

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2021
Том 15, № 2

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

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 2





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@misis.ru
http://www.cvmet.misis.ru/jour

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

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

Подписка 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@misis.ru
http://www.powder.misis.ru/jour

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

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

Подписка 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

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 - № 2 - 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: 119991, 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: Соснина О.В.

Выпускающий редактор: Кудинова А.А.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 15.06.2021 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

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

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2021 г.

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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., ИТА «Порошковая металлургия», Москва

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

Петржиц М.И. – 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 Marches, Ancona, Italy

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

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 - № 2 - 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: Sosnina O.V.

Executive editor: Kudina A.A.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10

Signed print 15.06.2021

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

© ПИМ 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 RANS, Head of the 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

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

Petrzhik M.I. – Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

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

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

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Щукин А.С., Вадченко С.Г.

Получение высокоэнтропийного сплава Fe–Cr–Co–Ni–Ti механическим сплавлением и электроискровым плазменным спеканием порошковой смеси 4

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (SHS)

Горшков В.А., Хоменко Н.Ю., Ковалев Д.Ю.

Синтез литых материалов на основе MAX-фаз в системе Cr–Ti–Al–C 13

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Булатов М.И., Шацов А.А.

Прочность и трещиностойкость кварцевых волокон с полиимидными покрытиями 22

Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Иванов Б.С., Савушкина С.В., Лаптев И.Н., Ашмарин А.А., Иванов А.В., Сивцова Г.В.

Исследование структуры и свойств керметов на основе системы NiAl–Al₂O₃ 31

Гулевский В.А.

Возможности легирования матричного сплава свинца при безгазостатной пропитке углеграфита 41

Пористые материалы и биоматериалы

Демиров А.П., Блинков И.В., Кузнецов Д.В., Кусков К.В., Колесников Е.А., Седегов А.С.

Получение порошкового материала α -Fe₂O₃ с разноуровневой градиентной пористостью 49

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.

Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления 60

Пономарев В.А., Купцов К.А., Шевейко А.Н., Штанский Д.В.

Зависимость морфологии, структуры, состава и биосовместимости Са- и Р-содержащих покрытий TiO₂ от параметров процесса плазменного электролитического окисления титана 68

Contents

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Kochetov N.A., Rogachev A.S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Vadchenko S.G.

Production of high-entropy Fe–Cr–Co–Ni–Ti alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering of a powder mixture 4

Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Gorshkov V.A., Khomenko N.Yu., Kovalev D.Yu.

Synthesis of cast materials based on MAX phases in Cr–Ti–Al–C system 13

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Bulatov M.I., Shatsov A.A.

Strength and fracture resistance of quartz fibers with polyimide coatings 22

Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V., Ivanov B.S., Savushkina S.V., Laptev I.N., Ashmarin A.A., Ivanov A.V., Sivtsova G.V.

Study of the structure and properties of cermets based on the NiAl–Al₂O₃ system 31

Gulevsky V.A.

Possibilities of matrix lead alloy doping at non-gasostatic carbon-graphite impregnation 41

Porous Materials and Biomaterials

Demirov A.P., Blinkov I.V., Kuznetsov D.V., Kuskov K.V., Kolesnikov E.A., Sedegov A.S.

Production of α -Fe₂O₃ powder material with multilevel gradient porosity 49

Nanostructured Materials and Functional Coatings

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

Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering 60

Ponomarev V.A., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V.

Dependence of morphology, structure, composition and biocompatibility of Ca- and P-doped TiO₂ coatings on PEO process parameters 68

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-4-12

Получение высокоэнтропийного сплава Fe–Cr–Co–Ni–Ti механическим сплавлением и электроискровым плазменным спеканием порошковой смеси

© 2021 г. Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев, Д.Ю. Ковалев, А.С. Щукин, С.Г. Вадченко

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

Статья поступила в редакцию 13.08.20 г., доработана 20.10.20 г., подписана в печать 29.10.20 г.

Аннотация: Методом высокоинтенсивной механической обработки (ВМО) многокомпонентной порошковой смеси Fe + Cr + Co + Ni + Ti получен двухфазный порошковый сплав на основе твердых растворов замещения с ОЦК- и ГЦК-решеткой. Шлифы образцов и частицы полученных смесей изучались на электронном сканирующем автоэмиссионном микроскопе сверхвысокого разрешения методом сканирующей электронной микроскопии. Рентгенограммы смесей регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН 3 на FeK_{α} - и CoK_{α} -излучении. Выявлено, что после 10 мин ВМО на рентгенограмме остается один интенсивный суперпозиционный рефлекс, угловое положение которого отвечает рефлексам 111 и 110 фаз с ГЦК- и ОЦК-решеткой соответственно. Искровым плазменным спеканием (ИПС) при температурах 800 и 1000 °С из смеси после 90 мин ВМО получены образцы компактного высокоэнтропийного материала. Определены их удельное электросопротивление и плотность, а также зависимости этих характеристик от температуры спекания. Показано, что в процессе ИПС порошкового сплава, вероятно, происходит обогащение твердого раствора замещения с ОЦК- решеткой титаном.

Ключевые слова: многокомпонентный сплав, Fe–Cr–Co–Ni–Ti, высокоинтенсивная механическая обработка (ВМО), гранцентрированная кристаллическая решетка, объемно-центрированная кристаллическая решетка, искровое плазменное спекание (ИПС), компактный высокоэнтропийный материал.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл, Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Рогачев А.С. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Щукин А.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Для цитирования: Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Щукин А.С., Вадченко С.Г. Получение высокоэнтропийного сплава Fe–Cr–Co–Ni–Ti механическим сплавлением и электроискровым плазменным спеканием порошковой смеси.

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. No. 2. С. 4–12.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-4-12.

Production of high-entropy Fe–Cr–Co–Ni–Ti alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering of a powder mixture

N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev, A.S. Shchukin, S.G. Vadchenko

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

Received 13.08.2020, revised 20.10.2020, accepted for publication 29.10.2020

Abstract: A two-phase powder alloy based on substitutional solid solutions with BCC and FCC lattices was obtained by high-intensity mechanical treatment (HMT) of a multicomponent Fe–Cr–Co–Ni–Ti powder mixture. Sample sections and particles of

mixtures obtained were studied using an ultra high resolution field emission scanning electron microscope by scanning electron microscopy. XRD patterns of mixtures were recorded on the DRON 3 diffractometer with FeK_{α} and CuK_{α} radiation. It was found that after 10 minutes of HMT one intense superposition reflection remains on the XRD pattern with the angular position corresponding to Reflections 111 and 110 of phases with FCC and BCC lattices, respectively. A spark plasma sintering (SPS) method was used to obtain compact high-entropy material samples from the mixture after 90 minutes of HMT at 800 and 1000 °C. Their specific electrical resistance and density as well as the dependence of these properties on the sintering temperature were determined. It was demonstrated that the substitutional solid solution with the BCC lattice is probably enriched with titanium during the powder alloy SPS process.

Keywords: multicomponent alloy, Fe–Cr–Co–Ni–Ti, high-intensity mechanical treatment (HMT), face-centered cubic lattice, body-centered cubic lattice, spark plasma sintering (SPS), compact high-entropy material.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Rogachev A.S. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Shchukin A.S. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

For citation: Kochetov N.A., Rogachev A.S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Vadchenko S.G. Production of high-entropy Fe–Cr–Co–Ni–Ti alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering of a powder mixture. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-4-12.

Введение

Многокомпонентные высокоэнтروпийные сплавы (МВЭС) представляют собой новый класс материалов, обладающих повышенными физико-химическими и механическими свойствами по сравнению с классическими легированными сплавами [1–8]. Концепция МВЭС заключается в том, что 5 или более различных атомов образуют однофазный сплав с плотноупакованной ГЦК-или ОЦК-решеткой. Таким образом, МВЭС — это сплавы, содержащие в большинстве случаев не менее 5 элементов, причем количество каждого из них не должно быть меньше 5 ат. % и больше 35 ат. %. Многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равных атомных долях, являются классическими МВЭС.

Механические свойства таких материалов связаны с особенностями их атомно-кристаллической структуры, проявляющимися в искажении кристаллической решетки. Согласно общепринятой классификации сплав Fe–Cr–Co–Ni–Ti относится к семейству МВЭС на основе 3d-переходных металлов Fe–Cr–Co–Ni–X, где X — Al, Ti, Cu, V или Mn [9–13]. Эта группа МВЭС вызывает интерес благодаря высоким значениям предельной деформации разрушения при пониженных и даже криогенных температурах [4, 11], прочности на растяжение и пластичности [14–17], а также

сверхпластичности [18], прочности и твердости [15, 19–21].

Для получения высокоэнтропийных сплавов применяют различные методы, например электродуговое плавление в вакууме [22–24], индукционное плавление [3, 25], механическое активирование (МА) или сплавление (МС) [26–30] и др. Известны работы, в которых МВЭС получают методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [31, 32].

Считается, что технология механического сплавления позволяет получать более однородные сплавы со стабильными микроструктурой и фазовым составом по сравнению с другими методами [27, 28].

Цель настоящей работы — получение 5-компонентного МВЭС Fe–Cr–Co–Ni–Ti путем механического сплавления порошков элементов в планетарной мельнице, а также исследование свойств компактных образцов, полученных искровым плазменным спеканием механосинтезированного порошка.

Методика исследований

В работе использовали следующие порошки: — никеля марки НПЭ-1 (средний размер частиц $d = 150$ мкм);

- карбонильного радиотехнического железа Р-10 ($d = 3,5$ мкм);
- хрома ПХ-1М ($d < 125$ мкм);
- кобальта ПК-1у ($d < 71$ мкм);
- титана ПТС ($d = 55$ мкм).

Смесь Fe + Cr + Co + Ni + Ti готовили перемешиванием исходных порошков в фарфоровой ступке в равных мольных долях.

Высокоэнергетическую механическую обработку (ВМО) порошковой смеси проводили в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением в воздушной атмосфере при ускорении 90 g с использованием стальных шаров диаметром 9 мм. Продолжительность ВМО варьировалась от 1 до 90 мин; соотношение массы шаров к массе смеси в барабанах активатора составляло 20:1.

Как показали наши предыдущие исследования [29], при ВМО в течение 15 мин и более порошки МВЭС на основе 3d-переходных металлов Fe—Cr—Co—Ni—X могут воспламениться при извлечении смеси из барабана сразу после ВМО. Для предотвращения этого образцы МВЭС выдерживались в герметично закрытых барабанах минимум 15 мин.

В течение обработки отбирали пробы порошка для анализа фазового состава и морфологии порошковой смеси.

Для изучения микроструктуры смесей после ВМО стальной шар, используемый в процессе, вместе с налипшим на него слоем смеси разрезали и из него готовили шлиф. Шлифы и частицы смесей после ВМО изучали на электронном сканирующем автоэмиссионном микроскопе сверхвысокого разрешения Ultra Plus («Carl Zeiss», Германия) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН 3 (НПП «Буревестник», Россия). Использовалось CuK_α -излучение ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$)

Для минимизации флуоресцентного излучения элементов группы железа на вторичном пучке был установлен монохроматор. Профильный анализ рентгенограмм и определение параметров элементарной ячейки проводили в программном пакете PDWin 6.0 (НПП «Буревестник»).

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру оценивали по стандартной методике на лазерном анализаторе Микросайзер-201С (Россия). Погрешность измерений не превышала 1,2 %.

Пикнометрическую плотность спеченных образцов вычисляли как отношение массы образцов к их объему.

Исходя из параметра элементарной ячейки и соотношения элементов в зернах фаз рассчитывали рентгеновскую плотность твердых растворов. Соотношение фаз в образце оценивали по фотографиям их шлифов методом наложения сетки. Далее по значениям рентгеновской плотности фаз и их соотношению в образцах определяли их теоретическую плотность.

Шлифовку и полировку образцов осуществляли по стандартной методике на шлифовально-полировальной машине DP-U4 («Struers», Дания).

Компактные образцы получали методом искрового плазменного спекания (ИПС) при 800 и 1000 °С на установке Labox 650 («SinterLand», Япония). Использовали порошковую смесь после 90-минутной ВМО, из которой прессовали брикеты с относительной плотностью 0,55. ИПС осуществляли в вакууме 15—20 Па, скорость нагрева до температуры спекания составляла 100 °С/мин, давление прессования — 50 МПа.

Электросопротивление материала измеряли на пластинах размерами 14,6×6,45×1,0 и 15×2×0,8 мм, вырезанных из образца. Поскольку у спеченного материала оно мало, для исключения влияния контактных сопротивлений измерения проводили 4-зондовым методом, обеспечивающим высокую точность, с помощью микроомметра АК ИП-6301 (Россия) при комнатной температуре.

Микротвердость материалов оценивали по стандартной методике на приборе ПМТ-3 (Россия) при нагрузке 50 г.

Результаты и их обсуждение

В процессе ВМО исходные частицы агломерируются, формируя композитные частицы [29] (рис. 1). При максимальном времени обработки 90 мин частицы различных компонентов не идентифицируются, и визуально порошковая смесь выглядит гомогенной (рис. 1, б). Средний размер частиц исходной смеси составлял 30 мкм, а после 90 мин ВМО он увеличился до 45 мкм.

После 30 мин ВМО частицы имеют слоистую микроструктуру (рис. 2, а). С увеличением продолжительности ВМО до 60 и 90 мин (рис. 2, б, в) микроструктура частиц смеси становится практически однородной, слои различных компонентов не идентифицируются.

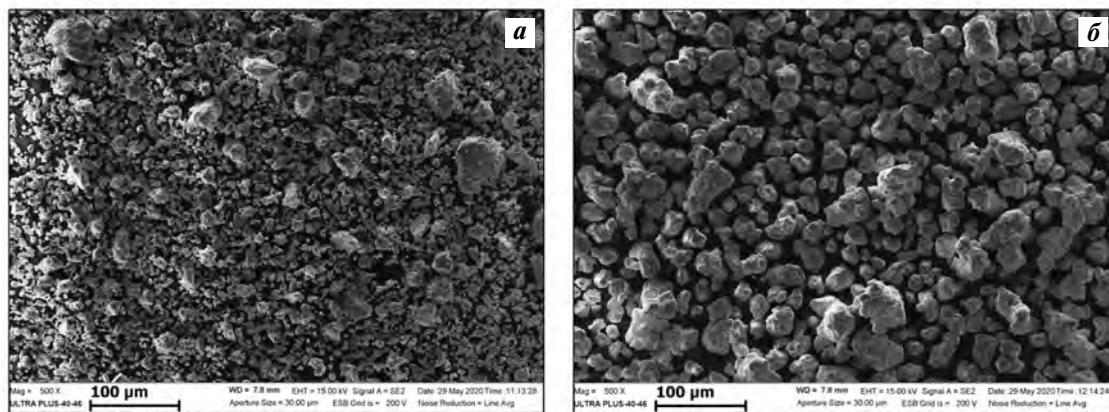


Рис. 1. Микроструктура частиц смесей после ВМО продолжительностью 60 мин (а) и 90 мин (б)
Fig. 1. Microstructures of mixture particles after 60 min (a) and 90 min (b) HMT

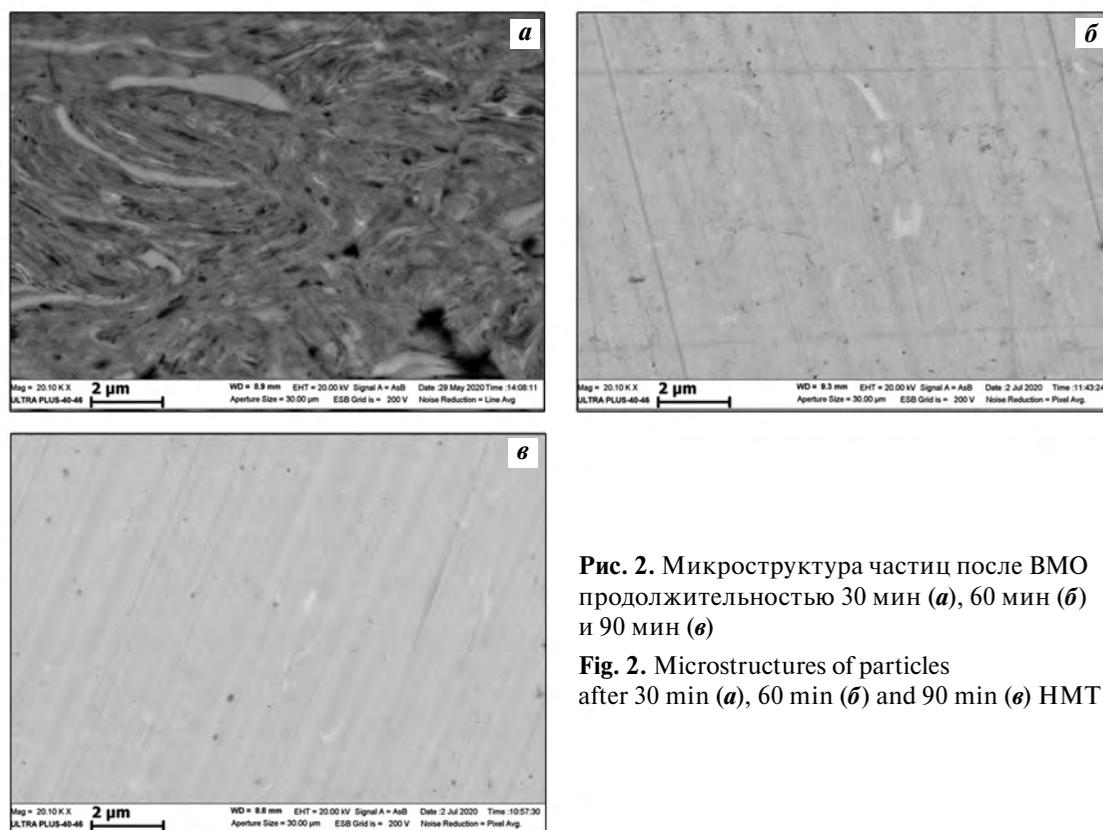


Рис. 2. Микроструктура частиц после ВМО продолжительностью 30 мин (а), 60 мин (б) и 90 мин (в)

Fig. 2. Microstructures of particles after 30 min (a), 60 min (b) and 90 min (c) HMT

Рентгенофазовый анализ смесей после ВМО показал, что уже после 10 мин обработки на рентгенограмме остается один интенсивный суперпозиционный пик, угловое положение которого отвечает рефлексам 111 и 110 фаз с ГЦК- и ОЦК-решеткой соответственно. С увеличением времени ВМО повышается дефектность кристаллической структуры, что приводит к уширению рефлексов и уменьшению соотношения интенсивности

пиков к интенсивности фона. Однако даже при максимальной длительности ВМО (90 мин) суперпозиционный рефлекс (см. рис. 3, а), отвечающий плоскостям 111 (ГЦК) и 110 (ОЦК), является несимметричным, что свидетельствует о гетерогенности сплава, содержащего 2 неупорядоченных твердых раствора замещения.

На рентгенограмме материала, полученного ИПС при 800 °С (рис. 3, б), наблюдаются интен-

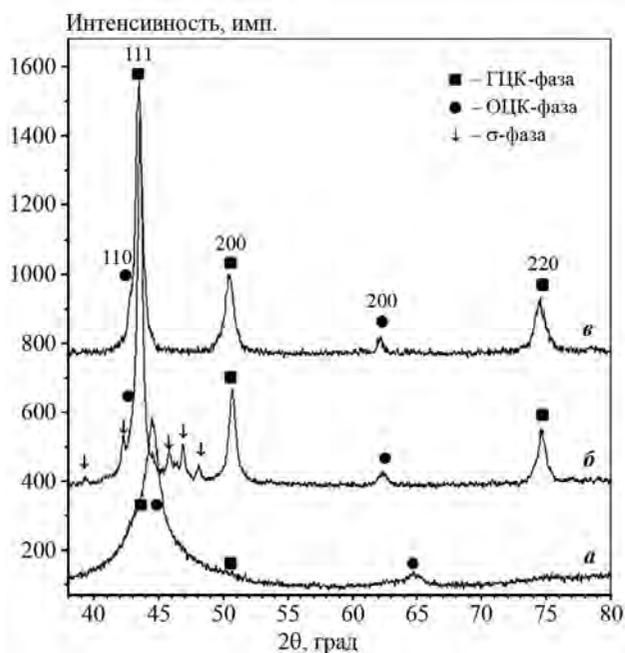


Рис. 3. Рентгенограммы высокоэнтропийного сплава Fe–Cr–Co–Ni–Ti

a – порошок сплава после 90 мин ВМО; *б, в* – компактный образец, полученный методом ИПС при 800 °С (*б*) и 1000 °С (*в*)

Fig. 3. XRD patterns of high-entropy Fe–Cr–Co–Ni–Ti alloy

a – alloy powder after 90 min HMT; *б, в* – compact obtained at *t* = 800 °С (*б*) and 1000 °С (*в*)

сивные пики 111, 200 и 220, относящиеся к твердому раствору замещения с ГЦК-структурой. В области $2\theta \sim 62^\circ$ присутствует рефлекс 200 твердого раствора замещения с ОЦК-структурой. Его более интенсивный пик 110 накладывается на рефлекс

111 фазы твердого раствора с ГЦК-решеткой, обуславливая заметную асимметрию слева профиля линии. Помимо основных двух фаз твердых растворов в образце присутствует σ -фаза, угловое положение линий которой близко к интерметаллиду FeCr.

ИПС при $t = 1000^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению интерметаллидной фазы. На рентгенограмме (рис. 3, *в*) присутствуют рефлексы только двух твердых растворов замещения с ГЦК- и ОЦК-структурой. Необходимо отметить, что в результате ИПС дефектность структуры, вызванная ВМО, существенно снижается, что проявляется в уменьшении полуширины дифракционных пиков и фона рентгенограмм.

Сопоставление углового положения дифракционных рефлексов твердого раствора с ОЦК-решеткой до и после ИПС (см. рис. 3) показывает, что этот процесс приводит к значительному смещению рефлексов в сторону увеличения межплоскостного расстояния. Параметр элементарной ячейки ОЦК-фазы твердого раствора у компактированного методом ИПС материала возрастает (табл. 1).

По-видимому, увеличение объема элементарной ячейки связано с обогащением твердого раствора с ОЦК-решеткой титаном, атомный радиус которого существенно больше, чем у элементов группы железа.

Микроструктура компактных образцов (рис. 4), полученных с помощью ИПС, показывает наличие зерен двух фаз, различающихся по элементному составу. Можно предположить, что более темные зерна представляют собой твердый раствор с

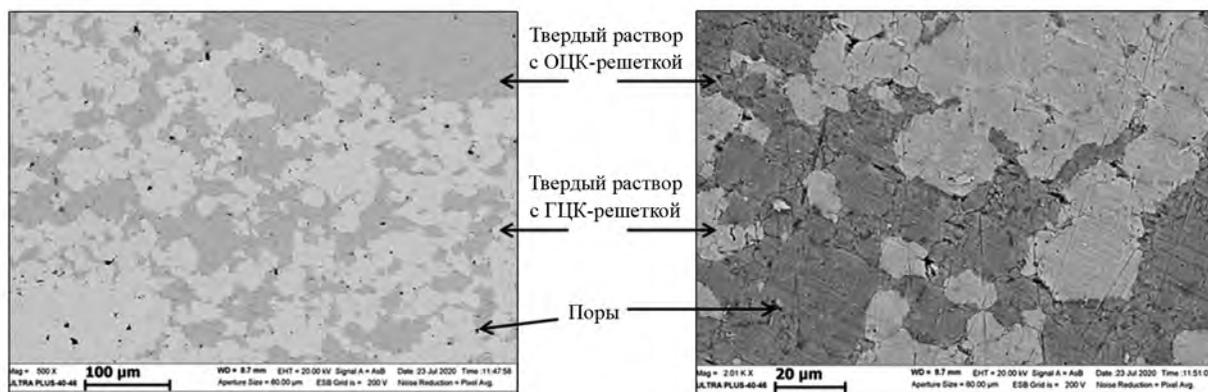


Рис. 4. Микроструктура (SEM) образца после ИПС при $t = 800^\circ\text{C}$

Fig. 4. Sample microstructure (SEM) after SPS at $t = 800^\circ\text{C}$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и рентгеновская плотность сплава Co–Cr–Fe–Ni–Ti после ВЭМО и ИПС

Table 1. Unit cell parameters and theoretical calculated crystal density of Co–Cr–Fe–Ni–Ti alloy after HMT and SPS

$t_{\text{ИПС}}, ^\circ\text{C}$	Параметр элементарной ячейки $a, \text{Å}$				Рентгеновская плотность, г/см^3			
	ГЦК	ОЦК	PDF2 № 06-0696 $\alpha\text{-Fe}$	PDF2 № 04-0850 Ni	ГЦК	ОЦК	$\alpha\text{-Fe}$	Ni
800	3,602(3)	2,978(3)	2,8664	3,5238	7,801	6,868	7,875	8,909
1000	3,608(4)	2,990(2)			7,776	6,785		

Таблица 2. Элементный состав ОЦК- и ГЦК-фазы

Table 2. Elementary composition of BCC and FCC phases

$t_{\text{ИПС}}, ^\circ\text{C}$	Фаза	Содержание об. %	Содержание, мас. %				
			Ti	Cr	Fe	Co	Ni
800	ГЦК	57	16,6	18,5	22,8	19,7	22
	ОЦК	42	17,6	18,9	22,5	20,2	20,8
1000	ГЦК	59	17,2	18,6	23,3	19,8	21,1
	ОЦК	41	18,5	18,6	22,7	19,6	20,6

Таблица 3. Свойства компактных образцов

Table 3. Properties of compacts

$t_{\text{ИПС}}, ^\circ\text{C}$	Плотность			Уд. электро- сопротивление, Ом·м	Микротвердость $HV_{0.05}$
	Пикнометрическая, г/см^3	Теоретическая, г/см^3	Относительная, %		
800	7,28	7,331	99.3	$1,7 \cdot 10^{-6}$	422
1000	7,33	7,370	99.5	$1,4 \cdot 10^{-6}$	501

ОЦК-решеткой с большим содержанием титана, а светлые — с меньшим. Среднее содержание элементов в твердых растворах, по данным энергодисперсионного анализа в 12 точках, представлено в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что рентгеновская плотность и содержание элементов в зернах двух фаз различаются. Твердый раствор с ГЦК-решеткой, обедненный титаном, имеет несколько большую рентгеновскую плотность ($7,77\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$), чем твердый раствор с ОЦК-решеткой ($6,79\text{--}6,87 \text{ г/см}^3$).

Размеры частиц порошка после ВМО в течение 90 мин (см. рис. 1, б) и после ИПС (см. рис. 4) имеют близкие значения порядка 45 мкм, что связано с небольшой длительностью ИПС, в ходе которого рост зерна за счет собирательной рекристаллизации незначителен. Аналогичный результат был получен при исследовании МВЭС состава Fe–Cr–Co–Ni–Mn [29].

Свойства компактных образцов, спеченных при температурах 800 и 1000 °С, представлены в табл. 3. Полученный после ИПС материал по твердости превышает высокопрочные легированные стали известных марок (рис. 5). Согласно [2] важным фактором, контролирующим прочностные свойства МВЭС, является структурный тип. Однофазные сплавы с ГЦК-типом решетки, например Co–Cr–Fe–Ni–Cu, характеризуются высокой пластичностью и низкой твердостью порядка 100–200 HV, а МВЭС с ОЦК-решеткой обычно имеют твердость более 600 HV, однако их пластичность ограничена.

В двухфазных (ГЦК + ОЦК) сплавах достигается баланс механических свойств. Они обладают высокими показателями прочности и вязкости. Таким образом, высокая твердость полученного ИПС материала связана с двухфазной структурой сплава, включающего два твердых раствора с ОЦК- и ГЦК-решеткой.

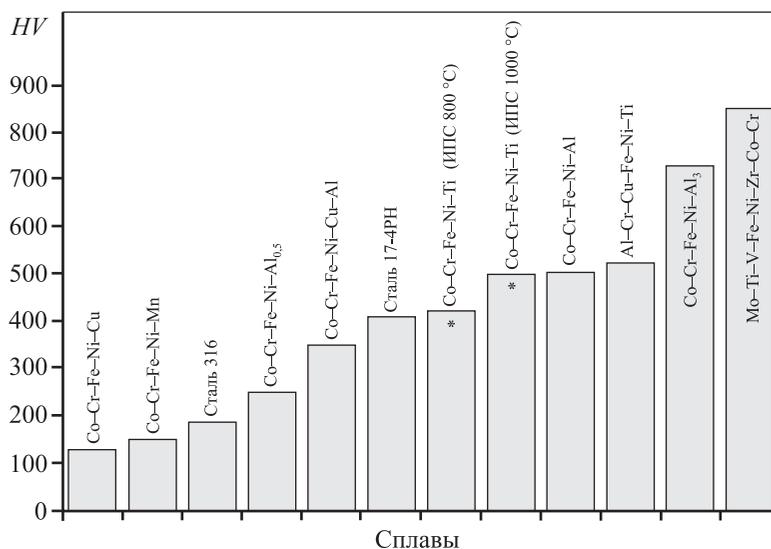


Рис. 5. Микротвердость МВЭС [* – наст. работа] и легированной аустенитной (316) и мартенситной (17-4PH) сталей [2, 33]

Fig. 5. Microhardness of multicomponent high-entropy alloy [* – this paper] and alloyed austenitic (316) and martensitic (17-4PH) alloys [2, 33]

Удельное электросопротивление МВЭС Co—Cr—Fe—Ni—Ti несколько больше, чем у сплава Co—Cr—Fe—Ni—Mn ($1,06 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), полученного по аналогичной технологии [26], и намного выше этого показателя у каждого из компонентов сплава в отдельности. Это объясняется сильными искажениями кристаллической структуры, свойственными высокоэнтропийным сплавам, и открывает возможности для их использования в различных электротехнических устройствах в качестве нагревателей и прецизионных материалов.

Заключение

Высокоэнергетической механической обработкой смеси Fe + Cr + Co + Ni + Ti получен двухфазный порошковый сплав, содержащий два неупорядоченных твердых раствора замещения с плотнейшими кубическими решетками. Кристаллическая структура фаз, образовавшихся после 90-минутного механического сплавления, существенно дефектна, а концентрационные неоднородности распределения элементов практически отсутствуют.

Компактные образцы, полученные из механо-синтезированного порошка сплава Fe—Cr—Co—Ni—Ti методом искрового плазменного спекания при $t = 800$ и 1000 °С, имеют пористость менее 1 %. По фазовому составу сплав после ИПС близок к

порошковому. Однако при $t = 800$ °С наблюдаются частичный распад твердых растворов замещения и выделение интерметаллидной σ -фазы. Увеличение температуры ИПС до 1000 °С приводит к получению сплава на основе двух неупорядоченных ГЦК- и ОЦК-фаз твердых растворов замещения.

Установлено, что параметры элементарной ячейки ГЦК- и ОЦК-фаз твердых растворов существенно превышают таковые переходных металлов с аналогичным типом структуры. Причиной увеличения метрики ячейки является присутствие в составе сплава титана, атомный радиус которого значительно больше, чем у элементов группы железа.

Концентрационные отличия в элементном составе обеих фаз твердых растворов в компактированных образцах незначительны, однако в ОЦК-фазе наблюдается повышенное по сравнению с ГЦК-фазой содержание титана и, соответственно, уменьшение ее плотности. Выявлено, что увеличение температуры ИПС приводит к росту плотности и микротвердости сплава и уменьшению его электросопротивления.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

Авторы благодарны инженеру МИСЦ К.В. Кускову за проведение экспериментов по ИПС, сотрудникам ИСМАН А.Ф. Беликовой за измерение микротвердости и М.Л. Бусуриной за измерение размера частиц.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation grant (Project No. 20-13-00277).

The authors thank K.V. Kuskov, MISIS engineer, for SPS experiments conducted, and ISMAN staff, namely A.F. Belikova for microhardness measurements and M.L. Busurina for particle size measurement.

Литература/References

- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 448–511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2004. Vol. 375-377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang, E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014. Vol. 345. Iss. 6201. P. 1153–1158. DOI: 10.1126/science.1254581.
- Zhang K., Fu Z. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2012. Vol. 22. P. 24–32.
- Fu Z., Koc R. Processing and characterization of TiB₂–TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. P. 2803–2813. DOI: 10.1111/jace.14814.
- Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *J. Alloys. Compd.* 2008. Vol. 460(1-2). P. 253–257.
- Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C, N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 113. P. 80–82.
- Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93.
- Mohanty S., Maity T.N., Mukhopadhyay S., Sarkar S., Gurrao N.P., Bhowmick S. Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A* 2017. Vol. 679. P. 299–313.
- Zhang Z.J., Mao M.M., Wang J., Gludovatz B., Zhang Z., Mao S.X., George E.P., Yu Q., Ritchie R.O. Nanoscale origins of the damage tolerance of the highentropy alloy CrMnFeCoNi. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6 (1-6). P. 10143. DOI: 10.1038/ncomms10143.
- Ji W., Fu Z., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. *J. Alloys. Compd.* 2014. Vol. 589. P. 61–66.
- Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures. *Intermetallics*. 2016. Vol. 70. P. 24–28. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.11.002.
- Zhu C., Lu Z.P., Nieh T.G. Incipient plasticity and dislocation nucleation of FeCoCrNiMn high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 2993–3001.
- Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A., Seils S., Boll T., Heilmaier M., Hahn H. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Scripta Mater.* 2019. Vol. 158. P. 29–33.
- Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 5743–5755.
- Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 74–78.
- Shahmir H., He J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon T.G. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A* 2017. Vol. 685. P. 342–348.
- Sun S.J., Tian Y.Z., Lin H.R., Dong X.G., Wang Y.H., Zhang Z.J., Zhang Z. Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure. *Mater. Desing.* 2017. Vol. 133. P. 122–127.
- Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D. Properties of highstrength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A* 2018. Vol. 734. P. 341–352.
- Lua J., Wang B., Qiu X., Peng Zh., Ma M. Microstructure evolution and prop-erties of CrCuFe_xNiTi high-entropy alloy coating by plasma cladding on Q235. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 328. P. 313–318. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.019.
- Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys — A new era of exploration. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 560. P. 1–9.
- Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-Y., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metal. Mater. Trans. A* 2004. Vol. 35A. P. 2533–2536. DOI: 10.1007/s11661-006-0234-4.

24. *Bhattacharjee P.P., Sathiaraj G.D., Zaid M., Gatti J.R., Lee C., Tsai C.-W., Yeh J.-W.* Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 587. P. 544—552.
25. *Gu J., Ni S., Liu Y., Song M.* Regulating the strength and ductility of a cold rolled FeCrCoMnNi high-entropy alloy via annealing treatment. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 755. P. 289—294.
26. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvimon S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S.* Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 805. P. 1237—1245. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.195.
27. *Shkodich N.F., Spasova M., Farle M., Kovalev D.Yu., Nepapushev A.A., Kuskov K.V., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Rogachev A.S.* Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. P. 152611. P. 1—8. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152611.
28. *Рогачев А.С.* Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях. *Успехи химии.* 2019. No. 9. С. 875—900. DOI: 10.1070/RCR4884?locatt=label:RUSSIAN.
Rogachev A.S. Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixtures. *Russ. Chem. Rev.* 2019. Vol. 88. No. 9. P. 875—900. DOI: 10.1070/RCR4884.
29. *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Шукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д.* Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe—Cr—Co—Ni—Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2018. No. 2. С. 35—42. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-2-35-42.
30. *Gomez-Esparza C.D., Baldenebro-Lopez F., Gonzalez-Rodenas L., Baldenebro-Lopez J., Martínez-Sanchez R.* Series of nanocrystalline NiCoAlFe(Cr,Cu,Mo,Ti) high-entropy alloys produced by mechanical alloying. *Mater. Res.* 2016. Vol. 19. (Suppl. 1). P. 39—46. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0668.
31. *Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Schukin A.S., Baras F., Politano O.* High-entropy-alloy binder for TiC-based cemented carbide by SHS method. *Int. J. of SHS.* 2019. Vol. 28. No. 3. P. 196—198. DOI: 10.3103/S1061386219030117.
32. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O.* Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy alloy binder. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 2527—2532. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059.
33. *Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y.* High-entropy alloys. fundamentals and applications. 2016. P. 516. DOI: 10.1007/978-3-319-27013-5.

УДК 546.05; 546.02; 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-13-21

Синтез литых материалов на основе МАХ-фаз в системе Cr–Ti–Al–C

© 2021 г. В.А. Горшков, Н.Ю. Хоменко, Д.Ю. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 22.05.20 г., доработана 18.12.20 г., подписана в печать 23.12.20 г.

Аннотация: Используя совместно два варианта процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: СВС из элементов и СВС-металлургии, получены литые материалы на основе МАХ-фаз Cr₂AlC и (Cr_{0,7}Ti_{0,3})₂AlC. В экспериментах применялись смеси с составами, рассчитанными согласно химической схеме 70%(Cr₂O₃ + 3Al + C)/(2Ti + Al + C) + 30%(3CaO₂ + 2Al). Синтез осуществлялся в реакторе объемом 3 л при давлении аргона 5 МПа. Структуру и фазовый состав продукта реакции исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. В ходе работы установлено существенное влияние соотношения исходных реагентов на параметры синтеза и фазовый состав целевых продуктов. Показана возможность получения литого материала на основе легированной титаном фазы Cr₂AlC. Выявлено, что полученный продукт является композиционным материалом на основе фазы (Cr_{1-x}Ti_x)₂AlC (x = 0,18±0,28), содержание которой составляет 43–62 мас.% в зависимости от исходного соотношения реагентов. Микроструктура материала характеризуется наличием ламинатных слоев с включениями карбидных зерен. В конечном продукте присутствуют примесные карбидные (Ti_{0,9}Cr_{0,1}C, Cr₇C₃, Cr₃C₂) и интерметаллидные (Al₈Cr₅, AlTi₃) соединения, что обусловлено недостаточным временем существования расплава, формирующегося в волне горения.

Ключевые слова: СВС-металлургия, МАХ-фаза, система Cr–Ti–Al–C, микроструктура, композиционный материал.

Горшков В.А. – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8).
E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

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

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Горшков В.А., Хоменко Н.Ю., Ковалев Д.Ю. Синтез литых материалов на основе МАХ-фаз в системе Cr–Ti–Al–C. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. No. 2. С. 13–21.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-13-21.

Synthesis of cast materials based on MAX phases in Cr–Ti–Al–C system

V.A. Gorshkov, N.Yu. Khomenko, D.Yu. Kovalev

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

Received 22.05.2020, revised 18.12.2020, accepted for publication 23.12.2020

Abstract: Two variants of the self-propagating high-temperature synthesis process, namely SHS from elements and SHS metallurgy, were combined to obtain cast materials based on the MAX phases of Cr₂AlC and (Cr_{0,7}Ti_{0,3})₂AlC. Experiments involved mixtures with compositions calculated according to the chemical scheme 70%(Cr₂O₃ + 3Al + C)/(2Ti + Al + C) + 30%(3CaO₂ + 2Al). Synthesis was carried out in a 3 l reactor at an argon pressure of 5 MPa. The structure and phase composition of the reaction product were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was found during the research that the ratio of original reagents has a significant effect on the synthesis parameters and phase composition of desired products. The possibility of obtaining a cast material based on the titanium-doped Cr₂AlC phase was shown. It was found that the resulting product is a composite material based on the (Cr_{1-x}Ti_x)₂AlC (x = 0.18±0.28) phase, and the content of this phase is 43–62 wt.% depending on the original ratio of reagents. The material microstructure features by the presence of laminate layers with carbide grain inclusions. The end product

contains carbide ($Ti_{0,9}Cr_{0,1}C$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2) and intermetallic (Al_8Cr_5 , $AlTi_3$) impurities due to the insufficient life time of a melt formed in the combustion wave.

Keywords: SHS metallurgy, MAX phase, Ti–Cr–Al–C system, microstructure, composite material.

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

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

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

For citation: Gorshkov V.A., Khomenko N.Yu., Kovalev D.Yu. Synthesis of cast materials based on MAX phases in Cr–Ti–Al–C system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 13–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-13-21.

Введение

Тройные карбиды Cr_2AlC и Ti_2AlC являются представителями семейства МАХ-фаз, имеющих формулу $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный d -металл, A – элемент групп IIIA–VIA (Al , Si , Ge и др.), X – углерод или азот ($n = 1\div 5$). МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой $R\bar{6}/m\bar{m}c$ и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA–VIA групп. Интерес к подобным соединениям обусловлен особенной комбинацией физико-химических свойств, связанных со слоистостью на уровне кристаллической структуры. Материалы на основе МАХ-фаз обладают большим потенциалом для использования в промышленных сферах, поскольку имеют уникальное сочетание особенностей как металлов, так и керамики [1, 2], и являются перспективными для применения в условиях высоких температур и окислительных сред. Подобно металлам они характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, легко обрабатываются, не чувствительны к термоударам, а как керамика они имеют низкую плотность и высокие модуль упругости, жаростойкость и жаропрочность [3–6]. К настоящему времени получено более 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, среди которых Cr_2AlC является наиболее широко изученным после Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 [7–9].

Основными способами получения Cr_2AlC является синтез из элементов методами горячего прессования (HIP), плазменно-искрового спекания (SPS), спекания импульсным разрядом в вакууме, причем кроме основной фазы в составе материала присутствуют Cr_5Al_8 , Cr_2Al и Cr_7C_3 , а также непрореагировавшие Cr и C [10–12]. Ряд твердых рас-

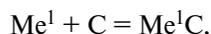
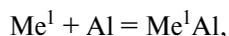
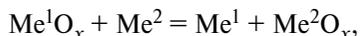
творов МАХ-фаз состава $211 - (Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ с $x = 0,05\div 0,2$ – был получен из смеси порошков CrC_x , TiC_x и Al путем горячего прессования [13]. Синтезировать $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ при $x > 0,2$ не удалось, в составе материала при увеличении содержания CrC_x в исходной смеси появляются вторичные карбидные фазы (Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , TiC). МАХ-фазы составов 312 и $413 - (Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ и $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$ – получали методом горячего прессования порошков элементов при $t = 1500$ °C в течение 1 ч под давлением 30 МПа в потоке аргона [14]. Композиция $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ показала высокую стабильность. Вместе с тем синтезировать материал, содержащий только фазу $(Cr_{1-x}Ti_x)_{n+1}AlC_n$, сложно, и продукт содержит примеси карбидных (TiC_x , $(TiCr)C_x$, CrC_x) и интерметаллидных фаз системы $Ti-Al-Cr$.

Согласно термодинамическим расчетам [15] области существования твердых растворов $Ti_2AlC - Cr_2AlC$ крайне ограничены. В исследовании [16] были предприняты попытки синтеза МАХ-фаз составов 211 и 312 с использованием реакционного спекания порошков Cr , TiH_2 , Al и графита. Было отмечено, что как замещение титана хромом в Ti_3AlC_2 , так и взаимная растворимость Ti_2AlC и Cr_2AlC ограничены несколькими атомными процентами. Полученные материалы содержали значительное количество вторичных фаз TiC и $Al-Cr$.

Таким образом, при получении МАХ-фаз в системе $Cr-Ti-Al-C$ методами HIP, SPS и реакционного спекания в конечных продуктах всегда присутствуют примесные карбидные и интерметаллидные фазы.

Перспективным методом получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Эта технология практи-

чески не требует затрат электроэнергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [17–19]. С помощью СВС из элементов были получены МАХ-фазы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 [20–22]. В этих работах авторы использовали исходные смеси, состоящие из порошков титана, алюминия, углерода и кремния. Одним из технологических направлений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является СВС-металлургия, позволяющая получать литые материалы за счет полного плавления компонентов в волне горения. Ее особенность состоит в использовании смесей, состоящих из оксидов металлов, металла-восстановителя (Al или Mg) и углерода, а также высокоэнергетических добавок, например $CaO_2 + Al$. Процесс основан на прохождении следующих экзотермических реакций:



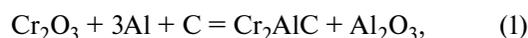
где Me^1 — ранний переходный металл, Me^2 — Al или Mg.

Впервые метод СВС-металлургии для синтеза МАХ-фазы Cr_2AlC был применен в работе [23]. При определенном соотношении реагентов температура горения превышает температуру плавления исходных реагентов и конечных продуктов. В результате продукт в волне горения формируется в жидком состоянии. Из-за различного удельного веса под действием гравитации происходит сепарация тяжелой металлоподобной и легкой оксидной фаз образовавшихся продуктов [23–25]. В этих работах использовались исходные смеси, состоящие из оксидов хрома (VI) и (III) с алюминием и углеродом. Было показано, что основным параметром синтеза, определяющим состав конечных продуктов, является время жизни расплава, которое зависит от температуры горения исходной смеси. В работе [26] для синтеза литой фазы Cr_2AlC использовались смеси на основе химически сопряженных реакций: слабоэкзотермическая $Cr_2O_3 + 3Al + C$ (акцептор тепла) и сильноэкзотермическая $3CaO_2 + 2Al$ (донор тепла). Было установлено, что максимальное содержание фазы Cr_2AlC , равное 66 %, достигается при 30 %-ном содержании добавки $3CaO_2 + 2Al$ в исходной шихте.

Цель настоящего исследования состояла в установлении возможности получения легированной титаном фазы Cr_2AlC при совмещении двух процессов — самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементов и СВС-металлургии.

Материалы и методика экспериментов

В качестве исходных компонентов использовали порошки оксидов хрома Cr_2O_3 (ЧДА) (производства Первоуральского ПО «Хромпик») и кальция CaO_2 (Ч) (НПК «Реактив», г. Новосибирск), а также алюминий марки АСД-1 («Волгоградская алюминиевая компания»), титан ПТМ (АО «ПОЛЕМА», г. Тула) и графит МПГ (ООО «Графит-ресурс», Челябинская обл.) с размером частиц менее 100 мкм. Расчет соотношений компонентов исходных смесей проводили, используя следующие химические реакции:



В качестве базовой использовали шихту, соответствующую схемам (1) и (2), состав которой 70%($Cr_2O_3 + 3Al + C$) + 30%($3CaO_2 + 2Al$) был апробирован в работе [26]. Эта смесь горит в стационарном режиме. После прохождения волны горения материал находится в жидкофазном состоянии, что из-за различного удельного веса приводит к разделению продукта на 2 слоя: нижний — металлоподобный, верхний — оксидный.

Для получения легированной титаном фазы Cr_2AlC в базовый состав добавляли смесь, составленную по уравнению (3). Массовые соотношения между смесями ($Cr_2O_3 + 3Al + C$) (1) и ($2Ti + Al + C$) (3) варьировали, а содержание высокоэнергетического компонента ($3CaO_2 + 2Al$) (2) было постоянным и составляло 30 % от массы шихты (табл. 1). Шихту готовили в планетарном смесителе. Готовую смесь массой 20 г помещали в кварцевый контейнер диаметром 20 мм, высотой 50 мм. Процессы синтеза проводили в СВС-реакторе (рис. 1) объемом 3 л при начальном давлении аргона 5 МПа.

Инициирование реакции осуществляли вольфрамовой спиралью. Скорость горения определяли по формуле

$$U_r = h/\tau,$$

где h — высота порошковой засыпки, τ — время сгорания образца, которое замеряли с помощью секундомера и видеокамеры по среднему значению из 3 экспериментов.

Для оценки параметров синтеза использовали следующие величины:

— выход продукта в слиток

$$\eta^1 = M_{\text{сл}}/M_{\text{см}} \cdot 100 \%$$

— потеря массы за счет разлета компонентов при горении

$$\eta^2 = (M_{\text{см}} - M_{\text{к}})/M_{\text{см}} \cdot 100 \%$$

где $M_{\text{сл}}$ — масса слитка, $M_{\text{см}}$ — масса исходной смеси, $M_{\text{к}}$ — общая масса продукта после горения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли

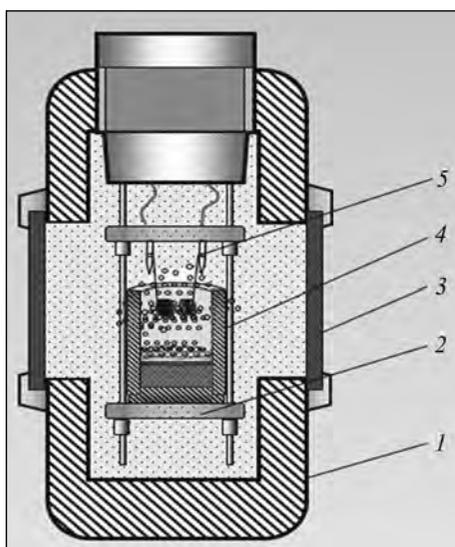


Рис. 1. Схема СВС-реактора

1 — корпус, 2 — основание, 3 — окна для наблюдений, 4 — кварцевая форма со смесью, 5 — иницирующая спираль

Fig. 1. SHS reactor diagram

1 — body, 2 — base, 3 — inspection windows, 4 — quartz mold with mixture, 5 — initiating spiral

на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 12 \div 100^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией 4 с в точке. Количественный анализ был выполнен методом Ритвельда в пакете программ PDWin (НПП «Буревестник», Россия). В качестве исходной модели для уточнения использовали структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [27]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки и процентное содержание фаз.

Рассчитанный в процессе уточнения взвешенный фактор расхождения с учетом фона для всех образцов находился в интервале $R_{wp} = 8 \div 12 \%$. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки использовали метод внутреннего эталона, которым служил кремний (NIST SRM 640b). Исследование микроструктуры и элементный анализ образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Ultra plus на базе Ultra 55 («Carl Zeiss», Германия).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Данные РФА слитка (рис. 2), образовавшегося при горении базовой шихты, показали, что продукт содержит фазы Cr_2AlC , Cr_7C_3 и Cr_5Al_8 (табл. 2). При добавлении в шихту смеси 3 параметры синтеза — скорость горения (U_r) и потеря массы (η^2) — меняются незначительно (табл. 1). Однако выход целевого продукта в слиток (η^1) для композиций составов 2 и 3 увеличивается по сравнению с базовой смесью на 30 %.

Фазовый состав слитков, сформировавшийся после горения смесей 2 и 3, характеризуется наличием более 5 соединений (рис. 3, табл. 2). Сопоставление с базой порошковых дифракционных данных ICDD PDF2 показало, что угловое

Таблица 1. Состав исходных смесей и параметры синтеза

Table 1. Composition of initial mixtures and synthesis parameters

№ состава	Доли смесей согласно ур. (1), (2) и (3)	Расчетный состав слитка	U_r , см/с	η^1 , %	η^2 , %
1	0,7(1) + 0,3(2)	Cr_2AlC	0,60	34	8
2	0,7[0,85(1) + 0,15(3)] + 0,3(2)	$(\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15})_2\text{AlC}$	0,76	49	9
3	0,7[0,7(1) + 0,30(3)] + 0,3(2)	$(\text{Cr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})_2\text{AlC}$	0,65	46	7

Таблица 2. Фазовый состав продуктов синтеза

Table 2. Phase composition of synthesis products

Фаза	Сингония, пространственная группа	ICDD PDF2 card	Состав смеси, мас. %		
			1	2	3
Cr ₂ AlC	P6 ₃ /mmc	29-0017	66,0	—	—
(Cr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC	P6 ₃ /mmc	—	—	62,1	42,9
Ti ₂ AlC	P6 ₃ /mmc	29-0095	—	5,6	12,2
Ti _y Cr _{1-y} C	Fm3m	70-2903	—	5,6	10,0
Cr ₇ C ₃	Pmcm	36-1482	8,1	0,2	6,0
Cr ₃ C ₂	Pnam	35-0804	8,2	—	—
Al ₈ Cr ₃	R3m	71-0140	17,7	26,5	8,4
AlTi	P4/mmm	65-5414	—	—	3,9
C	P6 ₃ /mmc	41-1487	—	—	16,6

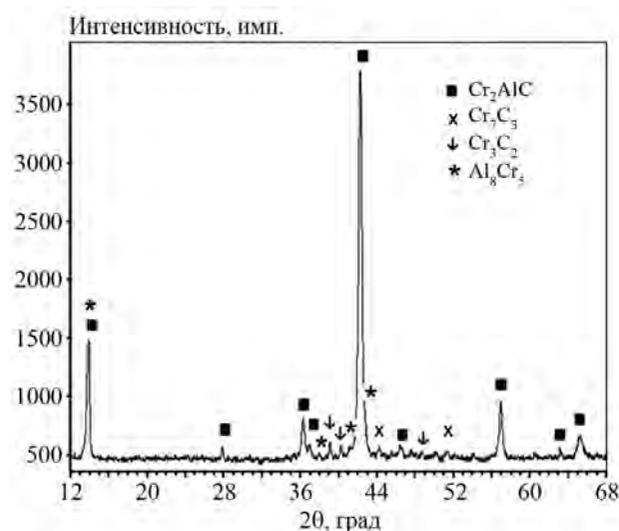


Рис. 2. Дифрактограмма материала, полученного при горении базовой смеси состава 1

Fig. 2. XRD pattern of the material obtained at composition 1 mixture burning

положение рефлексов одной из фаз соответствует Ti₂AlC. Положения дифракционных линий второй МАХ-фазы близки к Cr₂AlC, однако сдвинуты в сторону меньших углов, т.е. параметры ее элементарной ячейки больше, чем у Cr₂AlC.

Фрагмент дифрактограмм в области углов $2\theta = 52,5\div 58,0^\circ$, показывающий угловое смещение рефлекса 106 МАХ-фаз, представлен на рис. 4. Можно предположить, что это смещение вызвано изоморфным замещением в ячейке части атомов Cr атомами Ti. Известно, что легирование титаном фазы Cr₂AlC приводит к увеличению параметров ее элементарной ячейки [13] вслед-

ствие различия атомных радиусов титана (2,0 Å) и хрома (1,85 Å).

На основе линейной аппроксимации зависимости объема элементарной ячейки Cr₂AlC [28], Ti₂AlC [29] и (Cr_{1-x}Ti_x)₂AlC [13] от состава (рис. 5) и данных настоящей работы (табл. 3) была проведена оценка доли титана в фазе (Cr_{1-x}Ti_x)₂AlC, полученной при горении составов 2 и 3. Оказалось, что в зависимости от исходного состава смеси происходит замещение титаном 18–28 ат.% Cr.

Микроструктура излома слитка (состав 3) и элементный анализ структурных составляющих подтверждают наличие МАХ-фазы (рис. 6). На изломе наблюдается слоистая структура, характерная для МАХ-фаз, в объеме которой расположены округлые карбидные и интерметаллидные зерна. Состав слоистой фазы, рассчитанный по точкам 4–7, определяет $x = 0,29$ и формулу (Cr_{0,71}Ti_{0,29})₂AlC_{0,97}, что близко к значению $x = 0,28$, полученному на основе данных по метрике элементарной ячейки (см. табл. 3).

Результаты проведенных исследований показывают, что при добавлении в базовую шихту смеси 3 скорость горения и потеря массы меняются незначительно, однако наблюдается увеличение выхода целевого продукта в слиток. Это связано с тем, что смесь 3 не содержит оксидной фазы и состоит из элементов (Ti, Al, C), переходящих в составе соединений в слиток. Очевидно, что приведенная схема реакций (1)–(3), на основе которых рассчитывался равновесный состав целевой МАХ-фазы, не будет отражать всех реально протекающих в многофазной системе взаимодействий при СВС. Действительно, РФА синтезированного

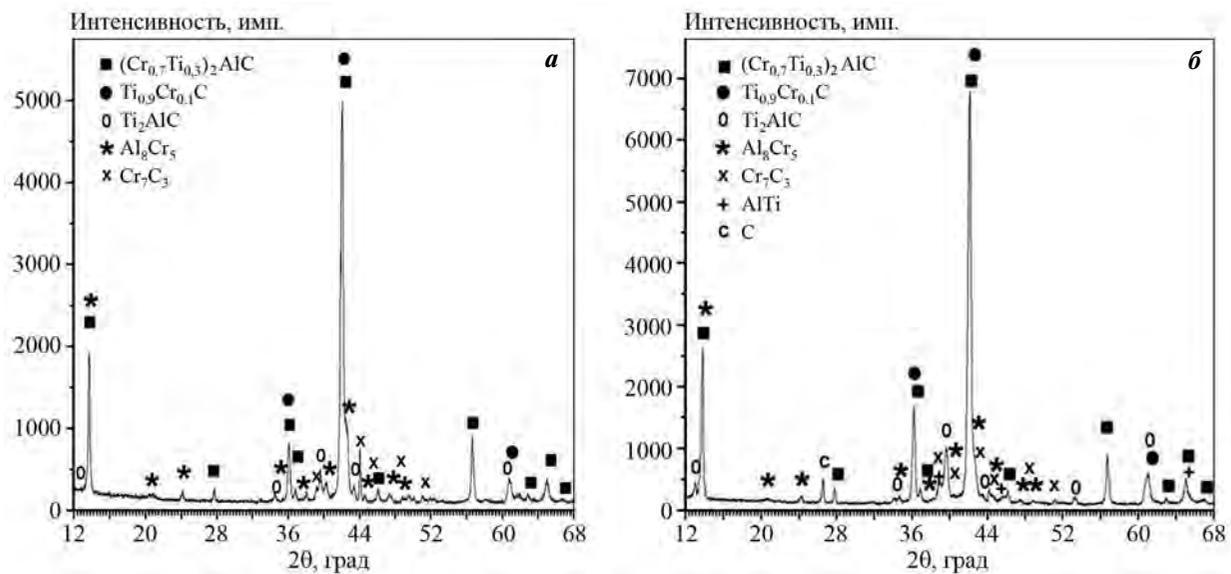


Рис. 3. Дифрактограммы материалов, полученных при горении смесей составов 2 (а) и 3 (б)

Fig. 3. XRD patterns of materials obtained at composition 2 (a) and 3 (b) mixture burning

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки МАХ-фаз в системе Cr₂AlC–Ti₂AlC

Table 3. Unit cell parameters of MAX phases in the Cr₂AlC–Ti₂AlC system

Атомная доля Ti x	Фаза	Параметры ячейки			Лит. ссылка
		a, Å	c, Å	V, Å ³	
0	Ti ₂ AlC	3,051	13,637	109,93	[29]
0	Cr ₂ AlC	2,863	12,814	90,96	[28]
0,05	(Cr _{0,95} Ti _{0,05}) ₂ AlC	2,862	12,825	90,98	
0,1	(Cr _{0,9} Ti _{0,1}) ₂ AlC	2,864	12,829	91,13	[13]
0,2	(Cr _{0,8} Ti _{0,2}) ₂ AlC	2,869	12,855	91,64	
0	Cr ₂ AlC (Состав 1)	2,8606(8)	12,8314(9)	90,9(4)	Наст. работа
0,18	(Cr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC (Состав 2)	2,8685(4)	12,8421(6)	91,5(1)	Наст. работа
0,28	(Cr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC (Состав 3)	2,8705(8)	12,886(8)	91,9(5)	Наст. работа

материала, показал, что его фазовый состав существенно отличается от расчетного. Это свидетельствует о том, что процессы, происходящие в жидкой фазе, образующейся в волне горения и при ее быстрой кристаллизации, приводят к формированию неравновесного состава продукта.

Рассмотрим особенности синтеза твердых растворов Cr₂AlC–Ti₂AlC при совмещении технологий СВС из элементов и СВС-металлургии. В первом случае процесс основан на реакциях металл (Ti, Mo, Ta и др.) + неметалл (C, B, N), когда адиабатическая температура горения не превышает температуру плавления продуктов взаимодей-

ствия, т.е. в волне горения продукты находятся в конденсированном состоянии. Во втором случае процесс СВС-металлургии основан на окислительно-восстановительных реакциях термитного типа (Me₁O_x + Me₂). Основные химические превращения происходят в жидкой фазе, формирующейся при прохождении волны горения. Основным параметром, влияющим на формирование МАХ-фаз в СВС-металлургии, является время жизни расплава, которое зависит от тепловыделения термитной реакции и параметров синтеза — массы смеси, теплоотвода и т.д. [23–25].

Введение в базовую смесь 70%(Cr₂O₃ + 3Al + C) +

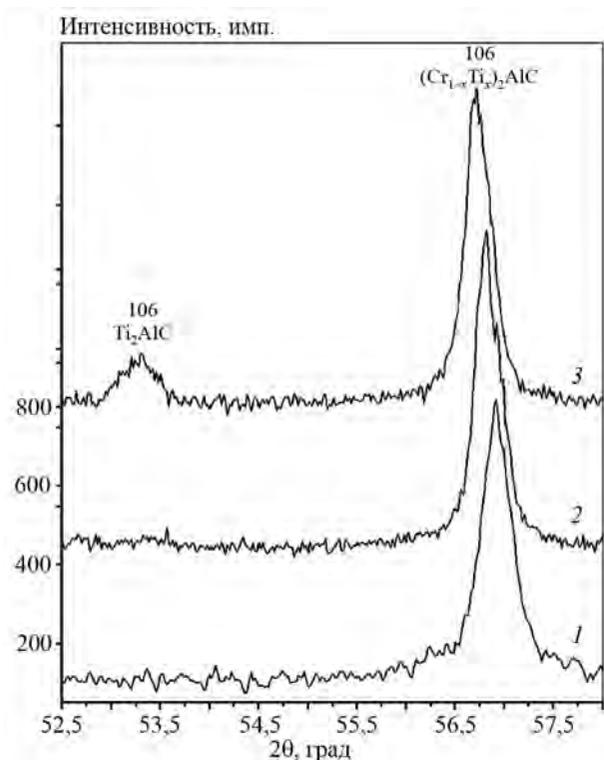


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм с рефлексом 106 MAX-фазы $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ составов 1–3

Fig. 4. Fragments of XRD patterns with Reflection 106 of composition 1–3 $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ MAX phase

+ 30%(3CaO₂ + 2Al) с $T_{ад} = 2820$ К [26] элементной смеси 2Ti + Al + C с $T_{ад} = 2468$ К [30] приводит к уменьшению температуры горения смесей составов 2 и 3. В результате уменьшается время существования и гомогенизации расплава.

Общепринятым механизмом формирования MAX-фаз при СВС является механизм, когда на первой стадии процесса образуются наиболее высокотемпературные карбидные фазы, которые затем растворяются в окружающем интерметаллидном расплаве с последующей кристаллизацией тройных соединений $M_{n+1}AX_n$ [20–22]. В результате снижения температуры горения карбиды (TiCr)C, Cr₇C₃ и Cr₃C₂ не полностью растворяются в окружающем расплаве Al–Cr–Ti, и в составе синтезированного материала присутствует определенное количество интерметаллидных фаз Al₈Cr₅ и AlTi₃ (см. табл. 2). Для состава 3 с наибольшим количеством смеси 2Ti + Al + C понижение адиабатической температуры горения максимально, и в результате в продукте обнаружено 7 фаз, в том числе непрореагировавший графит.

Анализ результатов работ [13, 14] по синтезу

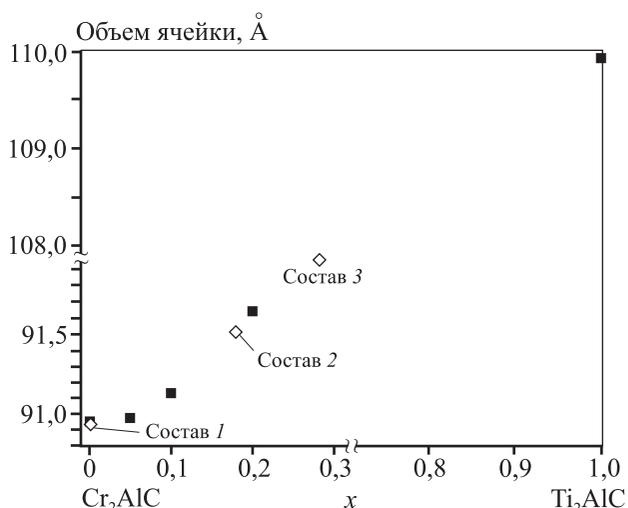
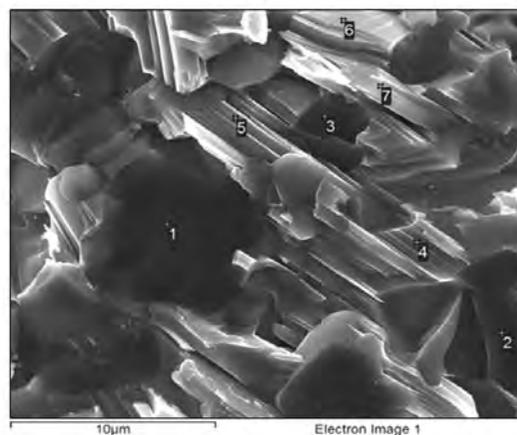


Рис. 5. Объем элементарной ячейки Cr₂AlC, Ti₂AlC и $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ в зависимости от атомной доли Ti, по данным [13, 28, 29] и результатам настоящей работы

Fig. 5. Cr₂AlC, Ti₂AlC and $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ unit cell volume depending on the Ti atomic fraction based on the data provided in [13, 28, 29] and results of this research



Спектр	Содержание, мас. %				Всего
	C	Al	Ti	Cr	
1	18,2	0,4	63,9	17,5	100,0
2	0,3	45,7	0,3	53,7	100,0
3	18,7	0,2	63,7	17,4	100,0
4	8,5	19,3	20,5	51,7	100,0
5	8,6	19,9	20,1	51,4	100,0
6	7,9	18,7	19,6	53,8	100,0
7	8,1	18,9	20,6	52,4	100,0

Рис. 6. Микроструктура излома слитка и состав структурных составляющих материала, полученного при горении смеси 3

Fig. 6. Microstructure of ingot fracture and composition of structural components of the material obtained at mixture 3 burning

MAX-фаз в системе Cr—Ti—Al—C показал, что конечные продукты, полученные методом порошковой металлургии, также содержат примеси карбидных (TiC_x , $TiCrC_x$ и CrC_x) и интерметаллидных (Al_8Cr_5 , $AlTi$) фаз.

Авторы [15] на основе термодинамических расчетов показали, что области существования твердых растворов в системе Ti_2AlC — Cr_2AlC крайне ограничены. Вблизи стороны Ti_2AlC максимальное содержание Cr в фазе твердого раствора $(Ti_{1-x}Cr_x)_2AlC$ составляет $x = 0,07$ при $t = 1600$ °C и с понижением температуры падает практически до нуля при 450 °C. Вблизи фазы Cr_2AlC при $t = 1600$ °C максимальное содержание Ti в твердом растворе $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ составляет $x = 0,055$. В результате, согласно [15], существование равновесной фазы $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ во всей области составов x невозможно.

Термодинамически более выгодна двухфазная область, включающая отдельные тройные фазы Ti_2AlC и Cr_2AlC . Вместе с тем экспериментальные результаты [13, 31] и полученные нами данные свидетельствуют о возможности образования легированной титаном фазы Cr_2AlC с содержанием до 30 ат.% Ti.

Заключение

Исследование фазового состава продуктов горения смесей $70\%(Cr_2O_3 + 3Al + C)/(2Ti + Al + C) + 30\%(3CaO_2 + 2Al)$ при совмещении процессов СВС из элементов и СВС-металлургии показало возможность получения литого материала на основе легированной титаном фазы Cr_2AlC . Содержание $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ в продукте составляет 43–62 %, а доля легирующего Ti, замещающего Cr, — 0,18±0,28 %.

Микроструктура материала характеризуется наличием ламинатных слоев с включениями карбидных зерен. Максимальное содержание легированной титаном MAX-фазы (62 %) получено при использовании в базовой смеси 15 % ($2Ti + Al + C$), отвечающей составу 2 (см. табл. 1).

При увеличении в шихте в 2 раза доли элементной смеси адиабатическая температура горения снижается, что приводит к уменьшению времени существования расплава. В результате для состава 3, содержащего 30 % ($2Ti + Al + C$), в продукте горения присутствует значительное количество нецелевых фаз — интерметаллидов, карбидов и графита.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1-st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
2. Hettinger J. D., Lofland S. E., Finkel P., Meehan T., Palma J., Harrell K., Gupta S., Ganguly A., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M_2AlC ($M = Ti, Cr, Nb, \text{ and } V$). *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. P. 115–120.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195–227.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
5. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solids*. 2011. Vol. 59. P. 2238–2257.
6. Md. Atikur Rahman, Md. Zahidur Rahaman. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications review article. *Amer. J. Modern Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75–91.
7. Tian W.B., Wang P.L., Zhang G., Kan Y., Li Y., and Yan D. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC . *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 841–846.
8. Lin Z., Zhou Y., Li M. Synthesis, microstructure, and property of Cr_2AlC . *J. Mater. Sci. Technol.* 2007. Vol. 23. No. 6. P. 721–746.
9. Schneider J. M., Sun Z., Mertens R., Uestel F., Ahuja R. Ab-Initio calculations and experimental determination of the structure of Cr_2AlC . *Solid State Commun.* 2004. Vol. 130. P. 445–449.
10. Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Biest O. Synthesis and characterization of Cr_2AlC ceramics prepared by spark plasma sintering. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 4442–4445.
11. Tian W., Sun Z., Du Y., Hashimoto H. Synthesis reactions of Cr_2AlC from $Cr-Al_4C_3-C$ by pulse discharge sintering. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 3852–3855. DOI:10.1016/j.matlet.2008.05.001.
12. Tian W., Wang P., Kana Y., Zhang G., Li Y., Yan D. Phase formation sequence of Cr_2AlC ceramics starting from $Cr-Al-C$ powders. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 443. P. 229–234. DOI:10.1016/j.msea.2006.08.064.
13. Kim C., Hwang S., Ha J., Kang S., Cheong D. Synthesis of a $Cr_2AlC-Ti_2AlC$ ternary carbide. *J. Ceram. Process. Res.* 2010. Vol. 11. No. 1. P. 82–85.
14. Zhimou Liu, Liya Zheng, Luchao Sun, Yuhai Qian, Jingyang Wang, Meishuan Li. $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ and $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$: New MAX-phase compounds in Ti—

- Cr—Al—C system. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 97. No. 1. 2013. P. 1—3. DOI: 10.1111/jace.12731.
15. Thien C. Duong, Anjana Talapatra, Woongrak Son, Miladin Radovic, Raymundo Arróyave. On the stochastic phase stability of Ti₂AlC—Cr₂AlC. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 5138—5138. DOI: 10.1038/s41598-017-05463-1.
 16. Horlait D., Grasso S., Al Nasiri N., Burr P.A., Lee W.E. Synthesis and oxidation testing of MAX phase composites in the Cr—Ti—Al—C quaternary system. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99. No. 2. P. 682—690. DOI: 10.1111/jace.13962.
 17. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2001. Vol. 10. No. 2. P. 237.
 18. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 12. P. 1779—1786.
 19. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
 20. Łopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 12. P. 3051—3053. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x.
 21. Chun-Cheng Zhu, Jia Zhu, Hua Wu, Hong Lin. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles. *Rare Metals.* 2015. Vol. 34. No. 2. P. 107—110. DOI: 10.1007/s12598-013-0174-2.
 22. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti—Si—C system: A crystallochemical study. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 217—221. DOI: 10.3103/S1061386214040049.
 23. Горшков В.А., Милосердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr₂AlC. *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. No. 3. С. 260—266. DOI: 10.7868/S0002337X1703006X. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr₂AlC. *Inorgan. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 3. P. 271—277. DOI: 10.1134/S0020168517030062.
 24. Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. No. 2. С. 47—54. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-2-47-54.
 25. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yuhvid V.I. SHS Metallurgy of Cr₂AlC MAX phase-based cast materials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 570—575.
 25. Горшков В.А., Милосердов П.А., Карпов А.В., Шукин А.С., Сычев А.Е. Исследование состава и свойств материала на основе МАХ-фазы Cr₂AlC, полученного методом СВС-металлургии. *Физика металлов и металловедение.* 2019. Т. 120. No. 5. С. 512—517. DOI: 10.1134/S0015323019050048.
 26. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Karpov A.V., Shchukin A.S., Sytshev A.E. Investigation of the composition and properties of a Cr₂AlC MAX phase-based material prepared by metallothermic SHS. *Phys. Met. Metallogr.* 2019. Vol. 120. No. 5. P. 471—475. DOI: 10.1134/S0031918X19050041.
 26. Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В. Получение литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC методом СВС-металлургии с использованием химически сопряженных реакций. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2019. No. 4. С. 14—20. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-4-14-20.
 27. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Y., Sachkova N.V. Production of cast materials based on Cr₂AlC MAX phase by SHS metallurgy using coupled chemical reaction. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2019. No. 4. P. 14—20 (In Russ.).
 27. Crystallography open database. <http://www.crystallography.net/cod>.
 28. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. P. 1953—1956. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
 29. Lee D.B., Nguyen T.D. Cyclic oxidation of Cr₂AlC between 1000 and 1300 °C in air. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 464. P. 434—439. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.018.
 30. Ying G.B., He X., Du S., Zheng Y., Zhu C., Wu Y., Wang C., (Xiaodong He, Shanyi Du, Yongting Zheng, Chuncheng Zhu, Yuping Wu, Cheng Wang). Kinetics and numerical simulation of self-propagating high-temperature synthesis in Ti—Cr—Al—C systems. *Rare Met.* 2014. Vol. 33. No. 5. P. 527—533.
 31. Schuster J. C., Nowotny H., Vaccaro C. The ternary systems: CrAlC, VAlC, and TiAlC and the behavior of H-phases (M₂AlC). *J. Solid State Chem.* 1980. Vol. 32. No. 2. P. 213—219. DOI: 10.1016/0022-4596(80)90569-1.

УДК 621.762.2 + 536.46

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-22-30

Прочность и трещиностойкость кварцевых волокон с полиимидными покрытиями

© 2021 г. М.И. Булатов, А.А. Шацов

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

Статья поступила в редакцию 03.08.20 г., доработана 28.10.20 г., подписана в печать 13.11.20 г.

Аннотация: Полиимидные покрытия в настоящее время обеспечивают наиболее высокие эксплуатационные свойства кварцевых волокон. Целью работы являлось определение прочности, твердости, динамической усталости, периода сохранения работоспособности и трещиностойкости оптических волокон с полиимидными покрытиями. Методом осевого растяжения на расстояние между кабестанами 500 мм определен предел прочности волокон, который составил 4,8–6,0 ГПа при скорости нагружения 10–500 мм/мин. Построены графики статистики В. Вейбулла в координатах, связывающих вероятность разрушения с прочностью, длиной волокна и параметром, описывающим предельную прочность. Найден показатель динамической усталости (n), который по физическому смыслу соответствует тангенсу угла наклона $\text{tg}\alpha = 1/(1+n)$ в двойных логарифмических координатах. Значения твердости и трещиностойкости кварцевых волокон измерены методом индентирования. Для вычисления трещиностойкости (K_{1c}) использовали полуэмпирическую зависимость А. Ниихары, связывающую размер отпечатка, длину радиальной трещины и трещиностойкость. С помощью сканирующей электронной микроскопии рассчитана исходная длина трещины и определен размер характерного дефекта. Методом термогравиметрии показано, что волокна с полиимидным покрытием сохраняют термическую стабильность до 450 °С. На основе данных по динамической усталости определен срок службы оптических волокон, который при нагрузке 0,2 ГПа составил не менее 25 лет. Параметр распределения (m), описывающий предельную прочность оптических волокон, был тем больше, чем сильнее отличался нижний уровень прочности от верхнего при испытании на растяжение отрезков волокон. Значения этого параметра характеризуют качество волокна: $m = 50 \pm 100$ для волокон с покрытием и $m = 1 \pm 5$ без него.

Ключевые слова: прочность, оптическое волокно, трещиностойкость, распределение В. Вейбулла.

Булатов М.И. – аспирант кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29). E-mail: BylatovMI@gmail.com.

Шацов А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» ПНИПУ. E-mail: shatsov@pstu.ru.

Для цитирования: Булатов М.И., Шацов А.А. Прочность и трещиностойкость кварцевых волокон с полиимидными покрытиями. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 2. С. 22–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-22-30.

Strength and fracture resistance of quartz fibers with polyimide coatings

M.I. Bulatov, A.A. Shatsov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

Received 03.08.2020, revised 28.10.2020, accepted for publication 13.11.2020

Abstract: Polyimide coatings currently provide the highest performance properties of quartz fibers. The purpose of this research is to determine the strength, hardness, dynamic fatigue, performance period and crack resistance of optical fibers with polyimide coatings. The strength limit of fibers determined by the method of axial stretching over the distance between capstans of 500 mm was 4.8–6.0 GPa at a loading speed of 10–500 mm/min. W. Weibull distribution curves were plotted in coordinates that relate the probability of failure to the strength, fiber length, and parameter describing the ultimate strength. The dynamic fatigue parameter n was found, which in physical sense corresponds to the slope $\text{tg}\alpha$ equal to $1/(1+n)$ in double logarithmic coordinates. Hardness and crack resistance values of quartz fibers were measured by indentation. Crack resistance K_{1c} was calculated using the A. Niihara semi-empirical dependence, which connects the indentation size, radial crack length, and crack resistance. The initial crack length was calculated and the size of the characteristic defect was determined using scanning electron microscopy. Thermogravimetric analysis demonstrated that polyimide coated fibers maintain thermal stability up to 450 °C. The service life of optical fibers was determined based on the dynamic fatigue data, and it amounted to at least 25 years at a load of 0.2 GPa. The greater the difference

between the lower strength level and the upper one in the stretch tests of fiber segments, the higher the distribution parameter m describing the ultimate strength of optical fibers. The values of this parameter are determined by the fiber quality: $m = 50 \div 100$ for coated fibers and $m = 1 \div 5$ for uncoated ones.

Keywords: strength, optical fiber, crack resistance, W. Weibull distribution.

Bulatov M.I. – Postgraduate student, Department of the metals science and heat treatment technologies of steel and high-strength alloys, Perm National Research Polytechnic University (614990, Russia, Perm, Komsomolsky pr., 29). E-mail: BylatovMI@gmail.com.

Shatsov A.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of the metals science and heat treatment technologies of steel and high-strength alloys, Perm National Research Polytechnic University. E-mail: shatsov@pstu.ru.

For citation: *Bulatov M.I., Shatsov A.A. Strength and fracture resistance of quartz fibers with polyimide coatings. Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings). 2021. Vol. 15. No. 2. P. 22–30 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-22-30.*

Введение

Кварцевое волокно широко применяют в приборостроении для лазеров и гироскопов [1, 2]. Рост потребления оптических волокон (ОВ) в промышленности связан с расширением областей их применения: нефтяные скважины, атомная энергетика, подводные лодки и др. [3–5]. Требования к ОВ по прочности, коррозионной стойкости, температуре эксплуатации, а также иным свойствам и их сочетанию постоянно возрастают. Так, уже производят ОВ для функционирования в агрессивной окружающей среде, для применения в датчиках распределения температуры, а также с повышенной радиационно- или водородостойкостью.

Внешнее защитное покрытие обеспечивает герметизацию поверхности ОВ, препятствуя деградации и ухудшению механических характеристик, что положительно влияет на работу в экстремальной окружающей среде. К примеру, акрилатные покрытия позволяют использовать ОВ при температурах до 85 °С, в то время как современные полиимидные покрытия обладают повышенной термостойкостью (350 °С), низким коэффициентом трения и высокими механическими свойствами [6, 7].

На сегодняшний день полиимидные покрытия для ОВ производятся с помощью полиамидокислоты, которая подвергается химическим превращениям (имидизации) после нанесения покрытия [8]. Синтез полиамидокислоты для образцов ОВ проводят с помощью одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе [9]. Ключевым фактором успешного нанесения покрытия на ОВ является вязкость раствора полиимидного лака [10], так как при низкой ее величине на поверхности волокон образуются капли.

Теоретический предел прочности ОВ находится в диапазоне $\sigma_{\text{теор}} = 20 \div 25$ ГПа [11], тогда при

прочности волокна $\sigma_{\text{вол}} = 5,5$ ГПа коэффициент концентрации напряжений составит

$$K = \sigma_{\text{теор}} / \sigma_{\text{вол}} = 3,6 \div 5,5. \quad (1)$$

Теоретические его значения могут быть определены из выражения [12]

$$K_{\text{теор}} = 1 + 2\sqrt{l/r} = 3,8 \div 4,4. \quad (2)$$

Основной дефект структуры кварцевых волокон — микротрещины. При расстоянии между ними, существенно большем размеров трещины, коэффициент концентрации напряжений (K) определяют только длина (l) и радиус (r) в вершине дефекта согласно формуле (2). Наименьший радиус дефекта находится на границе применимости континуальных представлений и составляет порядка межчастичного (молекулы, атомы, ионы) расстояния, характерного для данного вещества. В аморфном кварце расстояние между частицами находится в диапазоне от 7 до 10 нм, т.е. близко к расстоянию между образующими стекло молекулами [13]. При вычислении $K_{\text{теор}}$ по аналогии с данными работы [14] исходили из того, что минимальный размер радиуса трещины примерно равен расстоянию между частицами.

«Залечивание» микротрещин, образующихся в защитных покрытиях при вытяжке ОВ, наблюдали авторы [15]. При нанесении полимера на поверхность волокон материалы покрытий заполняют поверхностные дефекты, тем самым создавая внутри них сжимающие напряжения, которые затрудняют раскрытие микротрещины (эффект Ребиндера в полимерах [16]). Напряжения могут уменьшаться у вершин дефектов в десятки раз. Предельная прочность и долговечность ОВ с залеченными микротрещинами значительно возрастает [15].

Для определения концентрации напряжений, соответствующей контролируемому росту трещины, используют зависимость скорости роста трещины ($\ln V$) от величины коэффициента интенсивности напряжений (K_I), содержащую 3 области: в первой — скорость роста трещины быстро возрастает с увеличением K_I , что связывают с присутствием в окружающей среде молекул воды, активирующих разрыв химических связей в кварцевом стекле [17]; во второй — величина $\ln V$ остается постоянной [18] и зависит от количества влаги; в третьей — скорость роста трещины увеличивается и уже не зависит от условий окружающей среды [19]. Максимально допустимая величина концентрации напряжений, при которой происходит разрушение, может быть определена из значений K_{Ic} . Таким образом, скорость роста трещины в кварцевых волокнах контролирует их трещиностойкость.

Цель работы состояла в определении прочности, твердости, динамической усталости, периода сохранения работоспособности и трещиностойкости оптических волокон с полиимидными покрытиями.

Материалы и методика экспериментов

Объектом исследования являлось кварцевое волокно без покрытия и с полиимидным покрытием (рис. 1).

Кварц имел аморфную структуру, содержащую хаотически распределенные дефекты длиной 20 нм.

При исследовании поверхностные дефекты представляли в виде эллипса. Процесс вытяжки ОВ начинался на верху башни, где заготовка фиксировалась в центрирующем патроне. Нижний конец заготовки был помещен в высокотемпературную печь и нагревался до температуры 2100 °С. Графитовый нагревательный элемент защищен инертной атмосферой аргонового газа. Заготовка медленно опускалась сверху в печь, в то время как ОВ вытягивалось вниз к выходу из печи.

Нанесение полиимидного лака производства «HD Micro Systems» (США) на оптическое волокно производилось в процессе вытяжки с использованием открытых фильер на стандартной вытяжной установке. Лак наносился в 2 слоя; диаметр сердцевины оптического волокна составил 9 мкм; разница показателей преломления сердцевины и оболочки $\Delta n = 0,0105$; длина волны отсечки $\lambda_c = 1,38$ мкм; внешний диаметр по кварцу оптического волокна — 125 ± 1 мкм; результирующая толщина покрытия ~ 15 мкм.

Из одной заготовки было вытянуто 4000 м оптического волокна. Скорость вытяжки варьировали в диапазоне 15–20 м/мин. На выходе из фильеры слой полимерного покрытия высушивали, для чего использовали 6-секционную печь, температуру в которой изменяли в пределах 300–350 °С.

Для измерения предельной прочности ОВ использовали разрывную машину Instron 5969 (США) (ошибка 0,4 % от измеренного значения). Образец ОВ длиной 1,2 м располагали вертикаль-

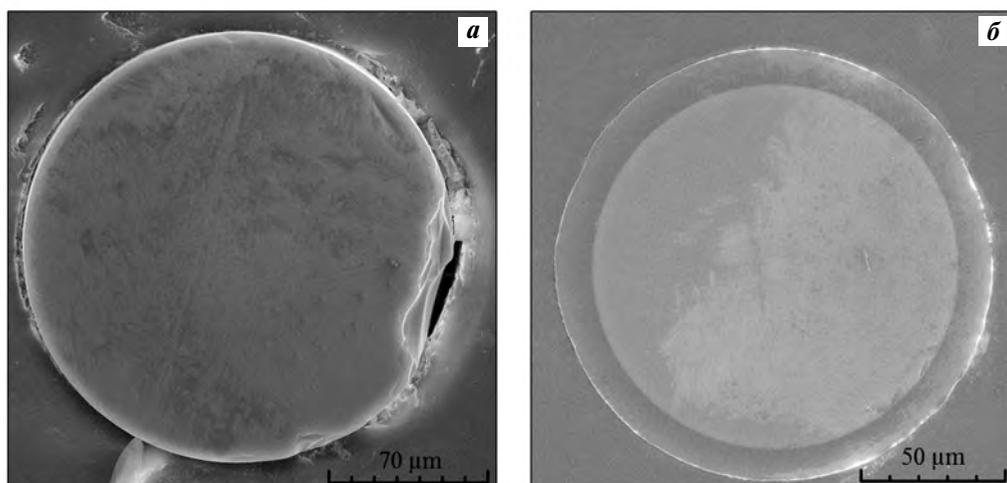


Рис. 1. Поперечный излом оптического волокна без покрытия (**а**) и с полиимидным покрытием (**б**)
Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа

Fig. 1. Transverse fracture of optical fiber without any coating (**a**) and with polyimide coating (**b**)
Images were obtained using a scanning electron microscope

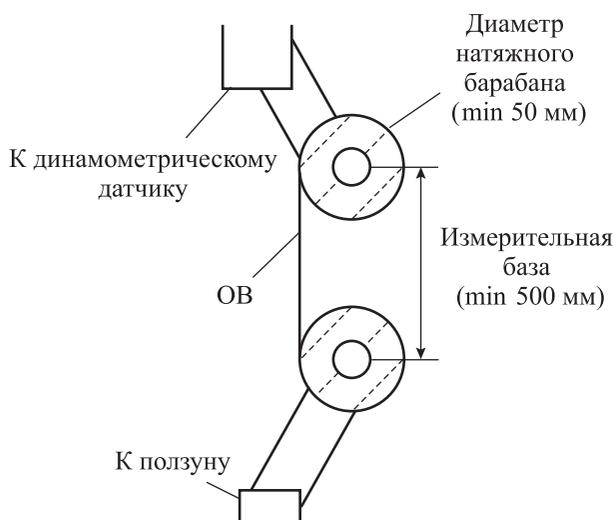


Рис. 2. Схема осевого растяжения оптического волокна

Fig. 2. Optical fiber axial tension diagram

но и наматывали на натяжные барабаны (рис. 2) с обоих концов. С целью уменьшения проскальзывания применяли специальный держатель. Расстояние между кабестанами составляло 500 мм. Волокно вытягивали с постоянной скоростью 10, 50, 100 и 500 мм/мин и выполняли по 15 измерений на каждой из них. Все образцы предварительно подвергали кондиционированию не менее 12 ч при относительной влажности $RH = 50 \pm 5\%$ и температуре $t = 23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Образцы ОВ растягивали до предельных значений прочности, при этом фиксировали нагрузку, перемещение и время разрыва. Предельные напряжения, предшествующие разрушению при испытаниях на растяжение, определяли из выражения [20]

$$\sigma = \frac{P \cdot 10^3}{\pi R^2}, \quad (3)$$

где P — максимальная сила, при которой происходит разрыв, Н; πR^2 — площадь поперечного сечения ОВ, мм^2 .

Для определения вероятности хрупкого разрушения волокон заданного размера использовали статистику В. Вейбулла, предполагавшего статистическую зависимость распределения дефектов ОВ по размерам [21].

Для оценки разрушения ОВ применили модель «слабого звена», согласно которой с увеличением размеров волокна возрастает вероятность появления крупных дефектов. Вероятность F ,

того что предельная прочность ОВ длиной L окажется менее известной величины напряжения σ , с учетом статистики В. Вейбулла определяет уравнение [21]

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - F(\sigma)} \right) \right] = m \ln \sigma + \ln L + \text{const}, \quad (4)$$

где параметр m описывает предельную прочность ОВ: чем больше его значение, тем в меньшей степени отличается нижний уровень прочности от верхнего. Полученные данные для серии образцов укладываются на прямую линию в координатах: по оси абсцисс — $\ln(\sigma)$, по оси ординат — $\ln[\ln(1/(1 - F))]$.

Срок службы (τ) функционирующего под постоянной нагрузкой ($\sigma_{\text{раб}}$) волокна можно оценить с помощью перемотки ОВ при повышенном натяжении ($\sigma_{\text{пер}}$) [22]:

$$\tau = B \frac{(\sigma_{\text{пер}})^{n-2}}{(\sigma_{\text{раб}})^n}. \quad (5)$$

Здесь $n = 21,5 \pm 1,5$ — параметр динамической усталости, характеризующий влияние влаги и по физическому смыслу соответствующий тангенсу угла наклона $1/(1 + n)$ [23] в координатах $\log \sigma - \log \sigma_v$ (где σ_v — скорость изменения напряжения); $B \approx 10^{-3} \text{ ГПа}^2 \cdot \text{с}$ — характеристика дефектности образца, параметр усталости, зависящий от температуры и влажности [24].

Таким образом, по формуле (5) возможно оценить продолжительность функционирования волокон при заданной нагрузке.

Для определения интенсивности напряжения при критическом размере дефекта в условиях плоской деформации используют коэффициент K_{1c} , являющийся константой материала — показателем трещиностойкости. Для определения последней была адаптирована методика А. Ниихары [25]:

$$K_{1c} = 0,203 a^2 H_v c^{-3/2}, \quad (6)$$

где a — полудиагональ отпечатка индентора, мкм ; H_v — твердость материала, МПа ; c — длина радиальной трещины, мкм .

Измерения твердости и трещиностойкости проводили с помощью микротвердомера КВ 30S по методике, описанной в работе [25], при нагрузке 100 г. Для изготовления шлифа отрезки ОВ длиной 20 мм прикрепляли с помощью пластилина внутри металлического кольца и заливали эпок-

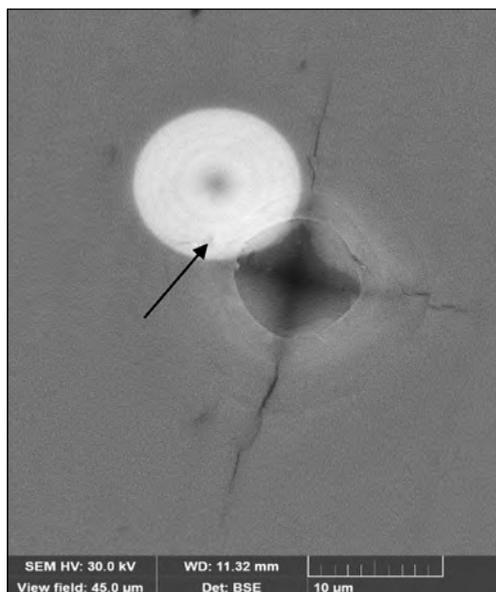


Рис. 3. Внешний вид отпечатка индентора в кварцевом волокне
Стрелкой указана сердцевина оптического волокна
Fig. 3. Appearance of indentation in quartz fiber
Optical fiber core is indicated by an arrow

сидной смолой. Процесс затвердевания длился 15 мин, диаметр шлифа составлял 20 мм, высота — 15 мм. После затвердевания его обрабатывали на шлифовально-полировальном станке Metaserv 250 (Германия) с использованием набора наждачной бумаги с размером зерна от 55 до 8 мкм и окончательно полировали абразивом шероховатостью от 3 до 1 мкм. Длину трещины и полудиагонали отпечатков индентора (рис. 3) оценивали на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 (Чехия).

Расчетную величину K_{Ic} определяли для трещин размером $l \sim 20$ нм (именно такую длину имели дефекты, обнаруженные у волокон методом электронной микроскопии при больших увеличениях — до $300\times$, рис. 4).

$$K_{Ic} = C\sigma\sqrt{\pi l} = 1,54 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}, \quad (7)$$

где $C \sim 1$ — коэффициент, учитывающий форму образца; σ — критическая прочность для данного размера дефекта, ГПа. Для кварцевых волокон с полиимидным покрытием была принята экспериментально определенная ее величина $\sigma = 5,5$ ГПа.

Зависимость потери массы покрытия от температуры исследовали термогравиметрическим методом на дериватографе STA 449C Jupiter (Германия) на воздухе при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

Применение фильтра позволило выявить размер характерного дефекта структуры ОВ: средняя длина трещины составляла примерно 20 нм (рис. 4), что хорошо согласуется со значениями K_{Ic} при прочности 5,5 ГПа.

Для экспериментального определения трещиностойкости применили формулу (6). Результаты показаны на рис. 5.

Средняя длина радиальных трещин составила около 11 мкм (без покрытия) и 8 мкм (с покрытием), полудиагональ отпечатка индентора $a = 6,5$ мкм. Твердость ОВ без покрытия и с полиимидным покрытием составила 950 и 1000 НВ, а трещиностойкость $K_{Ic} = 1,17 \pm 0,33$ и $1,45 \pm 0,38 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полиимидное покрытие оказывает положительное влияние на прочность и трещиностойкость благодаря возникновению сжимающих напряжений на поверхности при усадке и высокой смачиваемости кварца полиимидом. В ряде работ приведено значение $K_{Ic} = 0,78 \div 1,75 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [26, 27], что в целом согласуется с данными настоящего исследования.

Испытания методом термогравиметрического анализа показали, что полиимидное покрытие сохраняет свою структуру, деградация при температуре 400°C отсутствует. Аналогичные данные

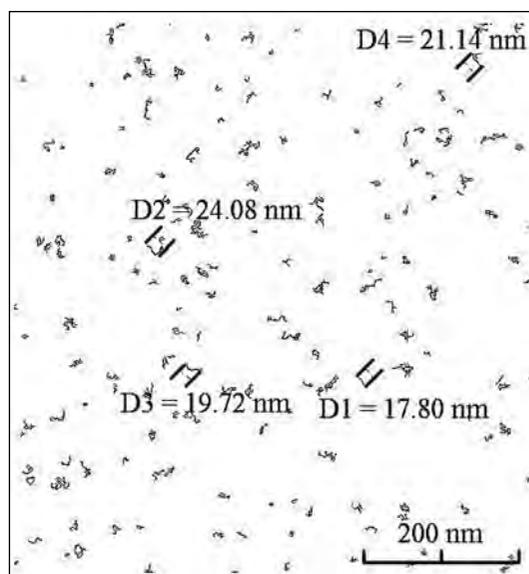


Рис. 4. Структура кварцевых волокон с применением детектора Канни
Fig. 4. Quartz fiber structure using the Canny detector

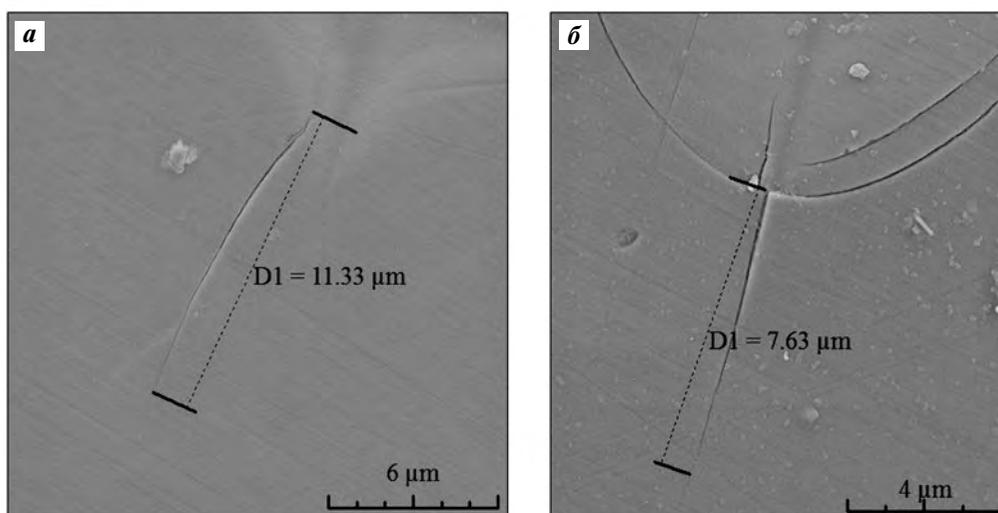


Рис. 5. Характерные размеры отпечатка и трещины в кварцевых волокнах без покрытия (*а*) и с полиимидным покрытием (*б*)

Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа

Fig. 5. Characteristic sizes of indentation and crack in quartz fibers without any coating (*a*) and with polyimide coating (*b*)

Images were obtained using a scanning electron microscope

получены авторами работы [28]: потеря массы составила меньше 1 % (рис. 6).

Термогравиметрические исследования показали, что при нагреве до температуры порядка 450 °С активно развивалась деструкция, и к 634 °С потеря массы составляла 77 %. Дальнейшее по-

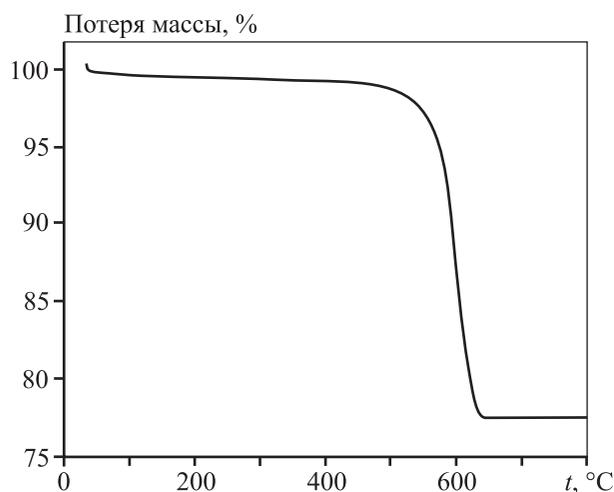


Рис. 6. Зависимость потери массы полиимидного покрытия от температуры нагрева
Данные получены с помощью термогравиметрического анализа

Fig. 6. Dependence of polyimide coating mass loss on heating temperature

Data were obtained using thermogravimetric analysis

вышение температуры не приводило к изменениям массы волокна (на воздухе). Полученный результат позволяет утверждать, что в интервале $t = 450 \div 650$ °С покрытие полностью взаимодействует с окружающей средой и разрушается. В работе [29] выявлено, что при нагревании образцов с полиимидным покрытием выше температуры 590 ± 5 °С происходит деформация полимерной оболочки в воздушной атмосфере более интенсивно, чем в случае инертной среды.

По формуле (3) рассчитана предельная прочность оптических волокон с полиимидным покрытием, построен график статистики В. Вейбулла (рис. 7) и определен параметр динамической усталости (рис. 8). Последний по своей природе является одной из важнейших характеристик ОВ в прогнозировании срока службы: чем выше его значение, тем больше работоспособность оптических волокон.

В таблице представлены результаты испытаний на растяжение, предельную прочность (m) и динамическую усталость (n) волокон с полиимидным покрытием при разных скоростях нагружения. Из ее данных следует, что, при увеличении скорости нагрузки возрастает и предел прочности ОВ. Большинство публикаций подтверждают тот факт, что величина σ для волокон с покрытием находится в интервале 5–6 ГПа [31–33]. Из таблицы также видно, что пре-

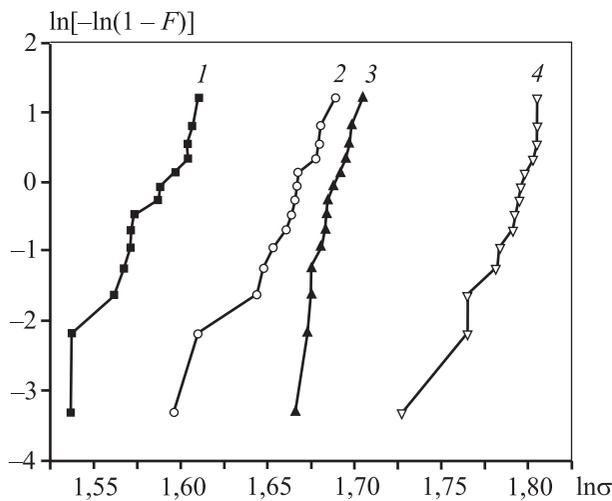


Рис. 7. Распределение по В. Вейбуллу для волокон с полиимидным покрытием при различных скоростях нагружения 1 – $v = 10$ мм/мин, 2 – 50, 3 – 100 и 4 – 500

Fig. 7. W. Weibull distribution for fibers in polyimide coating at different loading speed 1 – $v = 10$ mm/min, 2 – 50, 3 – 100 and 4 – 500

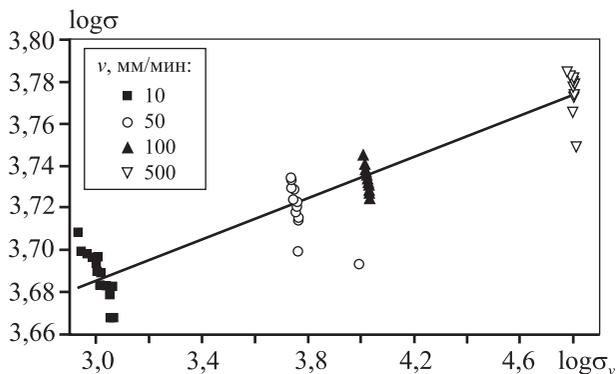


Рис. 8. Зависимость разрывного усилия от скорости изменения напряжения

Fig. 8. Dependence of breaking force on stress rate

дел прочности у ОВ без покрытия низкий, как и параметр m . Чем выше значения m , тем меньше дефектов у ОВ и выше его надежность. По формуле (5) для волокон с покрытием срок службы составил ~ 27 лет при $\sigma_{пер} = 0,69$ ГПа и $\sigma_{раб} = 0,20$ ГПа, а минимальное его значение должно быть не менее 25 лет [34].

В связи с корреляцией между K_{Ic} и $\sigma_{вол}$ у кварца следовало ожидать, что одновременно с прочностью повысится трещиностойкость новых волокон с покрытиями, что и было подтверждено экспериментально.

Результаты механических испытаний оптических волокон

Mechanical test results for optical fibers

ОВ	v , мм/мин	σ , ГПа	m	n
С полиимидным покрытием	10	$4,85 \pm 0,06$	50	19,45
	50	$5,25 \pm 0,07$	46	
	100	$5,39 \pm 0,03$	110	
	500	$5,97 \pm 0,07$	54	
Без покрытия	30 [30]	1,18 [30]	3,44 [30]	–
	30 [30]	0,94 [30]	3,41 [30]	–

Таким образом, методика, основанная на традиционных представлениях о разрушении [12], позволяет прогнозировать трещиностойкость кварцевых волокон. Хорошее соответствие между данными, представленными в литературе, и расчетными и экспериментальными значениями K_{Ic} , а также значениями, определенными по методу А. Ниихары [25], свидетельствует о корректности его методики применительно к кварцевым волокнам.

Выводы

1. С помощью сканирующей высокоразрешающей микроскопии с применением детектора коррективы изображения определены средний размер и дисперсия дефектов кварцевых волокон, ответственных за разрушение.

2. Показано, что метод А. Ниихары [25] позволяет определять трещиностойкость ОВ. Установлено наличие функциональной связи между пределом прочности и K_{Ic} волокон с полиимидным покрытием.

3. Прочность и трещиностойкость ОВ с полиимидным покрытием выше аналогичных показателей кварцевых волокон без покрытия, что, по-видимому, обусловлено созданием сжимающих напряжений при нанесении покрытия.

4. Параметр динамической усталости (n) кварцевых волокон несколько превышает минимальные его значения, определенные нормативными документами. Повышенная величина n по сравнению с результатом ранее проведенных исследований связана с улучшением качества поверхности вытянутых ОВ (уменьшением размеров и количества дефектов), что также обуславливает рост их прочности и трещиностойкости.

Авторы выражают признательность магистру кафедры нанотехнологий и микросистемной техники Пермского государственного национального исследовательского университета А.В. Булатовой за помощь в проведении исследования на сканирующем электронном микроскопе.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to A.V. Bulatova, Master of the Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering at the Perm State University, for assistance in the study conducted on the scanning electron microscope.

Литература/References

1. Delobelle B., Perreux D., Delobelle P. Failure of nano-structured optical fibers by femtosecond laser procedure as a strain safety-fuse sensor for composite material applications. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014. Vol. 210. P. 67–76. DOI: 10.1016/j.sna.2014.02.008.
2. Sumukh N.R., Srivastava S., Gowrishankar R. Non-reciprocal biasing for performance enhancement of the resonant fiber gyroscope with «Reflector» using In-line Faraday rotators: Design, analysis and characterization. *Optical Fiber Technology*. 2019. Vol 53. 2019. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.yofte.2019.102038.
3. Overton B.J., Gooijer F., Krabsuis G. An optical fiber with advanced polyimide coating. In: *Proceedings of the 61-th International Wire and Cable Symposium Providence*. 2012. P. 321–328.
4. Lei H., Robert S.D., Ralph J.L., Stolov A.A., Jie Li. Mechanical properties of polyimide coated optical fibers at elevated temperatures. *Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications*. 2016. Vol. 9702. P. 1–8. DOI: 10.1117/12.2210957.
5. Lemaire P.J. Reliability of optical fibers exposed to hydrogen: prediction of long-term loss increases. *Optical Eng.* 1991. Vol. 30 (6). P. 780–789. DOI: 10.1117/12.55865.
6. Stolov A.A., Simoff D.A., Jie Li. Thermal stability of specialty optical fibers. *J. Lightwave Technol.* 2008. Vol. 26. P. 3443–3451. DOI: 10.1109/jlt.2008.925698.
7. Stolov A.A., Slyman B.E., Simoff D.A., Hokansson A.S., Allen R.S., Earnhardt J.P. Optical fibers with polyimide coatings for medical applications. *Design and Quality for Biomedical Technologies*. 2012. Vol. 8215. P. 1–10. DOI: 10.1117/12.916858.
8. Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Ерин Д.Ю., Забегаява О.Н., Куштавкина И.А., Нищев К.Н., Выгодский Я.С., Дианов Е.М. Высокотемпературное полиимидное покрытие для волоконных световодов. *Квантовая электроника*. 2015. Т. 45(4). С. 330–332. DOI: 10.1070/QE2015v045n04ABEH015720. Semjonov S.L., Sapozhnikov D.A., Erin D.Yu., Zabegaeva O.N., Kustavkina I.A., Nishchev K.N., Vygodskii Ya.S., Dianov E.M. High temperature polyimide coating for optical fibers. *Quantovaya Electronika*. 2015. Vol. 45 (4). P. 330–332 (In Russ.).
9. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие. *Успехи химии*. 1996. Т. 65. No. 3. С. 249–277. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S. Cardiac polyheteroarylenes. Synthesis, properties and originality. *Uspekhi khimii*. 1996. Vol. 65. No. 3. P. 249–277 (In Russ.).
10. Косолапов А.Ф., Пластинин Е.А., Семенов С.Л., Байминов С.Л., Сапожников Д.А., Алексеева Д.Д., Выгодский Я.С. Высокотехнологичный полиимидный лак для изготовления волоконного световода. *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2017. No. 6. С. 9–14. Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Semjonov S.L., Bayminov B.A., Sapozhnikov D.A., Alekseeva D.D., Vygodskii Y.S. Advanced polyimide varnish for optical fiber coating fabrication. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2017. Vol. 44. No. 6. P. 159–162. DOI: 10.3103/S1068335617060021.
11. France P.W., Dunn P.L., Reeve M.H. Plastic coating of glass fibers and its influence on strength. *Fiber and Integrated Optics*. 1979. Vol. 2. P. 267–286. DOI: 10.1080/01468037908202106.
12. Либовиц Г. Математические основы теории разрушения. Т. 2. М.: Мир, 1975. Libowitz G. Mathematical foundations of the theory of destruction. Vol. 2. Moscow: Mir, 1975 (In Russ.).
13. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. М.: АН СССР, 1957. Ioffe A.F. Semiconductor physics. Moscow: AN SSSR, 1957 (In Russ.).
14. Метклаф А.Дж., Эберт Л.Дж., Райт П.К., Кляйн М.Дж. Поверхности раздела в металлических композитах. Т. 1. Композиционные материалы. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. Metclough A.J., Ebert L.J., Wright P.K., Klein M.J. Interfaces in metallic composites. Vol. 1. Composite materials. Moscow: Mir, 1978 (In Russ.).
15. Дяченко А.А., Шушпанов О.Е. Термодинамическая модель разрушения кварцевого стекла и световодов. *Нелинейный мир*. 2009. Т. 7. No. 4. С. 239–283. Dyachenko A.A., Shushpanov O.E. Thermodynamic model of the destruction of quartz glass and optical fibers. *Nelineinyi mir*. 2009. Vol. 7. No. 4. P. 239–283 (In Russ.).
16. Вольнский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах. *Природа*. 2006. No. 11. С. 11–20. Volynsky A.L. The Rebinder effect in polymers. *Priroda*. 2006. No. 11. P. 11–20 (In Russ.).
17. Glaesemann G.S., Gulati S.T. Design methodology for the mechanical reliability of optical fiber. *Optical Eng.* 1991. Vol. 30. P. 709–715. DOI: 10.1117/12.55870.

18. *Wiederhorn S.M.* Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *J. Amer. Ceramic Soc.* 1967. Vol. 50 (8). P. 407—414. DOI: 10.1111/j.11512916.1967.tb15145.x.
19. *Hillig W.B.* Sources of weakness and the ultimate strength of brittle amorphous solids. In: *Modern aspects of the vitreous state* (Ed. MacKenzie Y.D.). 1962. Vol. 2. P. 152—194.
20. *Chean V., Robin E., Abdi R., Sangleboeuf J.* Study of the mechanical behavior of the optical fiber by a mark-tracking method. *Eur. Phys. J. Conf.* 2010. Vol. 6. P. 1—8. DOI: 10.1051/epjconf/20100634002.
21. *Weibull W.* A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.* 1951. Vol. 18. P. 293—297.
22. *Богатырев В.А., Бубнов М.М., Вечканов Н.Н., Гурьянов А.Н., Семенов С.Л.* Прочность стеклянных волоконных световодов большой длины. *Труды ИОФ РАН. Волоконная оптика.* 1987. Т. 5. С. 60—72.
Bogatyrev V.A., Bubnov M.M., Vechkanov N.N., Guryanov A.N., Semenov S.L. Durability of glass fiber optical fibers of large length. *Trudy of the IOF RAS. Volokonnaya optika.* 1987. Vol. 5. P. 60—72 (In Russ.).
23. *Dipak R.B.* Characterization of polyimide-coated optical fibers. *Optical Eng.* 1991. Vol. 30. No. 6. P. 772—775. DOI: 10.1117/12.55860.
24. *Craig S.P., Duncan W.J., France P.W., Snodgas J.E.* The strength and fatigue of large flaws in silica optical fiber. *Proc. 8-th European Conf. on Optical Communication.* 1982. P. 205—208.
25. *Гогоци Г.А., Башта А.В.* Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса. *Проблемы прочности.* 1990. No. 9. С. 49—54.
Gogotsi G.A., Bashta A.V. The study of ceramics with the Vickers diamond pyramid. *Problemy prochnosti.* 1990. No. 9. P. 49—54 (In Russ.).
26. *Wiederhorn S.M.* Fracture surface energy of glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52. P. 99—105. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb13350.x.
27. *Sebastian B., Kurt E.J., Hamad U.R., George M.P.* Constitutive modeling of indentation cracking in fused silica. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. P. 1—13. DOI: 10.1111/jace.14734.
28. *Булатов М.И., Азанова И.С., Косолапов А.Ф., Смирнова А.Н., Саранова И.Д.* Исследование влияния отрицательных температур на оптические потери волоконного световода в защитно-упрочняющем покрытии на основе полиамидокислоты. *Краткие сообщения по физике ФИАН.* 2019. No. 9. С. 9—13.
Bulatov M.I., Azanova I.S., Kosolapov A.F., Smirnova A.N., Saranova I.D. Effect of Below-Freezing Temperature on Optical Loss of Polyimide-Coated Optical Fibers. *Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN.* 2019. Vol. 46. No. 9. P. 9—13. DOI:10.3103/S1068335619090021 (In Russ.).
29. *Ахмед Б.Б., Нищев К.Н., Пыленков А.А., Моисеев Н.В.* Определение термостойкости оптических волокон. *Ж. прикл. физики.* 2017. No. 5. С. 82—86.
Akhmed B.B., Nishchev K.N., Pynenkov A.A., Moiseev N.V. Determination of the thermal stability of optical fibers. *Zhurnal prikl. fiziki.* 2017. No. 5. P. 82—86 (In Russ.).
30. *Zhangwei Ma, Zhifeng Wang, Huanhuan Liu, Fufei Pang, Zhenyi Chen, Tigyun Wang.* Tensile strength and failure behavior of bare single mode fibers. *Optical Fiber Technol.* 2019. No. 52. P. 1—5. DOI: 10.1016/j.yofte.2019.101966.
31. *Vincenzo M.S., Diego P., Francesco S., Nadia G.B., Edoardo C., Giuseppe F., Daniel M.* Mechanical properties of resorbable calcium-phosphate glass optical fiber and capillaries. *J. Alloys Compd.* 2019. No. 778. P. 410—417. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.033.
32. *Biswas D.R.* Optical fiber coatings for biomedical applications. *Optical Eng.* 1992. Vol. 31. P. 1400—1403. DOI: 10.1117/12.57701.
33. *Melin G., Guitton P., Montron R., Gotter T., Robin T., Overton B., Rizzolo S., Girard S.* Radiation resistant single-mode fiber with different coatings for sensing in high dose environments. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2018. No. 7. P. 1657—1662. DOI: 10.1109/TNS.2018.2885820.
34. *Ricardo E.M.* Mechanical properties of weak optical fibers. *Optical Fiber Reliability and Testing.* 1999. No. 3848. P. 28—33.

УДК 666.3.017 : 666.3-184.4 : 539.422.53 : 669.245

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-31-40

Исследование структуры и свойств керметов на основе системы NiAl–Al₂O₃

© 2021 г. Л.Е. Агуреев¹, В.И. Костиков², Ж.В. Еремеева², Б.С. Иванов¹, С.В. Савушкина¹, И.Н. Лаптев¹, А.А. Ашмарин¹, А.В. Иванов¹, Г.В. Сивцова¹

¹ АО ГНЦ «Центр Келдыша», г. Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 03.10.20 г., доработана 02.11.20 г., подписана в печать 09.11.20 г.

Аннотация: Методом порошковой металлургии, включающей механическую активацию порошков в планетарной мельнице и искровое плазменное спекание при температуре 1470 °С в инертной атмосфере, получены образцы керметов системы NiAl–42об.%Al₂O₃ с добавкой наночастиц алюмомагниевого шпинели в количестве 0,05 об.%. Исследованы особенности их микроструктуры. Наночастицы шпинели расположены на границах между зернами компонентов композита. Получены результаты рентгенофазового анализа при $t = 25$ и 800 °С. Показано, что основными компонентами материала при $t = 20$ °С являются α -Al₂O₃ и NiAl. Проведено исследование зависимости внутреннего трения от температуры в интервале 20–900 °С и выявлено влияние наночастиц алюмомагниевого шпинели на характер его изменения. Кривая внутреннего трения отображает, что демпфирование колебаний происходит до 600 °С. Определены зависимости предела прочности на поперечный изгиб керметов при $t = 20 \div 750$ °С. Установлено положительное влияние добавки малого количества алюмомагниевого шпинели на упругие свойства композитов. Лучшие механические характеристики были продемонстрированы на образцах NiAl–42%Al₂O₃–0,05%MgAl₂O₄. В среднем предел прочности на поперечный изгиб этого материала оказался на 8–15 % выше по сравнению с образцами без наночастиц. Полученные в настоящей работе материалы имели прочность на изгиб при нормальных условиях 460–490 МПа. Проведен обобщающий анализ работ по керметам системы NiAl–Al₂O₃, заключающийся в определении характера зависимости предела прочности на поперечный изгиб от соотношения компонентов. Установлен ее экстремальный характер: максимум наблюдается при соотношении количества оксида алюминия к никель-алюминию, равном 0,5.

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

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

Костиков В.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).

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

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

Савушкина С.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: sveta_049@mail.ru.

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

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

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

Сивцова Г.В. – инженер отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: kanushkin.andrey@icloud.com.

Для цитирования: Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Иванов Б.С., Савушкина С.В., Лаптев И.Н., Ашмарин А.А., Иванов А.В., Сивцова Г.В. Исследование структуры и свойств керметов на основе системы NiAl–Al₂O₃. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 2. С. 31–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-31-40.

Study of the structure and properties of cermets based on the NiAl–Al₂O₃ system

L.E. Agureev¹, V.I. Kostikov², Zh.V. Ereemeeva², B.S. Ivanov¹, S.V. Savushkina¹, I.N. Laptev¹,
A.A. Ashmarin¹, A.V. Ivanov¹, G.V. Sivtsova¹

¹ Keldysh Research Center, Moscow, Russia

² National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 03.10.2020, revised 02.11.2020, accepted for publication 09.11.2020

Abstract: The powder metallurgy method including mechanical activation of powders in a planetary mill and spark plasma sintering at 1470 °C in an inert atmosphere was used to obtain NiAl–45vol.%Al₂O₃ cermet samples with the addition of nanoparticles of magnesium aluminum spinel in an amount of 0.05 vol.%. The features of their microstructure were investigated. Spinel nanoparticles are located at the boundaries between the grains of composite components. The results of X-ray phase analysis at $t = 25$ and 800 °C were obtained. The main components of the material at $t = 20$ °C are α -Al₂O₃ and NiAl. The dependence of internal friction on temperature in the range of 20–900 °C was studied, and the influence of magnesium aluminum spinel nanoparticles on the nature of its change was established. The internal friction curve shows that vibration damping occurs up to 600 °C. Dependences of the ultimate bending strength of cermets at $t = 20$ –750 °C were determined. The positive effect of introducing a small amount of magnesium aluminum spinel on the elastic properties of composites was established. The best mechanical properties were demonstrated for NiAl–42vol.%Al₂O₃–0.05vol.%MgAl₂O₄ samples. On average, the ultimate bending strength of this material was 8–15 % higher compared to samples without nanoparticles. The materials obtained in this research had an ultimate bending strength under normal conditions of 460–490 MPa. A summarizing analysis of NiAl–Al₂O₃ cermet researches was carried out to determine the nature of the ultimate bending strength dependence on the ratio of components. It was found that it has an extreme nature: the maximum is observed when using the ratio of aluminum oxide to aluminum nickel equal to 0.5.

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

Agureev L.E. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center (125438, Russia, Moscow, Onezhskaya str., 8). E-mail: trynano@gmail.com.

Kostikov V.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FP), NUST «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

Ereemeeva Zh.V. – Dr. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FP, NUST «MISIS». E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

Ivanov B.S. – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: ibs@live.ru.

Savushkina S.V. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: sveta_049@mail.ru.

Laptev I.N. – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: rvah@mail.ru.

Ashmarin A.A. – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Ivanov A.V. – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center.

Sivtsova G.V. – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: kanushkin.andrey@icloud.com.

For citation: Agureev L.E., Kostikov V.I., Ereemeeva Zh.V., Ivanov B.S., Savushkina S.V., Laptev I.N., Ashmarin A.A., Ivanov A.V., Sivtsova G.V. Study of the structure and properties of cermets based on the NiAl–Al₂O₃ system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 31–40 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-31-40.

Введение

В последние годы в мире проводятся разработки жидкосольевых энергетических систем [1, 2]. Конструкции таких установок претерпевают комплексные негативные воздействия, связанные с высокой температурой, механическими напряжениями, коррозией и радиацией. Создание материалов, устойчивых в таких жестких условиях, является актуальной задачей. Перспективными в

этой связи выглядят композиты на основе системы NiAl–Al₂O₃.

Никель и его сплавы широко используются в промышленности благодаря своим выдающимся характеристикам, таким как высокие механические свойства, устойчивость к агрессивным химическим средам и термообработке. Композиты с металлической матрицей имеют преимущество

перед сплавами, поскольку они особенно подходят для узлов, требующих высокую прочность при повышенной температуре, структурную жесткость, стабильность размеров и небольшую массу. Эти материалы также обладают сочетанием ряда полезных свойств, таких как стойкость к коррозии, термической усталости и термическому удару, а также прочность, ударная вязкость, металлургическая стабильность, технологичность, свариваемость, а кроме того, способность выдерживать широкий спектр сложных рабочих условий, связанных с высокими температурами, механическими напряжениями и ползучестью. Во многих работах показано, что армирующие добавки (карбид кремния, оксид алюминия и т.д.) можно легко включить в металлическую матрицу для упрочнения композитов [3–5].

Использование наночастиц тугоплавких соединений в малом количестве для упрочнения металлических и металлокерамических композитов является одним из способов значительного улучшения функциональных свойств новых материалов. Такие наночастицы, расположенные на границах зерен матрицы, способствуют спеканию за счет образования развитого межфазного слоя и появления дополнительных контактных поверхностей.

Более высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к увеличению движущей силы спекания [6]. Спекание между наночастицами, а также между нано- и микрочастицами может происходить при относительно низкой температуре процесса из-за размерных эффектов. Это рассматривается как своего рода активация границы раздела фаз и появление свободного объема для диффузии атомов [7].

Электропроводность шпинели при $t = 1470$ °C несколько больше, чем у оксида алюминия, что также дает основания полагать о влиянии добавок $MgAl_2O_4$ на интенсификацию спекания Al_2O_3 [8, 9]. Джоулев нагрев поверхности частиц ведет к возможному возникновению между ними микродуг и усилению электромиграции диффундирующих атомов, что является результатом прямого протекания импульсного тока через более проводящие частицы [10–12]. Такое явление нежелательно, однако в нашем случае при малом количестве наночастиц этот эффект не носит отрицательного характера.

Продвижение границы раздела $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ в Al_2O_3 осуществляется за счет скольжения дисло-

каций с обменом катионами Al^{3+} и Mg^{2+} . На границах они между собой формируют структуры различных типов с малой разориентировкой между плоскостями (111) $MgAl_2O_4$ и (0001) Al_2O_3 ($1,2^\circ$ и $0,8^\circ$), способствующие адгезии. Кроме того, резко возрастает химический потенциал на границе $MgAl_2O_4/Al_2O_3$, обеспечивающий локальную термодинамическую силу для движения межфазной поверхности и диффузии атомов [13], что также способствует уплотнению.

Использование наночастиц в небольших количествах (не более 0,1 %) также приводит к их лучшему распределению в матрице с минимальным количеством агрегатов [4].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния наночастиц алюмомагниевого шпинели на механические свойства и структуру керметов системы $NiAl-Al_2O_3$.

Материалы и методика экспериментов

Для изготовления образцов керметов использовали следующие порошки:

- ПВ-Н70Ю30 ($d < 20$ мкм, Ni — 69,5 %, Al — 30,5 %, ОАО «Полема», г. Тула);
- оксид алюминия марки ЧДА ($d \sim 20$ мкм, чистота 99,5 %, Донецкий завод химических реактивов);
- нанопорошок шпинели ($d \sim 10$ нм, удельная поверхность $S_{уд} = 100$ м²/г, чистота > 99 %, НИЦТУ, г. Москва).

Для перемешивания и измельчения применяли планетарно-центробежную мельницу Активатор-2 SL (ООО «Завод химического машиностроения», г. Дорогино, Новосибирская обл.) со стальными стаканами и шарами диаметром 5 мм при соотношении порошок : шары = 1 : 3 и скорости вращения диска 700 об/мин.

Наночастицы шпинели в количестве 0,05 об.% вводили в изопропиловом спирте с добавлением 0,1 мас.% олеиновой кислоты под воздействием ультразвука и при непрерывном перемешивании лопастной мешалкой. Сушку шихт проводили в вакуумном термическом шкафу при $t = 100$ °C в течение 10 ч. Прессование и спекание осуществляли электроискровым методом на установке FCT-HP D 25 («FCT Systeme GmbH», Германия) в аргоне при температуре 1470 °C в течение 30 мин и давлении прессования 50 МПа. Образцы были получены в виде цилиндров размером $\varnothing 30 \times 3$ мм, из которых

для проведения исследований вырезали плоские прямоугольные образцы (20×4×3 мм).

Прочность определяли при комнатной и повышенной (750 °С) температурах методом 3-точечного изгиба на универсальной испытательной машине TestSystems-ВакЭто (Центр Келдыша, г. Москва). Модуль упругости и внутреннее трение оценивали на ультразвуковой установке Муза при температуре от 25 до 750 и 900 °С соответственно. Микроструктуру изучали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды).

Результаты экспериментов

На рис. 1 показано СЭМ-изображение порошков шихты после механического перемешивания в планетарной мельнице, а на рис. 2 — микроструктуры спеченных материалов NiAl–Al₂O₃ и

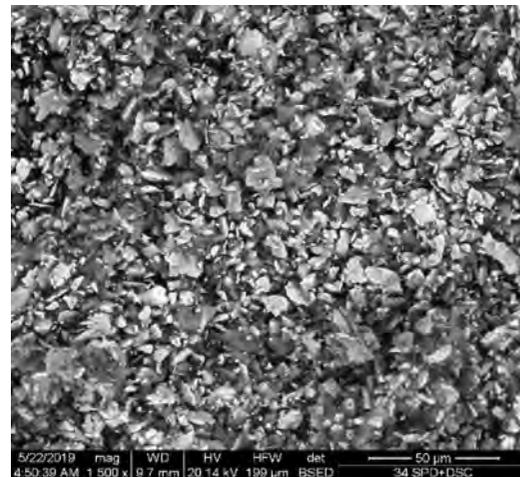


Рис. 1. Порошки NiAl–42об.%¹Al₂O₃ после смешения в планетарной мельнице

Fig. 1. NiAl–42vol.%Al₂O₃ powders after mixing in a planetary mill

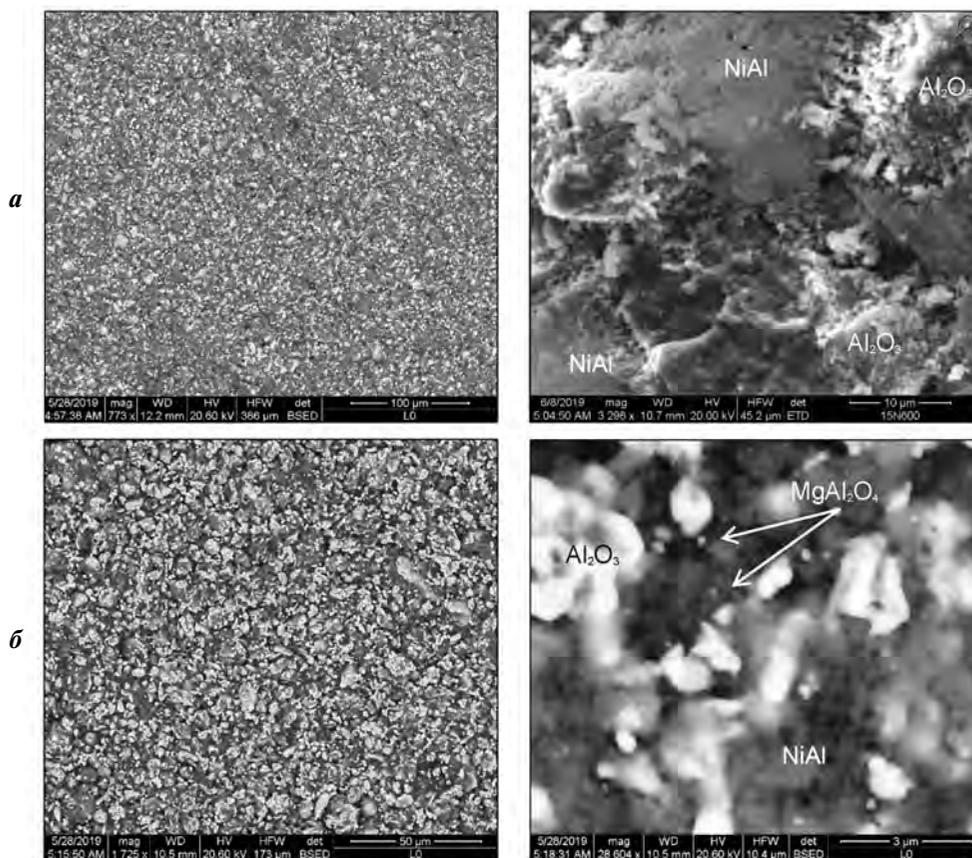


Рис. 2. Микроструктуры спеченных образцов керметов NiAl–42%Al₂O₃ (а) и NiAl–42%Al₂O₃–0,05%MgAl₂O₄ (б) при различном увеличении

Fig. 2. Microstructures of NiAl–42%Al₂O₃ (a) and NiAl–42%Al₂O₃–0.05%MgAl₂O₄ (b) cermet sintered samples at different magnification

¹ Здесь и далее составы исследуемых образцов приведены в об.%, если не указано иное.

NiAl–Al₂O₃–MgAl₂O₄, согласно которым средний размер зерен оксида алюминия для обоих образцов составил 8,5 и 8,2 мкм соответственно.

На рис. 3 представлены результаты рентгеноструктурного анализа при $t = 25$ и 800 °С образца полученного кермета. Основными компонентами материала при 25 °С являются α -Al₂O₃ и NiAl. При $t = 800$ °С картина несколько меняется за счет появления других фаз, определение которых требует дополнительных исследований. Так как количество алюмомагниево-шпинели незначительно, то спектры для содержащих ее образцов принципиально не отличаются от представленных на рис. 3.

Рис. 4 иллюстрирует характер изменения внутреннего трения (Q^{-1}) композитов в диапазоне температур 20 – 900 °С.

Введение наночастиц шпинели в композит приводит к его упрочнению и стабилизации структуры, а также к лучшей адгезии частиц в матрице за счет увеличения площади контактных поверхностей [4]. Кривая внутреннего трения отображает, что до 600 °С происходит демпфирование колебаний, затем, как и для образца без наночастиц, — релаксация.

На рис. 5 показано изменение предела прочности при поперечном изгибе образцов кермета в зависимости от состава и температуры. Видно, что лучшие механические характеристики продемонстрировали образцы NiAl–42%Al₂O₃–0,05%MgAl₂O₄. В среднем прочность на изгиб это-

го материала на 8 – 15 % выше по сравнению с образцами без наночастиц.

Исследуя результаты, полученные рядом авторов [14–23] при разработке композитов системы NiAl–Al₂O₃, было обнаружено, что существует закономерность между значением прочности композитов и соотношением составляющих их компонентов (рис. 6). Средние размеры зерен были определены по фотографиям микроструктур и данным, представленным в анализируемых работах (см. таблицу).

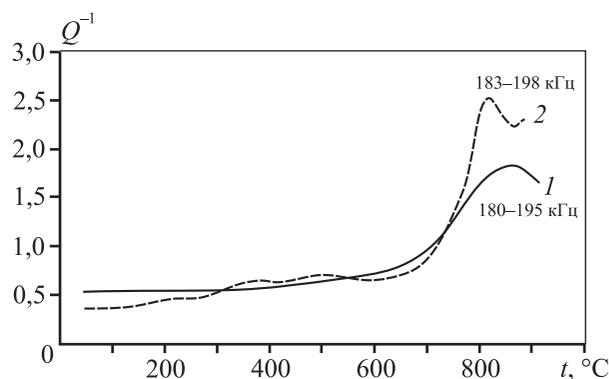


Рис. 4. Внутреннее трение композитов NiAl–42%Al₂O₃–0,05%MgAl₂O₄ (1) и NiAl–42%Al₂O₃ (2) в зависимости от температуры

Fig. 4. Internal friction of NiAl–42%Al₂O₃–0.05%MgAl₂O₄ (1) and NiAl–42%Al₂O₃ (2) composites depending on temperature

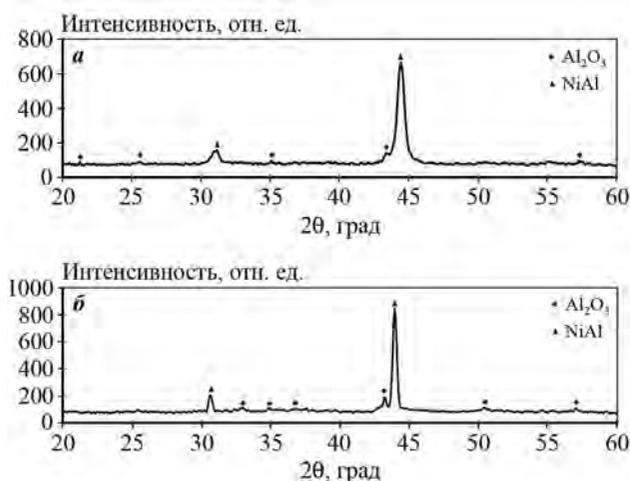


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образца кермета NiAl–Al₂O₃ при температурах 25 °С (а) и 800 °С (б)

Fig. 3. X-ray phase analysis results for NiAl–Al₂O₃ cermet sample at 25 °С (а) and 800 °С (б)

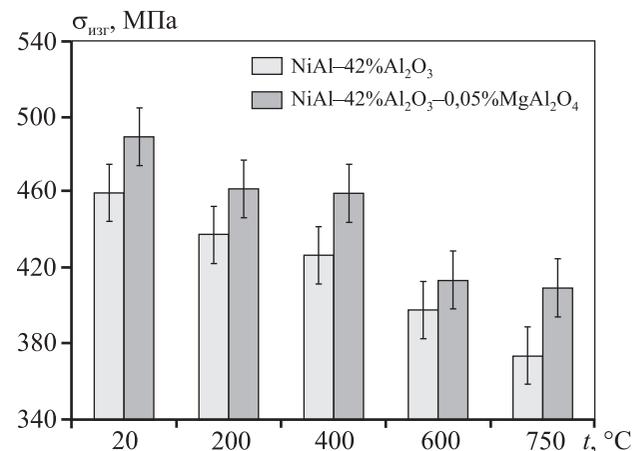


Рис. 5. Влияние температуры испытаний на предел прочности при поперечном изгибе образцов керметов с наночастицами шпинели и без них

Fig. 5. Effect of test temperature on ultimate bending strength for cermet samples with and without spinel nanoparticles

Следует упомянуть об особенностях микро- структуры композитов, полученных рядом авто- ров. В работе [15] она представляла собой крупные зерна NiAl (до 20 мкм), между которыми распо- лагались мелкие зерна Al₂O₃ (до 2 мкм). Средний

размер скоплений зерен оксида алюминия со- ставлял около 8 мкм. Микроструктура образцов, полученных в работе [16], характеризуется круп- ными зернами NiAl (8–12 мкм) с прожилками из субмикронных зерен Al₂O₃. Авторы [20] получили

Состав и свойства керметов на основе системы NiAl–Al₂O₃

Composition and properties of NiAl–Al₂O₃-based cermets

σ _{изг} , МПа при н.у.	Содержание, об.%		Al ₂ O ₃ /NiAl	d _{Al₂O₃} , мкм	Технология *	Лит. источник
	NiAl	Al ₂ O ₃				
600	60	40	0,67	0,82	ГП	[16]
430	80	20	0,25	0,85		
300	90	10	0,11	0,88		
280	95	5	0,05	0,85		
460	58	42	0,75	8,5	ИПС	Наст. работа
434	27	73	2,70	4,7	ИПС	[18]
490	57,95	42	0,75	8,2	ИПС	Наст. работа
345	100	0	0,00	–	ГП	[15]
635	80	20	0,25	2,01		
456	70	30	0,43	2,01		
330	22	78	3,65	1,4		
300	35	65	1,86	1,2		
270	50	50	1,00	1,0		
460	87	13	0,15	1,91		
550	82	18	0,22	1,28		
750	77	23	0,30	1,0		
650	72	28	0,39	1,15		

* ГП – горячее прессование; ИПС – искровое плазменное спекание.

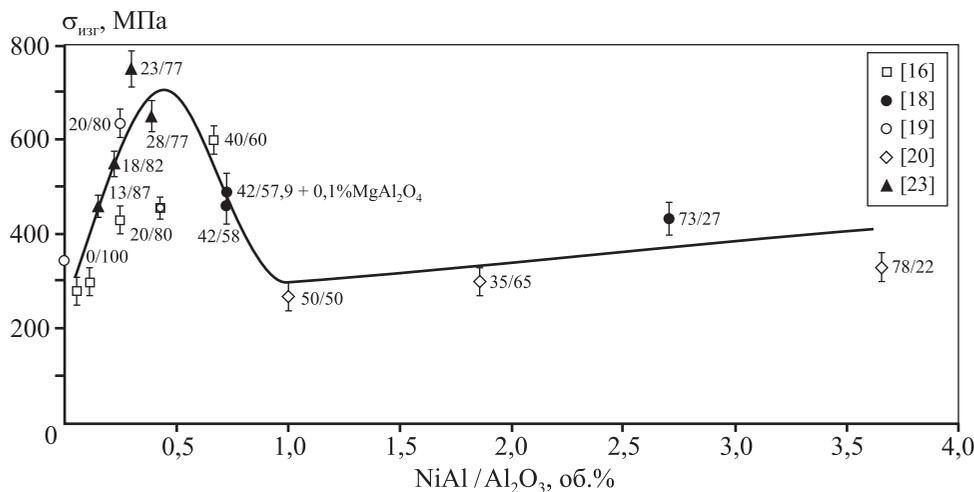


Рис. 6. Влияние состава керметов в системе NiAl–Al₂O₃ на предел прочности при поперечном изгибе

Fig. 6. Effect of cermet compositions in the NiAl–Al₂O₃ system on ultimate bending strength

композиты с микроструктурой, которая имеет бимодальное распределение зерен NiAl (1–10 мкм и 10–40 мкм) и мелкие (до 2 мкм) зерна Al₂O₃. Размер агрегатов зерен оксида алюминия находится в широком интервале от 10 до 40 мкм в зависимости от концентрации Al₂O₃ в кермете. Все вышеуказанные материалы были получены горячим прессованием механоактивированных порошков. В работе [23] методом реакционного синтеза порошков и горячего прессования получен композит, микроструктура которого отличалась наличием крупных зерен NiAl (более 10 мкм) и мелких — Al₂O₃ (1–2 мкм).

Обсуждение результатов

Закономерность изменения предела прочности на поперечный изгиб от соотношения концентраций компонентов керметов заключается в наличии максимума при содержании оксида алюминия в пределах от 18 до 40 об.% (см. рис. 6). Однако можно заметить некую тенденцию, что с увеличением соотношения Al₂O₃/NiAl до 0,5 величина $\sigma_{\text{изг}}$ достигает максимума, после чего кривая регрессии приближается к оси абсцисс до Al₂O₃/NiAl = 1,0, а затем с увеличением значения соотношения монотонно возрастает. Следует отметить, что чистый никель-алюминиевый сплав (без соответствующей термообработки или микролегирования) не обладает высокой прочностью на поперечный изгиб. Добавка наночастиц алюмомагниевого шпинели в малых количествах способствует упрочнению композитов на основе системы NiAl–Al₂O₃, матричных относительно сплава NiAl (т.е. с большим количеством интерметаллида).

Полученные в настоящей работе материалы имели прочность на изгиб при нормальных условиях (н.у.) 460–490 МПа, что, как видно из рис. 6, ниже, чем у композитов с меньшей концентрацией Al₂O₃, и не соответствует результатам аналогичного по составу композита, полученного в [16]. Прежде всего это связано с тем, что средний размер зерна оксида алюминия в настоящей работе составляет около 5–8 мкм. Вклад дисперсного упрочнения в прочность композита, считая его матричным относительно NiAl (т.е. Al₂O₃ не более 50 %), например по модели Анселла–Ленела [24] для некогерентных частиц, оценивали следующим образом:

$$\sigma_{\text{A-L}} = \sqrt{\frac{G_{\text{NiAl}} b_{\text{NiAl}} G_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot \lambda \cdot 30}},$$

$$\lambda = \frac{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\sqrt{1,91 \cdot f}},$$

где $G_{\text{NiAl}} = 71$ ГПа — модуль сдвига NiAl [25]; $b_{\text{NiAl}} = 0,26$ нм — вектор Бюргера NiAl; $G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 162$ ГПа — модуль сдвига Al₂O₃ [25]; λ — расстояние между частицами Al₂O₃, нм; f — объемная доля частиц Al₂O₃. Результаты показаны на рис. 7.

Влияние размера зерен упрочняющей фазы четко видно на рис. 8. Следует, однако, отметить, что в работе [16] имеет место наноструктурированный композит, поэтому существует тенденция к резкому росту вклада в прочность с увеличением соотношения $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}/d_{\text{NiAl}}$. В случае материалов [15, 19, 23] и полученных в настоящей работе мы имеем тенденцию к снижению вклада по Анселлу–Ленелу в прочность с увеличением параметра $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}/d_{\text{NiAl}}$.

На кривой внутреннего трения для образца NiAl–42%Al₂O₃ имеется несколько экстремумов при $t = 200 \div 250$ °C, $300 \div 400$ °C и $470 \div 550$ °C (см. рис. 4). Скорее всего, они связаны с термической релаксацией, которая лучше выражена по сравнению с модифицированным материалом. В этой связи возможно, что наночастицы шпинели мешают диффузии алюминия через границы между зернами NiAl и дополнительному растворению алюминия в сплаве, повышая демпфирующие способности и снижая внутреннее трение [26].

Волнения на кривой внутреннего трения для материала без наночастиц можно объяснить тем, что адгезия между частицами компонентов хуже,

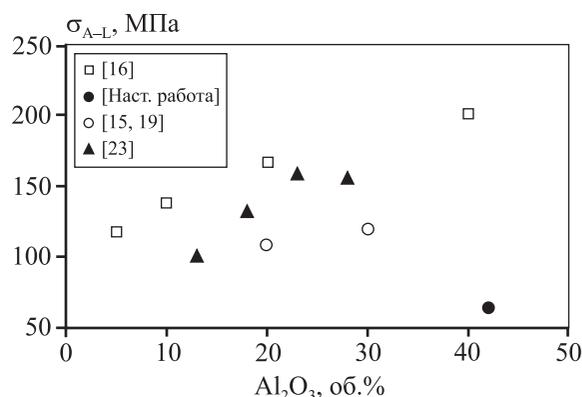


Рис. 7. Оценка вклада дисперсного упрочнения в прочность композитов по Анселлу–Ленелу в зависимости от содержания Al₂O₃

Fig. 7. Evaluation of Ansell-Lenel dispersion hardening contribution to composite strength depending on Al₂O₃ content

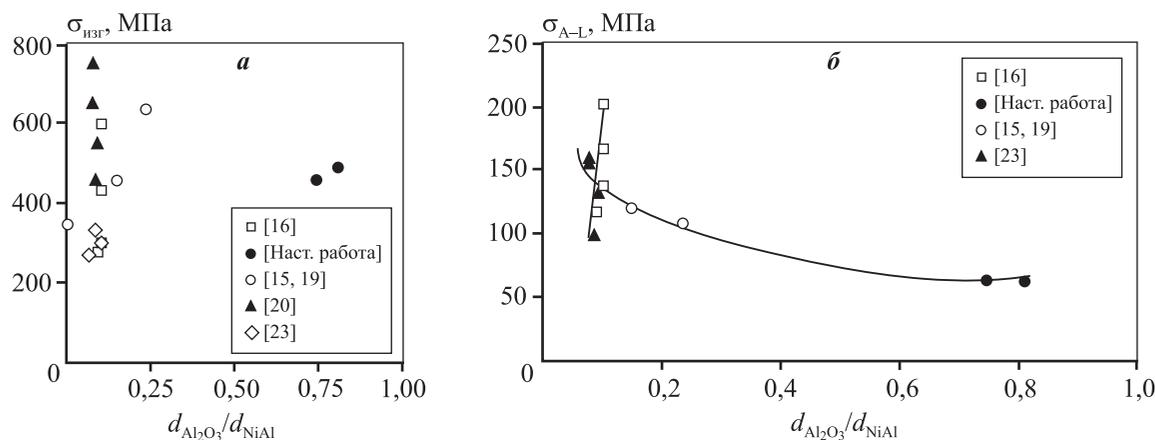


Рис. 8. Зависимость прочности на изгиб керметов (**а**) и их упрочнения по Анселлу–Ленелу (**б**) от соотношения диаметров зерен их компонентов

Fig. 8. Dependence of cermet bending strength (**a**) and Ansell-Lenel hardening (**b**) on the grain diameter ratio of their components

чем в материале со шпинелью, которая способствует адгезии на наноуровне между микрочастицами оксида алюминия, а возможно, и между Al_2O_3 и NiAl , а также нивелирует влияние разности в термических коэффициентах. Кроме того, согласно [27] в интервале температур 773–923 °С в NiAl происходит активная миграция атомных дефектов. В работе [28] пики при температурах 673–873 °С объясняются движением дислокаций путем формирования пар перегибов скольжения [29], природа которых описана в ряде источников [30, 31]. Дислокации, которые испытывают трение решетки, перемещаются по механизму пары скольжения: небольшая часть дислокации выталкивается приложенным напряжением в следующую область Пайерлса, создавая 2 перегиба противоположных знаков. Затем эта пара перегибов расширяется вдоль дислокации, что приводит к перемещению всей дислокации в следующую область, и так далее. Этот механизм развивается при сильной термической активации.

Затухание при $t = 700 \div 750$ °С скорее всего связано с началом появления фаз Ni_3Al и Ni_2Al_3 и возможным движением границ, соединяющих их с матрицей, вызванным упругим смещением или дополнительным растворением Al в Ni [32–34]. Появление экстремумов при высоких температурах на кривых внутреннего трения может быть вызвано сдвигом фазовых границ интерметаллидов и оксидной составляющей из-за различия коэффициентов термического расширения: $(7 \div 9) \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹ для Al_2O_3 [35] и $(8 \div 15) \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹ для системы $\text{Ni}-\text{Al}$ [36].

Несмотря на то, что полученные образцы композитов имели более низкую прочность по сравнению с приготовленными горячим прессованием материалами, следует отметить, что в условиях радиационного воздействия при высоких температурах, согласно исследованиям [37–39], материалы с крупным зерном проявляли лучшую устойчивость. Кроме того, при облучении материалов с размером зерна более 2 мкм их твердость возрастает в широком интервале значений флюенса по сравнению с мелкозернистыми [40].

Выявленная особенность может быть использована для повышения ресурса работы узлов деталей, которые работают в условиях повышенного износа, трущихся пар и т.п. В этой связи модификация крупнозернистых композитов системы $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ наночастицами шпинели в малых количествах выглядит приемлемой с точки зрения упрочнения как при комнатной, так и при повышенных температурах эксплуатации в условиях воздействия ионизирующего излучения.

Выводы

1. Методом искрового плазменного спекания получены керметы системы $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавкой наночастиц алюмомагнетитовой шпинели MgAl_2O_4 . Образцы имеют равномерную микроструктуру. Наночастицы шпинели расположены вдоль границ зерен композита. Согласно результатам рентгенофазового анализа образцы матричного материала $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют фазовую стабильность от 25 до 800 °С.

2. При исследовании температурной зависимости внутреннего трения установлено, что введение 0,05 об. % наночастиц алюмомагниевого шпинели приводит к лучшему демпфированию колебаний вплоть до температуры 600 °С.

3. Показано, что наночастицы алюмомагниевого шпинели оказывают положительное влияние на предел прочности при поперечном изгибе керметов NiAl—Al₂O₃ в диапазоне температур испытания 25—800 °С.

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

Acknowledgments: The research was funded by RFBR Grant № 19-03-00350 А «Development of Methods to Improve Strength and Functional Properties of Nickel-Based Cermet Materials».

Литература/References

- Kamei T. Recent research of thorium molten-salt reactor from a sustainability viewpoint. *Sustainability*. 2012. Vol. 4. P. 2399—2418. DOI: 10.3390/su4102399.
- Abou-Jaoude A., Palmer J., Sterbentz J., Calderoni P. Evaluation of a versatile experimental salt irradiation loop (VESIL) inside the advanced test reactor. Report NL/EXT-19-52917- 2019. Idaho National Laboratory. DOI: 10.2172/1511048.
- Agureev L.E., Kostikov V.I., Ereemeeva Zh.V., Barmin A.A., Rizakhanov R.N., Ivanov B.S., Ashmarin A.A., Laptev I.I., Rudshstein R.I. Powder aluminum composites of Al—Cu system with micro-additions of oxide nanoparticles. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7. No. 6. P. 507—510. DOI: 10.1134/s2075113316050026.
- Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D. Solyaev Y., Rizahanov R., Agureev L. Multiscale modeling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions. *Comput. Mater. Sci.* 2016. Vol. 116. P. 62—73. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.12.034.
- Yang C., Muransky O., Zhu H., Thorogood G.J., Avdeev M., Huang H., Zhou X. The effect of milling time on the microstructural characteristics and strengthening mechanisms NiMo—SiC alloys prepared via powder metallurgy. *Mater. Design*. 2017. Vol. 113. P. 223—231. DOI: 10.3390/ma10040389.
- Joo H., Han Ch., Kim B., Kim D., Choi H. Interface activated sintering of tungsten by nano-particles in the spark plasma sintering. *J. Adv. Mater. Sci.* 2011. Vol. 28. P. 200—206.
- Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004.
- Chuvildeev V.N. Non-equilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications. Moscow: Fizmatlit, 2004 (In Russ.).
- Weeks R.A., Sonder E. Electrical conductivity of pure and Fe-doped magnesium-aluminum spinel. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1980. Vol. 63. No. 1-2. P. 92—95. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1980.tb10656.x.
- Peters D.W., Feinstein L., Peltzer C. On the high-temperature electrical conductivity of alumina. *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. No. 7. P. 2345—2346. DOI: 10.1063/1.1696298.
- Munir Z.A., Tamburini U.A., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 763—777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M. Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening. *Nature*. 2002. Vol. 417. P. 266—269. DOI: 10.1038/417266a.
- Olevsky E., Froyen L. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. *Scripta Mater.* 2006. Vol. 55. P. 1175—1178. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.07.009.
- Li C., Habler G., Griffiths T., Rečnik A., Jeřábek P., Götz L.C., Mangler C., Pennycook T.J., Meyer J., Abart R. Structure evolution of h.c.p./c.c.p. metal oxide interfaces in solid-state reactions. *Acta Cryst.* 2018. Vol. A74. P. 466—480. DOI: 10.1107/S205327331800757X.
- Hwang C.-S., Liu T.-J., Shieh J.-P., Tuan W.-H., Guo J.-K. (Eds.). Metal oxidation process: NiAl/Al₂O₃ composites. In: *Multiphased ceramic materials processing and potential*. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. P. 87—97.
- Kalinski D., Chmielewski M., Pietrzak K., Choregiewicz K. An influence of mechanical mixing and hot-pressing on properties of NiAl/Al₂O₃. *Composite Arch. Metal. Mater.* 2012. Vol. 57. Iss. 3. P. 695—702. DOI: 10.2478/v10172-012-0075-7.
- Chang S.T., Tuan W.H., You H.C., Lin I.C. Effect of surface grinding on the strength of NiAl and Al₂O₃/NiAl composites. *Mater. Chem. Phys.* 1999. Vol. 59. P. 220—224. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00060-7.
- Chmielewski M., Nosewicz S., Pietrzak K., Rojek J., Strojny-Ńędza A., Mackiewicz S., Dutkiewicz J. Sintering behavior and mechanical properties of NiAl, Al₂O₃, and NiAl—Al₂O₃ composites. *JMEPEG*. 2014. Vol. 23. P. 3875—3886. DOI: 10.1007/s11665-014-1189-z.
- Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Лантнев И.Н., Канушкин А.И., Еремеева Ж.В., Иванов А.В., Ашмарин А.А., Высотина Е.А., Иванов Б.С. Получение и исследование металлокерамических композитов системы Ni—Al—O с малой добавкой наночастиц MgAl₂O₄. *Известия вузов*.

- Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2019. No. 4. С. 30—37. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-4-30-37.
- Agureev L.E., Kostikov V.I., Laptev I.N., Kanushkin A.I., Eremeeva Zh.V., Ivanov A.V., Ashmarin A.A., Vysotina E.A., Ivanov B.S. Preparation and study of Ni—Al—O system cermet composites with a small addition of MgAl₂O₄ nanoparticles. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 3. P. 375—381. DOI: 10.3103/S1067821220030025.
19. Kaliński D., Chmielewski M., Pietrzak K. Mechanical, thermal and tribological properties of hot-pressed NiAl/ Al₂O₃ composites. In: *Proc. 15-th European Conf. on composite materials.* Italy: Venice, 2012. <http://www.escm.eu/org/eccm15/data/assets/580.pdf>.
 20. Davies I.J., Pezzotti G., Bellosi A., Sciti D., Guicciardi S. Mechanical behavior of nickel aluminide reinforced alumina (Al₂O₃—NiAl) composites. *Adv. Composites Lett.* 2002. Vol. 11. No. 6. P. 265—273. DOI: 10.1177/096369350201100601.
 21. Upadhyay A., Beniwal R. S., Singh R. Elastic properties of Al₂O₃—NiAl: A modified version of Hashin—Shtrikman bounds. *Continuum Mech. Thermodyn.* 2012. Vol. 24. P. 257—266. DOI: 10.1007/s00161-012-0237-x.
 22. Hsieh C.L., Tuan W.H., Wu T.T. Elastic behavior of amodel two phase material. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 3789—3793. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.002.
 23. Qi G., Shangguan F., Yang L., Bai Q., Wu G. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/NiAl in situ composites by hot-press-aided reaction synthesis. *Adv. Mater. Res.* 2012. Vol. 581-582. P. 548—551. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.548.
 24. Lenel F.V., Ansell G.S. A theory of dispersion strengthening. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19620002956>.
 25. Nosewicz S., Rojek J., Mackiewicz S., Chmielewski M., Pietrzak K., Romelczyk B. The influence of hot pressing conditions on mechanical properties of nickel aluminide/alumina composite. *J. Composite Mater.* 2014. Vol. 48. P. 3577—3589. DOI: 10.1177/0021998313511652.
 26. Weller M., Hirscher M., Schweizer E., Kronmüller H. High temperature internal friction in NiAl single crystals. *J. Phys. IV Colloque.* 1996. Vol. 6. P. 231—234. DOI: 10.1051/jp4:1996849.
 27. Hirscher M., Hirscher E., Schweizer M., Weller H., Kronmüller H. Internal friction in NiAl single crystals. *Philosoph. Magazine Lett.* 1996. Vol. 74. No. 3. P. 189—194.
 28. Hirscher M., Schaible D. Internal friction in plastically deformed high-purity NiAl single crystals. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998. Vol. 552. P. KK8.2.2—KK8.2.6. DOI: 10.1557/PROC-552-KK8.2.1.
 29. Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations. New York: Wiley, 1982.
 30. Dezerald L., Proville L., Ventelon L., Willaime F., Rodney D. First-principles prediction of kink-pair activation enthalpy on screw dislocations in bcc transition metals: V, Nb, Ta, Mo, W, and Fe. *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 91. P. 94—105. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.094105.
 31. Proville L., Ventelon L., Rodney D. Prediction of the kink-pair formation enthalpy on screw dislocations in α -iron by a line tension model parametrized on empirical potentials and first-principles calculations. *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. P. 144—106.
 32. Shved O.V., Mudry S.I., Kulyk Yu.O. High-temperature X-ray diffraction studies of Al—Ni—Hf ternary alloys. *Phys. Chem. Solid State.* 2017. Vol. 18. No. 3. P. 324—327. DOI: 10.15330/pcss.18.3.324-327.
 33. Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhäuser H., Sinning H.-R. Internal friction in metallic materials. Berlin: Springer, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-68758-0.
 34. Wu J., Han F.S., Wang Q.Z., Hao G.L., Gao Z.Y. The internal friction peaks correlated to the relaxation of atomic defects in Fe₄₇Al₅₃ alloy. *Intermetallics.* 2007. Vol. 15. P. 838—844. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.10.037.
 35. Nguyen K.N., Dang K.C. Synthesis, characterization and catalytic activity of CoAl₂O₄ and NiAl₂O₄ spinel — type oxides for NO_x selective reduction. *Adv. Tech. Mater. Mat. Proc. J. (ATM).* 2004. Vol. 6 (2). P. 336—343. DOI: 10.2240/azojomo0129.
 36. Шелудяк Ю.Е., Каупоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих смесей. М.: НПО «Информ ТЭИ», 1992. Sheludyak Yu.E., Kashporov L.Ya., Malinin L.A., Tsalkov V.N. Thermophysical properties of components of combustible systems. Moscow: NPO «Inform TEI», 1992 (In Russ.).
 37. Kalita P., Ghosh S., Singh U.B., Kulriya P.K., Grover V., Shukla R., Tyagi A.K., Sattonnay G., Avasthi D.K. Enhanced radiation tolerance of YSZ at high temperature against swift heavy ions: Key role of interplay between material microstructure and irradiation temperature. <https://arxiv.org/abs/1806.10024>.
 38. Wen J., Sun C., Dholabhai P., Xia Y., Tang M., Chen D., Yang D., Li Y., Uberuaga B.P., Wang Y. Temperature dependence of the radiation tolerance of nanocrystalline pyrochlores A₂Ti₂O₇ (A = Gd, Ho and Lu). *Acta Mater.* 2016. Vol. 110. P. 175—184. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.025.
 39. El-Atwani O., Esquivel E., Efe M., Aydogan E., Wang Y., Martinez E., Maloy S. Loop and void damage during heavy ion irradiation on nanocrystalline and coarse grained tungsten: Microstructure, effect of dpa rate, temperature, and grain size. *Acta Mater.* 2018. Vol. 149. P. 206—219. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.035.
 40. Jagielskia J., Piatkowskaa A., Aubert P., Labdi S., Maciejak O., Romaniac M., Thomé L., Jozwik I., Debelle A., Wajler A., Boniecki M. Effect of grain size on mechanical properties of irradiated mono- and polycrystalline MgAl₂O₄. *Acta Phys. Polonica A.* 2011. Vol. 120. No. 1. P. 118—121. DOI: 10.12693/APHYSPOLA.120.118.

ВОЗМОЖНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ МАТРИЧНОГО СПЛАВА СВИНЦА ПРИ БЕЗГАЗОСТАТНОЙ ПРОПИТКЕ УГЛЕГРАФИТА

© 2021 г. **В.А. Гулевский**

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ), г. Волгоград, Россия

Статья поступила в редакцию 30.10.20 г., доработана 06.01.21 г., подписана в печать 15.01.21 г.

Аннотация: Исследован процесс формирования композиционного материала углеграфит–свинец методом пропитки пористого каркаса АГ-1500 расплавом свинца, содержащего 2 ат.% Cu. Описана кинетика заполнения открытой пористости углеграфита (УГ) металлическим расплавом в режиме постоянного нагрева печи и устройства для пропитки. Особенностью данного способа является объемное расширение сплава свинца, пропитывающего пористый углеграфит. Его помещают в герметичную стальную емкость, заполненную свинцом на 2/3 объема, вакуумируют, доливают расплав и герметизируют. Далее устройство размещают в печи таким образом, чтобы сплав свинца с медью, уже имеющий температуру ниже температуры ликвидуса на 20–30 °С при нагреве в печи до 900 °С, пропитывал УГ-каркас с дальнейшим расширением при постоянном нагреве. Капилляры пористого каркаса заполняются в ходе непрерывного роста температуры расплава. После извлечения УГ, пропитанного сплавом свинца, его исследовали с помощью рентгеноспектрального и энергодисперсионного методов анализа. Выявлено перераспределение элементов пропитывающего сплава на границе УГ-каркас–Pb-сплав в зависимости от его исходного состава. Так, за время пропитки сплавом Pb–2%Cu углеграфитового каркаса под давлением до 5 МПа на внутренней поверхности пор и на границе со сплавом происходит перераспределение меди, которое приводит к образованию межфазного слоя, содержащего 70 % Cu. В ходе проведенных исследований удалось получить композит с содержанием меди 1,85 ат.% в пропитывающем Pb-сплаве на поверхности раздела с углеграфитом.

Ключевые слова: пропитка, углеграфит, матричные сплавы, растворимость.

Гулевский В.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Машины и технология литейного производства» ВолгГТУ (400005, Россия, г. Волгоград, пр-т им. Ленина, 28). E-mail: gulevskiy.v@mail.ru.

Для цитирования: Гулевский В.А. Возможности легирования матричного сплава свинца при безгазостатной пропитке углеграфита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 2. С. 41–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-41-48.

Possibilities of matrix lead alloy doping at non-gasostatic carbon-graphite impregnation

V.A. Gulevsky

Volgograd State Technical University

Received 30.10.2020, revised 06.01.2021, accepted for publication 15.01.2021

Abstract: The study covers the process of carbon-graphite – lead composite formation by impregnating a porous AG-1500 scaffold with a lead melt containing 2.0 at.% Cu. The paper describes the kinetics of filling the carbon-graphite open porosity with molten metal with the continuously heated furnace and impregnating device. A feature of this method is the volumetric expansion of the lead alloy impregnating porous carbon-graphite. It is placed in a sealed steel container filled with lead by 2/3 of its volume with further vacuuming, melt adding and sealing. Then the device is placed in the furnace so that the lead-copper alloy, already having a temperature below the liquidus temperature by 20–30 °C when heated in the furnace to 900 °C, impregnates the carbon-graphite scaffold with further expansion at constant heating. Porous scaffold capillaries are filled as the melt temperature continuously increases. Once graphite-carbon impregnated with lead alloy is taken out, it was investigated using X-ray spectral and energy-dispersive analysis. It was found that the elements of the impregnating alloy were redistributed at the carbon-graphite scaffold/Pb alloy interface depending on its initial composition. During the carbon-graphite scaffold impregnation with the Pb–2%Cu alloy under a pressure of up to 5 MPa, copper redistribution occurs on its inner pore surface and the boundary with the alloy, which leads to the formation of an interphase layer containing 70 % Cu. The conducted research made it possible to obtain a composite with a copper content of 1.85 at.% in the impregnating Pb alloy at the interface with carbon graphite.

Keywords: impregnation, carbon-graphite, matrix alloys, solubility.

Gulevsky V.A. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of foundry machinery and technology, Volgograd State Technical University (400005, Russia, Volgograd, Lenina ave., 28). E-mail: gulevskiy.v@mail.ru.

For citation: Gulevsky V.A. Possibilities of matrix lead alloy doping at non-gasostatic carbon-graphite impregnation. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 41–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-41-48.

Введение

Одним из способов получения композиционных материалов является пропитка твердых неметаллических каркасов расплавами металлов. В частности, композиты на основе углеграфитового (УГ) каркаса и свинца можно использовать для изготовления вкладышей радиальных и упорных подшипников, направляющих втулок, пластин, поршневых колец, радиальных уплотнений в различных машинах, приборах и механизмах [1–3].

Для пропитки пористых углеграфитовых материалов металлическими расплавами используют апробированные технологии, такие как автоклавная пропитка и компрессионное литье.

Автоклавный метод позволяет осуществить пропитку пористых каркасов металлическими расплавами при давлении аргона ~ 10 МПа и температуре 350°C (для сплава свинца с оловом марки СО5) в течение 60 мин [3]. Технология компрессионного литья включает размещение пористого УГ-каркаса в пресс-форме, заливку дозы матричного расплава и создание с помощью плунжера давления на расплав ~ 10 МПа при температуре 350°C (для сплава СО5) в течение 0,3–0,5 мин [4].

Цель настоящей работы — исследование процесса пропитки УГ-каркаса сплавом системы Pb–Cu и определение растворимости меди в свинце, наблюдающейся при пропитке с целью совершенствования технологии получения композитов УГ–свинец. При этом применен разработанный в ВолГТУ способ безгазостатной пропитки в герметичном устройстве, где давление на пропитываемый сплав и, соответственно, его перемещение в порах УГ, создается за счет его термического (теплого) расширения в замкнутом объеме [5].

Методика и материалы

В качестве объектов исследования использовали углеграфит марки АГ1500 с открытой пористостью 14–16 % и средним диаметром пор 60–80 мкм и пропитываемый сплав свинца с медью (Pb–2%Cu) [4].

Образцы композита получали следующим образом (рис. 1). Предварительно в отдельном тигле расплавляли сплав свинца, а в другой тигель, температура которого не превышала 300°C , помещали образец пористого УГ 2 с медной проволокой. Далее УГ-каркас фиксировали специальным держателем для предотвращения его всплытия

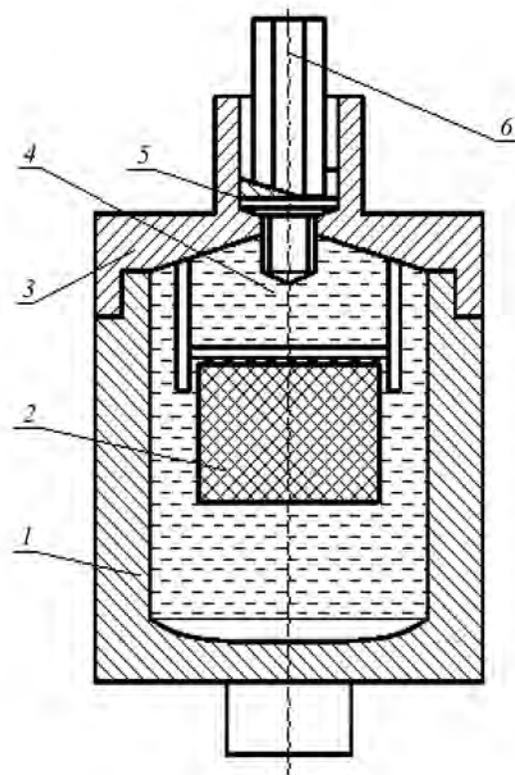


Рис. 1. Схема устройства для пропитки пористого углеграфита металлическим расплавом

1 – нижняя часть устройства для пропитки; 2 – пористый УГ; 3 – крышка; 4 – пропитываемый сплав Pb–2%Cu; 5 – медная прокладка; 6 – болт-поршень

Fig. 1. Diagram of the device for porous carbon-graphite impregnation with molten metal

1 – lower part of the impregnation device; 2 – porous carbon-graphite; 3 – cover; 4 – Pb–2%Cu impregnating alloy; 5 – copper gasket; 6 – piston bolt

на поверхность жидкого свинца, после чего внутренний объем устройства с расплавом и образцом вакуумировали до давления остаточных газов 0,01 МПа [5]. В другой печи заранее нагревали до температуры 650°C крышку 3 и болт-поршень 6. Далее разогретой крышкой накрывали холодную нижнюю часть устройства 1 с УГ и сплавом свинца 4, температура которого составляла 320°C и через отверстие в крышке заливали расплав свинца доверху, после чего в резьбовое отверстие вкручивали предварительно разогретый до 900°C болт-поршень 6 (не допуская попадания внутрь воздуха). Собранный конструкцию снова помещали в печь, разогретую до 900°C .

Давление пропитываемого сплава внутри герметичной емкости, где осуществляется пропитка пористого УГ, изменяется в ходе процесса от 2 до

5 МПа (расчет и методика приведены в работе [4]). Давление возникает за счет термического (теплового) расширения свинца при его нагреве до температуры 900 °С.

Анализ распределения химических элементов в композите определяли с помощью рентгеноспектрального анализа на приборе Camebax («Самеса», Франция) и двухлучевого микроскопа Versa 3D (США) [4].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На основании выполненных экспериментов можно предложить следующую модель (схему) движения Pb—Cu-расплава по открытой поре-капилляру условной длиной 100 мм (рис. 2).

Известно, что объем расплава при переходе сплава свинца с медью из твердого состояния в жидкое увеличивается на 3,2—4,0 % [6]. Поэтому дальнейший нагрев образца композита в устройстве для пропитки от 327 до 900 °С приводит к расчетным значениям давления расплава свинца от 2 до 5 МПа соответственно [4].

Однако сложность представления модели движения расплава Pb—Cu по открытой поре (капилляру) заключается в том, что жидкий металл в поре УГ (на рис. 2 он показан в момент расплавления) и начало его движения совместно с порцией свинца,

проникнувшего внутрь поры в результате вакуумной пропитки, — это подготовительный этап [4].

На первом этапе процесса пропитки (участок *A*, рис. 2) давление металла при фазовом переходе Pb—Cu-сплава из твердого состояния в жидкое достигает ~2 МПа, что позволяет заполнить условный капилляр на длину ~20 мм. В результате термического расширения предыдущего слоя металла в капилляре длиной 20 мм пропитка продолжается также за счет увеличения этого объема металла при дальнейшем росте температуры (участок *A1*).

На участке *B* заполнение пор происходит в результате перетока расплава из мелких пор в крупные за счет действия давления металла в капиллярной системе. Расплав свинца является несмачивающей жидкостью для УГ, и в этом случае заполнение пор происходит по эффекту гистерезиса капилляра (участок *B1*) [7].

На участке *B* давление металла в поре и заполнение им части капилляра на длину ~7±10 мм обусловлено скоростью нагрева печи (8 °С/мин). При этой температуре (327 °С через 1 мин — 335 °С и т.д.) жидкий свинец движется в поре с минимальной скоростью 0,042 мм/с [8]. Дополнительное создание градиента температуры (при увеличении скорости нагрева до 20 °С/мин) и давление расплава свинца позволяют существенно увеличить скорость его потока в капилляре до 0,078 мм/с (участок *B1*) [9].

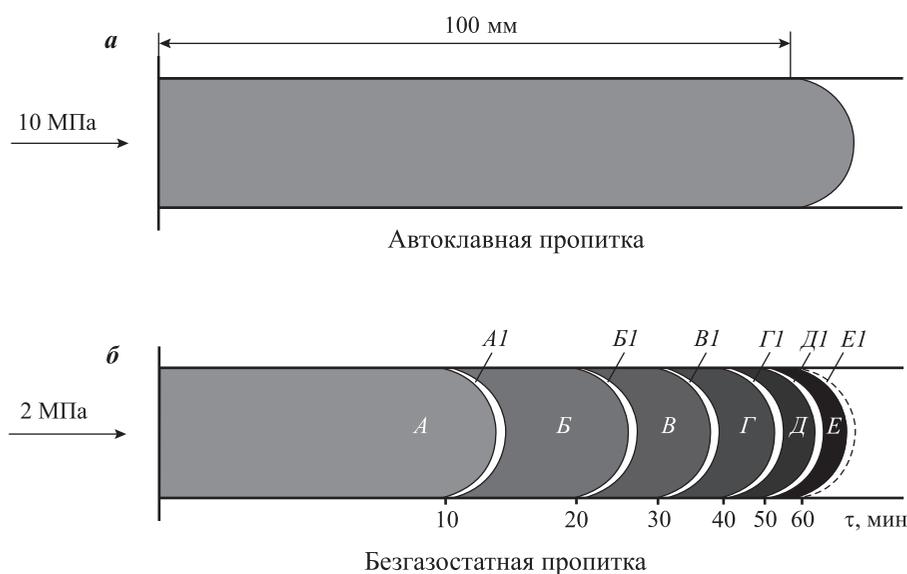


Рис. 2. Схема движения потока металла в капилляре при пропитке под давлением внешней среды — газа (*a*) и расплава (*б*)

Fig. 2. Diagram of metal movement in a capillary when impregnating under the pressure of external medium — gas (*a*) and melt (*b*)

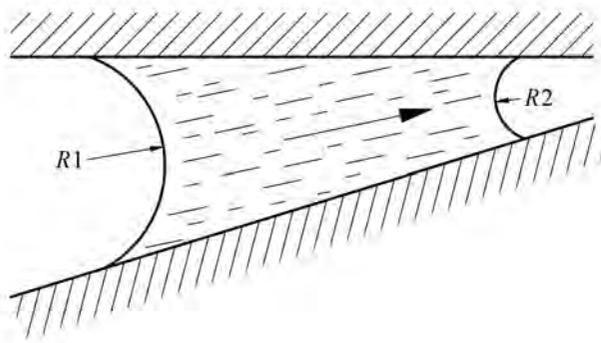


Рис. 3. Передвижение жидкости в капилляре переменного сечения под действием разности капиллярных давлений [12]

Fig. 3. Liquid movement in a variable section capillary under the action of capillary pressure difference [12]

На участке *Г* давление и время заполнения части поры (участка капилляра) зависят от плавного увеличения температуры за определенный промежуток времени. Проходя по сечению поры, металл аккумулируется в тупиковых порах («карманах») и за счет механизма термического расширения продвигается дальше в капилляр под действием давления $P = 2\div 5$ МПа в зависимости от повышения температуры (участок *ГЛ*) [10, 11].

На участке *Д* капиллярное перемещение жидкости может вызывать градиент капиллярного

давления, возникающий в результате различия кривизны поверхностей менисков в капилляре переменного сечения (рис. 3) (участок *ДИ*). Данное явление учитывается за счет увеличения показанного объема металла при дальнейшем росте температуры.

На участке *Е* аналогичный эффект наблюдается и при изменении поверхностного натяжения при адсорбции элементов, которые снижают ее поверхностное натяжение. Жидкость перемещается в том направлении, где адсорбция вещества на ее поверхности меньше (эффект Маранго—Гиббса) (участок *ЕИ*) [13].

Таким образом, устройство для пропитки находится в режиме постоянного нагрева, заполнение капилляра происходит с непрерывным увеличением температуры расплава на основе свинца, путь, пройденный металлом, сохраняется, а давление в капилляре аккумулируется и способствует дальнейшему продвижению жидкости (см. рис. 2).

Одним из преимуществ безгазостатного метода пропитки является наличие не только предполагаемого диффузионного, но и механического (физического) взаимодействия расплава с УГ-поверхностью пор каркаса. В сравнении с автоклавной пропиткой данный метод имеет невысокие скорости заполнения капилляров жидким металлом

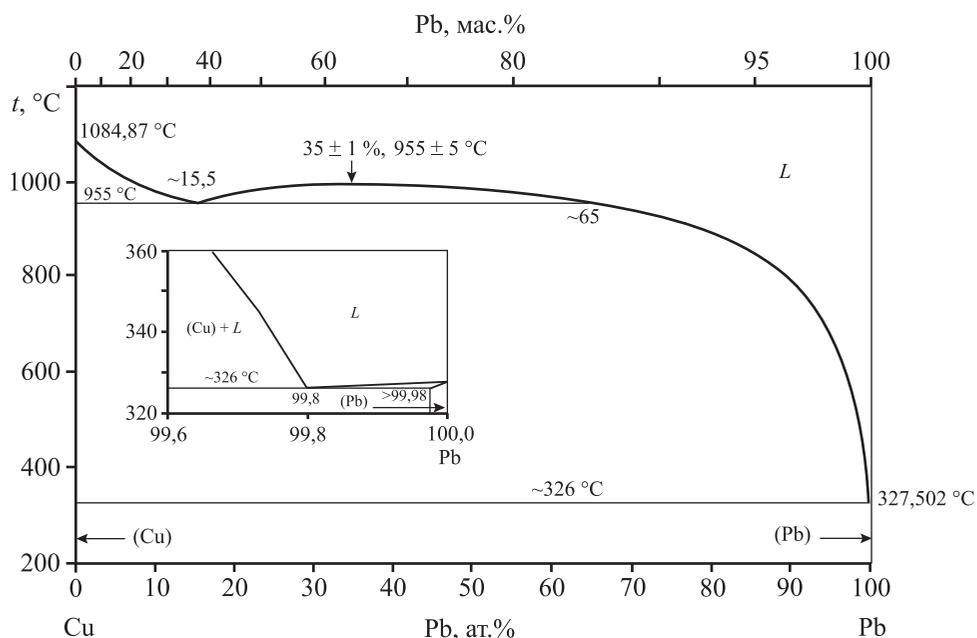


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Cu–Pb [22]

Fig. 4. Diagram of Cu–Pb system state [22]

и пропитки, поэтому диффузионное взаимодействие металлического расплава с поверхностью пропитываемого пористого УГ возможно, и оно также влияет на адгезионную прочность межфазной границы композита [14–18].

Известно, что растворимость Cu в жидком Pb находится в интервале температур от эвтектической до монотектической. Кривая растворимости

пересекает монотектическую линию при 67 ат.% Pb. Авторы [19, 20] показали, что растворимость Pb в Cu при температуре 600 °C находится в пределах 0,09 ат.% Pb. В работе [21] на основании термодинамических данных представлена обобщенная диаграмма Cu–Pb. Другие исследователи [21, 22] также считают, что растворимость Cu в Pb не превышает 0,023 ат. % Cu (рис. 4).

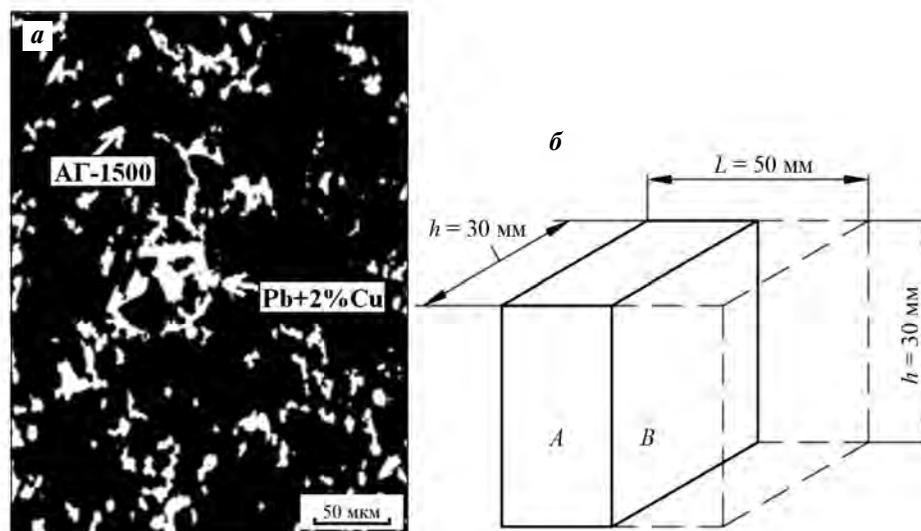


Рис. 5. Микроструктура образца композита (а) ($\times 300$) и схема исследования (б)

A – поверхность пропитки, *B* – центр образца

Fig. 5. Microstructure of composite sample (а) ($\times 300$) and study flow diagram (б)

A – impregnation surface, *B* – sample center

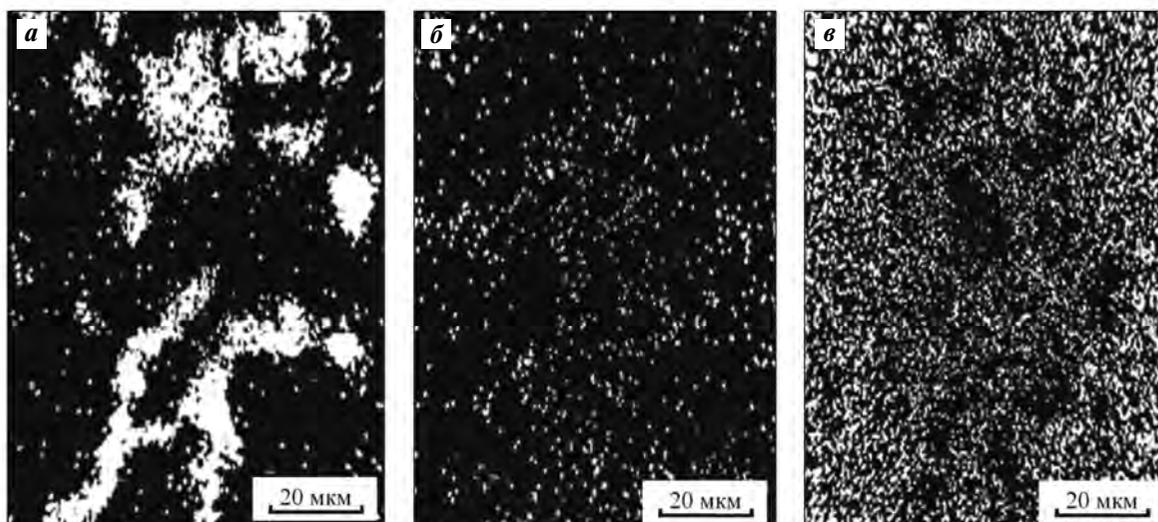


Рис. 6. Карты распределения свинца (а), меди (б) и углерода (в) в образце композита на основе углеродистого графита, пропитанного сплавом Pb–2%Cu ($\times 1000$) [23]

Fig. 6. Charts of lead (а), copper (б) and carbon (в) distribution in the composite sample based on carbon-graphite sample impregnated with Pb–2%Cu alloy ($\times 1000$) [23]

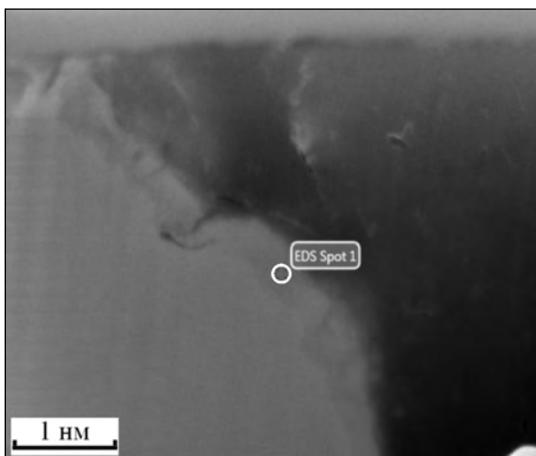


Рис. 7. Микроструктура межфазной границы композита углеграфит/сплав Pb–Cu ($\times 63000$)

Светлое поле – пропитывающий Pb–Cu-сплав, темное – углеграфит АГ-1500

Fig. 7. Microstructure of carbon-graphite/Pb–Cu alloy composite interphase boundary ($\times 63000$)

Light field – impregnating Pb–Cu alloy, dark field – AG-1500 carbon-graphite

Однако на основании выполненных в ВолГГТУ исследований было определено изменение растворимости элементов расплава в зависимости от условий проведения эксперимента. Следует отметить, что мы впервые столкнулись с подобным эффектом в неоднократно повторяемых сложных технологических условиях получения композиционного материала УГ–свинец.

Характерную структуру композита (рис. 5) изучали с поверхности пропитки (обл. А) и в центре образца (обл. В) с размерами $h = 30$ мм и $L = 50$ мм.

На рис. 6 показано распределение химических

элементов в композиционном материале: светлые поля – поры, заполненные сплавом свинца с медью, темные поля – углеграфитовый каркас (рис. 6, а).

В ходе исследований было экспериментально установлено перераспределение элементов между фазами пропитывающего сплава. За время пропитки сплавом Pb–2%Cu углеграфитового каркаса под давлением до 5 МПа на границе «поверхности поры – расплав» наблюдается перераспределение меди: ее содержание у поверхности капилляра может достигать 70 %. Также согласно методике расчета по уравнению Дюпре–Юнга изменяется величина работы адгезии с 110 кДж/моль у свинца до 135 кДж/моль у Pb–Cu-сплава [4]. При этом медь является менее активным элементом по положению в электрохимическом ряду активности металлов по сравнению со свинцом: Cu – 1,90 и Pb – 2,33 [24].

На рис. 7 представлено изображение исследуемой зоны межфазной границы образца углеграфит–сплав Pb–Cu.

Межфазная граница хорошо различима, и ее размеры позволяют провести исследования химического состава с помощью двухлучевого микроскопа Versa 3D (рис. 7, т. 1). Установлено, что на межфазной границе содержание меди в составе композита составляет 1,85 ат. % (рис. 8).

Заключение

Предложен механизм безгазостатной пропитки углеграфита расплавом Pb–Cu с помощью разработанного в ВолГГТУ способа в герметичном устройстве, где давление на пропитывающий сплав (и его перемещение в порах УГ) создается за

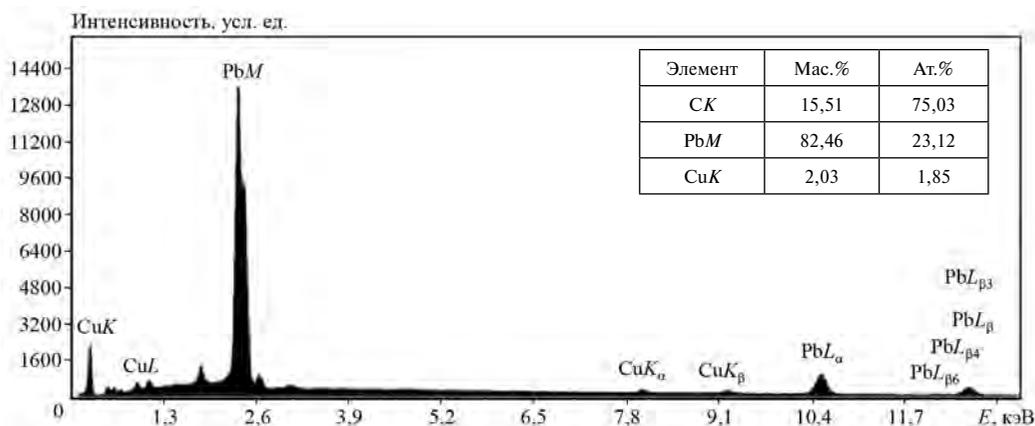


Рис. 8. Распределение химических элементов на межфазной границе углеграфит/сплав Pb–Cu

Fig. 8. Distribution of chemical elements on the carbon-graphite/Pb–Cu alloy interphase boundary

счет его термического (теплового) расширения в замкнутом объеме.

Проведенные эксперименты позволили выявить изменение растворимости элементов системы Pb—Cu при пропитке под давлением углеграфитового каркаса сплавом на основе свинца.

На основании полученных результатов в дальнейшем будет более подробно исследован механизм перераспределения меди или другого легирующего элемента на межфазной границе с пропитывающим расплавом и пористым углеграфитовым каркасом.

Литература/References

1. Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Слюта Д.А., Яицкий Д.Л., Шарипзянова Г.Х. Фрикционные свойства углерод-углеродных композиционных материалов. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. No. 3. С. 52—55.
Kostikov V.I., Ereemeeva Zh.V., Slyuta D.A., Yaitsky D.L., Sharipzhanova G.Kh. Frictional properties of carbon-carbon composite materials *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2008. No. 3. P. 52—55 (In Russ.).
2. Carbon-based sliding materials. GmbH, Germany: Schunk Kohlenstofftechnik. URL: <https://www.schunk-carbontechnology.com/ru/> (accessed: 27.03.2021).
3. Sogabe T., Onishi Y., Inoue H., Okada O., Matsumoto T. Development of metal-impregnated carbon materials by using HIP. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 1997. Vol. 7. P. 1072—1074.
4. Гулевский В.А., Антипов В.А., Виноградов Л.В., Кидалов Н.А., Колмаков А.Г. Пропитка углеграфита металлическими сплавами. Волгоград: ВолгГТУ, 2017.
Gulevskiy V.A., Antipov V.A., Vinogradov L.V., Kidalov N.A., Kolmakov A.G. Impregnation of carbon graphite with metal alloys. Volgograd: VSTU, 2017 (In Russ.).
5. Гулевский В.А., Головинов П.С., Кидалов Н.А., Антипов В.И., Колмаков А.Г., Виноградов Л.В. Способ изготовления композиционных материалов: Пат. 2571295 (РФ). 2015.
Gulevskii V.A., Golovinov P.S., Kidalov N.A., Antipov V.I., Kolmakov A.G., Vinogradov L.V. Method of making composite materials: Pat. 2571295 (RF). 2015 (In Russ.).
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids. Leningrad: Nauka, 1975 (In Russ.).
7. Сотников Г.В. Исследование капиллярной пропитки для моделирования реальных процессов в горючих системах. *Записки горного института*. 2003. No. 5. С. 85—87.
Sotnikov G.V. Study of capillary impregnation for modeling real processes in peat systems. *Zapiski gornogo instituta*. 2003. No. 5. P. 85—87 (In Russ.).
8. Башкатова С.Т., Винокуров В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в нефтегазовых технологиях. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005.
Bashkatova S.T., Vinokurov V.A. Surface phenomena and dispersed systems in oil and gas technologies. Moscow: RGU nefti i gaza, 2005 (In Russ.).
9. Вейник А.И. Новая система термодинамики обратимых и необратимых процессов. Минск: Вышш. школа, 1966.
Veinik A.I. A new system of thermodynamics of reversible and irreversible processes. Minsk: Vysshaya shkola, 1966 (In Russ.).
10. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
Novikova S.I. Thermal expansion of solids. Moscow: Nauka, 1974 (In Russ.).
11. Закон Бойля-Мариотта. URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes> (дата обращения: 21.06.2019).
Boyle-Marriott Law. URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes> (accessed: 21.06.2019) (In Russ.).
12. Смачивание, капиллярный эффект. URL: https://ozlib.com/817825/tehnika/smachivanie_kapillyarnyy_effekt (дата обращения: 27.03.2021).
Wetting, capillary effect URL: https://ozlib.com/817825/tehnika/smachivanie_kapillyarnyy_effekt (accessed: 27.03.2021) (In Russ.).
13. Factsheets by Toyo Tanso, Ividen, UCAR, POCO Graphite Inc., Ultra Carbon Corp., Great Lakes Carbon Corp. 1990—2004.
14. Уравнение Пуайзеля. URL: <https://v-kosmose.com/fizika/uravnenie-puazyelya-i-vyazkost> (дата обращения: 13.07.2019).
Poiseuille equation. URL: <https://v-kosmose.com/fizika/uravnenie-puazyelya-i-vyazkost> (accessed: 13.07.2019) (In Russ.).
15. Антонова Н.М., Кулинич В.И., Дорофеев В.Ю. Адгезионная прочность композиционного покрытия с полимерной матрицей на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы с металлическим наполнителем из порошка алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008. No. 2. С. 12—16.
Antonova N.M., Kulinich V.I., Dorofeev V.Yu. Adhesion strength of a composite coating with a polymer matrix based on sodium carboxymethyl cellulose with a metal

- filler of aluminum powder. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2008. No. 2. P. 12—16 (In Russ.).
16. *Zinoviev V.E.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
Zinoviev V.E. Thermophysical properties of metals at high temperatures. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
 17. *Андрижиевский, А.А.* Механика жидкости и газа: Уч. пос. Минск: БГТУ, 2014.
Andrizhievsky A.A. Mechanics of liquid and gas: A textbook. Minsk: BSTU, 2014 (In Russ.).
 18. *Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Шишмарин А.И.* Вязкость расплавов Fe—Si с содержанием кремния до 45 ат.%. *Теплофизика высоких температур*. 2014. No. 2. С. 205—212.
Beltyukov A.L., Ladyanov V.I., Shishmarin A.I. Viscosity of Fe—Si melts with silicon content up to 45 at %. *Teplofizika vysokikh temperature*. 2014. No. 2. P. 205—212 (In Russ.).
 19. *Seith W., Jöhren H., Wagner J., Metallkunde Z.* Miscibility gaps in binary and ternary metallic systems in molten state. *Z. Metallkunde*. 1955. Bd. 46. S. 773—776.
 20. *Chakrabarti D.J., Laughlin D.E.* The Cu—Pb (copper—lead) system. *J. Phase Equilib.* 1984. Vol. 5. P. 503—510.
 21. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
Hansen M., Anderko K. Structures of double alloys. Moscow: Metallurgizdat, 1962 (In Russ.).
 22. Фазовая диаграмма системы Cu—Pb. URL:<http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Cu-Pb.php> (дата обращения: 19.03.2019).
Phase diagram of the Cu—Pb system. URL:<http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Cu-Pb.php> (accessed: 19.03.2019) (In Russ.).
 23. *Гулевский В.А., Мухин Ю.А., Загребин А.Н.* Матричный сплав для пропитки углеграфитового каркаса. *Изв. ВолгГТУ*. 2009. No. 11. С. 81—84.
Gulevsky V.A., Mukhin Yu.A., Zagrebin A.N. Matrix alloy for impregnation of the carbon frame. *Izvestiya VolgGTU*. 2009. No. 11. P. 81—84 (In Russ.).
 24. Электрохимическая активность металлов. URL:<https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/112845> (дата обращения: 19.05.2019).
Electrochemical activity of metals. URL:<https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/112845> (accessed: 19.05.2019) (In Russ.).

УДК 621.762.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-49-59

Получение порошкового материала α -Fe₂O₃ с разноуровневой градиентной пористостью

© 2021 г. **А.П. Демиров, И.В. Блинков, Д.В. Кузнецов, К.В. Кусков, Е.А. Колесников, А.С. Седегов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 01.10.20 г., доработана 01.12.20 г., подписана в печать 10.12.20 г.

Аннотация: Исследованы способы получения материала с градиентной разноуровневой пористостью путем спекания по-слойно распределенных нано- и субмикropорошков α -Fe₂O₃. Нанопорошки со средним размером частиц 12 нм были получены методом соосаждения, а субмикropорошки, представляющие собой полые сферы, – спрей-пиролизом. Консолидация порошков осуществлялась спеканием в муфельной печи, горячим прессованием и искровым плазменным спеканием (SPS) при различных температурах, нагрузках и времени выдержки. Показано, что методы спекания в муфельной печи и горячим прессом не позволяют получить компактный образец достаточной прочности по причине различной активности нано- и субмикropорошков. Методом искрового плазменного спекания были получены порошковые материалы при температурах выдержки 700, 750, 800 и 900 °С в течение 3 мин. Установлено, что серия образцов, полученных методом SPS при температуре 750 °С, обладает достаточной прочностью и открытой пористостью 20 % при общей пористости 37 %. Увеличение температуры при использовании метода SPS приводит к увеличению размера частиц в объеме нанопорошков до микронного размера и частичному разрушению полых субмикросфер. При исследовании фазового состава полученных образцов выявлено, что он идентичен фазовому составу исходных порошков. Однако для серий образцов, изготовленных методами горячего прессования и SPS, в объеме нанопорошков наблюдается направленный рост кристаллов в направлении наибольшей электро- и теплопроводности [001] по оси пуансонов. Это связано с температурным градиентом между объемом порошка и пуансонами и наименьшим значением поверхностной энергии плоскости (110), включающей в себя направление [001].

Ключевые слова: α -Fe₂O₃, нанопорошки, полые субмикросферы, искровое плазменное спекание, горячее прессование, разноуровневая пористость.

Демиров А.П. – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСиВТМ) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: apdemirov@misis.ru, apdemirov@gmail.com.

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

Кузнецов Д.В. – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: dk@misis.ru.

Кусков К.В. – инженер НИЦ «Конструкционные керамические материалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: kkuskov@misis.ru.

Колесников Е.А. – ассистент кафедры ФНСиВТМ, инженер Учебно-научного центра «Международная школа микроскопии» НИТУ «МИСиС». E-mail: kea.misis@gmail.com.

Седегов А.С. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, инженер НИЦ «Конструкционные керамические материалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

Для цитирования: Демиров А.П., Блинков И.В., Кузнецов Д.В., Кусков К.В., Колесников Е.А., Седегов А.С. Получение порошкового материала α -Fe₂O₃ с разноуровневой градиентной пористостью. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 2. С. 49–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-49-59.

Production of α -Fe₂O₃ powder material with multilevel gradient porosity

A.P. Demirov, I.V. Blinkov, D.V. Kuznetsov, K.V. Kuskov, E.A. Kolesnikov, A.S. Sedegov

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 01.10.2020, revised 01.12.2020, accepted for publication 10.12.2020

Abstract: The paper studies methods for obtaining a multilevel gradient porous material by the layer-by-layer sintering of distributed α -Fe₂O₃ nanopowders and submicron powders. Nanopowders with an average particle size of 12 nm were obtained

by the coprecipitation method, and submicron powders, which are hollow spheres, were obtained using the spray pyrolysis method. Powders were consolidated by sintering in a muffle furnace, hot pressing, and spark plasma sintering (SPS) at various temperatures, loads, and holding times. It was shown that muffle furnace sintering and hot pressing methods cannot provide a compact of enough strength due to the different activity of nanopowders and submicron powders. Powder materials were obtained by spark plasma sintering when holding at 700, 750, 800, and 900 °C for 3 min. It was found that a series of samples obtained by SPS at 750 °C has sufficient strength and open porosity of 20 % with a total porosity of 37 %. Rising temperature in this method leads to an increase in the particle size in the nanopowder volume to a micron size and partial destruction of hollow submicron spheres. It was found during the study that the phase composition of samples obtained is identical to the phase composition of initial powders. However, for a series of samples obtained by hot pressing and SPS in the nanopowder volume, there is a directed growth of crystals towards the highest electrical and thermal conductivity [001] along the punch axis. This is due to the temperature gradient between the powder volume and punches and the lowest value of the plane surface energy (110), which includes direction [001].

Keywords: α -Fe₂O₃, nanopowders, hollow microspheres, spark plasma sintering (SPS), hot pressing (HP), multilevel porosity.

Demirov A.P. – Postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high temperature materials (FNS&HTM), National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: apdemirov@misis.ru.

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

Kuznetsov D.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Head of the Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: dk@misis.ru.

Kuskov K.V. – Engineer of the Research Center «Structural ceramic materials», NUST «MISIS». E-mail: kkuskov@misis.ru.

Kolesnikov E.A. – Assistant of the Department of FNS&HTM, Engineer of the Educational and scientific center «International school of microscopy», NUST «MISIS». E-mail: kea.misis@gmail.com.

Sedegov A.S. – Postgraduate student of the Department of PM&FC, Engineer of the Research Center «Structural ceramic materials», NUST «MISIS». E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

For citation: Demirov A.P., Blinkov I.V., Kuznetsov D.V., Kuskov K.V., Kolesnikov E.A., Sedegov A.S. Production of α -Fe₂O₃ powder material with multilevel gradient porosity. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 49–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-49-59.

Введение

Дисперсный гематит (α -Fe₂O₃) используется в изготовлении порошковых материалов для газовых датчиков [1], фильтров газов и жидкостей [2, 3], катализаторов [4–6], фотоэлектродов для получения водорода путем расщепления воды [7–9] и др. Повышение эффективности порошковых материалов для работы в качестве фильтров и фотоэлектродов может быть достигнуто путем создания в них разноуровневой пористости при использовании в качестве сырья порошков различной дисперсности — от нано- до субмикронного размера [10]. Такая структура обеспечит высокие фильтрационные свойства материала, а также может увеличить его коэффициент адсорбции солнечного света за счет наличия нанопор [11] с одновременным повышением смачиваемости материала водой со стороны субмикронных пор [12], что способствует повышению эффективности фотоэлектрода.

Целью данного исследования являлся выбор метода и оптимального режима получения материала с разноуровневой пористостью путем спекания послойно распределенного в пресс-форме

порошка α -Fe₂O₃ различной дисперсности. Исследованы фазовый состав, морфология и плотность компактных образцов, изготовленных методами спекания в муфельной печи, горячего прессования и искрового плазменного спекания (SPS).

Методика проведения экспериментов

Для формирования материала с разноуровневой пористостью использовались порошки нано- и субмикронных размеров. Нанопорошки были получены методом химического соосаждения 10 %-ных водных растворов соли Fe(NO₃)₃ и щелочи КОН при постоянном значении pH = 10,5 [13]. Полученный после соосаждения порошок отмывался от анионов путем фильтрации смеси порошка и дистиллированной воды. Содержание анионов контролировалось pH-метром. Операция повторялась до достижения pH, равного значению pH дистиллированной воды. Полученные порошки отжигались при температуре 500 °C в течение 3 ч с

целью превращения гидроксида железа в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Порошки субмикронных размеров синтезировались методом спрей-пиролиза из 10 %-го водного раствора $\text{Fe}(\text{NO})_3$ с использованием ультразвукового генератора аэрозоля [14].

Фазовый состав порошков и спеченных образцов определялся методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Дифрей-401 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Анализ фаз проводился путем сравнения межплоскостных расстояний с базой данных ICDD-PDF-2. Дифракционные пики на дифрактограммах от нано- и субмикрпорошков (рис. 1) аналогичны друг другу и соответствуют $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пространственная группа R-3c).

По формуле Шеррера были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР), которые составили 12 и 135 нм для порошков, приготовленных методами соосаждения и спрей-пиролиза соответственно.

Величина удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) порошков определялась на анализаторе NOVA 1200e («Quantachrome Instruments», США) многоточечным методом БЭТ. В качестве газа-адсорбента использовался азот. Значения $S_{\text{уд}}$ составили 98 и 6,29 м²/г для порошков, полученных методом соосаждения и спрей-пиролиза соответственно.

Из предположения, что частицы имеют сферическую форму и порошки монодисперсны, были рассчитаны средние значения диаметра частиц порошков, полученных методом соосаждения и спрей-пиролиза, — 12 и 191 нм соответственно.

Морфология порошков и спеченных образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Vega 3 («Tescan», Чехия). Порошки, полученные методом спрей-пиролиза, представляют собой полые субмикросферы (рис. 2, а) [15]. Обсчетом СЭМ-изображений получено распределение полых сфер по размерам (рис. 3), погрешность измерения размера частицы составила 25 нм. Распределение логарифмически нормальное, среднее геометрическое значение $d_g = 971$ нм при стандартном геометрическом отклонении $\sigma_g = 1,3$. Отличие среднего геометрического размера субмикрочастиц от значений ОКР и среднего размера частиц, рассчитанного из значения удельной поверхности, связано с особенностями структуры частиц субмикрпорошка. Полая субмикросфера представляет собой агломерат из мелких частиц (рис. 2, б).

Порошки различного уровня дисперсности укладывались послойно в пресс-форму слоями массой по 2 г и подпрессовывались при нагрузке 10 МПа. Спекание порошков проводилось тремя различными способами:

— в муфельной печи 6.7/1300, SNOL при температуре 900 °С в течение 15 мин (обр. МП900) без приложения давления в процессе спекания;

— методом горячего прессования на установке HPW 200/250-2200-180, КСЕ (рис. 4) с косвенным нагревом при $t = 900$ °С и давлении $P = 10$ МПа в течение 10 мин (обр. ГП900);

— по технологии искрового плазменного спекания (SPS) на установке Labox 650 («Sinter Land»,

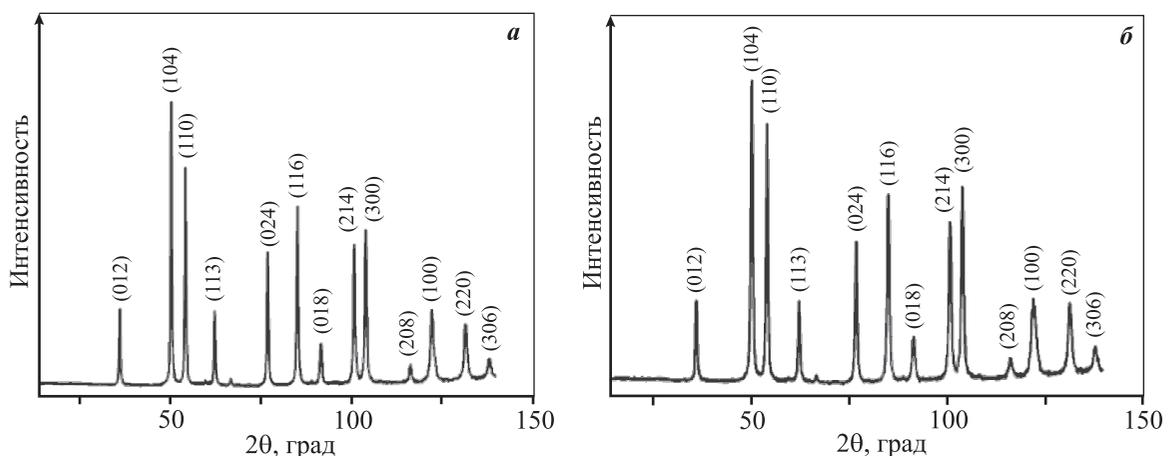


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных методами соосаждения (а) и спрей-пиролиза (б)

Fig. 1. XRD patterns of powders obtained by coprecipitation (a) and spray pyrolysis (b) methods

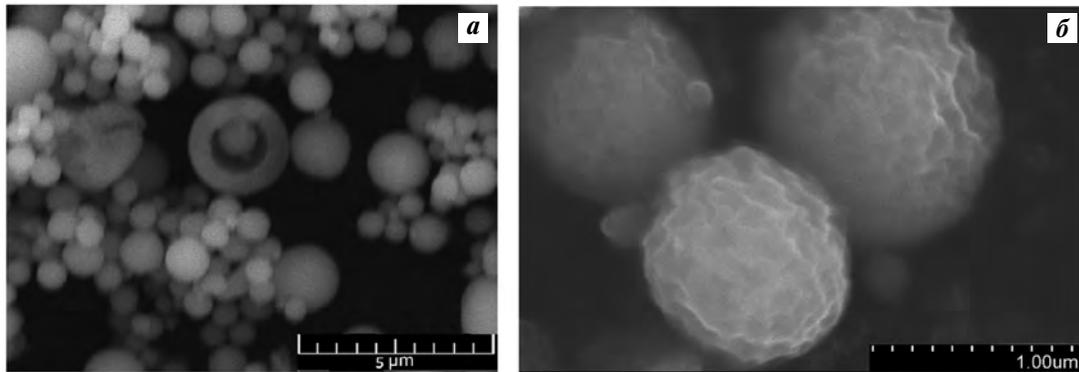


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц порошка, полученного методом спрей-пиролиза, при увеличении $5000\times$ (а) и $20000\times$ (б)

Fig. 2. SEM images of powder particles obtained by spray pyrolysis at $5000\times$ (a) and $20000\times$ (b) magnifications

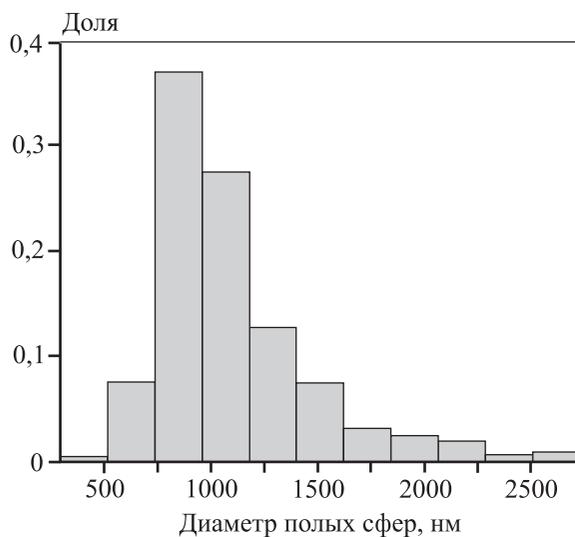


Рис. 3. Распределение полых сфер по размерам

Fig. 3. Distribution of hollow spheres by sizes

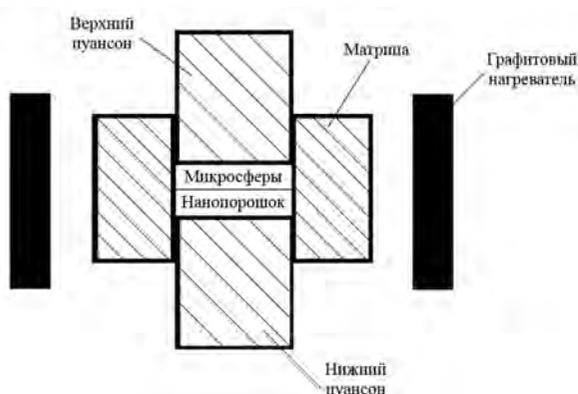


Рис. 4. Схема рабочей камеры горячего пресса HPW 200/250-2200-180

Fig. 4. Diagram of HPW 200/250-2200-180 press working chamber

Япония) при $t = 700, 750, 800$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 10\text{ МПа}$ в течение 3 мин (обр. SPS700—SPS900).

Температурные режимы спекания приведены на рис. 5. Поверхности графитовых матриц, которые соприкасались со спекаемым порошком, покрывались $\alpha\text{-BN}$ для предотвращения взаимодействия с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В методах горячего прессования и искрового плазменного спекания температура¹ измерялась пирометром с поверхности графитовой матрицы.

Гидростатическая плотность спеченных образцов определялась по ГОСТ 18898-89 на установке AD-1653 (AND, Япония). Пикнометрическая плотность порошков и спеченных образцов оценивалась на установке Ultrapycnometer-1000 («Quantachrome Instruments», США). Общая пористость определялась по ГОСТ 18898-89, а открытая (эффективная) пористость рассчитывалась из отношения разности пикнометрической и гидростатической плотности к ее теоретической величине.

Результаты и их обсуждение

Образцы, полученные спеканием в муфельной печи (МП900) и горячим прессованием при косвенном нагреве (ГП900), имеют схожую морфологию: в объеме нанопорошков образовались перешейки с сохранением высокопористой структуры (рис. 6, а и б), а в случае субмикророшковых перешейков между частицами не на-

¹ Здесь и далее в качестве температуры спекания приведена температура на поверхности графитовой матрицы.

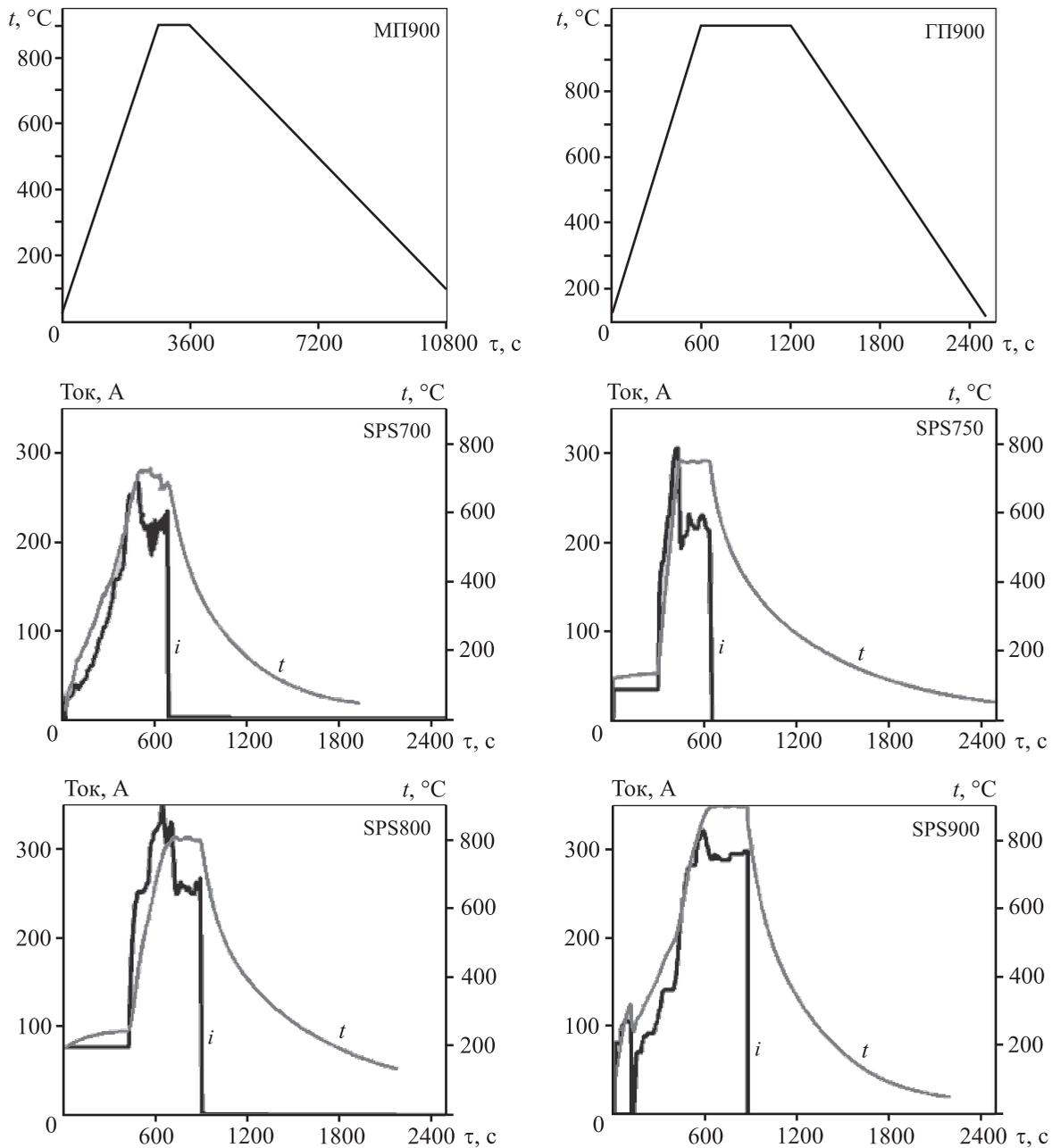


Рис. 5. Режимы изменения температур при спекании в муфельной печи (МП), методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (SPS)

Число в обозначении метода спекания – температура выдержки, °С

Fig. 5. Temperature variation modes when sintering in a muffle furnace (MF), by hot pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS) methods

Number in the sintering method designation is holding temperature, °C

блюдалось (рис. 6, б и в), что является причиной низкой прочности полученного материала. Это связано с различной активностью при спекании используемых нано- и субмикрорешков и характерным для нанорешков ускоренным, по

сравнению с более крупными частицами, формированием перешейков [16].

Увеличение температуры и времени спекания для данных методов, осуществляемое с целью повышения прочности компакта, приводило к обра-

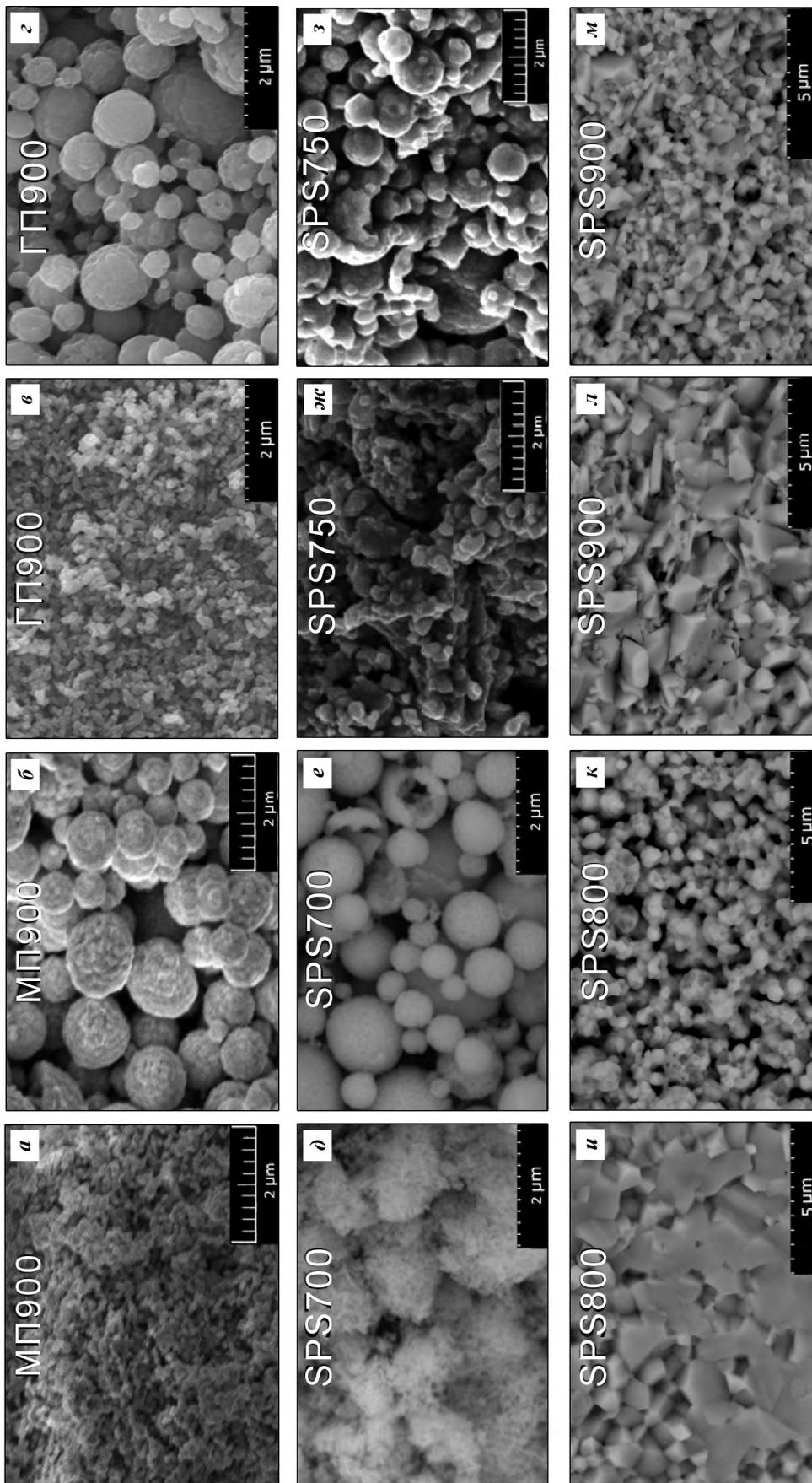


Рис. 6. СЭМ-изображения спеченных субмикрон- (а, в, д, ж, и, л) и нанопорошков (б, г, з, к, м) при различных режимах спекания
Fig. 6. SEM images of sintered submicron powders (a, v, d, zh, i, l) and nanopowders (b, g, z, k, m) at different sintering modes

зованию плотной структуры материала в объеме нанопорошка, что исключало возможность его использования в качестве фильтров и высокопористого фотоэлектрода.

Технология искрового плазменного спекания позволяет получать материалы различной пористости [17] при более низких температурах и меньшем времени спекания [18], чем в описанных выше методах.

В образцах, полученных методом SPS при $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$, в объеме нанопорошков заметно наличие перешейков (рис. 6, д), при этом в объеме субмикророшков частицы разделены (рис. 6, е). При $t = 750\text{ }^\circ\text{C}$ формирование перешейков наблюдается в объеме обоих порошков (рис. 6, ж и з). При $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$ первичный объем наночастиц образует плотную спеченную структуру с размером зерен около 1 мкм (рис. 6, и), в объеме субмикронных частиц исходные полые сферы частично разрушены и повсеместно образуются перешейки (рис. 6, к). При $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$ в объемах обоих спекаемых материалов формируется плотная структура, характеризующаяся пластинчатой формой зерен, сформировавшихся из наночастиц (рис. 6, л), а также наблюдается некоторое измельчение зеренной структуры, в объеме субмикронных частиц (рис. 6, м). Эффект измельчения связан, по-видимому, с разрушением полых субмикросфер в результате термобарического воздействия при спекании.

Анализ полученных результатов дает основание считать, что метод SPS при температуре спекания $750\text{ }^\circ\text{C}$ и времени выдержки 3 мин обеспечивает достаточную прочность спеченного материала для проведения дальнейших фотоэлектрохимических испытаний и дальнейшего его использования в качестве фотоэлектрода или фильтрующего элемента за счет наличия перешейков между частицами в объеме как нано-, так и субмикронных частиц. При этом в объемах двух различных порошков сохраняется значительная пористость, данные о которой приведены ниже.

Факт более интенсивного спекания нанопорошков в процессе SPS по сравнению с субмикронными частицами, отмеченный выше и проявляющийся в образовании перешейков в объеме нанопорошков, а также их отсутствие в случае субмикронных частиц (при определенных температурных режимах спекания) с учетом возможного механизма спекания, связанного с величиной электрического тока, проходящего через объем прессовки, может быть объяснен влиянием раз-

мерного фактора на электропроводность спекаемой прессовки в области наночастиц за счет большей контактной поверхности.

Кроме этого, увеличение электропроводности в наносистемах может быть связано с влиянием размерного эффекта на плотность свободных электронов. Так, в работе [19] было показано, что при уменьшении размера частиц гематита со 140 до 50 нм электропроводность системы возрастает в 5,4 раза. При прохождении импульса тока достаточной величины через порошок происходит кратковременный перегрев до $10000\text{ }^\circ\text{C}$ в точках контакта частиц [20]. Это приводит к процессам сублимации и/или плавления их поверхностного слоя. Образовавшийся атомарный ионизированный пар и расплав в промежутках между импульсами в результате резкого охлаждения объема порошка из-за передачи тепла пуансону конденсируются/кристаллизуются в областях контакта частиц с образованием перешейков. При многократном включении—выключении тока высокой мощности, которое реализуется при контактном нагреве импульсным током, процессы сублимации/плавления и конденсации/кристаллизации повторяются, что приводит к залечиванию пор. Однако в случае с полупроводниками и диэлектриками данный процесс возможен только, когда удельная электропроводность спекаемого слоя составляет $10^{-8}–10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [21].

Таким образом, при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ электропроводность могла достигать указанных значений в объеме наночастиц из-за влияния на нее размерного эффекта, в то время как в объеме субмикрочастиц электропроводность была ниже «плазменного окна».

Существенное изменение морфологии образцов при увеличении измеряемой температуры матрицы пресс-формы в ходе процесса SPS от 700 до $900\text{ }^\circ\text{C}$ может быть связано с локальным перегревом в объеме спекаемого порошка за счет увеличения генерации Джоулева тепла из-за возрастания проходящего по нему тока. Этот эффект связан с увеличивающейся экспоненциально электропроводностью гематита при нагреве свыше $650\text{ }^\circ\text{C}$ [22].

На рис. 7 приведены дифрактограммы, снятые для исходных порошков и для каждого из объемов спеченных образцов, сформированных из нано- и субмикророшков. Съемка производилась на изломе образцов, параллельном оси прессования. Спеченные образцы имеют фазовый состав, аналогичный спекаемым порошкам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При

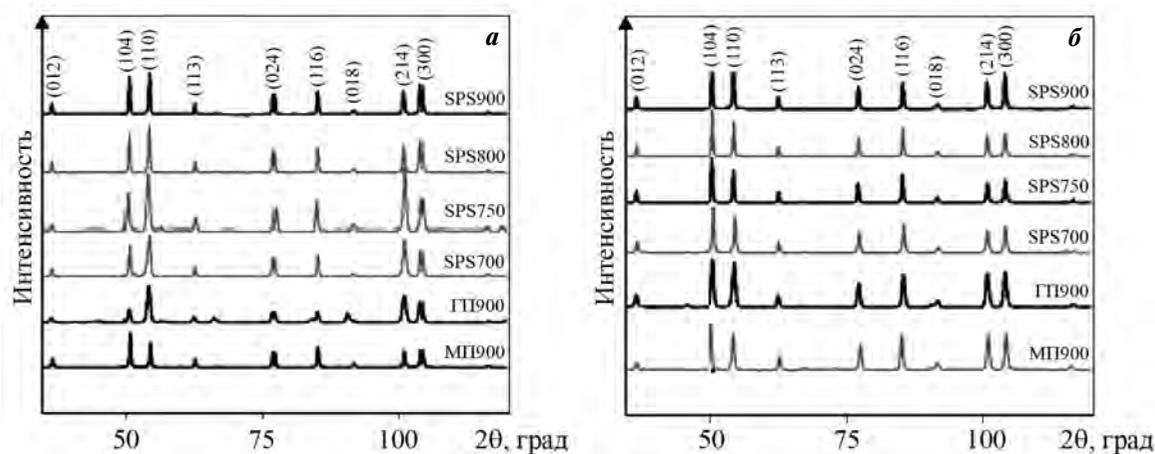


Рис. 7. Дифрактограммы порошков и спеченных образцов *a* – в объеме нанопорошка; *б* – в объеме субмикрпорошка

Fig. 7. XRD patterns of powders and sintered samples *a* – in nanopowder volume; *б* – in submicropowder volume

этом на дифрактограммах спеченного методами ГП и SPS нанопорошка наблюдается существенное увеличение относительной интенсивности линии (110) по сравнению с линией (104), которая имеет максимальную интенсивность для исходного нанопорошка. При этом соотношение интенсивностей линий (110) и (104), снятых на изломах, перпендикулярных оси прессования (рис. 8), не отличается от дифрактограммы исходного порошка.

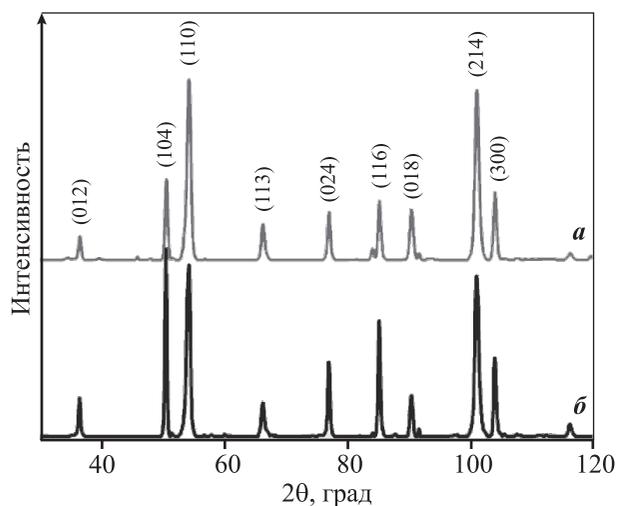


Рис. 8. Дифрактограммы, снятые параллельно (*a*) и перпендикулярно (*б*) оси прессования в объеме нанопорошка SPS700

Fig. 8. XRD patterns taken parallel (*a*) and perpendicular (*б*) to pressing axis in SPS700 nanopowder volume

Полученные результаты свидетельствуют о направленном формировании зеренной структуры в объеме нанопорошка спекаемого материала в направлении приложения усилия прессования через пуансон пресс-формы. Направление [001], входящее в плоскость (110) кристаллической структуры α - Fe_2O_3 , обладает наибольшими значениями тепло- и электропроводности [23]. Очевидно, образование текстуры в образцах ГП900, SPS700 – SPS900 связано со способом спекания порошков. Общими для данных методов являются приложенное давление и наличие температурного градиента, обусловленного теплоотводом из области спекаемого объема к пуансонам.

В образцах, изготовленных методом горячего прессования, наличие текстуры выражено более ярко (рис. 7, обр. ГП900), чем у полученных путем искрового плазменного спекания (SPS700 – SPS900), что может быть связано с большим градиентом температур в объеме порошка в ходе ГП по сравнению с SPS, обусловленным разницей в способе нагрева. При горячем прессовании тепло от нагревателей передается преимущественно матрице из-за расположения графитовых нагревателей в рабочей камере (см. рис. 4), а при реализации искрового плазменного спекания ток пропускается через пуансоны и, как показывают расчеты [24], наибольшая температура достигается в спекаемом объеме, а пуансоны имеют температуру ниже на 150–200 °С.

Аналогичные результаты формирования текстуры при синтезе частиц гематита в зависимости

от температуры процесса были получены в работе [25]. Авторами установлено, что при минимальной температуре синтеза формируются частицы вытянутой формы вдоль направления [001]. На основании описанного выше, можно предположить, что механизм образования данной текстуры связан с направленным укрупнением частиц, обусловленным наличием градиента температур и наиболее энергетически выгодным направлением роста. В объеме субмикророшка данный эффект наблюдается только для образца SPS900 (рис. 7, б), в котором субмикросферы были полностью разрушены (рис. 6, м). Это может быть связано с тем, что в объеме субмикророшка с целыми сферами имеются закрытые поры, заключенные в частицах, что может существенно снижать теплопроводность данного объема и, следовательно, ухудшать теплоотвод из этой области [26].

Изучение пористости спеченных материалов показало, что общая пористость для образцов МП900, ГП900 и SPS700 примерно одинакова, несмотря на различия в способах и режимах спекания, и составляет порядка 55 и 51 % для областей, сформированных на основе нано- и микропорошков соответственно (рис. 9), однако с увеличением температуры в процессе SPS она падает и при $t = 900$ °C достигает 14 и 17 % соответственно.

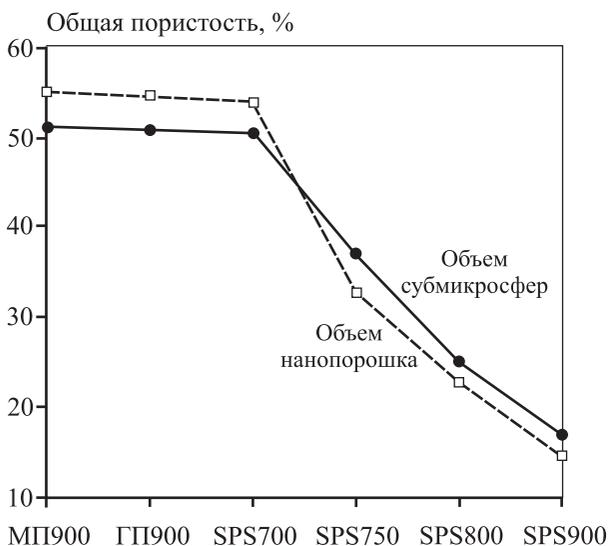


Рис. 9. Значения общей пористости для образцов МП900, ГП900 и SPS700–SPS900

Fig. 9. Total porosity values for MF900, HP900 and SPS700–SPS900 samples

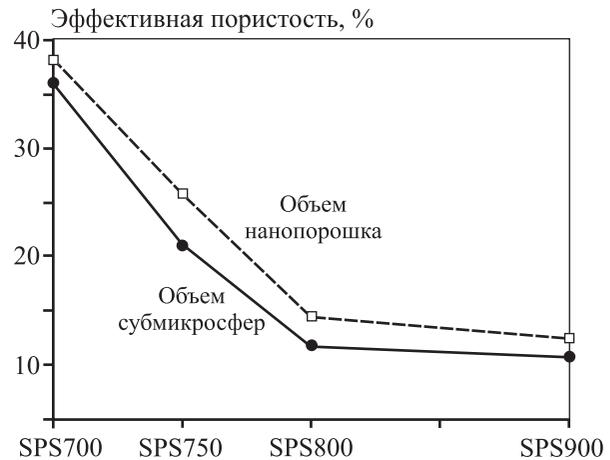


Рис. 10. Значения открытой пористости для образцов, полученных методом SPS при различных температурах

Fig. 10. Open porosity values obtained by nitrogen transmission for samples obtained by SPS at different temperatures

Открытая (эффективная) пористость для образцов, полученных методом SPS, вплоть до температуры спекания 800 °C снижалась линейно с 38 до 14 % (рис. 10). В образце SPS900 в объемах нано- и субмикронных частиц открытая пористость уменьшилась примерно на 2 % относительно SPS800. При этом общая пористость в объеме обр. SPS900 примерно на 6 % ниже, чем в SPS800 (см. рис. 10), из чего можно сделать вывод, что уплотнение порошкового материала при увеличении температуры вызвано уменьшением доли закрытых пор (залечиванием).

Заключение

Получены и исследованы компакты $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различным уровнем пористости по объему, сформированные путем спекания при косвенном нагреве без приложения давления, горячим прессованием и искровым плазменным спеканием формовок из послойно распределенного в пресс-форме нанодисперсного и субмикронного порошков. Фазовый анализ исходных порошков и полученного материала свидетельствует об отсутствии изменений его состава по всему объему образца. При этом в структуре материала, сформированного из нанопорошка при горячем прессовании и в ходе SPS, обнаружено образование текстуры в направлении [001]. Ее появление может быть связано с наличием температурного гра-

диента и наименьшим значением поверхностной энергии.

Установлено, что в силу разной активности используемых порошков при спекании методы косвенного нагрева и горячего прессования не позволяют получить прочные компакты с сохранением их проницаемости: в объеме, сформированном из нанопорошков, происходит заметное уплотнение, в то время как в объеме субмикронных порошков процесс консолидации (образования перешейков) не наблюдается.

Установлено, что метод искрового плазменного спекания при температуре 750 °С позволяет сформировать компакты с достаточной прочностью за счет образования перешейков между спекаемыми частицами в объемах как нано-, так и субмикронных частиц. При этом общая пористость заготовки составляет 35 %, а открытая — 23 %.

Увеличение температуры процесса SPS выше 750 °С сопровождается повышенной уплотненностью объема нанопорошков с формированием плотной структуры, приводящей к снижению проницаемости всей прессовки при уменьшении общей пористости до 14 % и открытой — до 11 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90166.

Acknowledgments: The research was funded by RFBR as part of Scientific Project No. 20-38-90166.

Литература/References

1. Liang Feng-Xia, Liang Lin, Zhao Xing-Yuan, Tong Xiao-Wei, Hu Ji-Gang, Lin Yi, Luo Lin-Bao, Wu Yu-Cheng. Mesoporous anodic α -Fe₂O₃ interferometer for organic vapor sensing application. *Royal Soc. Chem.* 2018. Vol. 8. Iss. 54. P. 31121—31128. DOI: 10.1039/C8RA06261G.
2. Hakim A., Marliza T.S., Abu Tahari M.N., Yusop M.R., Mohamed Hisham M.W., Yarmo M.A. Development of α -Fe₂O₃ as adsorbent and its effect on CO₂ capture. *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 840. P. 421—426. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.840.421.
3. Prasad B., Ghosh C., Chakraborty A., Bandyopadhyay N., Ray R.K. Adsorption of arsenite (As³⁺) on nano-sized Fe₂O₃ waste powder from the steel industry. *Desalination.* 2011. Vol. 274. P. 105—112. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.081.
4. Qiu M., Wang R., Qi X. Hollow polyhedral α -Fe₂O₃ prepared by self-assembly and its photocatalytic activities in degradation of RhB. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2019. Vol. 102. P. 394—402. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.05.024.
5. Xiao C., Li J., Zhang G. Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: Formation mechanism and excellent photo-fenton catalytic performance. *J. Cleaner Prod.* 2018. Vol. 180. P. 550—559. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.127.
6. Pengwei Yan, Jimin Shen, Lei Yuan, Jing Kang, Binyuan Wang, Shengxin Zhao, Zhonglin Chen. Catalytic ozonation by Si-doped α -Fe₂O₃ for the removal of nitrobenzene in aqueous solution. *Separat. Purif. Technol.* 2019. Vol. 228. P. 115766. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115766.
7. Rani B.J., Kumar M.P., Ravi G., Ravichandran S., Guduru R.K., Yuvakkumar R. Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation of solvothermally synthesized Zr-doped α -Fe₂O₃ nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 471. P. 733—744. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.061.
8. Nurul Affiqah Arzaee, Mohamad Firdaus, Mohamad Noh, Azhar Ab Halim, Muhammad Amir Faizal Abdul Rahim, Nurul Aida Mohamed, Javad Safaei, Amin Aadenan, Sharifah Nurain Syed Nasir, Aznan Fazli Ismail, Mohd Asri Mat Teridi. Aerosol-assisted chemical vapor deposition of α -Fe₂O₃ nanoflowers for photoelectrochemical water splitting. *Ceram. Inter.* 2019. Vol. 45. P. 16797—16802. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.219.
9. Neelakanta Reddy I., Venkata Reddy Ch., Sreedhar Adem, Cho Migyung, Kim Dongseob, Shim Jaesool. Effect of plasmonic Ag nanowires on the photocatalytic activity of Cu doped Fe₂O₃ nanostructures photoanodes for superior photoelectrochemical water splitting applications. *J. Electroanal. Chem.* 2019. Vol. 842. P. 146—160. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.04.076.
10. Fogliatto A.A.B., Ahrens C.H., Wendhausen P.A.P., Santos E.C., Rodrigues D. Correlation between porosity and permeability of stainless steel filters with gradient porosity produced by SLS/SLM. *Rapid Prototyping J.* 2020. Vol. 26 No. 1. P. 73—81. DOI: 10.1108/RPJ-09-2018-0224.
11. Hua Cheng, Lingxia Zheng, Chun Kwan Tsang, Jie Zhang, H.E. Wang, Yucheng Dong, Hui Li, Fengxia Liang, J.A. Zapien, Yang Yang Li. Electrochemical fabrication and optical properties of periodically structured porous Fe₂O₃ films. *Electrochem. Comm.* 2012. Vol. 20. P. 178—181. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.05.007.
12. Zhai Song, Ye Jia-Ru, Wang Nan, Jiang Lin-Hai, Shen Qing. Fabrication of porous film with controlled pore size and wettability by electric breath figure method. *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2 P. 7168—7172. DOI: 10.1039/C4TC01271B.
13. Žic M., Ristić M., Musić S. Monitoring the hydrothermal precipitation of α -Fe₂O₃ from concentrated Fe(NO₃)₃ solutions partially neutralized with NaOH. *J. Molec. Struct.* 2011. Vol. 993. P. 115—119. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.09.048.

14. Kargin J., Mukhambetov D., Kozlovskiy A., Biseken A. Hollow hematite particles synthesized by spray pyrolysis of the spent pickling solution. *Sci. Europe*. 2017. Vol. 18. No. 2. P. 78—80.
15. Saeed Rahemi Ardekani, Alireza Sabour Rouh Aghdam, Mojtaba Nazari, Amir Bayat, Elnaz Yazdani, Esmail Saievar-Iraniza. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2019. Vol. 141. P. 104631. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104631.
16. Kocjan A., Logar M., Shen Z. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics. *Sci. Rep.* 2020. Vol. 7. P. 2541. DOI: 10.1038/s41598-017-02760-7.
17. Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of materials of different porosity from mixtures of aluminum, boron and titanium fine powders and large granules of VT6 alloy. *Synthesis and Consolidation of Powder Materials: Proc. Int. Conf.* 2018. P. 94—99. DOI: 10.30826/SCPM2018018.
18. Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Болдин М.С., Москвичева А.В., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Писклов А.В., Котков Д.Н. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание наноструктурного карбида вольфрама. Ч. 1. Эксперимент. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 3. С. 14—21. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-14-21.
Chuvildeyev V.N., Blagoveshchensky Yu.V., Boldin M.S., Moskvichyova A.V., Sakharov N.V., Nokhrin A.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Lopatin Yu.G., Pisklov A.V., Kotkov D.N. High-speed electropulse plasma sintering of nano-structural tungsten carbide. Pt. 1. Experiment. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. Vol. 3. P. 14—21 (In Russ.).
19. Supattarasakda K., Petcharoen K., Permpool T., Sirivat A., Lerdwijitjarud W. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technol.* 2013. Vol. 249. P. 353—359.
20. Nidhi S., Nasimul S., Bankim R. Fundamentals of spark plasma sintering (SPS): An ideal processing technique for fabrication of metal matrix nanocomposites. In: *Advances in processing and applications*. Springer, Cham, 2019. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7.
21. Chaim R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 502—510. DOI: 10.1007/s10853-012-6764-9.
22. Warnes B.M., Aplan F.F., Simkovich G. Electrical conductivity and seebeck voltage of Fe₂O₃, pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure. *Solid State Ionics*. 1984. Vol. 12. P. 271—276. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90156-5.
23. Seki M., Takahashi M., Ohshima T., Yamahara H., Tabata H. Solid—liquid-type solar cell based on α -Fe₂O₃ heterostructures for solar energy harvesting. *Japan. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53. No. 5S1. P. 05FA07. DOI: 10.7567/JFAP.53.05fa07.
24. Manière C., Durand L., Brisson E., Desplats H., Carré P., Rogeon Ph., Estournès C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 1593—1605. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.010.
25. Patra Astam K., Kundu Sudipta K., Bhaumik Asim, Kim Dukjoon. Morphology evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity. *Royal Soc. Chem.* 2016. Vol. 8. P. 365—377. DOI: 10.1039/C5NR06509G.
26. Smith D., Alzina A., Bourret J., Nait-Ali B., Pennec F., Tessier-Doyen N., Gonzenbach U. Thermal conductivity of porous materials. *J. Mater. Res.* 2013. Vol. 28. P. 2260—2272. DOI: 10.1557/jmr.2013.179.

УДК 621.793.18 : 620.17 : 620.193

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67

Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления

© 2021 г. А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 02.02.21 г., доработана 10.03.21 г., подписана в печать 16.03.21 г.

Аннотация: Методом импульсного магнетронного распыления (PMS) керамической мишени TaSi₂ диаметром 120 мм были нанесены покрытия на модельные подложки из кремния при соотношении расходов газов Ar/N₂ = 1/2 и частотах $f = 5, 50$ и 350 кГц. Структура и состав покрытий исследованы с использованием методов растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Фазовый состав определен методом рентгенофазового анализа при использовании CuK_α-излучения. Механические характеристики измерены путем наноиндентирования на приборе Nano Hardness Tester, оснащенный индентором Берковича, при нагрузке 4 мН. Жаростойкость покрытий оценивали с помощью изотермических отжигов на воздухе в муфельной печи при температуре 1200 °С, а стойкость к окислению – по структуре и толщине оксидного слоя. Результаты структурных исследований показали, что покрытия рентгеноаморфны и обладают плотной однородной структурой. Увеличение частоты от 5 до 350 кГц привело к снижению толщины и скорости роста покрытий. Образцы, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц, показали высокие механические характеристики: твердость на уровне 23–24 ГПа, модуль упругости 211–214 ГПа и упругое восстановление 75–77 %. Покрытие, полученное при максимальной частоте, характеризовалось твердостью 15 ГПа, модулем упругости 138 ГПа и упругим восстановлением 65 %. Отжиги привели к формированию защитных оксидных слоев SiO₂, Ta₂O₅, TaO₂. Наблюдалась выраженная кристаллизация фазы TaSi₂, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Образцы, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц, показали небольшую толщину оксидного слоя (0,9 и 1,1 мкм), что свидетельствует о хорошей жаростойкости покрытий при температуре 1200 °С.

Ключевые слова: импульсное магнетронное распыление, покрытия, Ta–Si–N, механические характеристики, жаростойкость.

Сытченко А.Д. – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

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

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 2. С. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67.

Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering

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

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 02.02.2021, revised 10.03.2021, accepted for publication 16.03.2021

Abstract: Pulsed magnetron sputtering of a TaSi₂ ceramic target 120 mm in diameter was used to deposit coatings on model silicon substrates at a gas flow rate ratio of Ar/N₂ = 1/2 and frequencies of 5, 50, and 350 kHz. The structure and composition of coatings were investigated using scanning electron microscopy, energy dispersive analysis and glow discharge optical emission spectroscopy. The phase composition was determined by X-ray diffraction analysis using CuK_α radiation. Mechanical properties

were measured by the nanoindentation method using a Nano Hardness Tester equipped with a Berkovich indenter at a load of 4 mN. The heat resistance of coatings was evaluated by isothermal annealing in the air in a muffle furnace at 1200 °C, and oxidation resistance was estimated by the structure and thickness of the oxide layer. The results of structure studies have shown that the coatings are X-ray amorphous and have a dense homogeneous structure. Increasing the frequency from 5 to 350 kHz led to a decrease in the thickness and growth rate of the coatings. Samples deposited at 5 and 50 kHz showed high mechanical performance: hardness at the level of 23–24 GPa, elastic modulus of 211–214 GPa, and elastic recovery of 75–77 %. The coating obtained at the maximum frequency had a hardness of 15 GPa, elastic modulus of 138 GPa, and elastic recovery of 65 %. Annealing led to the formation of protective SiO₂, Ta₂O₅, TaO₂ oxide layers. A pronounced crystallization of the TaSi₂ phase was observed, which is confirmed by the X-ray diffraction analysis data. Samples deposited at 5 and 50 kHz showed a small oxide layer thickness of 0.9 and 1.1 μm, which indicates the good heat resistance of coatings at 1200 °C.

Keywords: pulsed magnetron sputtering, coatings, Ta–Si–N, mechanical properties, oxidation resistance.

Sytchenko A.D. – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN (119991, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

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

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FC, Head of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

For citation: Sytchenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 60–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67.

Введение

В последнее время растет интерес к покрытиям и пленкам системы Ta–Si–N, которые перспективны для практического применения с точки зрения таких характеристик, как высокие диффузионно-барьерные свойства [1, 2], термическая стабильность [3, 4] и жаростойкость [5–7]. Среди известных технологий получения покрытий системы Ta–Si–(N) можно отметить плазменное напыление [8], электронно-лучевое термическое испарение [9], химическое осаждение из пара [10] и наиболее распространенный способ — магнетронное напыление [1–7, 11], обладающее неоспоримыми преимуществами:

- универсальность метода (покрытия можно наносить на поверхность различных подложек, в том числе чувствительных к перегреву) [11–14];

- покрытия не изменяют топографию и шероховатость поверхности подложки [15];

- покрытия показывают плотную однородную структуру и низкую плотность дефектов [16].

Известно, что эксплуатационные характеристики магнетронных покрытий могут быть существенно повышены за счет подачи мощности в импульсном режиме. Здесь можно выделить технологию HIPIMS (high-power impulse magnetron sputtering — высокомоощное импульсное магнетронное распыление), оперирующую высокими то-

ками, подводимыми к катоду с частотой около 100 Гц [17], и метод PMS (pulsed magnetron sputtering — импульсное магнетронное распыление), рабочая частота при котором обычно составляет от 10 до 400 кГц [18]. В первом случае можно добиться рекордно высоких значений адгезионной прочности за счет формирования на границе покрытие—подложка протяженных псевдодиффузионных слоев, обеспечивающих плавный переход состава от подложки к покрытию с минимизацией граничных напряжений [19].

Импульсное электропитание за счет кратковременной подачи обратного импульса и электронной бомбардировки катода позволяет минимизировать отравление мишени реакционным газом (азотом, кислородом). Такой эффект приводит к структурным изменениям, включая измельчение зерна и снижение уровня шероховатости покрытий [20, 21], а также к повышению таких характеристик, как твердость, адгезионная прочность, износ- и коррозионная стойкость [22, 23].

Целью данной работы являлось исследование влияния частоты импульсов при импульсном магнетронном напылении на особенности формирования, структурные характеристики, механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta–Si–N.

Материалы и методы исследований

Мишень для распыления изготавливали из порошка TaSi₂ методом горячего прессования при температуре 1450 °С и выдержке 10 мин. Давление прессования составляло 35 МПа. Магнетронное распыление мишени TaSi₂ проводили на установке УВН-2М [24] в режиме импульсного тока при соотношении расходов газов Ag (99,998%) и N₂ (99,998%) производства ООО «НИИ КМ» (Россия), равном 1/2, при следующих параметрах: ток — 2 А, напряжение — 500 В, остаточное и рабочее давления — 0,005 и 0,2 Па соответственно. Источник питания Pinnacle Plus («Advanced Energy», США) поддерживал мощность магнетрона на уровне 1 кВт, при этом частота составляла $f = 5, 50$ и 350 кГц. Покрытия осаждались в течение 15 мин. В качестве подложек использовали пластины из монокристаллического кремния марки КЭФ-100 производства АО «Телеком-СТВ» (Россия). Перед нанесением покрытий подложки подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин на установке УЗДН-2Т. Дополнительную очистку ионами Ag⁺ проводили непосредственно в вакуумной камере в течение 1–5 мин.

Микроструктуру и элементный состав покрытий оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе S-3400 («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Noran 7 Thermo. Профили распределения элементов были получены с помощью оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (ОЭСР) Profiler-2 («HORIBA-JY», Франция). Топографию поверхности исследовали на оптическом профилометре WYKO-NT1100 («Veeco», США). Рентгеноструктурный анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре D2 Phaser

(«Bruker», Германия) с CuK_α-излучением. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием базы данных JCPDS.

Твердость, модуль упругости и упругое восстановление измеряли с помощью прибора Nano Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 4 мН. Напряжения рассчитывали по формуле Стоуни из радиуса искривления подложки с покрытием [25]. Изотермические отжиги покрытий проводили на воздухе в муфельной печи SNOL 3.3.2/1200 при $t = 1200$ °С с выдержкой в течение 60 мин. Отожженные образцы покрытий исследовали методами РЭМ, ЭДС и РФА.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура покрытий

В табл. 1 приведены результаты измерения элементного состава покрытий методом ЭДС, толщины (h) и скорости роста (v), определенные по микрофотографиям поперечных изломов, а также шероховатость (среднее арифметическое отклонение профиля (R_a)).

Для покрытия, осажденного при $f = 5$ кГц, содержания Ta, Si и N составили 19,7, 31,5 и 48,8 ат.% соответственно. Образцы 2 и 3 показали близкие концентрации основных элементов: Ta (13,9–14,3 ат.%), Si (24,1–24,3 ат.%) и N (61,6–61,8 ат.%). Увеличение частоты от 5 до 350 кГц привело к снижению концентраций Ta и Si на 40 и 30 % соответственно и росту содержания N на ~20 %. Известно, что увеличение частоты приводит к повышению энергии ионов N²⁺, в результате чего возрастает и концентрация азота в покрытии. При этом содержание металлических ионов в потоке снижается [26].

Отметим, что при анализе покрытий методом ЭДС есть вероятность повышенной ошибки определения легких элементов, таких как азот,

Таблица 1. Химический состав, толщина, скорость роста* и шероховатость** покрытий

Table 1. Chemical composition, thickness, growth rate* and roughness** of coatings

№ обр.	f , кГц	Концентрация, ат.%			h , мкм	v , нм/мин	R_a , нм
		Ta	Si	N			
1	5	19,7	31,5	48,8	3,2	213	5,3
2	50	13,9	24,3	61,8	2,2	147	7,0
3	350	14,3	24,1	61,6	0,9	60	9,8

* По данным РЭМ и ЭДС.
** По результатам оптической профилометрии.

бор и др. В дальнейшем планируется уточнение состава покрытий с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исследование поперечных изломов образцов с помощью РЭМ показало, что все покрытия Ta—Si—N имели бездефектную структуру с высокой плотностью, однородностью и отсутствием столбчатых зерен, типичных для ионно-плазменных покрытий (рис. 1).

Следует отметить, что колонная структура неблагоприятна с точки зрения механических свойств, износо- и жаростойкости [27—29]. Толщины образцов 1, 2 и 3 составили 3,2, 2,2 и 0,9 мкм соответственно (табл. 2). Скорость роста покрытия 1 достигала 213 нм/мин, однако увеличение

частоты до 50 и 350 кГц привело к ее падению на ~31 и 72 % соответственно (обр. 2 и 3). Уменьшение толщины и скорости роста при увеличении частоты может быть связано со снижением времени действия прямого импульса [30—32]. Также отметим, что повышение частоты сопровождалось ростом шероховатости покрытий (см. табл. 1).

Согласно данным ОЭСТР элементы Ta, Si и N были равномерно распределены по толщине всех исследуемых образцов. Типичный элементный профиль представлен на рис. 2. Можно наблюдать плавный переход от покрытия к подложке на глубине ~1,1 мкм.

На рис. 3 представлены участки дифрактограмм покрытий Ta—Si—N в диапазоне углов $2\theta =$

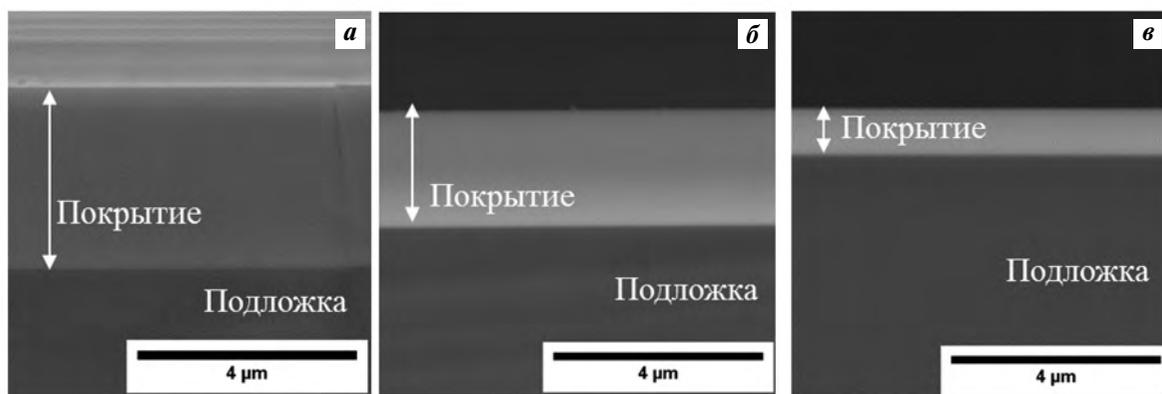


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Fig. 1. Cross-section SEM images of coatings 1 (a), 2 (b) and 3 (c)

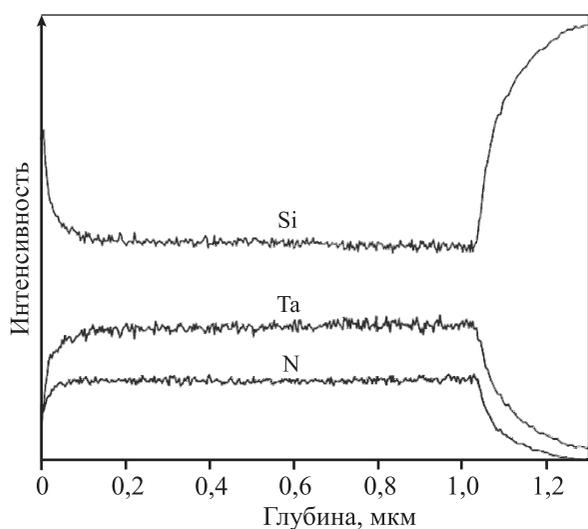


Рис. 2. Элементный профиль покрытия Ta—Si—N (обр. 2)

Fig. 2. Elementary profile of Ta—Si—N coating (sample 2)

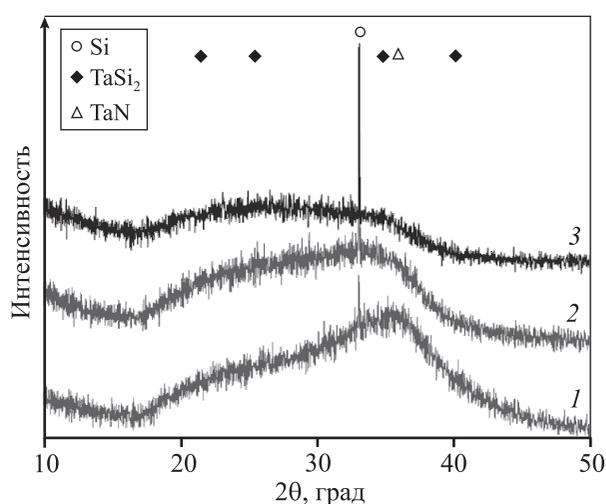


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1–3 покрытия Ta—Si—N

Fig. 3. XRD patterns of Ta—Si—N coatings 1–3

Таблица 2. Механические свойства покрытий Ta–Si–N
Table 2. Mechanical properties of Ta–Si–N coatings

№ обр.	H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа
1	23	214	75	0,106	0,255
2	24	211	77	0,111	0,292
3	15	138	65	0,109	0,181

= 10±5°. Помимо пиков от подложки Si (JCPDS 17-0901), наблюдаемых при $2\theta = 33,1^\circ$, обнаружены сильно уширенные пики при $2\theta = 25^\circ$ и 35° , близкие к отражению от фаз TaSi₂ (JCPDS 89-2941) и TaN (JCPDS 32-1283) соответственно. Можно сделать вывод, что покрытия 1–3 рентгеноаморфны. Рост частоты сопровождался снижением интенсивности линий в результате уменьшения толщины покрытий.

Механические характеристики

Механические свойства покрытий, такие как твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (W), индекс пластичности (H/E) и сопротивление пластической деформации (H^3/E^2), сведены в табл. 2.

Покрытия Ta–Si–N, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц, показали близкие значения твердости на уровне 23–24 ГПа, модуля упругости 211–214 ГПа и упругого восстановления 75–77 %. Увеличение частоты до 350 кГц привело к снижению значений H и E на 35 %, а W на 13 %. Высокая твердость образцов 1 и 2 может быть объяснена наличием сжимающих напряжений $\sigma = -2,1$ и $-2,0$ ГПа соответственно, а для обр. 3 величина $\sigma = 0$.

Снижение механических характеристик при увеличении частоты можно также связать с меньшей толщиной покрытий. Чтобы исключить влияние подложки при наноиндентировании, глубина проникновения индентора не должна превышать 10 % от толщины покрытия [33, 34]. Для образцов 1 и 2 глубина проникновения индентора составила 78 нм при $h = 2,2$ – $3,2$ мкм. Для покрытия 3 глубина проникновения равна 108 нм, что составляет ~12 % от толщины покрытия, следовательно, в этом случае не исключено влияние менее твердой подложки Si ($H = 12$ ГПа) [35].

Жаростойкость

Структура, состав поверхности и поперечных изломов покрытий 1–3 после отжига при $t =$

= 1200 °C представлены на рис. 4. Согласно данным РЭМ на поверхности обр. 1 образовался оксидный слой с мелкозернистой структурой. На поверхности обр. 2 после отжига наблюдались зерна игольчатой формы. Для обр. 3 были найдены три характерные зоны различного состава:

- 1 — области вздутия покрытия;
- 2 — область скопления мелких пор;
- 3 — бездефектные участки оксидного слоя.

Отметим, что поры являются следствием окисления азотсодержащих фаз до газообразных оксидов (NO_x) [11, 36].

Согласно данным РЭМ и ЭДС поперечных изломов образцов оксидный слой обр. 1 с $h \sim 0,9$ мкм был беспористым и состоял в основном из SiO_x и TaO_x. На границе покрытие–подложка наблюдались участки кристаллизации. Толщина неокисленного слоя покрытия 1 составила 2,2 мкм. Нагрев обр. 2 сопровождался образованием плотного оксидного слоя SiO_x–TaO_x с $h \sim 1,1$ мкм, при этом слой сохранившегося покрытия составил 1,4 мкм. Образец 3, осажденный при максимальной частоте, полностью окислился с образованием пористого слоя SiO_x–TaO_x. Отметим, что с целью обеспечения высокой жаростойкости следует избегать образования пузырей в оксидном слое.

Для более полного понимания процесса окисления для покрытий, отожженных при $t = 1200$ °C, были проведены исследования методом РФА (рис. 5). Выявлено, что в результате отжига на поверхности сформировались оксиды: были обнаружены пики фаз TaO₂ (JCPDS 77-2304) и Ta₂O₅ (JCPDS 89-2843). Оксид кремния (SiO₂) при $t = 1200$ °C является аморфным, поэтому его рефлексов не наблюдалось [5, 11].

Дифрактограмма покрытия 1 отличалась от данных для образцов 2 и 3: аморфная или высокодисперсная фаза TaN, обнаруженная до отжига (см. рис. 2), сохранилась практически без изменений. При этом наблюдалась выраженная кристаллизация фазы h -TaSi₂, линии которой фиксировались в положениях $2\theta = 21,5^\circ, 25,6^\circ, 34,8^\circ, 37,8^\circ, 40,1^\circ, 41,3^\circ$ и $43,7^\circ$. Наиболее характерный пик h -TaSi₂ (101) был выявлен при $2\theta = 25,6^\circ$. Размер кристаллитов дисилицида тантала, определенный по уширению линии (101), составил ~50 нм. Остальные пики могут быть отнесены к фазе Si₃N₄.

Для покрытий 2 и 3 пиков аморфной фазы TaN не обнаружено, а были найдены пики, связанные с отражениями от плоскостей (100), (101), (102), (110) и (200) гексагональной фазы h -TaSi₂. Размер кри-

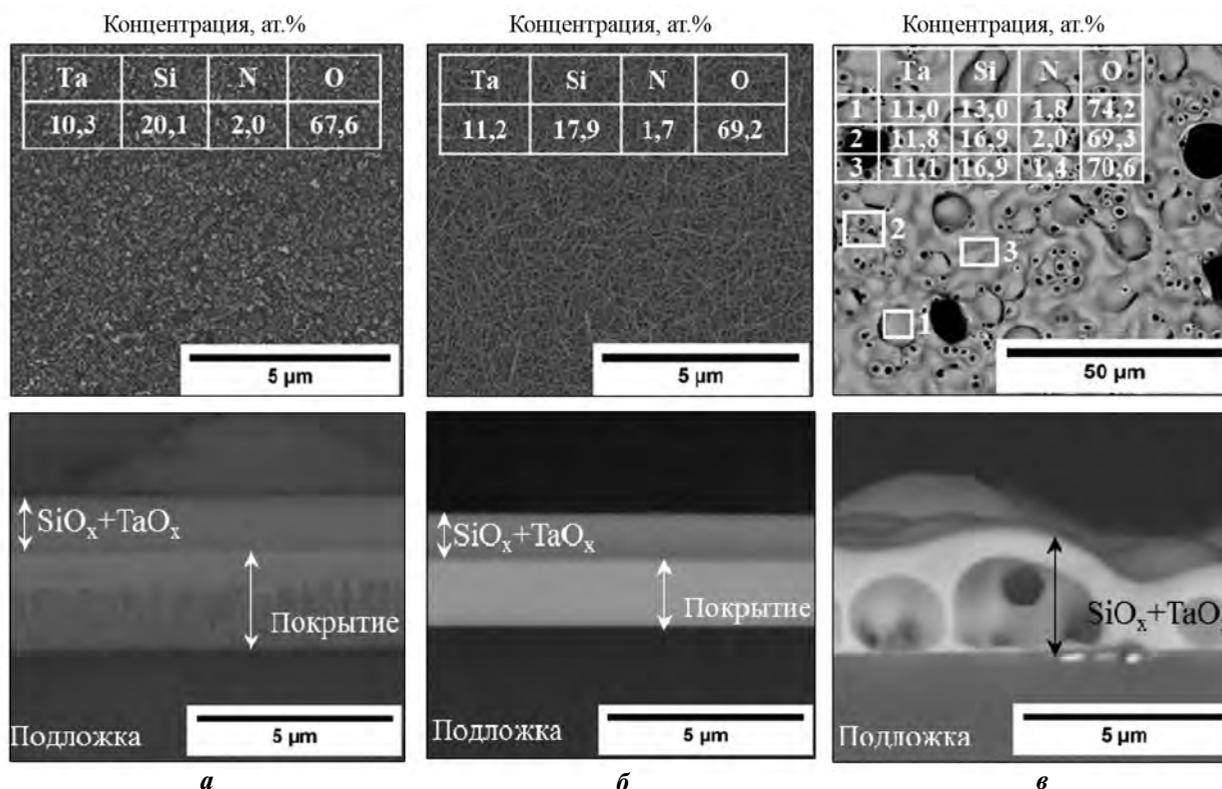


Рис. 4. Результаты РЭМ поверхности (сверху) и изломов (снизу), данные ЭДС (таблицы) для покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после отжига при $t = 1200^\circ\text{C}$

Fig.4. SEM images of the surface (top) and cross section (bottom), EDS data (tables) for coatings 1 (a), 2 (б) and 3 (в) after annealing at $t = 1200^\circ\text{C}$

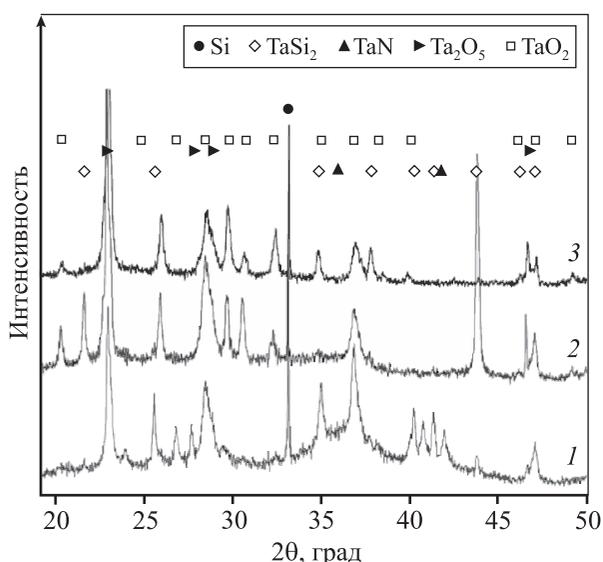


Рис. 5. Дифрактограммы покрытий Ta—Si—N (1–3) после отжига при $t = 1200^\circ\text{C}$

Fig. 5. XRD patterns of Ta—Si—N coating 1–3 after annealing at $t = 1200^\circ\text{C}$

сталлитов $h\text{-TaSi}_2$ (101) для этих образцов составил ~ 37 нм. Отметим, что для покрытия 2 наблюдались более высокая интенсивность линий $h\text{-TaSi}_2$ и изменение текстуры на (100).

Важно заметить, что наши покрытия обладали хорошей стойкостью к окислению при $t = 1200^\circ\text{C}$ и превосходили покрытия Ta—Si—N, полученные ранее методом магнетронного распыления, которые характеризовались жаростойкостью и термической стабильностью до 900°C [3, 7, 36].

Таким образом, результаты РЭМ и ЭДС свидетельствуют, что покрытия, осажденные при частотах 5 и 50 кГц, имеют лучшую стойкость к высокотемпературному воздействию.

Заключение

С помощью импульсного магнетронного распыления мишени TaSi_2 при соотношении расходов газов $\text{Ar}/\text{N}_2 = 1/2$ получены покрытия системы Ta—Si—N, обладающие плотной однородной

структурой без выраженных столбчатых элементов. Показано, что увеличение частоты приводит к снижению скорости роста покрытий. Согласно данным РФА, покрытия Ta—Si—N — рентгено-аморфны. Наиболее высокие значения твердости и упругого восстановления ($H = 23\div 24$ ГПа, $W = 75\div 77$ %) показали образцы, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц. Они также характеризовались хорошей жаростойкостью при температуре 1200 °С.

Таким образом, покрытия, осажденные при более низких частотах, обладают лучшими механическими свойствами и жаростойкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117).

Авторы признательны сотрудникам МИСиС инженеру Н.В. Швындиной за помощь в структурных исследованиях покрытий и докт. техн. наук М.И. Петржику за проведение испытаний методом наноинdentирования.

Acknowledgments: This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 19-19-00117).

The authors thank MISIS staff, namely N.V. Shvyndina for assistance in the structural studies of coatings, and M.I. Petrzhik, Doctor of Engineering, for nanoindentation tests.

Литература/References

- Nicolet M.-A. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization. *Appl. Surf. Sci.* 1995. Vol. 91. P. 269–276.
- Hecker M., Hoffmann V., Mattern N., Ecke R., Schulz S.E., Heuer H., Wenzel C., Engelmann H.-J., Zschech D. Advanced barriers for copper interconnects. In: *Materials for Information Technology. Engineering Materials and Processes* (Eds. Zschech E., Whelan C., Mikolajick T.). London: Springer, 2005. P. 283–295.
- Chung C.K., Chen T.S. Effect of Si/Ta and nitrogen ratios on the thermal stability of Ta—Si—N thin films. *Microelectron. Eng.* 2010. Vol. 87. P. 129–134.
- Olowolafe J.O., Rau I., Unruh K.M., Swann C.P., Jawad Z.S., Alford T. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta—Si—N films. *Thin Solid Films.* 2000. Vol. 365. P. 19–21.
- Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta—Si—N films with a high Si content. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4091–4096.
- Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development of a complex heat resistant hard coating based on (Ta, Si)N by reactive sputtering. *Mater. Chem. Phys.* 2000. Vol. 62. P. 115–121.
- Letendu F., Hugon M.C., Desvignes J.M., Agius B., Vickridge I., Kim D.J., Kingon A.I. Oxidation resistance of TaSiN diffusion barrier. *Integrated Ferroelectrics.* 2000. Vol. 31. P. 315–322.
- Niu Y., Huang L., Zhai C., Zeng Y., Zheng X., Ding C. Microstructure and thermal stability of TaSi₂ coating fabricated by vacuum plasma spray. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 279. P. 1–8.
- Mansour A.N. Effect of temperature on microstructure and electrical properties of TaSi₂ thin films grown on Si substrates. *Vacuum.* 2011. Vol. 85. P. 667–671.
- Blanquet E., Dutron A.M., Ghetta V., Bernard C., Madar R. Evaluation of LPCVD Me—Si—N (Me—Ta, Ti, W, Re) diffusion barriers for Cu metallizations. *Microelectron. Eng.* 1997. Vol. 37–38. P. 189–195.
- Chen Y.-I., Lin K.-Y., Wang H.-H., Cheng Y.-R. Characterization of Ta—Si—N coatings prepared using direct current magnetron co-sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 305. P. 805–816.
- Yanjiao Y., Mingjiang D., Chunbei W., Huijun H., Songsheng L. Microstructure and anti-oxidation properties of SiC/MoSi₂—ZrB₂ coating for carbon/carbon composites prepared by magnetron sputtering method. *Rare Met. Mater. Eng.* 2017. Vol. 46. P. 3663–3668.
- Shtansky D.V., Grigoryan A.S., Toporkova A.K., Arkhipov A.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Modification of polytetrafluoroethylene implants by depositing TiCaPCON films with and without stem cells. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P.1188–1195.
- Seifried F., Leiste H., Schwaiger R., Ulrich S., Seifert H.J., Stueber M. Structure, morphology and selected mechanical properties of magnetron sputtered (Mo, Ta, Nb) thin films on NiTi shape memory alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 347. P. 379–389.
- Ma Y., Li L., Qian J., Qu W., Luo R., Wu F., Chen R. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries. *Energy Storage Materials.* 2021. Vol. 39. P. 203–224.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Applied Surface Science.* 2014. Vol. 314. P. 104–111.
- Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 1661–1684.
- Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum.* 2000. Vol. 56. P. 159–172.
- Engwall A.M., Shin S.J., Bae J., Wang Y.M. Enhanced properties of tungsten films by high-power impulse magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 363. P. 191–197.

20. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Yu., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Mechanical properties and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 403. P. 126373.
21. Iordanova I., Kelly P.J., Burova M., Andreeva A., Stefanova B. Influence of thickness on the crystallography and surface topography of TiN nano-films deposited by reactive DC and pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520. P. 5333–5339.
22. Audronis M., Leyland A., Matthews A., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. The structure and mechanical properties of Ti–Si–B coatings deposited by DC and Pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering. *Plasma Processes and Polymers.* 2007. Vol. 4. P. S687–S692.
23. Audronis M., Kelly P.J., Leyland A., Matthews A. Microstructure of direct current and pulse magnetron sputtered Cr–B coatings. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515. P. 1511–1516.
24. Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I., Lev L.C., Mavrin B.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Show more structure and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5953–5961.
25. Stoney G.S. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A.* 1990. Vol. 82. P. 172–175.
26. Calderon Velasco S., Cavaleiro A., Carvalho S. Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering. *Progr. Mater. Sci.* 2016. Vol. 84. P. 158–191.
27. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Sproul W.D., Rees J.A. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P–CFUBMS) of Cr–Al–N thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 4640–4652.
28. Samuelsson M., Jensen J., Helmersson U., Hultman L., Högborg H. ZrB₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering from a compound target. *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 526. P. 163–167.
29. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching and impact-loading behavior of hard CrB₂ and Cr–B–N films. *Tribol. Lett.* 2016. Vol. 63. P. 1–11.
30. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D., Rees J.A. Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P–CFUBMS). *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1418–1436.
31. Nowakowska-Langier K., Chodun R., Minikayev R., Okrasa S., Strzelecki G.W., Wicher B., Zdunek K. Copper nitride layers synthesized by pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 2018. Vol. 645. P. 32–37.
32. Henderson P.S., Kelly P.J., Arnell R.D., Bäcker H., Bradley J.W. Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174–175. P. 779–783.
33. Pharr G.M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. Vol. 253. P.151–159.
34. Oliver W., Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. P. 3–20.
35. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveiko A.N. Specificity of measurements of the hardness of thin functional coatings using sclerometry, micro- and nanoindentation methods. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. Vol. 54. P. 963–968.
36. Chung C.K., Chen T.S., Peng C.C., Wu B.H. Thermal stability of Ta–Si–N nanocomposite thin films at different nitrogen flow ratios. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3947–3952.

УДК 621.793.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-68-80

Зависимость морфологии, структуры, состава и биосовместимости Са- и Р-содержащих покрытий TiO₂ от параметров процесса плазменного электролитического окисления титана

© 2021 г. В.А. Пономарев, К.А. Купцов, А.Н. Шейвейко, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 23.09.20 г., доработана 21.01.21 г., подписана в печать 25.01.21 г.

Аннотация: Изучено влияние параметров биполярного импульсного режима плазменного электролитического окисления (ПЭО) титана: напряжения (U), длительности импульса (t) и продолжительности паузы между импульсами, на структуру и морфологию TiO₂-покрытий, легированных Са и Р. Определены пороговые значения напряжения (U_1) и длительности положительного импульса (t_1), при которых поры не образуются. Показано, что при повышении величины U_1 увеличивается размер пор и возрастают концентрации Са и Р в составе TiO₂-покрытия. Выявлена связь между содержанием в покрытии рутила и концентрациями Са и Р. Установлено, что размер и распределение пор по размеру зависят величины t_1 . Во время короткого положительного импульса формируется структура с мелкими порами, равномерно распределенными по площади образца. При повышении t_1 образуется структура с крупными неравномерно распределенными порами. Увеличение параметров отрицательного импульса (U_2 и t_2) приводит к снижению концентраций Са и Р в покрытии, а также уменьшению содержания рутила. Показано, что поверхность TiO₂-покрытий, полученных методом ПЭО, обеспечивает рост кристаллитов Са- и Р-содержащих фаз при их выдержке в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма. Выявлено, что количество апатитоподобного слоя зависит от содержания Са и Р в составе TiO₂-слоя, а также размера и распределения пор.

Ключевые слова: плазменное электролитическое окисление, биполярный режим, электролит, пористость, покрытие, биоактивность.

Пономарев В.А. – инженер Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: ponomarev.viktor1993@yandex.ru.

Купцов К.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: koster_koster@mail.ru.

Шейвейко А.Н. – науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, зав. науч.-иссл. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС», гл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Для цитирования: Пономарев В.А., Купцов К.А., Шейвейко А.Н., Штанский Д.В. Зависимость морфологии, структуры, состава и биосовместимости Са- и Р-содержащих покрытий TiO₂ от параметров процесса плазменного электролитического окисления титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 2. С. 68–80. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-68-80.

Dependence of morphology, structure, composition and biocompatibility of Ca- and P-doped TiO₂ coatings on PEO process parameters

V.A. Ponomarev, K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 23.09.2020, revised 21.01.2021, accepted for publication 25.01.2021

Abstract: The study covers the influence of bipolar pulsed regime parameters of titanium plasma electrolytic oxidation (PEO): voltage (U), pulse duration (t) and pause duration between pulses on the structure and morphology of TiO₂ coatings doped with Ca and P. Threshold values of voltage (U_1) and positive pulse duration (t_1), which led to pore-free coating formation, were determined. It was shown that an increase in U_1 leads to an increase in pore size and Ca and P concentration in the TiO₂ coating.

A relationship between rutile content in the coating and Ca and P concentrations was identified. It was found that the size and distribution of pores depend on t_1 . A structure with fine pores evenly distributed over the sample area is formed during a short positive pulse. An increase in t_1 leads to the formation of a structure with unevenly distributed large pores. An increase in the values of U_2 and t_2 leads to a decrease in Ca and P concentrations and rutile content in the coating. It was shown that the surface of PEO TiO₂ coatings ensures the growth of crystallites of (Ca, P)-containing phases when kept in a simulated body fluid solution. It was found that the amount of an apatite-like layer depends on the content of Ca and P in the TiO₂ layer, as well as the size and distribution of pores.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, bipolar mode, electrolyte, porosity, coating, bioactivity.

Ponomarev V.A. – Research scientist of Scientific-Educational Centre (SEC) of SHS, MISIS–ISMAN (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ponomarev.viktor1993@yandex.ru.

Kuptsov K.A. – Research scientist of SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: koster_koster@mail.ru.

Sheveyko A.N. – Research scientist of SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Shtansky D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings; Head of Scientific-research laboratory «Inorganic nanomaterials», NUST «MISIS»; Chief research scientist of SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

For citation: Ponomarev V.A., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Dependence of morphology, structure, composition and biocompatibility of Ca- and P-doped TiO₂ coatings on PEO process parameters. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 68–80 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-68-80.

Введение

Наиболее распространенными материалами металлических имплантатов являются титан и его сплавы, что обусловлено их хорошими механическими свойствами [1] и способностью образовывать прочную связь с костной тканью [2, 3] за счет наличия тонкой пассивной пленки оксида титана [4]. Однако применение Ti-сплавов в медицине сопровождается рядом побочных явлений, таких как:

- повреждение имплантата вследствие износа, эрозии и коррозии;

- выделение токсичных ионов (например, Al) и попадание продуктов износа в окружающие ткани [5–7];

- возникновение аллергических реакций вследствие гиперчувствительности к титану [8, 9].

Одним из эффективных решений перечисленных проблем является создание высокопористой защитной пленки из оксида титана, которая будет не только способствовать образованию прочного соединения с костной тканью за счет механической интеграции [4], но и препятствовать выходу металлических ионов. Кроме того, поры покрытия могут быть насыщены биологически активными или терапевтическими агентами, что позволит придать материалу биоактивные и бактерицидные характеристики.

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) позволяет сформировать на поверхности титана, в том числе и сложной формы, микропористую оксидную пленку [10, 11]. Преимущества

этой технологии перед другими методами обсуждались многими авторами [12]. Микропоры являются одним из преимуществ ПЭО-покрытий, так как они могут способствовать дифференцировке остеобластов и повышать остеогенную способность материала [13]. Варьирование параметров процесса ПЭО позволяет изменять состав, структуру и плотность покрытия, а также размер и форму пор в нем [14, 15].

Состав электролита так же, как и технологические условия ПЭО, оказывает существенное влияние на структуру и свойства ПЭО-покрытий [16, 17]. В частности, в ходе ПЭО возможно вводить в покрытие TiO₂ различные функциональные элементы за счет изменения состава электролита [18–22]. Тщательный подбор параметров ПЭО позволяет получить биоактивный материал с высокой степенью остеоинтеграции за счет осаждения покрытия с оптимальными структурой, элементным и фазовым составами [10, 23, 24].

Топография и шероховатость поверхности ПЭО-покрытий наряду с их химическим составом являются ключевыми показателями, определяющими взаимодействие поверхности материала с костной тканью [25, 26]. Элементы рельефа поверхности (поры, выступы и впадины) влияют на адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток остеобластов [27–29]. Пористая структура обеспечивает более высокую удельную поверхность, что увеличивает гидрофильность материала [30].

Значимыми параметрами являются форма и размер пор [23, 31]. Так, наноразмерные поры способствуют росту апатита уже на ранней стадии взаимодействия материала с биологической средой (~7 дней), тогда как в случае микропор для этого требуется существенно более длительный период времени (~28 дней) [31].

Помимо топографии поверхности важным показателем является соотношение фазовых составляющих в покрытии. Например, было показано [30, 32], что смесь анатаза и рутила в соотношении 77 : 23 является наиболее предпочтительной по фазовому составу для эффективной остеоинтеграции. Предполагается, что включения рутила являются местами преимущественного роста кристаллов апатита [33].

Структура, состав и морфология ПЭО-покрытий зависят от параметров их получения [15, 34, 35]. Напряжение положительного импульса в процессе ПЭО влияет на толщину покрытия, средний размер пор и их плотность [36]. При увеличении напряжения структура меняется от аморфной к аморфно-кристаллической, и образуются соединения на основе кальция и фосфора: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 и др. [37]. Их содержание также зависит от величины приложенного напряжения [36]. Увеличение длительности обработки в электролите приводит к фазовому превращению анатаза в рутил, росту микропор [38] и увеличению отношения $\text{Ca} : \text{P}$ [39]. При определенных значениях напряжения и длительности процесса ПЭО на поверхности TiO_2 могут формироваться фазы, по своей структуре близкие к гидроксилapatиту, что повышает биоактивность материала [35]. На морфологию и состав поверхности TiO_2 -покрытия сильное влияние оказывает плотность тока на образце, что, в свою очередь, сказывается на остеогенной активности материала [14, 39, 40].

Величина рабочего цикла импульсного режима является еще одной важной характеристикой процесса ПЭО [34]. Большинство работ было посвящено изучению влияния формы и последовательности разрядов, а анализу параметров самих импульсов не было уделено достаточного внимания. Кроме того, обычно ПЭО-покрытия TiO_2 получают в однополярном импульсном режиме. Предполагается, что применение биполярного режима позволит улучшить качество оксидного слоя [41], а также получить на поверхности кальций-фосфатные фазы, что было показано в работе [42]. Преимущества биполярной схемы также

включаются в увеличении скорости роста покрытий, его предельной толщины, адгезии к подложке и количества эффективных сквозных пор [43]. Кроме того, биполярный режим оксидирования позволяет формировать покрытия с высокими механическими и антикоррозионными свойствами [44].

В данной работе было изучено влияние параметров биполярного импульсного режима ПЭО-обработки титана на структуру и морфологию TiO_2 -покрытий, легированных Ca и P, а также рассмотрена их биосовместимость в модельном растворе, имитирующем внутреннюю среду организма.

Материалы и методы исследования

Плазменное электролитическое оксидирование

Плазменное электролитическое оксидирование титановых пластин (ВТ1-0) размером $10 \times 10 \times 3$ мм проводили на установке, собранной на базе импульсного биполярного источника питания марки ИВЭ-232BWS (ООО «ПлазмаТех», Россия). Титановые пластины фиксировали в емкости из нержавеющей стали объемом $0,5 \text{ дм}^3$ с рубашкой охлаждения, оснащенной механической мешалкой для обеспечения циркуляции раствора, ультразвуковым источником для предварительного диспергирования нерастворимых компонентов раствора и термодатчиком для контроля температуры раствора. Источник питания установки позволяет формировать биполярные асимметричные импульсы напряжения различной длительности при ограничении тока импульса.

Процесс ПЭО проводили в потенциостатическом биполярно-асимметричном режиме при частоте следования дуплета импульсов 1 кГц в течение 10 мин. Длительность осаждения была выбрана, исходя из остановки падения тока, и, соответственно, прекращения процесса формирования оксидного слоя. Параметры оксидирования варьировали в следующих диапазонах:

- напряжение отрицательного импульса 50—100 В;
- длительность отрицательного импульса 50—100 мкс;
- напряжение положительного импульса 150—500 В;
- ток положительного импульса 160—320 А;
- длительность положительного импульса 25—100 мкс;
- интервал между импульсами 5—50 мкс (табл. 1).

Таблица 1. Режимы осаждения покрытий

Table 1. Coating deposition parameters

№ обр. (режим)	Положительный импульс			Отрицательный импульс			Δt, мкс
	U ₁ , В	I ₁ , А	t ₁ , мкс	U ₂ , В	I ₂ , А	t ₂ , мкс	
1	300	0,8	25	50	160	50	50
2	300	0,8	50	50	160	50	50
3	300	0,8	100	50	160	50	50
4	300	0,8	200	50	160	50	50
5	300	0,8	100	50	160	50	25
6	300	0,8	100	50	160	50	5
7	150	0,8	100	50	160	50	50
8	500	0,8	100	50	160	50	50
9	500	0,8	50	50	160	50	50
10	500	0,8	25	50	160	50	50
11	300	0,8	100	100	320	50	50
12	300	0,8	100	50	160	100	50

Примечание. Жирным шрифтом выделены изменяемые параметры.

Процесс ПЭО проводили в электролите состава, г/л: СаОН — 10, Na₂PO₄ — 10 и NH₃CO₂ — 12. Электролит перемешивали с помощью стеклянной лопастной мешалки со скоростью вращения 300 об/мин. Температуру раствора поддерживали на уровне 20 °С.

Структурные исследования

Морфологию и состав покрытий изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с

помощью микроскопа JSM-7600F (JEOL, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным детектором Oxford. Параметры морфологии покрытий (площадь, средний размер и плотность распределения пор) рассчитывали с помощью программного обеспечения ImageJ, исходя из анализа РЭМ-изображений по контрасту. Спектры комбинационного рассеяния получали на приборе Nicolet Almega XR («Thermo Scientific», США) с длиной волны 435 нм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance («Bruker», США) с медным катодом (CuK_α), работающим в геометрии Брэгга—Брентано.

Исследование формирования Са- и Р-содержащих фаз в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма

Стандартным методом оценки биологической активности образцов является выдержка в модельной среде, имитирующей плазму крови человека (Simulated Body Fluid — SBF) [42]. Раствор, имитирующий внутреннюю среду организма, был приготовлен из реагентов, представленных в табл. 2, в соответствии с процедурой, описанной ранее [45]. Три образца с покрытиями TiO₂, полученных по режимам 2, 4 и 10 и контрольный образец титана были погружены в ячейки, заполненные модельным раствором (40 мл) и выдерживались в нем при температуре 36,7 °С в течение 14 дней, что является оптимальным временем для формирования апатитовой фазы [46]. На 7-й день выдержки раствор в ячейках заменяли на новый. Образцы удаляли из ячеек на 14-й день, промывали дистиллированной водой и изучали методом РЭМ.

Таблица 2. Состав раствора, имитирующего внутреннюю среду организма

Table 2. Simulated body fluid composition

Реагент	Хим. формула	Количество, г/л
Хлорид натрия	NaCl	7,996
Гидрокарбонат натрия	NaHCO ₃	0,350
Хлорид калия	KCl	0,224
Гидроортофосфат калия	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,228
Магния хлорид гексагидрат	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305
Хлорид кальция	CaCl ₂	0,278
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	0,071
Триз(гидроксиметил)аминометан	C ₄ H ₁₁ NO ₃	6,057
Соляная кислота	HCl	40 мл

Результаты экспериментов

Влияние режима осаждения ПЭО-покрытий на их структуру и состав

Критериями оптимизации режима осаждения ПЭО-покрытий являлись:

— содержания Са и Р в составе покрытия не менее 5 и 2 ат.% соответственно при соотношении Са : Р $\geq 1,6$;

— однородность пор по размеру (среднеквадратичное отклонение площади пор не более 100 %);

— равномерное распределение пор по поверхности покрытия (среднеквадратичное отклонение суммарной площади пор в разных участках изображения $\sigma \leq 10$ %);

— минимальное количество дефектов (трещин, сколов).

Оптимальными являются округлые поры диаметром менее 3 мкм [46]. Для выявления оптимального режима поэтапно был изучен вклад каждого из параметров процесса ПЭО на формирование легированного функциональными добавками TiO₂-слоя (табл. 1). Оптимизацию режимов проводили исходя из количественной оценки следующих параметров: площадь пор, их форма, плотность, соотношение сторон (табл. 3), а также равномерность распределения пор по площади.

Следует, однако, учитывать, что параметры процесса ПЭО и его оптимальные условия могут отличаться для разных электролитов и материалов подложки [47].

Влияние напряжения положительного импульса

Мощность дуги и скорость роста покрытий напрямую зависят от величины напряжения положительного импульса (U_1), поэтому его влияние на морфологию покрытия было изучено в первую очередь. На рис. 1, а показано изменение структуры и состава покрытий при повышении этого показателя. Величина напряжения ниже 150 В (см. табл. 1) является недостаточной для пробоя барьерного слоя, поэтому обр. 7 представляет собой плотный оксидный слой без пор. При $U_1 = 300$ В (обр. 3) происходит пробой барьерного слоя с образованием сферических пор со средним размером 2,73 мкм, которые занимают 22,9 % от общей площади поверхности (см. табл. 3). Концентрации Са и Р увеличиваются в 5 раз и достигают соответственно 6,4 и 2,2 ат.% (табл. 4). Дальнейшее повышение напряжения до 500 В приводит к растрескиванию и частичному разрушению участков покрытия. Разброс пор по размерам возрастает почти в 3 раза, а их распределение по поверхности становится неравномерным. Для того чтобы предотвратить разрушение покрытия при высоком напряжении, длительность положительного импульса была

Таблица 3. Основные характеристики пор в ПЭО-покрытиях TiO₂

Table 3. Main properties of pores in PEO TiO₂ coatings

№ обр. (режим)	Площадь, мкм ²	Ср. размер, мкм	Доля пор, %	Плотность, мкм ²	Ср.-квдр. отклонение σ , %	
					суммарной площади пор в разных участках изображения	площади пор
1	—	—	—	—	—	—
2	3003	0,77	27,1	3,39	12	88
3	2533	2,73	22,9	0,81	10	91
4	2379	2,97	21,5	0,70	9	102
5	3193	1,96	28,3	1,42	16	120
6	2844	2,33	25,2	1,07	12	111
7	—	—	—	—	—	—
8	2178	1,63	19,3	1,17	—	—
9	1377	1,04	12,2	1,15	—	—
10	1775	2,48	15,7	0,63	27	170
11	3005	1,37	26,7	1,90	16	110
12	3103	1,37	27,5	1,98	12	125

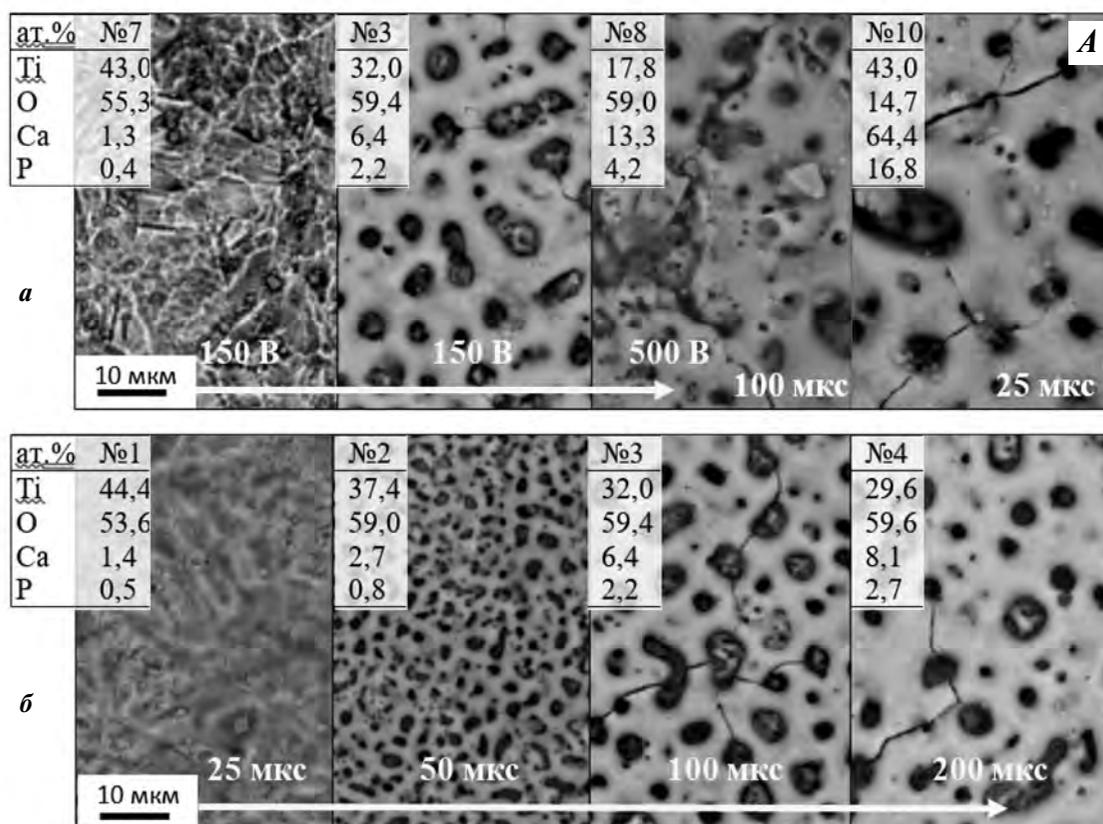


Рис. 1. Зависимости морфологии и структуры ПЭО-покрытий TiO_2 от напряжения (а) и длительности положительного импульса (б)

Структура А относится к покрытию, полученному при $U_1 = 500$ В, но при меньшей длительности импульса

Fig. 1. Dependences of the morphology and structure of PEO TiO_2 coatings on (a) voltage and (б) positive pulse duration
Structure A refers to the coating obtained at $U_1 = 500$ V, but with a shorter pulse duration

уменьшена (см. табл. 1, обр. 9 и 10). Интересно отметить, что при коротком импульсе $t_1 = 25$ мкс также удалось сформировать пористую структуру, чего не наблюдалось при $U_1 = 300$ В. Дальнейшие эксперименты по формированию TiO_2 -слоя проводили при напряжении 300 В.

На рис. 2 приведена поверхность образцов после испытаний в SBF, а на рис. 3 — дифрактограммы и спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образцов, на которых наглядно видно влияние параметров осаждения на биосовместимость и структуру TiO_2 -покрытий. При повышении напряжения от 150 (обр. 7) до 500 В (обр. 8) на спектре КРС наблюдается увеличение амплитуды пиков в положениях $\nu = 445$ и 609 см^{-1} , которые соответствуют фазе рутила. В обр. 10, полученном при $U_1 = 500$ В и подаче короткого импульса, рутил является основной полиморфной модификацией оксида. Это согласуется с результатами [48],

Таблица 4. Химический состав ПЭО-покрытий TiO_2
Table 4. Chemical composition of PEO TiO_2 coatings

№ обр.	Содержание, ат. %			
	Ti	O	Ca	P
1	44,4	53,6	1,4	0,5
2	37,4	59,0	2,7	0,8
3	32,0	59,4	6,4	2,2
4	29,6	59,6	8,1	2,7
5	33,5	58,9	5,7	1,9
6	32,6	60,1	5,5	1,8
7	43,0	55,3	1,3	0,4
8	17,8	59,0	13,3	4,2
9	19,0	61,1	15,6	4,2
10	14,7	64,4	16,8	4,1
11	32,0	58,3	4,2	2,2
12	34,3	59,7	4,6	1,3

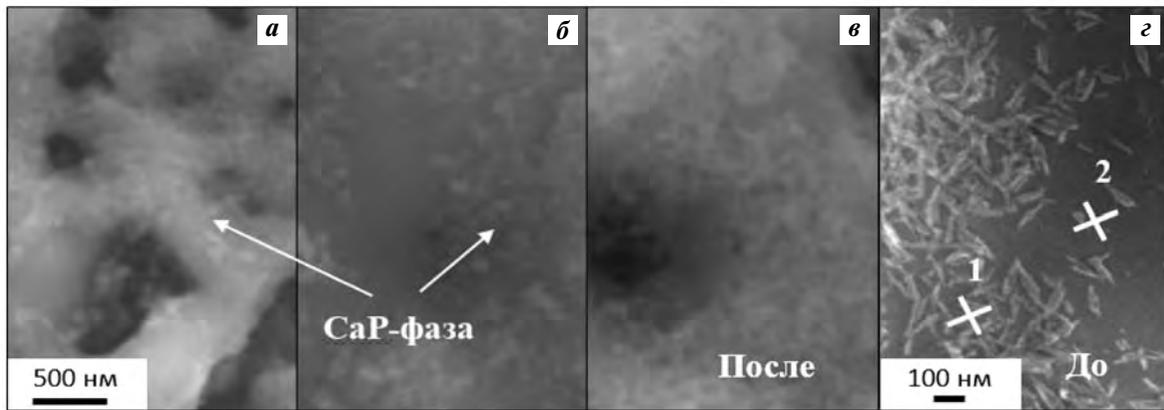


Рис. 2. Поверхности образцов 2 (а), 4 (б) и 10 после (в) и до (г) выдержки в растворе, имитирующем внутреннюю среду человека, в течение 14 дней

Fig. 2. Surfaces of samples 2 (a), 4 (b) and 10 after (в) and before (г) holding in a simulated body fluid (SBF) for 14 days

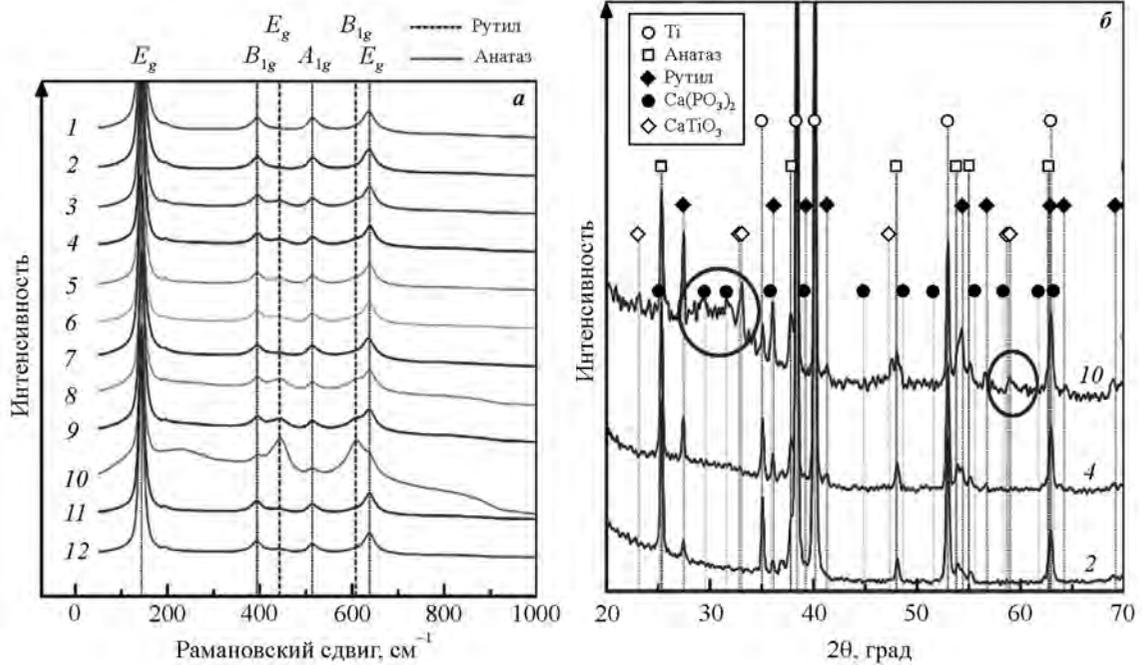


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния (а) и дифрактограммы (б) образцов, полученных при различных параметрах ПЭО

Окружностями выделены пики фаз на основе Ca и P

Fig. 3. Raman spectra (a) and X-ray diffraction patterns (б) of samples obtained at various PEO parameters

Peaks of phases based on Ca and P are highlighted in circles

где показано что появление фазы рутила связано с возникновением интенсивных микродуг на поверхности анода при высоких потенциалах. Кроме того, в спектре этого образца присутствовали сигналы от фазы на основе Ca и P (235 см^{-1}). Ее наличие было подтверждено рентгенофазовым анализом образца (на рис. 3, б соответствующие

пики в диапазоне углов $\theta = 30\div 33^\circ$ и $58\div 60^\circ$ выделены окружностями).

Дополнительно наличие фазы на основе Ca и P было подтверждено методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). На поверхности обр. 10 наблюдали вытянутые наночастицы длиной до 100 нм и шириной до 20 нм. С помо-

Таблица 5. Состав различных участков поверхности покрытия 10

Table 5. Composition of various sections of the coating 10 surface

Область на рис. 2	Содержание, ат.%					
	Ti	O	Ca	P	C	Al
С кристаллами (т. 1)	28,7	65,5	2,3	1,1	2,1	0,2
Без кристаллов (т. 2)	34,3	61,6	1,6	0,7	1,5	0,2

шью МРСА установлено (табл. 5), что в зоне скопления этих кристаллитов концентрации Са и Р в 1,5 раза выше, чем в областях, свободных от частиц. Так как размер кристаллитов значительно меньше разрешения при МРСА, то данные в табл. 5 соответствуют качественной, а не количественной оценке состава областей съемки. Однако сопоставление снимка в обратно-отраженных электронах и данных МРСА позволяет сделать вывод, что частицы и покрытие вокруг них содержат разное количество Са и Р. Основываясь на этих рассуждениях, а также на результатах спектроскопии КРС и РФА (см. рис. 3), можно предположить, что эти частицы являются кристаллитами кальций-фосфатной фазы. Преимущественно эти частицы скапливаются в вогнутых участках поверхности и порах.

Влияние длительности положительного импульса

Формирование оксидного слоя и его пробой с образованием пор происходят на стадии положительного импульса, поэтому следующим исследуемым параметром была его длительность (t_1) при фиксированном значении напряжения на уровне $U_1 = 300$ В. На рис. 1, б показана морфология покрытий, полученных при различных значениях параметра t_1 .

При $t_1 = 25$ мкс поры не успевают сформироваться, и покрытие представляет собой плотный слой оксида. Вероятно, за столь короткий промежуток времени напряжение импульса не успевает достичь величины, необходимой для пробоя оксидного слоя и формирования пор. Увеличение t_1 до 50 мкс приводит к появлению мелких пор со средним размером 0,77 мкм, которые равномерно распределены по поверхности, а их плотность составляет 3,39 мкм⁻² (см. табл. 3). При этом концентрации Са и Р возрастают в 1,5 раза и, соответ-

ственно, составляют 2,7 и 0,8 ат.%. При $t_1 = 100$ мкс увеличивается неоднородность распределения пор по размеру, а их средний размер составляет 2,73 мкм (см. табл. 3). Форма пор становится несферической, концентрации Са и Р повышаются в 2 раза, а на поверхности ПЭО-покрытия появляются дефекты в виде трещин. При увеличении длительности импульса до 200 мкс поры становятся более овальными, их средний размер возрастает, плотность уменьшается, концентрации Са и Р в покрытии возрастают.

Таким образом, оптимальной морфологией поверхности обладают образцы, полученные при длительности импульса от 25 до 50 мкс. Однако недостатком этих режимов являются пониженные концентрации Са и Р.

Как следует из результатов РФА, увеличение t_1 приводит к увеличению в покрытии объемной доли рутила, который является более стабильной модификацией оксида титана. Так, при увеличении t_1 с 25 до 200 мкс содержание рутила увеличивается с 24 до 33 %.

Влияние длительности паузы между импульсами

Дополнительно было изучено влияние длительности паузы между импульсами (Δt) на структуру и состав покрытий (рис. 4, а). Выявлено, что этот параметр не оказывает на них существенного влияния. Каких-либо заметных изменений формы и размера пор не обнаружено. Однако увеличение времени паузы приводило к повышению концентраций Са и Р в покрытиях на 20 %. Максимальное содержание Са и Р наблюдалось при длительности паузы 50 мкс и соответственно составило 6,4 и 2,2 ат.%.

Влияние параметров отрицательного импульса

Отрицательный импульс не оказывает влияния на процесс формирования ПЭО-слоя, однако во время его действия образуются пузырьки водородного газа, границы которых на стадии положительного импульса способствуют формированию дугового разряда. Кроме того, во время отрицательного импульса происходит изменение ионного состава приповерхностного слоя, что приводит к изменению состава покрытия.

На рис. 4, б показана зависимость морфологии и состава покрытия от длительности (t_2) и напряжения (U_2) отрицательного импульса. Оба параметра

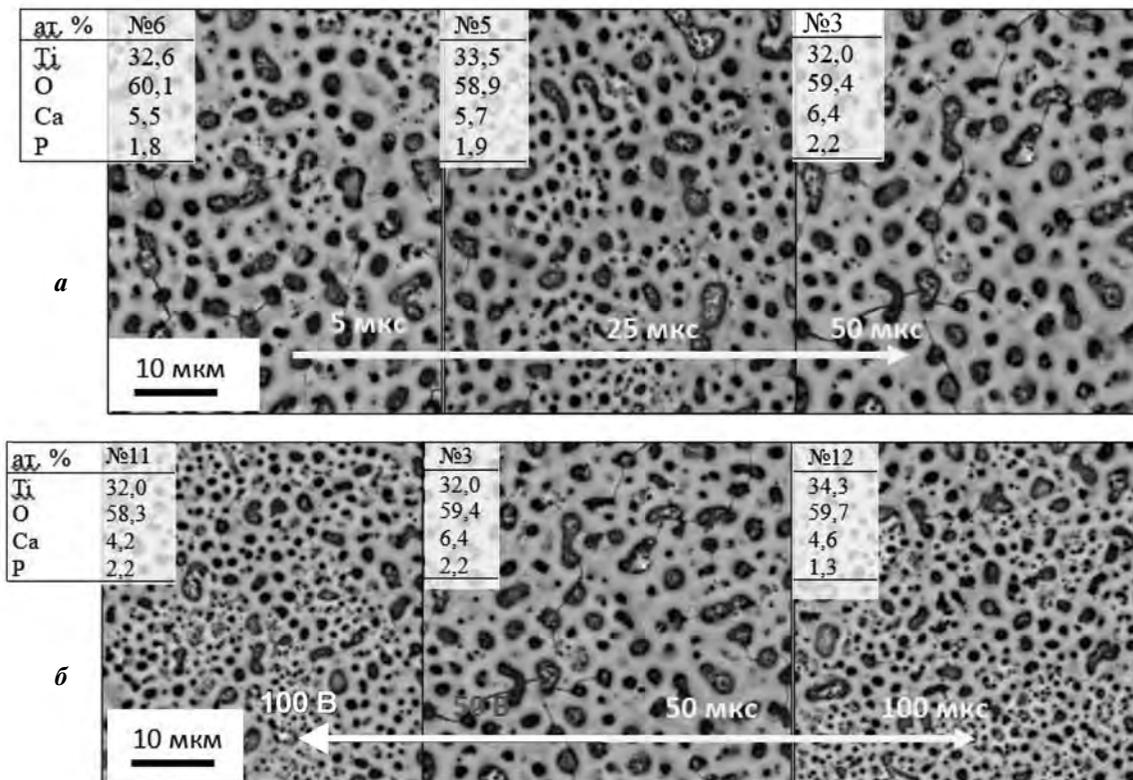


Рис. 4. Зависимости морфологии и состава поверхности ПЭО-покрытий TiO_2 от паузы между импульсами (а), а также от напряжения и длительности отрицательного импульса (б)

Fig. 4. Dependences of the morphology and surface composition of PEO TiO_2 coatings on the pause between pulses (а), as well as the voltage and negative pulse duration (б)

тра оказали аналогичное влияние на морфологию покрытия: увеличение U_2 с 50 до 100 В и t_2 с 50 до 100 мкс привело к уменьшению среднего размера пор с 2,73 до 1,37 мкм и повышению их поверхностной доли с 22,9 до 27 %. Увеличился разброс пор по размерам, изменилась их форма, а также снизились концентрации Ca и P в покрытии.

Повышение напряжения и длительности отрицательного импульса также привело к незначительному снижению содержания рутила в покрытии.

Обсуждение результатов

В процессе ПЭО на стадии положительного импульса происходят формирование диоксида титана и его последующий дуговой пробой с оплавлением TiO_2 в объеме, примыкающем к каналу пробоя. В зависимости от длины канала (толщины покрытия) и формы распределения расплавленного материала, определяемых длительностью и мощ-

ностью разряда, реализуются различные варианты формирования кратера в процессе кристаллизации. Возможны как образование беспористого покрытия, так и формирование пор различного размера.

При критически малых значениях напряжения и длительности импульса происходит окисление поверхности с формированием тонкого слоя TiO_2 без пробоев и оплавления. Определены пороговые значения напряжения и длительности положительного импульса (150 В и 25 мкс), при которых поры не образуются (см. рис. 1). Ниже этих значений формируется плотный оксидный слой, а TiO_2 в покрытии находится преимущественно в форме анатаза.

С точки зрения технологических параметров процесса существуют 2 пути формирования пористости: повышение напряжения и увеличение длительности импульса. Возможность управления пористостью покрытий TiO_2 за счет изменения напряжения положительного импульса ранее уже

подтверждалась в некоторых работах, однако ее изучали изолированно от остальных факторов [49].

При повышении напряжения положительного импульса увеличиваются размер пор и концентрации Са и Р в составе покрытия. Это связано с возрастанием мощности дуги, обеспечивающей плавление относительно крупной области и формирование крупной поры. Высокое напряжение также повышает шанс разрушения покрытий. Мощный электролитический разряд приводит к проникновению Са и Р вглубь материала, а высокая разница потенциалов обеспечивает интенсивный поток ионов к поверхности образца, что способствует повышению концентраций биоактивных компонентов в поверхностном слое (см. табл. 4).

При высоком напряжении формируются более мощные дуги и возрастает температура в области оплавления, что обеспечивает полноту протекания фазовых превращений и приводит к повышению содержания рутила (см. рис. 3). Прослеживается закономерность между содержанием фазы рутила и концентрациями Са и Р: чем выше доля рутила, тем большее количество биоактивных компонентов находится в покрытии. Кроме того, на поверхности обр. 10 с преобладанием рутила (см. рис. 3) были обнаружены наночастицы фазы на основе Са и Р (см. рис. 2).

Установлено, что размер и распределение пор по размеру сильно зависят не только от величины напряжения, но и от длительности положительного импульса. Это согласуется с работой [50], где было показано, что оба параметра определяют морфологию и физико-механические свойства покрытий. Во время короткого положительного импульса дуга, пробивая барьерный слой, гасится в том же месте, не успевая переместиться в другую область и объединиться с соседними дугами. В результате формируется структура с мелкими порами, равномерно распределенными по площади образца.

При повышении длительности положительного импульса увеличивается вероятность миграции дуг, которая приводит к формированию пор с несферической формой, а также к объединению нескольких дуг с образованием более крупных пор. В результате получается структура с неравномерной пористостью и преимущественно крупными порами овальной формы. Длительное время импульса, как и высокое напряжение, приводят к росту температуры вокруг поры, достаточной для завершения фазовых превращений и формирования

фазы рутила (см. рис. 3). Кроме того, увеличение длительности и напряжения импульса способствует возникновению в слое высоких термических напряжений из-за градиента температур, что вызывает появление дефектов в виде трещин между порами.

Предполагалось, что реализация биполярной схемы позволит обеспечить на стадии отрицательного импульса подвод к поверхности образца положительных ионов биоактивных компонентов (Са и Р), которые затем проникнут в оксидный слой в процессе формирования ПЭО-покрытия на положительной стадии импульса. Однако увеличение напряжения и длительности отрицательного импульса, напротив, способствовало снижению концентраций Са и Р в покрытии, а также сопровождалось уменьшением содержания рутила, что подтверждает закономерность, выявленную ранее.

Эксперимент по определению биосовместимости покрытий TiO_2 , легированных Са и Р, был проведен для образцов, полученных по режимам 2, 4 и 10, которые наиболее сильно отличались по составу и структуре (см. рис. 2). При этом наличие Са- и Р-содержащей фазы после ПЭО было обнаружено только на поверхности обр. 10. После выдержки в течение 14 дней в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма, новые выделения Са- и Р-содержащей фазы наблюдались на поверхности всех трех исследуемых образцов. Поверхность обр. 10 была покрыта плотным слоем частиц на основе Са и Р. Можно предположить, что наночастицы Са- и Р-содержащей фазы после ПЭО являются дополнительными центрами зарождения кристаллитов апатита. В составе обр. 10 наибольшее содержание рутила, что подтверждает данные о том, что наличие этой фазы благоприятно для формирования апатитового слоя при выдержке в SBF, так как она способна отрицательно заряжаться и адсорбировать ионы Ca^{2+} [42].

Интересно отметить, несмотря на то, что в обр. 2 содержалось меньшее количество Са и Р, его поверхность была покрыта более плотным слоем апатита по сравнению с обр. 4. Возможно, наличие пор диаметром 1 мкм в обр. 2 является оптимальным с точки зрения формирования наночастиц апатита при взаимодействии легированной Са и Р поверхности TiO_2 со средой. Известно, что помимо концентрации и соотношения Са и Р важным параметром, определяющим биосовместимость материала, является шероховатость поверхности [42].

Выводы

1. Среди исследованных параметров процесса плазменного электролитического окисления (напряжение, длительность импульса и паузы между импульсами) наибольшее влияние на морфологию и состав поверхности TiO₂-покрытий с добавками Са и Р оказывают параметры положительного импульса. Концентрации Са и Р, содержание рутила, а также размер пор увеличиваются при возрастании напряжения и увеличении длительности положительного импульса.

2. Поверхность ПЭО-покрытий TiO₂ способствует росту кристаллитов Са- и Р-содержащей фазы при их выдержке в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма. Показано, что количество апатитоподобного слоя зависит от содержания Са и Р в составе TiO₂-слоя, а также размера и распределения пор.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90249\19.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR as part of Scientific Project № 19-38-90249\19.

Литература/References

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen A.S., Lemons J.E. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. Oxford: Elsevier, 2004.
2. Brånemark P.-I., Zarb G., Albrektsson T. Introduction to osseointegration. In: *Tissue-integrated prostheses: Osseointegration in clinical dentistry*. Chicago: Quintessence Publ. Co., 1985.
3. Albrektsson T., Brånemark P.I., Hansson H.A., Lindström J. Osseointegrated titanium implants: Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta Orthop*. 1981. Vol. 52. No. 2. P. 155–170. DOI: 10.3109/17453678108991776.
4. Tengvall P., Lundström I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Clin. Mater*. 1992. Vol. 9. No. 2. P. 115–134. DOI: 10.1016/0267-6605(92)90056-Y.
5. Hallam P., Haddad F., Cobb J. Pain in the well-fixed, aseptic titanium hip replacement. The role of corrosion. *J. Bone Jt. Surg. Ser. B*. 2004. Vol. 86. No. 1. P. 27–30. DOI: 10.1302/0301-620X.86B1.14326.
6. Urban R.M., Jacobs J.J., Gilbert J.L., Galante J.O. Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings. *J. Bone Jt. Surg. Ser. A*. 1994. Vol. 76. No. 9. P. 1345–1359. DOI: 10.2106/00004623-199409000-00009.
7. Manam N.S., Harun W.S.W., Shri D.N.A., Ghani S.A.C., Kurniawan T., Ismail M.H., Ibrahim M.H.I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *J. Alloys Compd*. 2017. Vol. 701. P. 698–715. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.196.
8. Siddiqi A., Payne A.G.T., De Silva R.K., Duncan W.J. Titanium allergy: Could it affect dental implant integration? *Clin Oral Implants Res*. 2011. Vol. 22. No. 7. P. 673–680. DOI: 10.1111/j.1600-0501.2010.02081.x.
9. Egusa H., Ko N., Shimazu T., Yatani H. Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: A clinical report. *J. Prosthet. Dent*. 2008. Vol. 100. No. 5. P. 344–347. DOI: 10.1016/S0022-3913(08)60233-4.
10. Sollazzo V., Vincenzo M.D., Pezzetti F., Scarano A., Piattelli A., Massari L., Brunelli G., Carinci F. Anatase coating improves implant osseointegration in vivo. *J. Craniofac. Surg*. 2007. Vol. 18. No. 4. P. 806–810. DOI: 10.1097/scs.0b013e3180a7728f.
11. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol*. 1999. Vol. 122. No. 2-3. P. 73–93. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
12. Ракоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов. *Металлург*. 2010. No. 6. С. 58–61. Rakoch A.G., Bardin I.V. Microarc oxidation of light alloys. *Metallurg*. 2010. No. 6. P. 58–61 (In Russ.).
13. Dong Q., Chen C., Wang D., Ji Q. Research status about surface modification of biomedical Ti and its alloys by micro-arc oxidation. *Surf. Rev. Lett*. 2006. Vol. 13. No. 1. P. 35–43. DOI: 10.1142/S0218625X06007792.
14. Mortazavi G., Jiang J., Meletis E.I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Appl. Surf. Sci*. 2019. Vol. 488. P. 370–382. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.250.
15. Quintero D., Galvis O., Calderón J. A., Castaño J. G., Echeverría F. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol*. 2014. Vol. 258. P. 1223–1231. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.058.
16. Cimenoglu H., Gunyuz M., Kose G. T., Baydogan M., Uğurlu F., Sener C. Micro-arc oxidation of Ti₆Al₄V and Ti₆Al₇Nb alloys for biomedical applications. *Mater. Charact*. 2011. Vol. 62. No. 3. P. 304–311. DOI: 10.1016/j.matchar.2011.01.002.
17. Reshadi F., Faraji G., Baniassadi M., Tajeddini M. Surface modification of severe plastically deformed ultrafine grained pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol*. 2017. Vol. 316. P. 113–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.016.
18. Wang Q., Hu H., Qiao Y., Zhang Z., Sun J. Enhanced performance of osteoblasts by silicon incorporated porous

- TiO₂ coating. *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28. No. 2. P. 109–117. DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60030-9.
19. Li Y., Wang W., Li H., Lei J., Qi M. Formation and *in vitro/in vivo* performance of «cortex-like» micro/nano-structured TiO₂ coatings on titanium by micro-arc oxidation. *Mater. Sci. Eng. C.* 2018. Vol. 87. P. 90–103. DOI: 10.1016/j.msec.2018.02.023.
20. Della Valle C., Rondelli G., Cigada A., Bianchi A. E., Chiesa R. A novel silicon-based electrochemical treatment to improve osseointegration of titanium implants. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2012. Vol. 11. No. 2. P. 106–116. DOI: 10.5301/JABFM.2012.9419.
21. Santos-Coquillat A., Gonzalez Tenorio R., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Matykina E. Tailoring of antibacterial and osteogenic properties of Ti₆Al₄V by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 454. P. 157–172. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.267.
22. Santos-Coquillat A., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Pardo A., Matykina E. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. Vol. 97. P. 738–752. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.097.
23. Gittens R.A., McLachlan T., Olivares-Navarrete R., Cai Y., Berner S., Tannenbaum R., Schwartz Z., Sandhage K.H., Boyan B.D. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32. No. 13. P. 3395–3403. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.01.029.
24. Santos-Coquillat A., Martínez-Campos E., Mohedano M., Martínez-Corriá R., Ramos V., Arrabal R., Matykina E. In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 347. P. 358–368. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.051.
25. Riehle M.O., Dalby M.J., Johnstone H., MacIntosh A., Afrossman S. Cell behaviour of rat calvaria bone cells on surfaces with random nanometric features. *Mater. Sci. Eng. C.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 337–340. DOI: 10.1016/S0928-4931(02)00282-5.
26. Buser D., Schenk R.K., Steinemann S., Fiorellini J.P., Fox C.H., Stich H. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. *J. Biomed. Mater. Res.* 1991. Vol. 25. No. 7. P. 889–902. DOI: 10.1002/jbm.820250708.
27. Raines A.L., Olivares-Navarrete R., Wieland M., Cochran D.L., Schwartz Z., Boyan B.D. Regulation of angiogenesis during osseointegration by titanium surface microstructure and energy. *Biomaterials.* 2010. Vol. 31. No. 18. P. 4909–4917. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.02.071.
28. Tian Y., Ding S., Peng H., Lu S., Wang G., Xia L., Wang P. Osteoblast growth behavior on porous-structure titanium surface. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 261. P. 25–30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.035.
29. Greiner A.M., Sales A., Chen H., Biela S.A., Kaufmann D., Kemkemer R. Nano- and microstructured materials for in vitro studies of the physiology of vascular cells. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. Vol. 7. No. 1. P. 1620–1641. DOI: 10.3762/bjnano.7.155.
30. Rupp F., Scheidegger L., Olshanska N., De Wild M., Wieland M., Geis-Gerstorfer J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *J. Biomed. Mater. Res. Pt. A.* 2002. Vol. 76. No. 2. P. 323–334. DOI: 10.1002/jbm.a.30518.
31. Rao X., Chu C.L., Sun Q., Zheng Y.Y. Fabrication and apatite inducing ability of different porous titania structures by PEO treatment. *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 66. P. 297–305. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.038.
32. Sul Y. T., Johansson C. B., Jeong Y., Wennerberg A., Albrektsson T. Resonance frequency and removal torque analysis of implants with turned and anodized surface oxides. *Clin. Oral Implants Res.* 2002. Vol. 13. No. 3. P. 252–259. DOI: 10.1034/j.1600-0501.2002.130304.x.
33. Krzakała A., Kazek-Kęsik A., Simka W. Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys. *RSC Advances.* 2013. Vol. 3. No. 43. P. 19725–19743. DOI: 10.1039/c3ra43465f.
34. Torres-Ceron D.A., Restrepo-Parra E., Acosta-Medina C.D., Escobar-Rincon D., Ospina-Ospina R. Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO₂/P coatings obtained by PEO process. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 375. P. 221–228. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.021.
35. Montazeri M., Dehghanian C., Shokouhfar M., Baradaran A. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257, No. 16. P. 7268–7275. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.03.103.
36. Du Q., Wei D., Wang Y., Cheng S., Liu S., Zhou Y., Jia D. The effect of applied voltages on the structure, apatite-inducing ability and antibacterial ability of micro arc oxidation coating formed on titanium surface. *Bioact. Mater.* 2018. Vol. 3. No. 4. P. 426–433. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2018.06.001.
37. Sedelnikova M.B., Komarova E. G., Sharkeev Y.P., Ugodchikova A.V., Tolkacheva T.V., Rau J.V., Buyko E.E., Ivanov V.V., Sheikin V.V. Modification of titanium surface via Ag-, Sr- and Si-containing micro-arc calcium phosphate coating. *Bioact. Mater.* 2019. Vol. 4. P. 224–235. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2019.07.001.

38. Wang Y., Jiang B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse. *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. No. 12-13. P. 1907–1911. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
39. Zhang X., Yang L., Lu X., Lv Y., Jiang D., Yu Y., Peng Z., Dong Z. Characterization and property of dual-functional Zn-incorporated TiO₂ micro-arc oxidation coatings: The influence of current density. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 810. P. 151893. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151893.
40. Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г. Плотность тока как определяющий параметр процесса микродугового оксидирования. *Вестник СГТУ.* 2013. No. 1. С. 62–65.
Kuchmin I.B., Nechaev G.G. Current density as defining parameter of microdual oxidation process. *Vestnik SGTU.* 2013. No. 1. P. 62–65 (In Russ.).
41. Ntomprougkidis V., Martin J., Nominé A., Henrion G. Sequential run of the PEO process with various pulsed bipolar current waveforms. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 374. P. 713–724. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.057.
42. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане. *Перспективные материалы.* 2011. No. 2. С. 33–37.
Gnedenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and properties of bioactive coatings on titanium. *Perspektivnye materialy.* 2011. No. 2. P. 33–37 (In Russ.).
43. Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5ПЧ в электролитах, содержащих NH₄F. *Коррозия: Материалы, защита.* 2007. No. 9. С. 7–13.
Rakoch A.G., Bautin V.A., Bardin I.V., Kovalev V.L. The mechanism and kinetic features of microdual oxidation of magnesium alloy ML5PCh in electrolytes containing NH₄F. *Korroziya: Materialy, zashchita.* 2007. No. 9. P. 7–13 (In Russ.).
44. Синебрюхов С.Л. Композиционные многофункциональные покрытия, сформированные на металлах и сплавах методом плазменного электролитического оксидирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 2013.
Sinebryukhov S.L. Composite multifunctional coatings formed on metals and alloys by plasma electrolytic oxidation: Abstract of the Diss. of PhD. Vladivostok: IKh DVO RAN, 2013 (In Russ.).
45. Marques M., Laobenberg R., Almukainzi M. Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing. *Dissolut Technol.* 2011. Vol. 18. P. 15–28.
46. Ponomarev V.A., Orlov E.A., Malikov N.A., Tarasov Y.V., Sheveyko A.N., Permyakova E.S., Kuptsov K.A., Dyatlov I.A., Ignatov S.G., Initskaya A.S., Gloushankova N.A., Subramanian B., Shtansky D.V. Ag(Pt) nanoparticles-decorated bioactive yet antibacterial Ca- and P-doped TiO₂ coatings produced by plasma electrolytic oxidation and ion implantation. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 516. P. 146068.
47. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов Ч. 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2011. No. 2. С. 58–62.
Rakoch A.G., Bardin I.V., Kovalev V.L., Avanesyan T.G. Microdual oxidation of light structural alloys. Pt. 1. Basic ideas about microdual oxidation of light structural alloys. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2011. No. 2. P. 58–62 (In Russ.).
48. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.
Gordienko P.S., Gnedenkov S.V. Microdual oxidation of titanium and its alloys. Vladivostok: Dal'nauka, 1997 (In Russ.).
49. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б., Сирота В.В., Лазебная М.А., Храмов Г.В., Трусова Я.В., Сергеева Н.С., Свиридова И.К. Формирование пористых комбинированных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования. *Нано- и микросистемная техника.* 2009. No. 2 (103). С. 48–54.
Kolobov Yu.R., Druchinina O.A., Ivanov M.B., Sirota V.V., Lazebnaya M.A., Khramov G.V., Trusova Ya.V., Sergeeva N.S., Sviridova I.K. Formation of porous combined coatings on titanium alloys VT6 and VT16 by microdual oxidation. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika.* 2009. No. 2 (103). P. 48–54 (In Russ.).
50. Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Комарова Е.Г., Толкачёва Т.В. Влияние параметров процесса микродугового оксидирования на формирование и свойства биопокрытий на основе волластонита и фосфатов кальция. *Физика и химия обработки материалов.* 2016. No. 6. С. 57–63.
Sedel'nikova M.B., Sharkeev Yu.P., Komarova E.G., Tol'kacheva T.V. Influence of microdual oxidation process parameters on formation and properties of biocoatings based on wollastonite and calcium phosphates. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 2016. No. 6. P. 57–63.