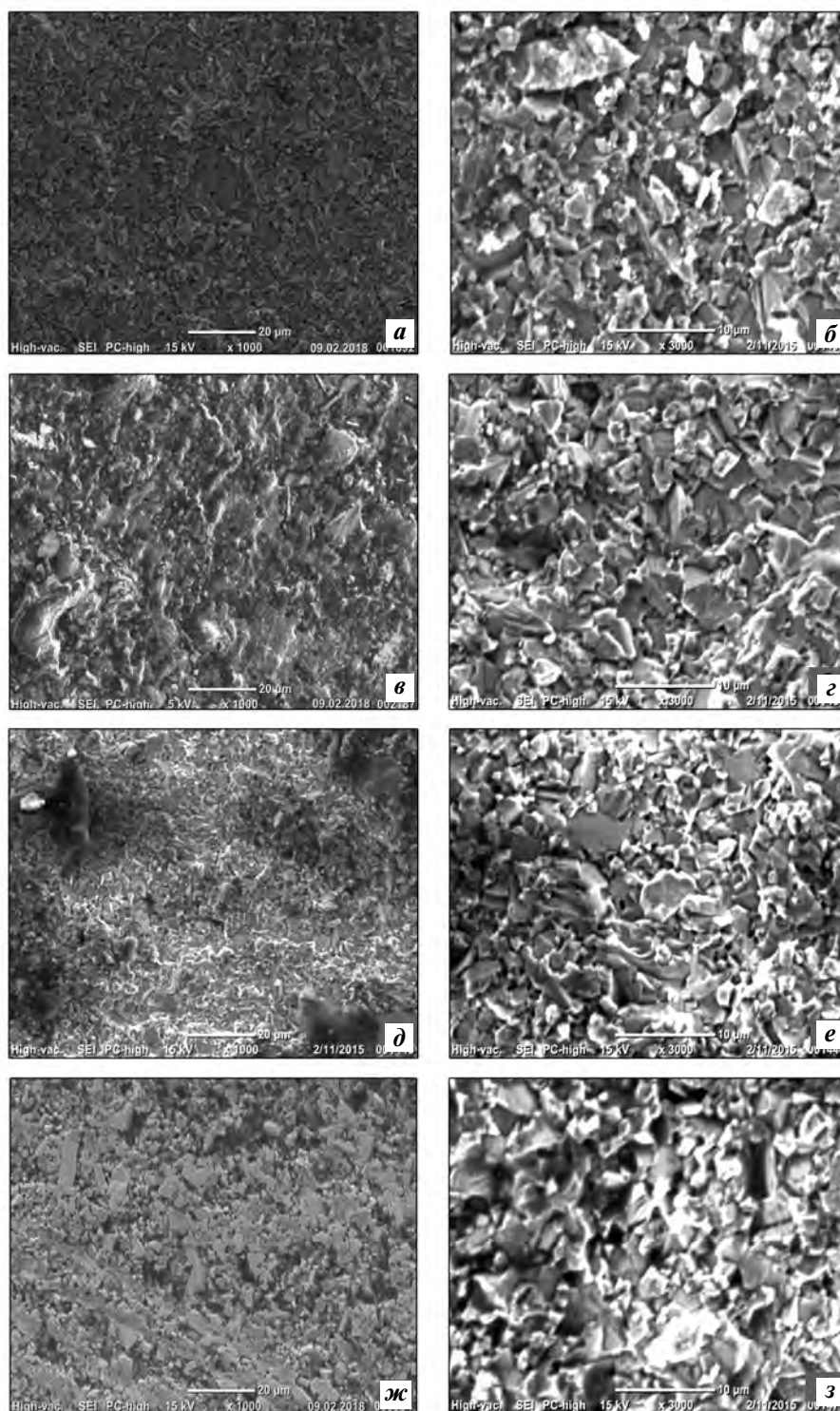


Рис. 5. Фрактографии изломов твердого сплава ВК6

a–г – насыщение $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$ (*a, б*) и 1100°C (*в, г*)

д–з – насыщение $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3\text{Cl} + \text{B}_4\text{C}$ при 900°C (*д, е*) и 1100°C (*ж, з*)

Слева – увеличение $1000\times$, справа – $3000\times$

Fig. 5. Fractographs of VK6 hard alloy fractures

a–г – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ saturation at $t = 900^\circ\text{C}$ (*a, б*) and 1100°C (*в, г*)

д–з – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3\text{Cl} + \text{B}_4\text{C}$ saturation at 900°C (*д, е*) and 1100°C (*ж, з*)

$1000\times$ magnification is shown on the left, $3000\times$ magnification is shown on the right

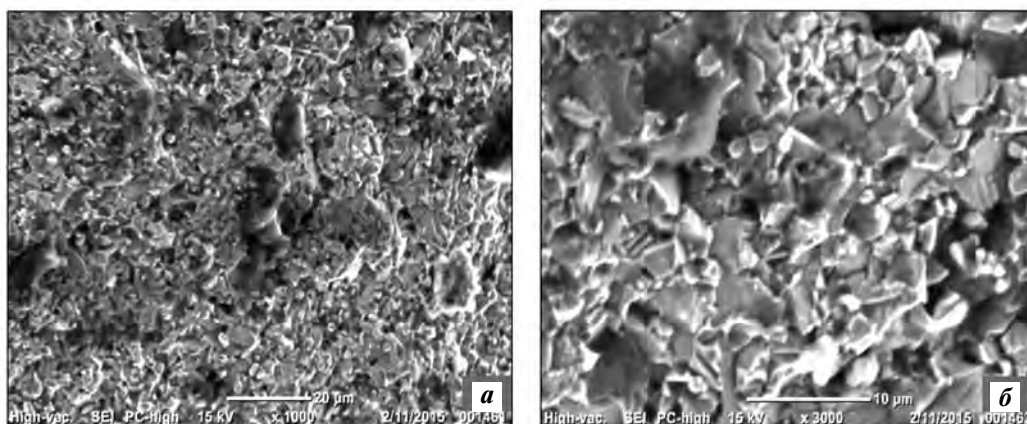


Рис. 6. Фрактография излома твердого сплава ВК15

a – 1000 $\times$; *б* – 3000 $\times$

Режим ТДН: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$

Fig. 6. Fractographs of VK15 hard alloy fracture

a – 1000 $\times$; *б* – 3000 $\times$

Thermodiffusion saturation mode: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ at $t = 900^\circ\text{C}$

ВК6 и ВК15 осуществляется их упрочнение, которое выражается в дроблении блоков мозаики в зернах WC, росте микродеформаций решетки и изменении свойств кобальтовой связующей. То есть эти факторы влияют на эксплуатационные характеристики твердых сплавов (твердость, прочность и износ при резании).

В результате ТДН твердых сплавов без активатора имеют место дополнительное растворение карбидов вольфрама в кобальте (WC в Co) и изменение периода решетки.

В целом процесс ТДН твердых сплавов группы ВК дает повышение эксплуатационных свойств, но требуются дальнейшие углубленные исследования по подбору температурных режимов.

Заключение

В результате проведенной работы по термодиффузионному насыщению поверхности образцов (штабиков) твердых сплавов ВК6 и ВК15 установлено, что после ТДН по сравнению с исходным состоянием:

- твердость изделий увеличилась незначительно (до 5 %);
- значения микротвердости на образцах стали выше;
- прочностные свойства изделий возросли до 57 %;
- стойкость при испытаниях резанием повысилась до 2 раз;

— глубина диффузионного слоя с повышением температуры ТДН с 900 до 1100 $^\circ\text{C}$ для твердых сплавов ВК6 увеличилась, а его эксплуатационные характеристики возросли за счет меньшего количества пор, включений и разрывов в поверхностном слое, что можно объяснить повышением интенсивности диффузии различных соединений (хлорида аммония, гексацианоферрата калия, оксида меди, карбида титана) с активаторами и без них и перераспределением примесей в процессе полиморфного превращения.

Фрактографический анализ изломов образцов до и после ТДН показал, что с увеличением температуры ТДН происходит уменьшение размеров частиц карбида вольфрама в изломе.

Площадь частиц карбида вольфрама твердого сплава ВК6 после ТДН без активатора снизилась на 80 %, с активатором — на 35 %, максимальный диаметр после ТДН без активатора уменьшился на 28 %, а с активатором — увеличился на 32 %. Из данных полученных гистограмм установлено, что минимальный размер площади частиц карбидов вольфрама после ТДН уменьшился в 100 раз, а максимальный размер частиц карбида вольфрама увеличился в 5 раз, что соответствует процессу измельчения карбидных частиц;

Установлено, что наиболее оптимальной насыщающей средой является шихта $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, а наиболее благоприятным температурным режимом — $t = 900^\circ\text{C}$; в результате этого

эксплуатационные характеристики твердых сплавов ВК6 и ВК15 повышаются в 2 раза.

В настоящее время проводятся промышленные испытания изделий из твердых сплавов после ТДН в ООО «Технология» (г. Оренбург), по завершении которых будут выданы рекомендации по внедрению термомодифузионной обработки изделий из твердых сплавов при подготовке режущего инструмента.

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. Pulverment.* 1975. Vol. 23. No. 1. P. 24—36.
9. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO₂ 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. Materialovedenie. Moscow: Mashinostroyeniye, 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: Mashinostroyeniye, 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., Shirase F. High resolution microscopy study in Cr₃C₂-doped WC—Co. *J. Mater. Sci.* 2001. No. 36. P. 3885—3890.
15. Jaensson B.O. Die untersuchung von Verformungserscheinungen in hochfeste WC—Co Legierungen mit Hilfe eines neuen lokalisierungsverfahrens für die Abdruckelektronenmikroskopie. *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 Orenburgskogo gos. un-ta.* 2014. No. 4. P. 289—295 (In Russ.).
17. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. М.: Металлургиздат, 1962.
Tret'yakov 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. Осолкова 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.
Hindrik 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 621.318.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-71-82

Получение композиционного материала на основе частиц Fe_3O_4 , плакированных наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей

© 2021 г. И.А. Шорсткий, Н. Яковлев

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ), г. Краснодар, Россия

Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), Singapore

Статья поступила в редакцию 04.03.20 г., доработана 04.11.20 г., подписана в печать 09.11.20 г.

Аннотация: Рассмотрен процесс плакирования микросферических частиц Fe_3O_4 в плотную оболочку наночастиц Al с помощью наложения вращающегося магнитного поля (ВМП) одинаково ориентированных постоянных магнитов (NN, SS). Представлена авторская установка для создания ВМП. Плакированные частицы магнетита использовали для формирования композиционного материала с плотноупакованной структурой. По полученным фотоматериалам описан переход массива частиц Fe_3O_4 из волокнистой диспергированной структуры в плотную упаковку при наложении ВМП. Получены спектры отражения, поглощения и ослабления электромагнитного излучения композиционных материалов с частицами формата «ядро–оболочка» для различных толщин материала. Установлен минимум коэффициента отражения на уровне –4,5 дБ. Сравнительный анализ спектров ослабления показал, что при наличии оболочки Al-наночастиц на микросферических частицах Fe_3O_4 в композиционном материале данный показатель снижается, в отличие от частиц без оболочки. Для объяснения спектров отражения и поглощения развивается гипотеза о влиянии плотности поверхностных зарядов в наплаиваемой оболочке на изменение намагниченности частиц Fe_3O_4 . Представленный способ плакирования микрочастиц Fe_3O_4 наночастицами Al с помощью вращающегося магнитного поля позволяет создавать композиционные материалы большого размерного ряда для широкого спектра применений. Возможность формирования структуры укладки магнитоуправляемых частиц на базе разработанных установки и методики открывает новые перспективы в различных областях науки – от микроэлектронной техники до создания регулируемой фильтрации с помощью вращательного магнитного поля.

Ключевые слова: композиционный материал, магнетит, вращающееся магнитное поле, плакирование, электромагнитное поглощение, вихревой ток, массив.

Шорсткий И.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения, рук-ль конструкторского бюро «ТехМаш» КубГТУ (350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2). E-mail: i-shorstky@mail.ru.

Яковлев Н. – докт. техн. наук, науч. сотр. Института исследования материалов и инженерии (IMRE) (138634, Singapore, # 08-03, Innovis, Fusionopolis Way, 2). E-mail: niko-y@imre.a-star.edu.sg.

Для цитирования: Шорсткий И.А., Яковлев Н. Получение композиционного материала на основе частиц Fe_3O_4 , плакированных наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 1. С. 71–82.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-71-82.

Obtaining a composite material based on Fe_3O_4 particles coated with Al nanoparticles using a rotating magnetic field

I.A. Shorstkii, N. Yakovlev

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), Singapore

Received 04.03.2020, revised 04.11.2020, accepted for publication 09.11.2020

Abstract: The paper focuses on the process of microspherical Fe_3O_4 particle cladding into a dense shell of Al nanoparticles using a rotating magnetic field (RMF) of uniformly oriented permanent magnets (NN, SS). The author's unit for generating a rotating magnetic field is presented. Coated magnetite particles were used to form a composite material with a close-packed structure. The transition of an array of Fe_3O_4 particles from a fibrous dispersed structure to a dense packing upon applying a rotating magnetic

field is described according to obtained photo materials. The spectra of reflection, absorption and attenuation of electromagnetic radiation of composite materials with «core-shell» particles are obtained for various material thicknesses. The minimum reflection coefficient is set at -4.5 dB. According to the comparative analysis of attenuation spectra, this indicator decreases in the presence of an Al nanoparticle shell on microspherical Fe_3O_4 particles in the composite material in contrast to particles without a shell. To explain the reflection and absorption spectra, we develop a hypothesis about the effect of the surface charge density in the layered shell on the change in the of Fe_3O_4 particle magnetization. The presented method of cladding Fe_3O_4 microparticles with Al nanoparticles using a rotating magnetic field makes it possible to create composite materials of a large size range for a wide range of applications. The possibility of forming a structure of magnetically controlled particle arrangement based on the developed unit opens up new prospects in various fields of science – from microelectronic technology to the creation of controlled filtration using a rotating magnetic field.

Keywords: composite material, magnetite, rotating magnetic field, cladding, electromagnetic absorption, eddy current, array.

Shorstkii I.A. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of technological equipment and life-support systems of Kuban State Technological University (KubSTU), head of the design Bureau «TechMash» of KubSTU (350072, Russia, Krasnodar, Moskovskaya str., 2). E-mail: i-shorstky@mail.ru.

Yakovlev N. – Dr. Sci. (Eng.), research scientist of Advanced Characterisation and Instrumentation Department of Institute of Materials Research and Engineering (IMRE) of A*STAR (138634, Singapore, # 08-03, Innovis, Fusionopolis Way, 2). E-mail: niko-y@imre.a-star.edu.sg.

For citation: Shorstkii I.A., Yakovlev N. Obtaining a composite material based on Fe_3O_4 particles coated with Al nanoparticles using a rotating magnetic field. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 71–82 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-71-82.

Введение

Разработка и создание эффективных материалов-поглотителей и экранирующих материалов являются актуальной задачей нано- и микроэлектроники, радиотехники и других смежных отраслей микро- и наносистем [1]. В этом направлении перспективно получение композиционных материалов (КМ) формата «ядро—оболочка», когда ядро армируется тонким слоем частиц, свойства которых отличны от свойств ядра [2–5]. В таких КМ наблюдается возможность совмещения хороших поглощающих характеристик, малого удельного веса, небольшой толщины материала и широкого диапазона частоты поглощения. При этом важным является обеспечение однородного распределения частиц в матрице с достижением прочной межфазной связи между матрицей и армированием [6].

В качестве ядра для таких материалов обычно рассматривают металлы или магнитные материалы. Однако, к примеру, хорошо известный магнетит-поглотитель Fe_3O_4 , несмотря на его магнитные свойства, имеет ограниченный частотный диапазон полосы поглощения, что сдерживает его широкое практическое применение. Использование Fe_3O_4 в комбинации с другими материалами-металлами и материалами-диэлектриками в качестве оболочки открывает новые синергетические эффекты в виде улучшенных характеристик поглощения-отражения электромагнитного излучения (ЭМИ). Для частиц Fe_3O_4 изучен широкий спектр оболочек в виде полимерных материалов [7,

8], углеродных композитов [9, 10] или алюминиевых частиц [11].

В зависимости от природы материала оболочки применяют гидротермический способ нанесения [12], механическое измельчение [11], полимеризацию [13] или комбинацию нескольких методов. Прочная связь ядра и оболочки приводит к возникновению скин-эффекта, вызванного сильными вихревыми токами [14]. Скин-эффект — это тенденция переменного электрического тока распределяться внутри проводника. Наибольшая плотность тока достигается на поверхности и уменьшается с проникновением в глубь проводника. Для ферромагнитного проводника скин-эффект приводит к частичному ослаблению внутреннего магнитного поля и, как следствие, ухудшению комплексной проницаемости [14, 15]. Таким образом, возникает вопрос: необходима ли прочная связь ядра и оболочки при разработке композитных материалов для поглощения ЭМИ?

В данной работе предлагается простой, но эффективный метод, позволяющий осуществлять процесс плакирования микрочастиц Fe_3O_4 плотным слоем наночастиц Al на основе вращающегося магнитного поля диполей. Параллельно с этим рассматривается гипотеза о влиянии скин-эффекта на характеристики поглощения и отражения ЭМИ композитного материала, состоящего из частиц формата «ядро—оболочка».

Целью работы являются формирование композиционных материалов на основе частиц Fe_3O_4 , покрытых плотной оболочкой наночастиц Al во вращающемся магнитном поле диполей, и определение спектров отражения, поглощения и ослабления их электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

Методика исследований

Материалы

Объектами исследования служили микросферические частицы Fe_3O_4 со средним размером 60 ± 10 мкм. В качестве их оболочки использовали наночастицы Al со средним размером 60 ± 10 нм. Для сравнительного анализа характеристик композиционных материалов дополнительно получали КМ на основе смеси Fe_3O_4 и порошка бронзы, частицы которого представляют сплав меди и олова со средним размером чешуек от 10 до 100 мкм. В качестве основы композиционных материалов использовали парафин.

Методы

Подготовку объемных образцов КМ проводили с применением вращающегося магнитного поля (ВМП) на базе разработанной установки (рис. 1) [16]. Она состояла из стеклянной ячейки, установленной во вращающейся насадке с двумя постоянными неодимовыми магнитами (диаметр 30 мм, магнитная сила $B = 1,2$ Тл).

Процесс получения композиционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ (ФА) проходил в два этапа (рис. 2). Для этого в стеклянной ячейке размещали микросферические частицы Fe_3O_4 . Вокруг ячейки с помощью вращения постоянных магнитов во вращающейся насадке создавали вращающееся магнитное поле постоянных магнитов с ориентацией NN или SS. Стеклянную ячейку фиксировали для исключения возможности прокручивания. При вращении постоянных магнитов частицы Fe_3O_4 увлекались магнитным полем.

В данную систему частиц Fe_3O_4 порционно вносили наночастицы алюминия в массовом соотношении $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 90 : 10$. При NN (SS)-ориентации полюсов постоянных магнитов происходило равномерное перемешивание смеси частиц с последующим плакированием микросферических частиц Fe_3O_4 наночастицами Al. Для вовлечения в процесс всего объема смеси платформа совершала возвратно-поступательные движения по

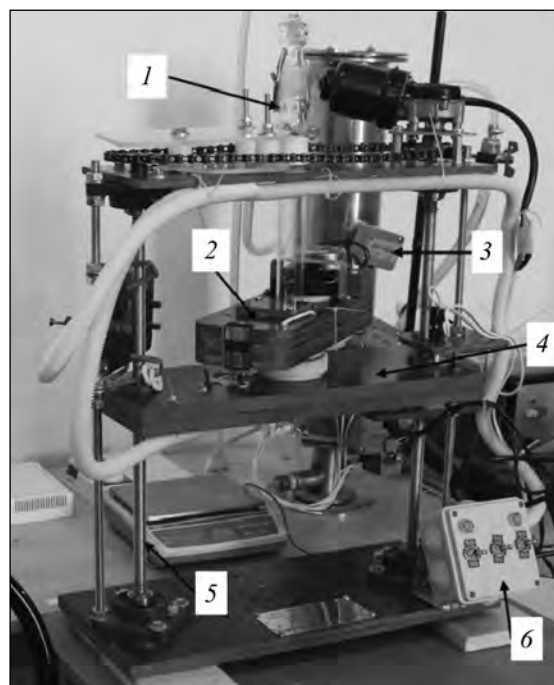


Рис. 1. Установка для создания вращающегося магнитного поля постоянных магнитов

1 – стеклянная ячейка, 2 – насадка с постоянными магнитами, 3 – шаговый двигатель, 4 – платформа, 5 – направляющие, 6 – пульт управления

Fig. 1. Unit for generating a rotating magnetic field of permanent magnets

1 – glass cell, 2 – tip with permanent magnets, 3 – stepper motor, 4 – platform, 5 – guide rails, 6 – control panel

направляющим. Процесс вращения постоянных магнитов проводили до образования видимой однородности смеси частиц.

На втором этапе меняли полярность диаметрально противоположно расположенных постоянных магнитов на NS, обеспечивая постоянное вращение, и к смеси частиц Fe_3O_4 с наночастицами Al добавляли парафин в объемном соотношении 1 : 1. Данная композиция доводилась до температуры плавления парафина с помощью спиртовой горелки с ее поддержанием до достижения необходимой однородности массы. После этого вращение постоянных магнитов прекращалось, и парафин застывал. Полученный композитный материал извлекался из стеклянной ячейки, и из него нарезались образцы размерами 23×10 мм² и толщинами от 0,8 до 5 мм с соблюдением условия совмещения направления вектора магнитного поля диполей постоянных магнитов с длинной стороной образцов.

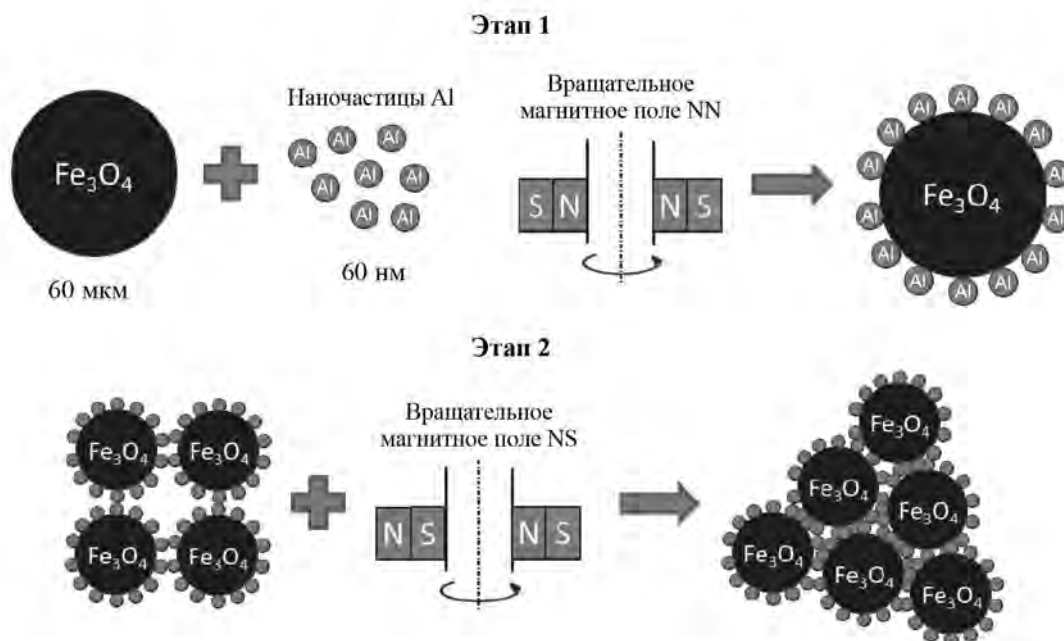


Рис. 2. Схематичное изображение этапов формирования композиционного материала

Этап 1 – плакирование ядра в установке с ориентацией постоянных магнитов NN

Этап 2 – формирование структуры плотной упаковки частиц в установке с ориентацией постоянных магнитов NS

Fig. 2. Schematic image of composite material formation stages

Stage 1 – core cladding in the unit with permanent magnet orientation NN

Stage 2 – forming a closely-packed structure of particles in the unit with permanent magnet orientation NS

Процесс изготовления композиционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Cu—Sn}$ (FCS) на основе смеси частиц Fe_3O_4 и микрочастиц бронзы осуществляли по аналогичной с композитом FA технологии.

Фазовый состав

Для определения состава композитного материала FA использовался рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре XRD-7000 S (Zhimadzu, Япония). Рентгеновская трубка содержала медный анод с излучением CuK_α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Диапазон углов составлял $2\theta = 5\div 80$ град, напряжение на трубке — 40 кВ, ток — 0,03 А, шаг сканирования — 0,02 град. Идентификация фаз образцов проводилась с применением базы данных порошковых дифрактограмм PDF-2 и PDF-4.

Элементный анализ

Элементный анализ композиционного материала проводили с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на базе спектрометра EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Режимы

измерения на спектрометре EDX-8000: напряжение — 15 кВ (для легких элементов — Na, Mg, K) и 50 кВ (V, Cr, Fe, Rb, Cs); сила тока — $350\div 1000$ мкА; коллиматор — 10 мм; время измерения пробы — 100 с; среда съемок — вакуум.

Микроструктурный анализ

Для анализа микроструктуры поверхности композиционных материалов применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM 7500 (Jeol, Япония). Режимы СЭМ-измерения: напряжение на трубке — 10 кВ, приближение — до $40\,000\times$.

Анализ поглощающих свойств

Спектры отражения и ослабления электромагнитного излучения в частотном диапазоне от 5,6 до 12,0 ГГц определяли с использованием панорамного измерителя ослабления и коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) P2-61 с индикатором Я2Р-67.

Коэффициент отражения ЭМИ для заданных

частоты и толщины КМ рассчитывался (в дБ) по формуле

$$R_L = 20 \lg |(K_S - 1)/(K_S + 1)|, \quad (1)$$

где $K_S = \sqrt{U_R - U_{in}}$ — модуль коэффициента отражения по напряжению; U_R , U_{in} — амплитуды напряжений отраженной и падающей волн.

Результаты и их обсуждение

При анализе рентгенограммы используемых микросферических частиц Fe_3O_4 (рис. 3) было

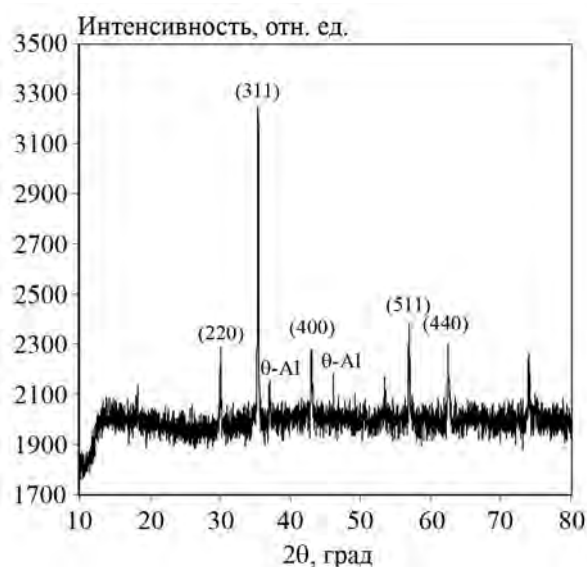


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемых частиц Fe_3O_4
Fig. 3. XRD pattern of Fe_3O_4 particles investigated

установлено, что пиковые значения угла $2\theta = 30,1; 35,40; 43,0; 56,9$ и $62,6$ град соответствуют кристаллическим плоскостям (220), (311), (400), (511), (440) в соответствии со стандартными данными магнетита JCPDS № 00-019-0629. Частицы Al были идентифицированы при значениях $2\theta = 37,5$ и $46,2$ град.

На рис. 4 представлены фотографии отдельных частиц Fe_3O_4 до плакирования и одной из них после покрытия оболочкой из наночастиц Al. С точки зрения механики процесса, плакирование частиц в массиве осуществляется за счет применения вращательного магнитного поля с полюсами магнитов NN (SS) и возникновения в нем механической силы трения между частицами. Частицы Fe_3O_4 изначально ориентировались вдоль силовых линий магнитного поля и в процессе наложения ВМП имели две оси вращения: одну, совмещенную с осью стеклянной ячейки, в центре массива, и другую, перпендикулярную ей и проходящую через центр масс массива частиц. За счет такого сложного движения Al-частицы равномерно нанесли по всей поверхности частиц Fe_3O_4 .

На втором этапе методом макросъемки было исследовано формирование морфологической структуры массива композиционных материалов FA и FCS. Движение смеси частиц во внешнем вращающемся магнитном поле с NS-ориентацией полюсов постоянных магнитов представляет собой замкнутую траекторию, напоминающую цифру 8 (см. таблицу). Происходит запаздывающее движение магнитных частиц относительно центральной оси постоянных магнитов в сторону вращения на $10-12^\circ$. Это связано с высвобождением

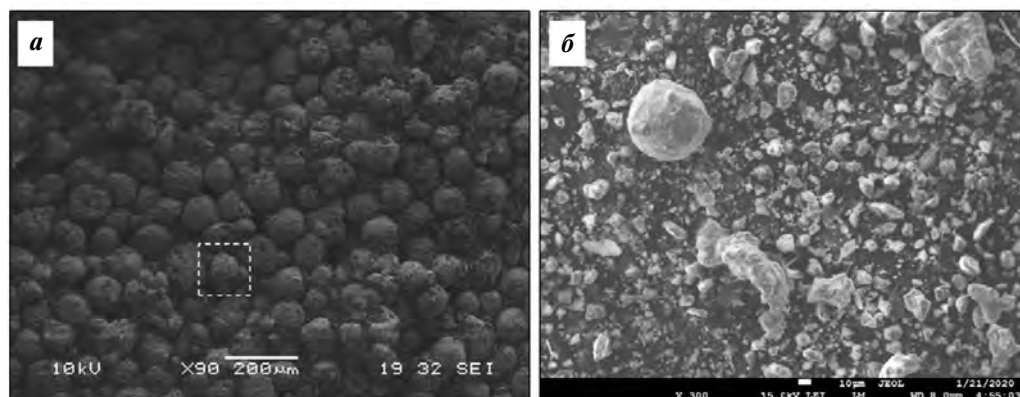
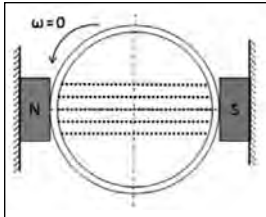
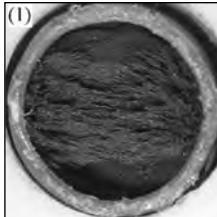
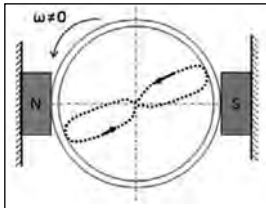
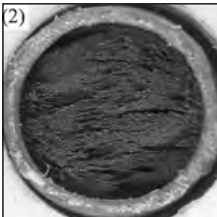
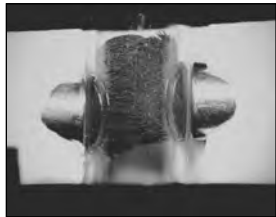
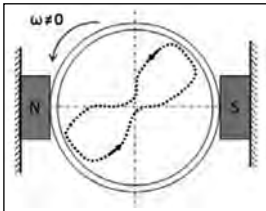
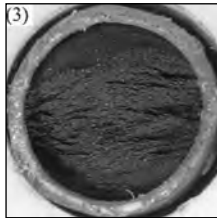
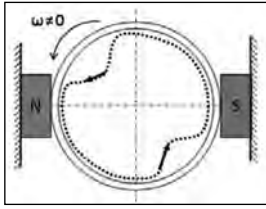
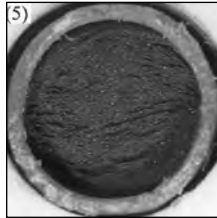
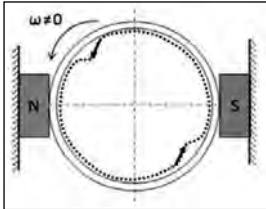
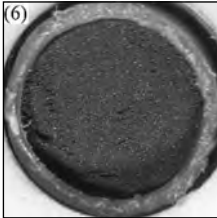


Рис. 4. СЭМ-изображения частиц Fe_3O_4 до покрытия оболочкой (а) и единичной частицы Fe_3O_4 , плакированной слоем наночастиц Al (б)

Fig. 4. SEM images of Fe_3O_4 particles before shell coating (a) and a single Fe_3O_4 particle coated with Al nanoparticle layer (b)

Динамика изменения структуры массива микросферических частиц Fe_3O_4 во вращающемся магнитном поле
 Dynamics of changes in Fe_3O_4 microsphere array structure in rotating magnetic field

Угол поворота, град	Линии упаковки частиц	Поверхностная камера	Фронтальная камера
0			
30			
60			
180			
360			

нием отдельных частиц из цепочки массива и их интеграцией в соседнюю цепочку при взаимном дипольном взаимодействии. С увеличением угла поворота основного сосуда траектория движения частиц сохраняется, однако в движение начинает вовлекаться большее количество частиц. При угле поворота 180° количество волокнистых структур сокращается и поверхность массива частиц приобретает более плотно упакованную структуру. Как показал эксперимент, нескольких оборотов постоянных магнитов достаточно для формирования

массива с равномерной по всему объему плотностью и кубически гранецентрированной плотной упаковкой частиц.

На рис. 5 показан массив частиц композиционного материала FA. На изображении отчетливо видно, что все частицы массива находятся в парафиновой матрице и представлены структурой «ядро—оболочка»: ядро Fe_3O_4 покрыто оболочкой из наночастиц алюминия (белые включения). Их усредненный элементный состав, согласно результатам анализа методом EDX, выражается как

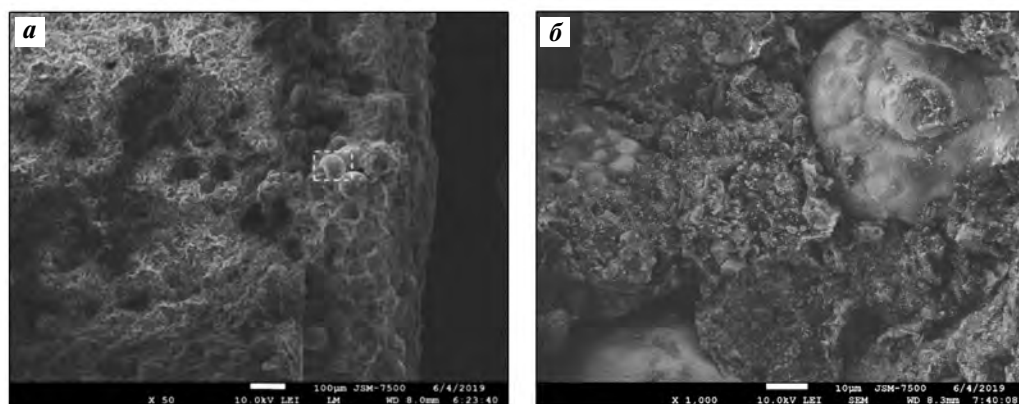


Рис. 5. СЭМ-изображения массива частиц композиционного материала FA в парафиновой матрице с частицами Fe_3O_4 , покрытыми плотным слоем наночастиц Al ($\times 50$) (a) и поверхность выделенной частицы ($\times 1000$) (б)

Fig. 5. SEM images of FA composite material particle array in paraffin matrix with Fe_3O_4 particles coated with dense Al nanoparticle layer ($\times 50$) (a) and surface of a separated particle ($\times 1000$) (б)

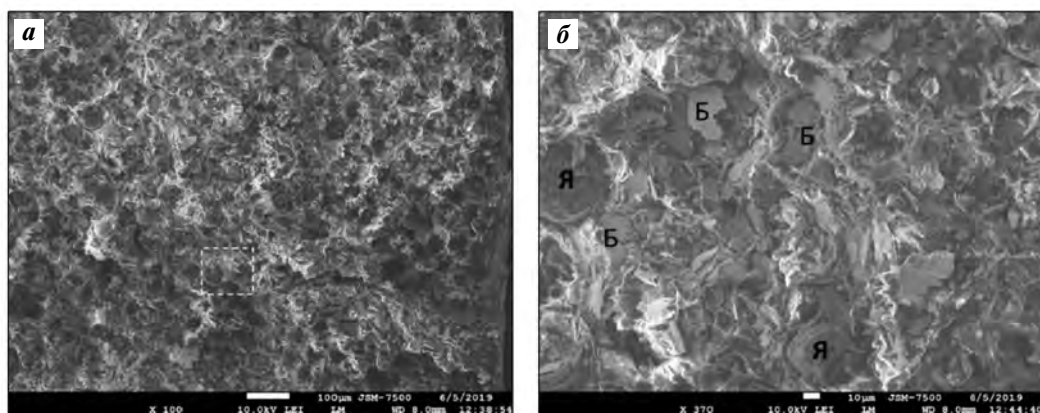


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности композиционного материала FCS в окружении чешуйчатых пластин бронзы (a) и отдельная выделенная область ($\times 370$) (б)
Я – ядро Fe_3O_4 , Б – частицы бронзы

Fig. 6. SEM image of FCS composite material surface surrounded by flaky bronze plates (a) and a separated individual area ($\times 370$) (б)

Я – Fe_3O_4 core, Б – bronze particles

$\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 89 : 11$, что хорошо соответствует тонкому слою частиц оболочки, заложенному при покрытии. Сформированный объемный массив частиц, в соответствии с механизмом воздействия ВМП [17], имеет пористую канальную структуру с порами диаметром ~ 15 мкм. Все поры заполнены наночастицами Al.

При использовании микрочастиц бронзы был получен композиционный материал FSC, поверхность которого представлена на рис. 6. На изображении отчетливо заметны тонкие пластины бронзы, хаотично расположенные в структуре материала. Учитывая положительный эффект влия-

ния на поглощающие характеристики КМ в некоторых работах с применением бронзы [18, 19], для данного КМ были получены спектры отражения и поглощения ЭМИ (приведены далее).

Намагниченность в системе композитного материала FA

Изменение магнитного потока, проходящего через массив сферических частиц, создает вихревые электрические токи. Магнитное поле этих вихревых токов совпадает с направлением вектора внешнего магнитного поля $\mathbf{B}_{\text{ext}}$. Учитывая, что толщина оболочки на несколько порядков меньше

размера микросферической частицы Fe_3O_4 , то, согласно выдвинутой гипотезе о влиянии плотности поверхностных зарядов в наслаиваемой оболочке на изменение намагниченности частиц Fe_3O_4 , по поверхности оболочки ядра также образуются токи циркуляции. При этом нами вводится допущение о наличии непрерывного слоя алюминия на поверхности частиц Fe_3O_4 .

Известно, что для сферической частицы максимальный вихревой ток течет по экватору. Построим модель микрочастицы Fe_3O_4 радиусом a , покрытой слоем наночастиц Al толщиной d , при условии, что во внешнем электромагнитном поле вектор намагниченности ядра (частицы Fe_3O_4) параллелен вектору внешнего магнитного поля ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{B}_{\text{ext}}$), а вектор напряжения ему перпендикулярен ($\mathbf{V} \perp \mathbf{B}_{\text{ext}}$) (рис. 7).

Магнитный момент токов циркуляции сферической частицы Fe_3O_4 , покрытой наночастицами Al, помещенной в магнитное поле, определяется следующим выражением [20]:

$$m = \int_0^{\pi/2} 2M\pi(a+d)^3 \sin^3 \theta d\theta, \quad (1)$$

где M — намагниченность сферической частицы от внешнего магнитного поля, Гс; a — радиус сферической частицы, м; d — толщина слоя наночастиц Al, м; θ — угол между вектором намагниченности и плоскостью окружности. При условии $\theta = 90^\circ$ ($\sin \theta = 1$) магнитный момент вихревых токов составит $m_{\text{FA}} = (4\pi/3)(a+d)^3 M$. Магнитный момент вихревого тока можно выразить через электрический потенциал [20]:

$$m = \frac{4\pi}{3} \varepsilon_0 V_{\text{скин}} a^3 \omega, \quad (2)$$

где $V_{\text{скин}}$ — потенциал зарядов на поверхности шара, В/м; ω — частота вихревого тока, Гц.

Электрическое поле сферической частицы Fe_3O_4 рассматривается как равномерно заряженный шар. Таким образом, электрическое поле на поверхности оболочки из наночастиц Al определяется выражением [20]:

$$E = \frac{a^3}{3\varepsilon_0} \frac{1}{(a+d)^3}, \quad (3)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м. С увеличением частоты внешнего электромагнитного поля СВЧ-диапазона магнитная проводимость и магнитная проницаемость материала создают сдвиг фаз между намагниченностью ча-

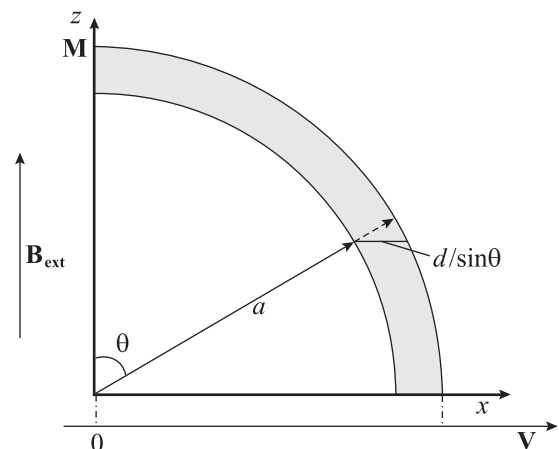


Рис. 7. Модель частицы Fe_3O_4 ,

покрытой слоем частиц Al толщиной d

Fig. 7. Model of a Fe_3O_4 , particle coated with Al particle layer of thickness d

сти и внешним переменным магнитным полем.

Магнитный момент, образованный от вихревых токов, характеризуется частотой внешнего электромагнитного излучения и радиусом оболочки. Энергия, связанная с вихревыми токами, влияет на величину магнитного момента массива частиц и тем самым обеспечивает затухание внешнего электромагнитного поля при проникновении электромагнитной волны по толщине материала. Величину затухания внешнего электромагнитного поля можно определить из уравнения толщины скин-слоя [20]:

$$\delta_{\text{скин}} = \left(\frac{\rho}{2\pi\omega\mu} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом·м; μ — относительная магнитная проницаемость.

Согласно выдвинутой гипотезе, если электрическая проводимость оболочки, которая зависит от степени сцепления наночастиц Al как с поверхностью сферической частицы Fe_3O_4 , так и между собой, характеризуется свойствами проводника, то это обеспечивает устойчивую циркуляцию вихревых токов в самой оболочке частиц Al. Для этого случая магнитный момент частиц Fe_3O_4 увеличивается, а коэффициент отражения ЭМИ снижается.

Если электрическая проводимость слоя наночастиц Al характеризуется свойствами диэлектрика, то поверхностный потенциал напряженности электрического поля диполей сферической частицы Fe_3O_4 повышается. Следовательно, ослабляется

вектор внешнего электрического поля и, как следствие, коэффициент поглощения ЭМИ.

Намагниченность в системе композитного материала FCS

Предложенная технология формирования композитного материала с помощью вращающегося магнитного поля для образца FCS не выполняет задачу покрытия сферической частицы Fe_3O_4 микрочастицами бронзы (см. рис. 6). Частицы порошка бронзы соразмерны сферическим частицам Fe_3O_4 . Вращающееся магнитное поле обеспечивает лишь равномерное распределение частиц Fe_3O_4 и частиц порошка бронзы в объеме материала, сохраняя высокую плотность упаковки частиц. Наличие частиц бронзы в КМ изменяет доменную структуру материала и влияет на дисперсию магнитной проницаемости.

Предположим, что доменная модель образца FCS состоит из домена сферической частицы Fe_3O_4 и домена чешуйки порошка бронзы (рис. 8). Чешуйка представлена в виде плоскости, у которой есть площадь и толщина.

Изолированный домен сферической частицы Fe_3O_4 во внешнем магнитном поле обладает энергией согласно выражению [20]:

$$W_1 = \frac{B_{\text{ext}}^2 a^3}{2\mu_0} - 32\mu_0 a^3 M^2, \quad (5)$$

где B_{ext} — величина индукции внешнего магнитного поля, Тл; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума ($1,26 \cdot 10^{-6}$ Гн/м).

Изолированный домен чешуйки порошка бронзы является токопроводящим элементом в ферромагнитной среде. Если такой домен нахо-

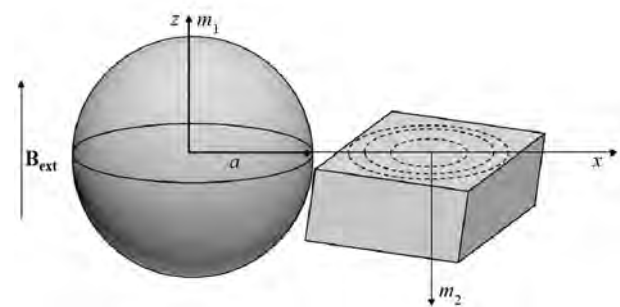


Рис. 8. Модель взаимодействия доменов сферической частицы (m_1) и домена токопроводящей чешуйки бронзы (m_2)

Fig. 8. Model of interaction between spherical particle (m_1) domains and conductive bronze flake domain (m_2)

дится во внешнем электромагнитном поле, то на его поверхности, по аналогии со сферическими частицами, возникают вихревые токи (токи Фуко) и магнитное поле этих токов всегда направлено против вызвавшей их индукции внешнего магнитного поля B_{ext} .

Это свойство токов Фуко характеризуется экранирующими свойствами от внешнего ЭМИ. Намагниченность материала FCS быстро затухает по мере проникновения амплитуды внешнего магнитного поля в глубину материала. По мере проникновения вектора напряженности внешнего магнитного поля в толщину чешуйки бронзы его амплитуда уменьшается в e раз. Толщина скин-слоя для чешуйки порошка бронзы определяется выражением (4). Таким образом, энергию потерь, связанную с энергией токов Фуко, можно найти из выражения [20]:

$$W_2 = aB_{\text{ext}}^2\omega, \quad (6)$$

где $a = \pi d^2/(3\rho)$, W_2 — потенциальная энергия токов циркуляции на поверхности чешуйчатой пластины.

Анализ спектров отражения ЭМИ

В серии экспериментов структура «ядро—оболочка» (Fe_3O_4 —наночастицы Al) характеризовалась коэффициентом отражения ЭМИ, равным $K_{\text{отр}} \approx -2,5$ дБ (см. кр. 1 на рис. 9). Далее сравнение

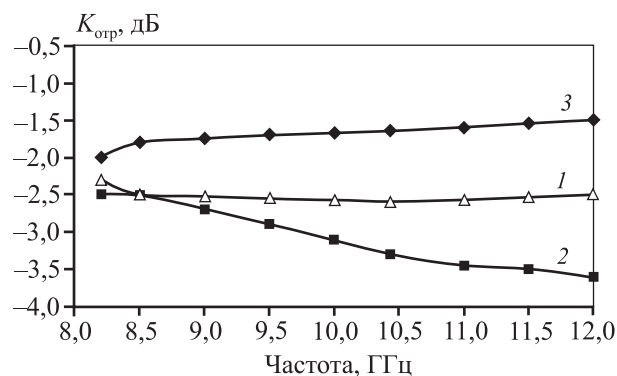


Рис. 9. Частотная зависимость коэффициента отражения для композиционных материалов толщиной 3 мм

1 — материал FA; 2 — массив гексагонально упакованных частиц Fe_3O_4 [23]; 3 — массив хаотично расположенных частиц Fe_3O_4 [21]

Fig. 9. Frequency dependence of reflection factor for composite materials up to 3 mm in thickness

1 — FA material; 2 — array of Fe_3O_4 hexagonally packed particles [23]; 3 — array of randomly located Fe_3O_4 particles [21]

коэффициентов идет по абсолютным величинам. Видно, что при добавлении наночастиц Al наблюдается повышение коэффициента $K_{отр}$ без ярко выраженного резонанса по отношению к массиву хаотично расположенных частиц Fe_3O_4 (кр. 3 на рис. 9), что может быть связано с уменьшением длины волны в материале из-за увеличения диэлектрической проницаемости.

По сравнению с отражающими характеристиками материалов из частиц Fe_3O_4 с хаотичной укладкой (кр. 3 на рис. 9) [21], плотно упакованная гексагональная структура в сочетании с Al-оболочкой композита FA (кр. 1 на рис. 9) позволила улучшить показатель $K_{отр}$ с максимумом $-2,6$ дБ в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц. Однако при сопоставлении с данными нашей предыдущей ра-

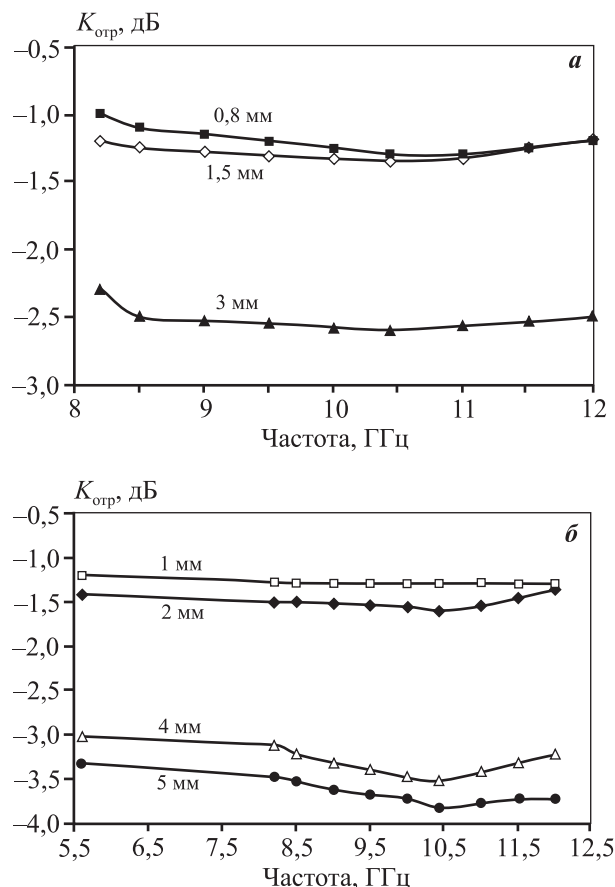


Рис. 10. Частотная зависимость коэффициента отражения для композиционных материалов FA (а) и FCS (б) Толщина материала указана около соответствующей кривой

Fig. 10. Frequency dependence of reflection factor for FA (a) and FCS (b) composite materials Material thickness is indicated near the corresponding curve

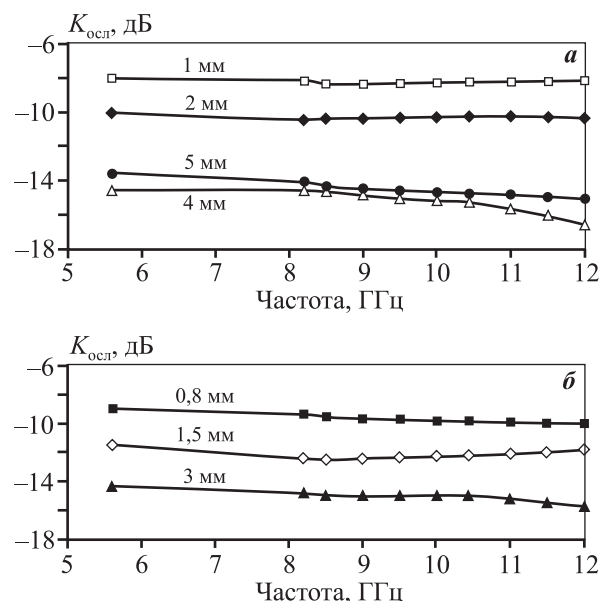


Рис. 11. Частотная зависимость коэффициента ослабления для композиционных материалов FCS (а) и FA (б) Толщина материала указана около соответствующей кривой

Fig. 11. Frequency dependence of attenuation factor for FCS (a) and FA (b) composite materials Material thickness is indicated near the corresponding curve

боты по анализу спектров отражения для гексагональной упаковки отдельных частиц Fe_3O_4 [22, 23] результаты с Al-покрытием показали меньшие значения $K_{отр}$. Таким образом, выдвинутая в настоящей работе гипотеза подтверждается с позиции характеристик спектра отражения ЭМИ.

При увеличении толщины композиционного материала FA показатель $K_{отр}$ возрастает, при этом вид частотной зависимости сохраняется (рис. 10, а). Максимальное значение $K_{отр}$ ($-2,6$ дБ) зафиксировано на частоте 10,5 ГГц для толщины материала 3 мм. Аналогичная картина представлена для композитного материала FCS (рис. 10, б), у которого максимум $K_{отр} = -3,8$ дБ наблюдается на частоте 10,6 ГГц при толщине материала 5 мм.

Анализ спектра ослабления ЭМИ

Как видно из рис. 11, а, увеличение толщины композиционного материала FCS оказало заметное влияние на величину ослабления ЭМИ (коэффициент $K_{осл}$). Однако с ростом толщины КМ более 4 мм отмечается обратный эффект — снижение показателя $K_{осл}$. Это может быть связано с потерями энергии, затраченной на формирование токов

Фуко, в результате чего амплитуда напряженности внешнего магнитного поля уменьшается по мере проникновения в глубь композитного материала, что, в свою очередь, влияет на коэффициент ослабления.

Структура композиционного материала «ядро—оболочка» ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Al}$) ослабляет ЭМИ до 14—15 дБ (см. рис. 11, б). Сравнительный анализ показал сопоставимые значения коэффициента $K_{\text{осл}}$ в структуре с наночастицами Al при толщине материала 3 мм и в КМ толщиной 4 мм с микрочастицами бронзы. Величина $K_{\text{осл}}$ говорит о том, что Al-оболочка, как результат плакирования сферической частицы Fe_3O_4 по предложенной методике, обладает токами Фуко, соразмерными с токами Фуко, возникающими в чешуйчатой токопроводящей пластинке бронзы, внедренной в ферромагнитную среду как отдельный домен.

Заключение

С помощью метода вращающегося магнитного поля диполей и установки для его реализации получены образцы композиционных материалов на основе частиц формата «ядро—оболочка». Выдвинутая в работе гипотеза о влиянии плотности поверхностных зарядов в оболочке Al на величину намагниченности ядра Fe_3O_4 апробирована изучением спектров ЭМИ композиционного материала. Полученные характеристики коэффициента отражения и погашения ЭМИ композита на основе частиц Fe_3O_4 , покрытых наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей, подтверждают данную гипотезу для композиционного материала FA.

Установлено, что для оценки характеристик поглощения и ослабления ЭМИ для материала FA можно использовать материал FCS как маркер путем изменения количества плоских токопроводящих чешуек порошка бронзы, внедренных в среду сферических частиц Fe_3O_4 вышеуказанным методом. Большое количество покрытых оболочкой ядер, а также пространство пор (между плоскими токопроводящими чешуйками) в композиционном материале FCS характеризуется пиковым значением коэффициента ослабления на уровне –15,9 дБ в частотном спектре 5,5—12,0 ГГц (см. рис. 11). Используя вращающееся магнитное поле диполей, основанное на взаимодействии нано- и микрочастиц, можно создавать заготовки для различных типов поглощающих материалов в

широком диапазоне частот, обеспечивая при этом дополнительные эффекты — например, процесс покрытия материалов оболочкой из наночастиц.

Литература/References

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиац. материалы и технологии*. 2012. No. 5. С. 24—30.
Kablov E.N. Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030. Aviatsonnyye materialy i tekhnologii. 2012. No. 5. P. 24—30 (In Russ.).
2. Niu M., Pham-Huy C., He H. Core-shell nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers: A review. *Microchim. Acta*. 2016. Vol. 10. P. 2677—2695.
3. Luo F., Luo Z., Hu W., Li G., Li Y., Liu X., Wang J. Ultra-low inter-particle eddy current loss of $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soft magnetic composites evolved from $\text{FeSiAl}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell particles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 484. P. 218—224.
4. Zhang C., Chen H., Ma M., Yang Z. Facile synthesis of magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /molecularly imprinted TiO_2 nanocomposites and its molecular cognitive photocatalytic degradation of target contaminant. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 402. P. 10—16.
5. Duan W., Li X., Wang Y., Qiang R., Tian C., Wang N., Du Y. Surface functionalization of carbonyl iron with aluminum phosphate coating toward enhanced anti-oxidative ability and microwave absorption properties. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 427. P. 594—602.
6. Liu Q., Cao B., Feng C., Zhang W., Zhu S., Zhang D. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* 2012. Vol. 13. P. 1632—1636.
7. He Z.F., Fang Y., Wang X.J., Pang H. Microwave absorption properties of PANI/CIP/ Fe_3O_4 composites. *Synth. Met.* 2011. Vol. 161. P. 420—425.
8. Cui C.K., Du Y.C., Li T.H., Zheng X.Y., Wang X.H., Han X.J. Synthesis of electromagnetic functionalized Fe_3O_4 microspheres/polyaniline composites by two-step oxidative polymerization. *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116 (31). P. 9523—9531.
9. Zong M., Huang Y., Zhao Y., Sun X., Qu C.H., Luo D.D. Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO— Fe_3O_4 composites. *Rsc Adv.* 2013. Vol. 3 (45). P. 23638—23648.
10. Zhang T., Huang D.Q., Yang Y., Kang F.Y., Gu J.L. Fe_3O_4 /carbon composite nanofiber absorber with en-

- hanced microwave absorption performance. *Mater. Sci. Eng. B*. 2013. Vol. 178 (1). P. 1—9.
11. Zhang Z.D., Shi Z.C., Fan R.H., Gao M., Guo J.Y., Qi X.G., Sun K.N. Microwave absorption properties of Fe@Al₂O₃ nanoembedments prepared by mechanosynthesis. *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 130. P. 615—618.
12. Xuan S., Hao L., Jiang W., Gong X., Hu Y., Chen Z. A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe₃O₄ core/shell composites. *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. Art. 035602.
13. Barbey R., Lavanant L., Paripovic D., Schuwer N., Sugnaux C., Tugulu S., Klok H.A. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties and applications. *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109 P. 5437—5527.
14. Wu L.Z., Ding J., Jiang H.B., Neo C.P., Chen L.F., Ong C.K. High frequency complex permeability of iron particles in a nonmagnetic matrix. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. Art. 083905.
15. Ding D., Wang Y., Li X., Qiang R., Xu P., Chu W., Han X., Du Y. Rational design of core-shell Co@C microspheres for high-performance microwave absorption. *Carbon*. 2017. Vol. 111. P. 722—732.
16. Шорсткий И.А. Динамическое фильтрующее устройство: Пат. 2544695 (РФ). 2013.
Shorstkii I. Dynamic filtering device: Pat. 2544695 (RF). 2013 (In Russ.).
17. Шорсткий И.А., Яковлев Н. Метод формирования материала-поглотителя электромагнитного излучения на основе магнитоуправляемых частиц Fe₃O₄. *Перспект. материалы*. 2020. No. 3. С. 49—59.
- Shorstkii I., Yakovlev N. Method for forming an electromagnetic radiation absorber material based on magnetically controlled Fe₃O₄ particles. *Perspektivnye materialy*. 2020. No. 3. P. 49—59 (In Russ.).
18. Xiaolei W.A.N.G., Xiukun B.A.O., Yinyan G.U.A.N., Ge X.U. Microwave absorption properties of submicro-composites of core-shell C/Co. *Chin. J. Mater. Res.* 2017. Vol. 31. P. 241—247.
19. Chung D.D.L. Materials for electromagnetic interference shielding. *J. Mater. Eng. Perform.* 2000. Vol. 9. P. 350—354.
20. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984.
Vonsovskii S.V. Magnetism. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
21. You Y., Yuan H., Chen H., Shen J., Li L. Controlled fabrication and microwave absorbing mechanism of hollow Fe₃O₄@C microspheres. *Sci. China Chem.* 2017. Vol. 6. P. 740—747.
22. Shorstkii I., Yakovlev N. Synthesis of magnetically controlled Fe₃O₄ composites and their enhanced microwave absorption properties. *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6. Art. 046104.
23. Shorstkii I., Yakovlev N. Method of absorbing material formation based on magnetically controlled Fe₃O₄ particles. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. Vol. 11. P. 78—84.

Экспозиция, посвященная памяти проф. Ю.Г. Дорофеева

23 декабря 2020 г. в Южно-Российском государственном политехническом университете (ЮРГПУ (НПИ)) в Новочеркасске состоялось открытие экспозиции, посвященной памяти заслуженного деятеля науки и техники Российской Федерации, доктора технических наук, профессора, действительного члена Международного института науки о спекании Юрия Григорьевича Дорофеева [1]. Мероприятие было приурочено к юбилею ученого, которому в июне прошлого года исполнилось бы 90 лет.

Ю.Г. Дорофеев — создатель научной школы в порошковой металлургии, связанной с разработкой технологий получения высокоплотных порошковых и композиционных материалов [2]. Именно он ввел в технологию порошковой металлургии новые объекты — пористые полуфабрикаты, превращение которых в готовые изделия предполагало использование, наряду с приемами порошковой металлургии, методов горячей обработки давлением, что явилось прямым продолжением и развитием работ П.Г. Соболевского [3]. По предложению Ю.Г. Дорофеева этот процесс был назван динамическим горячим прессованием (ДГП). По данной тематике им опубликовано более 900 научных ра-

бот, в числе которых 10 монографий и более 100 авторских свидетельств и патентов [4].

Научная и трудовая деятельность Ю.Г. Дорофеева была связана с ЮРГПУ (НПИ), выпускником которого он являлся и где работал с 1955 г. до конца своих дней. По общему признанию, он был одним из самых ярких представителей этого вуза. Юрий Григорьевич прошел путь от ассистента до заведующего кафедрой «Материаловедение и технология материалов», которую возглавлял почти 50 лет. Среди его учеников — 10 докторов и 112 кандидатов технических наук, он принимал активное участие в подготовке и защите многих диссертаций, будучи оппонентом и председателем диссертационного совета.

Участники церемонии поделились своими воспоминаниями о работе с проф. Ю.Г. Дорофеевым и выразили уверенность в больших перспективах метода ДГП на современном этапе развития технологий новых материалов.

Литература

1. URL: <https://www.npi-tu.ru/index.php?id=10668> (accessed: 17.01.2021).
2. *Дорофеев Ю.Г.* История становления, формирования и перспективы развития Новочеркасской научной школы в области изучения функциональных порошковых и композиционных материалов с прогнозируемыми свойствами. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008. No. 1. С. 50–55.
Dorofeev Yu.G. History of formation, formation and prospects of development of the Novocherkassk scientific school in the field of studying of functional powder and composite materials with predictable properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2008. No. 1. P. 50–55 (In Russ.).
3. Юрий Григорьевич Дорофеев. *Порошковая металлургия*. 2016. No. 5/6. С. 160.
Yuri Grigor'evich Dorofeev. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2016. No. 5/6. P. 160 (In Russ.).
4. Дорофеев Юрий Григорьевич: Библиогр. указатель. Составитель В.В. Мазенкина. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2000.
Dorofeev Yuri Grigor'evich: Bibliographic index. The Composer V.V. Mazenkina. Novocherkassk: YuRGU, 2000 (In Russ.).



Открытие экспозиции, посвященной памяти проф. Ю.Г. Дорофеева

Памяти Владимира Сергеевича Панова (23.01.1936 – 27.02.2021)

27 февраля 2021 г. на 86-м году ушел из жизни профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва), докт. техн. наук Владимир Сергеевич Панов — известный ученый в области порошковой металлургии и технологий производства твердых сплавов.

В.С. Панов — выпускник Московского института стали (с 1962 г. — МИСиС). В 1960 г., получив диплом по специальности «Теория металлургических процессов высокотемпературных материалов», он был направлен по распределению во Всесоюзный научно-исследовательский институт твердых сплавов (ВНИИТС, г. Москва), а в 1964 г. поступил в аспирантуру на кафедру радиоактивных (с середины 1980-х гг. — редких) металлов и порошковой металлургии МИСиС. В 1966 г. под руководством профессора Г.А. Меерсона Владимир Сергеевич защитил кандидатскую диссертацию на тему «Металловедческие основы и технология твердых сплавов системы WC—TaC—Co». С 1969 г. В.С. Панов работал на этой кафедре ассистентом, с 1976 г. — доцентом, а с 1994 г. — профессором. В 1991 г. им защищена докторская диссертация на тему «Научное обоснование и практическая реализация технологии порошковых материалов с повышенными свойствами».

Под руководством В.С. Панова в МИСиС была сформирована рабочая группа, занимавшаяся производством новых марок твердых сплавов и порошковой быстрорежущей стали на основе стружковых отходов, тесно контактирующая с институтами ВНИИТС, НИИГрафит (г. Москва), ИПМ им. И.Н. Францевича (г. Киев), ИСМ им. В.Н. Бакуля (г. Киев) и др., а также с Московским комбинатом твердых сплавов, Горьковским политехническим институтом, Горьковским автомобильным заводом, на которых были внедрены разработанные технология производства изделий из сплава T15K6 с использованием вольфрама, полученного «прямоточным» восстановлением, и технология режущего инструмента из сплава VK8Ta. На Горьковском автомобильном заводе был организован



участок по переработке стружковых отходов быстрорежущей стали.

Владимир Сергеевич — соавтор около 400 научных трудов, в том числе монографий и учебников, таких как «Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них» (М.: Изд-во МИСиС, 2001 (1-е изд.), 2004 (2-е изд.)), «Проектирование и оборудование цехов порошковой металлургии» (М.: Металлургия, 1981), «Тугоплавкие металлы и их соединения» (М.:

Изд-во МИСиС, 2006), «Составы, технология и свойства порошковых материалов для ядерной техники» (М.: Изд. дом МИСиС, 2008), «Твердые сплавы» (М.: Изд. дом МИСиС, 2019), а также 11 учебных пособий по общим и специальным курсам порошковой металлургии.

В.С. Панов принимал активное участие в общественно-научной работе — в разные годы был членом Совета вузов по комплексной программе «Порошковая металлургия», диссертационных советов МИСиС и Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по присуждению ученых степеней по специальности «Порошковая металлургия и композиционные материалы», экспертного совета РФФИ, со дня основания журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» являлся активным членом его редколлегии.

Владимир Сергеевич был прекрасным педагогом — под его руководством защитили кандидатские диссертации 13 человек и получили дипломы более 100 инженеров. Его отличали доброжелательность, глубокая порядочность, ответственность, уважительное отношение к людям, а также жизненная активность и целеустремленность.

Светлая память о Владимире Сергеевиче Панове — замечательном человеке и большом профессионале своего дела — навсегда сохранится в сердцах его коллег, друзей и учеников.

Редколлегия журнала и кафедра порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» очень сожалеет о тяжелой утрате и выражает глубокое соболезнование родным и близким Владимира Сергеевича.



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

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



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

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

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

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

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

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

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

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

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

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

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:
• агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
• редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru



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

Известия вузов

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

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

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



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

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП»

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

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

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

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:
• агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
• редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru