

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2021
Том 15, № 4

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

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 4



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

Том 15 - № 4 - 2021

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

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: Кудинова А.А.

Выпускающий редактор: Соснина О.В.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,5

Подписано в печать 08.12.2021 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

 НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

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

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

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Макаров А.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ, Екатеринбург

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

Петржиж 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 - № 4 - 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: Scopus, 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, 119991 Russia

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Kudina A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 9,5

Signed print 08.12.2021

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

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

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

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya
i Funktsional'nye Pokrytiya», 2021

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the 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

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

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

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

Lysak V.I. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Makarov A.V. – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal University,
Ekaterinburg, 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

Orù 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

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Цикарев В.Г., Филиппенков А.А., Филиппов М.А., Алабушев А.В., Шарапова В.А.
Опыт получения композиционных материалов системы Ti–Cu–C СВС-процессом 4

Богатов Ю.В., Щербаков В.А.
СВС-компактирование керметов на основе TiC с использованием механически активированных смесей 12

Габбасов Р.М., Китлер В.Д., Прокофьев В.Г., Шульпеков А.М.
Термически сопряженные СВС-процессы в слоевой системе (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al): экспериментальное и теоретическое исследование 20

Щербаков В.А., Грядун А.Н., Алымов М.И.
Экзотермический синтез бинарных твердых растворов на основе карбидов гафния и циркония 30

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С., Орданьян С.С.
Анизотропия предела прочности при изгибе реакционно-горячепрессованной керамики $LaB_6-W_2B_5$ 38

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Харанжевский Е.В.
Структура и износостойкость покрытий, полученных высокоскоростной лазерной наплавкой механокомпозитов на основе карбогидрида титана 46

Трофимова Т.С., Даринцева А.Б., Останина Т.Н., Рудой В.М., Ильина И.Е.
Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода 57

Мансуров З.А., Смагулова Г.Т., Кайдар Б.Б., Лесбаев А.Б., Имаш А.
Получение волокон на основе полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита 68

Contents

Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Tsikarev V.G., Filippenkov A.A., Filippov M.A., Alabushev A.V., Sharapova V.A.
Obtaining Ti–Cu–C system composite materials by SHS process 4

Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.
SHS compaction of TiC cermets using mechanically activated mixtures 12

Gabbasov R.M., Kitler V.D., Prokof'ev V.G., Shul'pekov A.M.
Thermally coupled SHS processes in (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) layered system: experimental and theoretical study 20

Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I.
Exothermic synthesis of binary solid solutions based on hafnium and zirconium carbides 30

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Ordan'yan S.S.
Anisotropy of the bending strength of $LaB_6-W_2B_5$ reactive hot-pressed ceramics 38

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevskiy E.V.
Structure and wear resistance of coatings produced by the short-pulse laser alloying of titanium carbide-based mechanocomposites 46

Trofimova T.S., Darintseva A.B., Ostanina T.N., Rudoï V.M., Il'ina I.E.
Effect of the structure and morphology of Ni-based porous deposits on their electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction 57

Mansurov Z.A., Smagulova G.T., Kaidar B.B., Lesbayev A.B., Imash A.
Production of fibers based on polyacrylonitrile with magnetite nanoparticles 68

УДК 544.3

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

Опыт получения композиционных материалов системы Ti–Cu–C СВС-процессом

© 2021 г. **В.Г. Цикарев**¹, **А.А. Филиппенков**^{1,3}, **М.А. Филиппов**²,
А.В. Алабушев³, **В.А. Шарапова**²

¹ ООО «НПП ФАН», г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

³ ООО «СВС-Композит», г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 18.11.20 г., доработана 09.04.21 г., подписана в печать 13.04.21 г.

Аннотация: Цель работы – с помощью СВС-технологии получить износостойкие изделия из композиционных материалов нового типа. С учетом имеющихся данных в научно-технической литературе выбрана система Ti–Cu–C. Экспериментальным сжиганием различных составов СВС-шихт, состоящих из титанового порошка, медного порошка и сажи, выявлены составы, способные гореть при СВС-процессе и обеспечивать получение расплава, содержащего карбид титана и, в качестве связки, куприды титана, имеющие более высокие механические свойства и меньшие температуры плавления, чем чистая медь. Получение модельных образцов изделий в виде втулок наружным диаметром 70 и 110 мм осуществляли путем сжигания СВС-шихты выбранных составов в реакторе с последующим компактированием образующегося расплава при усилии 50–60 т. После электроэрозионной обработки черновой заготовки вырезали образцы для фазового и рентгеноспектрального анализов, а также испытаний на износостойкость. При оптимальном соотношении компонентов СВС-шихт в материале модельных образцов выявлены карбид титана и связка в виде купридов титана разных составов. Путем испытания на изнашивание при скольжении по закрепленному абразиву под удельным давлением 1 МПа определено, что относительная абразивная износостойкость нового материала при твердости 50–52 HRC составляет 1,8–2,0 ед. по сравнению с закаленной инструментальной штамповой сталью X12MФЛ. Для практической реализации технологии предложен алгоритм расчета составов СВС-шихты новой композиции, при этом его принципом является такое соотношение компонентов, при котором вводимый углерод образует с титаном карбид титана, а вводимый избыточный титан образует с медью куприды титана. Разработанный материал можно рассматривать как перспективный для использования в качестве элементов оборудования, работающих в условиях абразивного изнашивания. По данной разработке получен патент 2691656 (РФ).

Ключевые слова: СВС-технология, композиционные материалы, карбид титана, куприды титана, твердость, абразивная износостойкость.

Цикарев В.Г. – канд. техн. наук, гл. инженер ООО «НПП ФАН»
(620062, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 14, оф. 611). E-mail: tsikarevv@mail.ru.

Филиппенков А.А. – докт. техн. наук, ген. директор ООО «НПП ФАН» и ООО «СВС-Композит»
(620062, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 14, оф. 611). E-mail: mail@nppfan.ru.

Филиппов М.А. – докт. техн. наук, проф. УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
E-mail: Filma1936@mail.ru.

Алабушев А.В. – гл. технолог ООО «СВС-Композит».
E-mail: alabushev.aleks@mail.ru.

Шарапова В.А. – канд. техн. наук, доцент УрФУ.
E-mail: v.a.sharapova@urfu.ru.

Для цитирования: Цикарев В.Г., Филиппенков А.А., Филиппов М.А., Алабушев А.В., Шарапова В.А. Опыт получения композиционных материалов системы Ti–Cu–C СВС-процессом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. № 4. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-11.

Obtaining Ti–Cu–C system composite materials by SHS process

V.G. Tsikarev¹, A.A. Filippenkov^{1,3}, M.A. Filippov², A.V. Alabushev³, V.A. Sharapova²

¹ LLC «NPP FAN», Ekaterinburg, Russia

² Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

³ LLC «SVS-Composite», Ekaterinburg, Russia

Received 18.11.2020, revised 09.04.2021, accepted for publication 13.04.2021

Abstract: The aim of the research is to obtain wear-resistant products from composite materials of a new type using the SHS technology. The Ti–Cu–C system was selected taking into account the data available in the scientific and technical literature. Various SHS charge compositions consisting of titanium powder, copper powder, and carbon black were experimentally burned to determine compositions that can burn during the SHS process and provide a melt containing titanium carbide and titanium cuprides as a binder featuring higher mechanical properties and lower melting points than pure copper. Model samples of products in the form of bushings with an outer diameter of 70 and 110 mm were produced by burning the SHS charge with selected compositions in a reactor followed by the compaction of the resulting melt with a force of 50–60 t. After the rough workpiece electrical discharge machining, samples were cut out for phase analysis, X-ray spectral analysis, and wear tests. With an optimal ratio of SHS charge components, titanium carbide and a binder in the form of titanium cuprides of different compositions were revealed in the model sample material. Using the method of testing for wear when sliding on a fixed abrasive under a specific pressure of 1 MPa, it was determined that the relative abrasive resistance of the new material at a hardness of 50–52 HRC is 1.8–2.0 units in comparison with the hardened tool and die steel Kh12MFL. In order to implement the technology in practice, an algorithm was developed for calculating the compositions of the newly formulated SHS charge, while its principle is such a ratio of components where the introduced carbon forms titanium carbide with titanium, and the added excess titanium forms titanium cuprides with copper. The developed material can be considered as promising for use as elements of equipment operating under abrasive wear conditions. This development is patented, Patent No. 2691656 (Russian Federation).

Keywords: SHS technology, composite materials, titanium carbide, titanium cuprides, hardness, abrasive resistance.

Tsikarev V.G. – Cand. Sci. (Eng.), chief engineer of LLC «NPP FAN» (620062, Russia, Ekaterinburg, Gagarin str., 14, of. 611). E-mail: tsikarevv@mail.ru.

Filippenkov A.A. – Dr. Sci. (Eng.), general director of LLC «NPP FAN» and LLC «SVS-Composite» (620062, Russia, Ekaterinburg, Gagarin str., 14, of. 611). E-mail: mail@nppfan.ru.

Filippov M.A. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: Filma1936@mail.ru.

Alabushev A.V. – chief technologist of LLC «SVS-Composite». E-mail: alabushev.aleks@mail.ru.

Sharapova V.A. – Cand. Sci. (Eng.), lecturer of the UrFU. E-mail: v.a.sharapova@urfu.ru.

For citation: Tsikarev V.G., Filippenkov A.A., Filippov M.A., Alabushev A.V., Sharapova V.A. Obtaining Ti–Cu–C system composite materials by SHS process. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 4–11 (In Russ.).

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

Введение

Для повышения стойкости сменного оборудования и увеличения межремонтных сроков работы различных машин и механизмов актуальной является разработка новых материалов с повышенной износостойкостью.

В последнее время все большее внимание уделяется композиционным материалам (КМ), создаваемым с использованием самых разнообразных технологий, в числе которых достойное место занимает самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС-процесс) — его родоначальником является Институт структурной

макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН, г. Черноголовка). Сегодня СВС-процессы получили широкое развитие в самых различных направлениях [1–4], они не требуют подведения энергии извне, тепло выделяется за счет экзотермических реакций синтеза нитридов, карбидов, интерметаллидов, инициируемых поджигом смесей шихты, после чего синтез реализуется с высокой скоростью. При последующем компактировании образующегося расплава можно получать практически готовые изделия из КМ. СВС-технологии нашли применение и за рубежом [5–8].

Примером реализации СВС-технологии является, в частности, получение высокотвердых сплавов марок СТИМ с использованием системы Ti—Ni—C в качестве базовой. С учетом применения силового компактирования в этом случае могут быть изготовлены, например, режущие пластины с высокой режущей способностью, штамповый инструмент, фильеры, волокна и другие изделия [9].

Имеющийся опыт обуславливает целесообразность развития работ по прямому получению изделий для узлов и устройств современной техники с использованием СВС-технологии с силовым компактированием. Наше внимание привлекла система Ti—Cu—C, в которой связкой карбидов титана является медь вместо никеля. Известен способ получения изделий из КМ на основе карбида титана [10], в соответствии с которым шихта для процесса СВС состоит из порошка титана и углерода, взятых в стехиометрическом соотношении для образования карбида титана (TiC), и 21—46 об.% металла-связки, роль которой может выполнять порошок меди. Медь находится в составе материала в свободном виде со всеми присущими ей низкими физико-механическими свойствами, что является недостатком данного способа.

В то же время медь с титаном могут образовывать интерметаллиды различных составов (куприды титана) — Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , $CuTi$, $CuTi_2$ и др. — с температурой плавления ниже, чем у меди [11], и с выделением тепла, способствующего прохождению СВС-реакций.

Куприды титана имеют твердость более высокую (~4500÷5500 МПа, или ~45÷55 HRC) [12], чем не только медь, но и, например, медь в сочетании с твердосплавными отходами — 3500 МПа (~35 HRC) [13]. Показано, что относительная износостойкость таких купридов титана, как Cu_4Ti_3 и $CuTi$, выше, чем стали 40 (49—53 HRC), в 1,6—2,4 раза [12]. Полезность купридов титана в составе порошковых КМ, содержащих нитриды бора и титана, борид титана, отмечена авторами [14]; кроме того, авторами [15] положительно оценена перспектива создания КМ путем спекания на основе Ti—C и матрицы, упрочненной TiC (20—30 %), с достижением микротвердости матрицы около 3500 МПа (36 HRC).

Известен патент США [16], в соответствии с которым реализуется процесс СВС-наплавки на изделия при введении в СВС-шихту порошков титана, меди и графита с получением покрытия, со-

держающего карбид титана и куприды титана. При этом отмечается полезность купридов титана в композиционном сплаве для достижения повышенных эксплуатационных характеристик в случае, например, составных тормозных колодок для велосипедов. Наша идея принципиально иная, так как состав СВС-шихты отличается содержанием компонентов, и технология строится на применении СВС-процесса с компактированием для получения цельных заготовок (изделий).

Можно предположить, что материалы, полученные СВС-процессом в системе Ti—Cu—C, могут иметь механические свойства ниже, чем при использовании системы Ti—Ni—C, но в то же время в процессах волочения, например, рационально применение волок с твердостью меньшей, чем у твердосплавных материалов, но с лучшими антифрикционными характеристиками, а с другой стороны, имеется большой класс оборудования, который содержит изделия, требующие высокой износостойкости, во многом определяющие межремонтный срок работы всего оборудования.

Главным принципом составления СВС-шихты при введении в нее меди является соблюдение такого соотношения компонентов, при котором вводимый углерод образует с титаном карбид титана, а вводимый избыточный титан образует с медью куприды титана.

Материалы и методика исследования

Сначала была проведена оценка возможности горения (т.е. достаточности выделяемого тепла) СВС-шихт при следующем содержании (мас.%) в них компонентов: порошок титана (марка ТПП-7) — 52—70 %, порошок меди (ПМС-В) — 19—41 %, сажа (П-803, технический углерод) — 7—12 %. Методика экспериментов состояла в приготовлении уплотненных образцов шихты, завернутых в бумагу (типа сигар), иницировании реакции с одной из сторон образцов с помощью сварочной дуги, визуальной оценке характера горения (рис. 1).

Из всех опробованных составов наиболее «вялое» горение зафиксировано при содержании сажи 7 мас.%. Фазовый анализ продуктов горения при содержании сажи до 12 мас.% показал присутствие в них карбида титана (TiC) — от 48 до 68 мас.%, а также интерметаллидов медь—титан в различных сочетаниях, а именно $CuTi$, $CuTi_2$, Cu_3Ti_2 , Cu_3Ti . Их наличие в составе материала и позволяет обе-



Рис. 1. Вид горения двух «сигарных» образцов СВС-шихты системы Ti–Cu–C

Fig. 1. Appearance of two burning «cigar» samples of Ti–Cu–C SHS charge

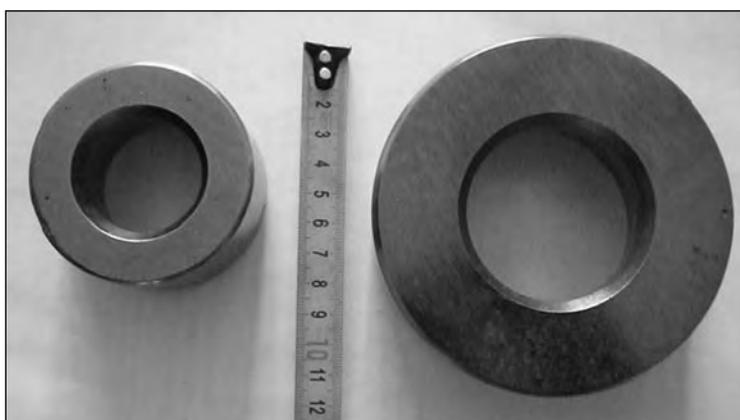


Рис. 2. Втулки, полученные СВС-методом с прессованием из композиционного материала системы Ti–Cu–C

Fig. 2. Bushings obtained by SHS with pressing from Ti–Cu–C composite material

спечить более высокие показатели износостойкости в сравнении со связкой на основе только свободной меди.

Рентгенофазовый анализ проб проведен на рентгеновском автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany) в CuK_α -излучении. Дифрактограммы сняты в угловом интервале от 5,00 до 90,00° при шаге сканирования 0,03° с экспозицией 20 с на точку. Полуколичественный фазовый анализ выполнен с использованием «Порошкового дифракционного файла PDF 2» (ICDD, USA, Release 2016) по программе «Match v.3.11».

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) осуществлен на растровом электронном микроанализаторе SEM 535 (Philips, Япония) с приставкой «Jeol JSM-6490LV» (Jeol, Япония) с системой микроанализа «INCA Energy 350» (Oxford Instruments, Великобритания).

Полученные «сигарные» образцы в условиях принятой методики не удалось деформировать для

получения плотных образцов, пригодных для механических испытаний, поэтому провели дополнительные укрупненные эксперименты.

Шихту для укрупненных экспериментов СВС-процесса системы Ti–Cu–C готовили из порошков титана и меди, которые вместе с сажей смешивали, засыпали в форму, инициировали горение и после окончания реакции через 5 с производили прессование с усилием 50 т, затем извлекали продукт и охлаждали его в песке. Покрытые черновые заготовки подвергали электроэрозионной обработке и шлифованию с получением изделий в виде втулки с наружным диаметром 70 или 110 мм и внутренним диаметром 40 или 60 мм (рис. 2). Проводили визуальную оценку плотности, измеряли твердость и вырезали образцы для испытания на износостойкость.

Для оценки относительной износостойкости сплавов принята методика изнашивания по закрепленному абразиву на лабораторной установке,

схожая с известной методикой М.М. Хрущева по ГОСТ 17367-71. В качестве эталона принята марка стали Х12МФЛ с твердостью 61 HRC (после закалки от 1020 °С в масле).

Образцы размером 10×10×25 мм с площадью рабочей части 10×10 мм совершали возвратно-поступательное движение по шлифовальной бумаге 14А32МН481 (ГОСТ 6456-82) на корундовой основе.

Абразивную износостойкость оценивали по результатам двух параллельных испытаний с расчетом относительной износостойкости (ϵ) по формуле

$$\epsilon = \Delta M_{\text{эт}} / \Delta M_{\text{обр}}$$

где $\Delta M_{\text{эт}}$ и $\Delta M_{\text{обр}}$ — потери массы образца-эталона стали Х12МФЛ и испытуемого образца.

Результаты и их обсуждение

Составы СВС-шихт для получения КМ на основе карбидов титана и интерметаллидов титан—медь, а также результаты полупромышленных экспериментов приведены в таблице.

Из данных таблицы видно (опыт 1п), что при повышенном расходе сажи (15 %) образовался карбид титана в количестве ~81,4 %, при этом интер-

металлиды титан—медь практически отсутствуют, а введенная в состав шихты медь находится в свободном состоянии.

Наличие в составе материала свободной меди предопределяет относительно невысокий уровень твердости (40 HRC) и износостойкости (0,9 от эталона). В то же время в присутствии карбида титана даже в меньшем количестве (когда его связкой служат интерметаллиды Cu—Ti разных составов) достигнуты более высокая твердость материала (50—52 HRC) и существенно более высокая его износостойкость (1,8—2,0 от эталона).

В последующих экспериментах при увеличении усилия давления на расплав (до 60 т) и снижении микропористости материала получена твердость изделия 58—60 HRC.

Микроструктура образца 4п представляет собой ряд параллельных вертикальных чередующихся темных и более светлых полос, которые включают глобулярные темные частицы диаметром 1—5 мкм (рис. 3). Разница в оттенках, видимо, связана со специфичностью волн горения смеси: в темных полосах глобулярные темные частицы преобладают, а их доля в светлых полосах несколько ниже. Спектры 2 и 3 на участках микроструктуры со значительным преобладанием темных частиц содержат свыше 80 % титана, который находится в

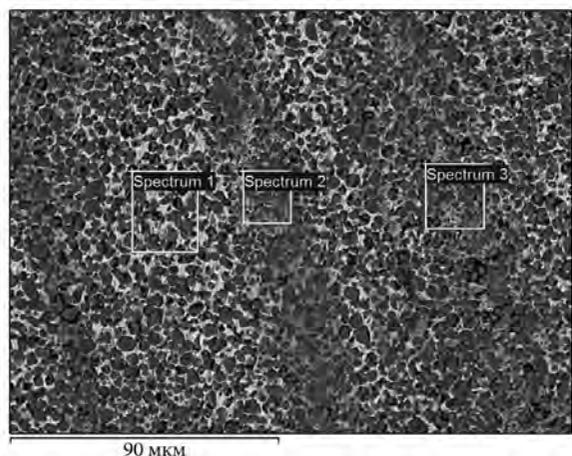
Составы СВС-шихт системы Ti—Cu—C и характеристики полученных модельных образцов изделий

Ti—Cu—C SHS charge compositions and properties of model samples of products obtained

Номер опыта	Состав шихты, мас.%			Количество выявленных в материале фаз, мас.%									HRC	ОКИ**
	Порошок титана	Сажа*	Порошок меди	TiC	Ti ₂ C	TiCu	TiCu ₃	Ti ₂ Cu	Ti ₂ Cu ₃	TiCu ₂	Cu _{св}	Cu ₂ O		
1п	65	15 (92)	20	81,4	—	—	1,5	—	—	—	12,4	4,7	40	0,9
2п	64	12 (75)	24	61,4	2,8	7,2	10,3	15,3	—	—	1,2	1,8	50	1,8
3п	60	10 (66)	30	54,4	1,6	18,4	8,4	12,2	—	4,2	—	0,8	50	1,8
4п	58	9 (62)	33	51,6	—	8,4	18,8	15,2	2,9	3,1	—	—	52	2,0
5п	56	8 (57)	36	49,9	2,1	—	19,8	14,8	4,3	3,7	2,5	2,9	50	1,8

* В скобках указана доля (в %) сажи по отношению к стехиометрическому количеству углерода для образования карбида титана (TiC) из всего введенного в шихту порошка титана.

** Относительный коэффициент износостойкости.



Спектр	O, %	Ti, %	Cu, %	Σ
1	5,88	65,32	28,80	100,00
2		82,24	17,76	100,00
3		80,11	19,89	100,00

Рис. 3. Микрорентгеноспектральный анализ образца 4п

Fig. 3. X-ray microanalysis of Sample 4p

основном в составе карбидов, но, с учетом присутствия на этих участках и меди (17–20 %), имеются также здесь и куприды титана. Наличие купридов титана подтверждается на светлых полосах микроструктуры (спектр 1), где отмечено более существенное содержание меди — 28,8 %.

По результатам локального микрорентгеноспектрального анализа (при котором углерод не выявляется) темные частицы представляют собой карбиды титана (рис. 4, спектр 2 и рис. 5, спектр 3).

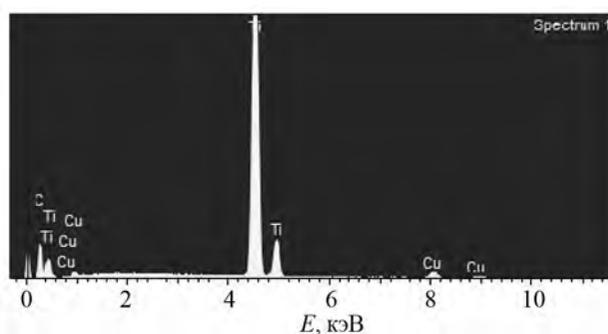
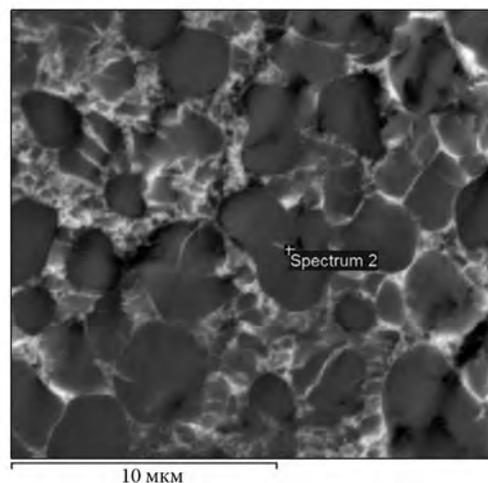
Спектры светлого фона (1, 2, 4 и 5 на рис. 5) показали наличие титана и меди в разных соотношениях, которые следует отнести к купридам титана.

Таким образом, МРСА подтвердил данные фазового анализа о наличии в СВС-продукте карбидов титана и купридов титана в качестве связки.

Известны различные методики моделирования параметров процесса и его прогнозирования [17–21]. Для оценки конкретного расхода порошков титана, меди и сажи в составе СВС-шихты разработан алгоритм расчета на базе проведенных экспериментов, учитывающий выбранный расход сажи, расход титана для образования карбида титана из выбранного количества сажи, количество избыточного титана и расход меди для образования ку-

придов титана при средней доле титана в пределах 0,3–0,45 в потенциально образующихся купридах титана различного состава.

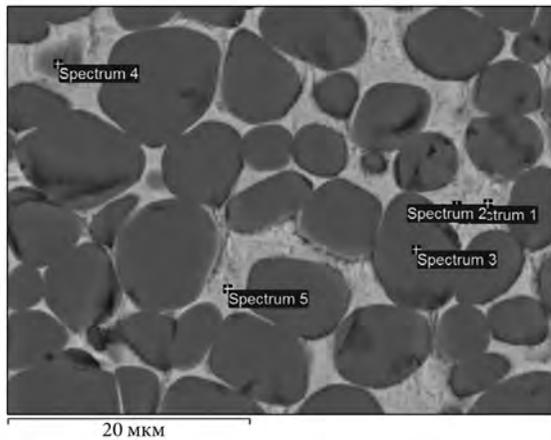
Разработанный алгоритм расчета позволяет рассчитать следующее оптимальное соотношение компонентов СВС-шихты, мас. %: сажа — 9–13; порошок титана — 54–67; порошок меди — 20–37. Изделия из данного композиционного порошкового материала системы Ti–Cu–C, полученные по предлагаемой СВС-технологии, могут найти применение в качестве износостойкого материала для широкого круга изделий, работающих при абразивном и адгезионном изнашивании (например, инструмента для волочения проволоки, а также профилей), в том числе для замены более дорогих импортных материалов.



Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
Ti	93,29	94,86
Cu	6,71	5,14

Рис. 4. Локальный МРСА участка образца 4п

Fig. 4. Local X-ray microanalysis of Sample 4p section



Спектр	Ti	Cu	Σ
1	8,46	86,72	100,00
2	13,57	80,21	100,00
3	98,80	0,51	100,00
4	67,03	32,36	100,00
5	20,08	70,78	100,00

Рис. 5. Сравнительный МРСА участков образца 4п
Fig. 5. Comparative X-ray microanalysis of Sample 4п sections

Заключение

Решена техническая задача получения композиционных износостойких СВС-материалов системы Ti—Cu—C для изделий различного назначения, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, на основе карбида титана и (в качестве связки карбида титана) интерметаллидов медь—титан (купридов титана). Новизна технических решений (по составу СВС-шихты и способу получения износостойкого материала системы Ti—Cu—C методом СВС) подтверждена получением патента РФ [22].

Работа выполнена при поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» — договор (соглашение) № 1762 ГС1/24296 от 27.12.2016 г.

Acknowledgments: *The research was funded by the Federal State Budgetary Institution «Foundation for Assistance to Small Innovative Enterprises in Science and Technology» — Contract (Agreement) № 1762 ГС1/24296 dated 27.12.2016.*

Литература/References

1. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений:

А.с. 255221 (СССР). 1967; Пат. 2088668 (Франция). 1972; Пат. 3726643 (США). 1973; Пат. 1321084 (Англия). 1974; Пат. 1098839 (Япония). 1982.

Merzhanov A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Method for the synthesis of refractory inorganic compounds: Author's Certificate 255221 (USSR). 1967; Pat. 2088668 (France). 1972; Pat. 3726643 (USA). 1973; Pat. 1321084 (UK). 1974; Pat. 1098839 (Japan). 1982.

2. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса (Отв. ред. А.Г. Мержанов). Черногловка: Территория, 2003.

The concept of development of self-propagating high-temperature synthesis as a field of scientific and technological progress (Resp. ed. A.G. Merzhanov). Chernogolovka: Territoriya, 2003 (In Russ.).

3. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических изделий. Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. No. 2. С. 336-339.

Merzhanov A.G., Yuxhvid V.I., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis of cast refractory inorganic products. *Doklady AN USSR*. 1980. Vol. 255. No. 2. P. 336-339 (In Russ.).

4. Амосов А.П. Наноматериалы, технологии СВС для триботехнического применения: Обзор. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. No. 4. С. 17-33.

Amosov A.P. Nanomaterials of SHS technology for tribological applications: A review. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. No. 4. P. 17-33. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-17-33>.

5. Bassani P., Giuliani P., Tuissi A., Zanotti C. Thermo-mechanical properties of porous NiTi alloy produced by SHS. *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. No. 18. P. 594—599. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9493-8>.

6. Bai Y., He X., Li Y., Zhu C., Zhang S. Rapid synthesis of bulk Ti₂AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing process. *J. Mater. Res.* 2009. No. 24. P. 2528—2535. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0327>.

7. Hosseini S.A., Alizadeh M., Ghasemi A., Meshkot M.A. Highly porous NiTi with isotropic pore morphology fabricated by self-propagated high-temperature synthesis. *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. No. 22. P. 405—409. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0289-x>.

8. Radek N. Experimental investigations of the Cu—Mo and Cu—Ti electro-spark coatings modified by laser beam. *Adv. Manuf. Sci. Technol.* 2008. Vol. 32. No. 2. P. 53—68.

9. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Patsera E.I. Prospective SHS composites for high-tempe-

- rature applications. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 558. No. 012025.
10. *Алабушев В.А., Рожков А.С.* Способ получения изделий из композиционных материалов на основе карбида титана: Пат. 1338209 (РФ). 1995.
Alabushev V.A., Rozhkov A.S. A method of obtaining products from composite materials based on titanium carbide: Pat. 1338209 (RF). 1995 (In Russ.).
 11. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 1997.
Lyakishev N.P. Phase diagrams of binary metallic systems: Handbook. Moscow: Mashinostroenie, 1997 (In Russ.).
 12. *Евстropов Д.А.* Формирование структуры и свойств композиционных покрытий системы Cu—Ti на поверхности медных изделий: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 2016.
Evtropov D.A. The formation of the structure and properties of composite coatings of the Cu—Ti system on the surface of copper products: Abstract of the dissertation of PhD. Volgograd: Volgograd State Technical University, 2016 (In Russ.).
 13. *Гиршов В.Л., Александров А.А., Крупнова И.В., Цеменко В.Н., Часов В.В., Шалашов Е.В.* Порошковый износостойкий материал и способ его изготовления: Пат. 2472866 (РФ). 2013.
Girshov V.L., Aleksandrov A.A., Krupnova I.V., Tsemenko V.N., Chasov V.V., Shalashov E.V. Powder-wear-resistant material and method for its manufacture: Pat. 2472866 (RF). 2013 (In Russ.).
 14. *Ермоленко А.В., Филоненко В.П., Каличкина Н.С.* Сверхтвердый композиционный материал: Пат. 2108404 (РФ). 1998.
Ermolenko A.V., Filonenko V.P., Kalichkina N.S. Superhard composite material: Pat. 2108404 (RF). 1998 (In Russ.).
 15. *Пащинский В.В., Субботина М.Г.* Оценка перспектив создания композиционных материалов на основе Ti—Cu матрицы, упрочненной TiC. *Наукові праці ДонНТУ. Металургія.* 2012. Вып. 1 (14)—2 (15). С. 103—109.
Pashinskii V.V., Subbotina M.G. Assessment of the prospects of creating composite materials based on the Ti—Cu matrix hardened by TiC. *Naukovi pratsi DonNTU. Metallurgiya.* 2012. Iss. 1 (14)—2 (15). P. 103—109 (In Ukr.).
 16. *Iwai T., Souwa M.* Bicycle brake pad and method manufacturing bicycle brace pad: Pat. 0223042 (USA). 2016.
 17. *Makino A.* Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. *Progr. Energy Combust. Sci.* 2001. Vol. 27. Iss. 1. P. 1—74. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00004-6).
 18. *Gennaria S., Tamburini U.A., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A.* A new approach to the modeling of SHS reactions: Combustion synthesis of transition metal aluminides. *Acta Mater.* 2006. Vol. 54. Iss. 9. P. 2343—2351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.009>.
 19. *Gennaria S., Maglia F., Tamburini U.A., Spinolo G.* SHS (Self-sustained high-temperature synthesis) of intermetallic compounds: effect of process parameters by computer simulation. *Intermetallics.* 2003. Vol. 11. Iss. 11-12. P. 1355—1359. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00179-1).
 20. *Zuccaro G., Lapenta G., Maizza G.* Particle in cell simulation of combustion synthesis of TiC nanoparticles. *Comput. Phys. Commun.* 2004. Vol. 162. Iss. 2. P. 89—101. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.05.004>.
 21. *Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V., Podbolotov K., Romanovskaia E., Kolosov A., Sokolov D., Romanovski V.* Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles. *Comput. Mater. Sci.* 2020. Vol. 184. No. 109936. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109936>.
 22. *Филиппенков А.А., Цикарев В.Г., Алабушев А.В.* Шихта и способ получения износостойкого материала с ее использованием методом СВС: Пат. 2691656 (РФ). 2018.
Filippenkov A.A., Tsikarev V.G., Alabushev A.V. Charge and method of manufacturing wear-resistant material using the SHS method: Pat. 2691656 (RF). 2018 (In Russ.).

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-12-19

СВС-компактирование керметов на основе TiC с использованием механически активированных смесей

© 2021 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков

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

Статья поступила в редакцию 01.12.20 г., доработана 31.01.21 г., подписана в печать 03.02.21 г.

Аннотация: Настоящая работа относится к области получения металлокерамических композиционных материалов методом СВС-компактирования. Изучено влияние механической активации (МА) металлических компонентов, содержащихся в реакционных смесях на основе системы Ti + C + Cr + Ni, при обработке размольными телами в шаровой мельнице на структуру и свойства получаемых композитов. Были использованы два способа МА металлических порошков Ti, Cr и Ni. В первом случае порошки Cr и Ni активировали размольными телами отдельно от остальных компонентов реакционных смесей, а затем смешивали с порошками титана и сажи. Показано, что предварительная МА инертных компонентов снижает температуру и скорость горения, приводя к росту среднего размера карбидных зерен. Второй способ МА заключался в совместной обработке в шаровой мельнице порошковых смесей Ti + Cr, Ti + Ni и Ti + Cr + Ni, которые затем смешивали с сажей. В этом случае обеспечивалась механическая активация частиц титана при минимальном воздействии размольных тел на порошки Cr и Ni. Это обуславливало увеличение скорости и температуры горения, уменьшение среднего размера карбидных зерен и повышение однородности структуры композитов. Предложен механизм взаимодействия реагентов (Ti + C) с участием активированных частиц Cr и Ni в зонах горения и структурообразования, согласно которому МА инертных компонентов приводит к их непосредственному участию в реакционном взаимодействии титана с углеродом, что определяет снижение скорости и температуры горения и влияет на дисперсность и однородность структуры компактных композитов. Полученные результаты были использованы для повышения однородности и измельчения структуры композита СТИМ-ЗБ (синтетического твердого инструментального материала марки ЗБ).

Ключевые слова: СВС-компактирование, СВС-композиты, TiC–Cr–Ni, механическая активация, скорость и температура горения, дисперсность и однородность микроструктуры.

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

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

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А. СВС-компактирование керметов на основе TiC с использованием механически активированных смесей. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 4. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-12-19.

SHS compaction of TiC cermets using mechanically activated mixtures

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov

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

Received 01.12.2020, revised 31.01.2021, accepted for publication 03.02.2021

Abstract: This paper focuses on obtaining cermet composite materials by SHS compaction. The study covers the effect of mechanical activation of metal components contained in reaction mixtures based on the Ti + C + Cr + Ni system when treated with grinding media in a ball mill. Two mechanical activation methods were used for Ti, Cr and Ni metal powders. In the first method, Cr and Ni powders were activated with grinding media separately from other reaction mixture components, and then

mixed with titanium and carbon black powders. It is shown that the preliminary mechanical activation of inert components reduces the temperature and rate of combustion and increases the average size of carbide grains. In the second method, Ti + Cr, Ti + Ni, and Ti + Cr + Ni powder mixtures were jointly processed in a ball mill, and then mixed with carbon black. This method provided mechanical activation of titanium particles with a minimum effect of grinding media on Cr and Ni powders. This led to an increase in the combustion rate and temperature, a decrease in the average size of carbide grains, and an increase in the composite structure homogeneity. A mechanism is proposed for the interaction of reagents (Ti + C) with the participation of activated Cr and Ni particles in combustion and structure formation zones, according to which the mechanical activation of inert components leads to their direct participation in the reaction interaction of titanium with carbon, which determines a decrease in the combustion rate and temperature and affects the fineness and structural homogeneity of compact composites. The results obtained were used to increase the structural homogeneity and fineness of the STIM-3B composite (Grade 3B synthetic hard tool material).

Keywords: SHS compaction, SHS composites, TiC–Cr–Ni, mechanical activation, combustion rate and temperature, microstructure fineness and homogeneity.

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

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

For citation: Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. SHS compaction of TiC cermets using mechanically activated mixtures. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 12–19 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-12-19.

Введение

Одним из перспективных способов получения композиционных материалов на основе тугоплавких соединений является метод СВС-компактирования [1–7]. Он включает подготовку смесей реагентов, экзотермический синтез и прессование горячего целевого продукта без использования внешних источников нагрева. Предварительное механическое активирование (МА) компонентов реакционных порошковых смесей в планетарных мельницах [8, 9] позволяет оказывать влияние на параметры синтеза и изменение микроструктуры получаемых СВС-композитов. Механоактивация обеспечивает повышение скорости реакции, расширение концентрационных пределов горения, понижение температуры воспламенения, изменение дисперсности, структуры и фазового состава металлокерамических композитов [10–16]. Нами обнаружено, что процесс МА возможно осуществлять не только в планетарных, но и в шаровых мельницах, используемых для смешения реагентов, при увеличении массы размольных тел и времени обработки [15, 16].

Цель настоящей работы — исследование влияния режимов МА металлических компонентов реакционных смесей на основе системы Ti–C–

Cr–Ni в шаровой мельнице на закономерности горения, структуру и свойства композиционных материалов.

Методика эксперимента

Реакционные смеси готовили смешиванием металлических порошков титана (марки ПТМ), хрома (ПХ-1М) и никеля (ПНЭ-1) с сажей (П804Т) в шаровой мельнице объемом 2,0 л в течение $\tau = 20$ ч при соотношении масс шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$ и угловой скорости вращения барабана 60 об/мин. Основное содержание компонентов в металлических порошках было не ниже 98 % с размером частиц менее 50 мкм. Доля углерода в саже составляла не менее 99 %, удельная поверхность находилась в пределах 12–15 м²/г, размер частиц — менее 0,2 мкм. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм.

Смеси готовили двумя способами. Первый включал предварительное активирование размольными телами в шаровой мельнице порошков Cr и Ni при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$ ($\tau = 40$ ч) и последующее смешивание их с титаном и сажей при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$ ($\tau = 20$ ч). Второй вариант состоял в совместной обработке порошков Ti + Cr и Ti + Ni

размольными телами при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$ ($\tau = 40$ ч) и дальнейшем смешении с сажей при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 4$ ($\tau = 20$ ч).

Исходные реакционные смеси массой 30 г предварительно прессовали в пресс-форме диаметром 30 мм под давлением 150–200 МПа до относительной плотности 0,55–0,60. Высота (толщина) прессованных образцов изменялась в интервале 18–22 мм, затем их помещали в реакционную пресс-форму.

Компактные образцы композитов получали методом СВС-прессования [1] в «песчаной пресс-форме» с внутренним диаметром 105 мм. Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса усилием 160 т. Давление прессования 100 МПа прикладывали к образцу через 1–2 с после инициирования реакции горения и выдерживали в течение 3–5 с.

Температуру (t_r) и скорость (u_r) горения измеряли термопарным способом по методике, описанной в [17]. В экспериментах использовали вольфрам-рениевые термопары диаметром 200 мкм. Определение t_r и u_r осуществляли на прессованных шихтовых образцах диаметром 30 мм, помещенных в реакционную пресс-форму в среде дисперсного теплоизолятора (SiO_2). Параметры горения усредняли по результатам не менее 3 измерений. Ошибка измерений не превышала 5 %.

Микроструктурный и рентгенофазовый (РФА) анализ образцов проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «UltraPlus» (Carl Zeiss, Германия) и дифрактометра «ДРОН-3» (НПО «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Идентификацию фазового состава выполняли с помощью компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину микронапряжений оценивали путем профильного анализа рентгеновских линий в специализированном программном пакете «Size&Strain» НПО «Буревестник» методом вторых моментов [18].

Микрофотографии структур шлифованных образцов исследовали с помощью методик количественной металлографии [19] по выборке не менее 150 зерен. Измерения среднего размера зерен ($R_{\text{ср}}$) проводили методом хорд. Отношение среднеквад-

ратичного отклонения длин хорд к среднему размеру зерен ($\Delta r^2/R_{\text{ср}}$) использовали для оценки однородности структуры. Металлографическую пористость (P , %) определяли точечным методом.

Экспериментальные результаты

Приготовление реакционных смесей

Предварительные эксперименты по механической активации смеси порошков титана, хрома, никеля и сажи в шаровой мельнице показали, что характеристики порошков после смешения, исследованные с помощью рентгеноструктурного анализа, практически не отличаются от аналогичных характеристик исходного порошков. Низкая эффективность воздействия размольных тел на частицы металлических порошков в ходе смешивания связана с демпфирующим действием сажи. В расчете на стехиометрическое соотношение загрузочный объем сажи в шаровой мельнице в 2,0–2,5 раза превышает объем металлических порошков. Поэтому окружающая металлические частицы сажа, как мягкая оболочка, уменьшает интенсивность действия размольных тел.

С учетом полученного результата МА порошков титана, хрома и никеля проводили отдельно на предварительной стадии.

Эффективность активации металлических порошков определяли по результатам РФА. В табл. 1 представлены структурные характеристики частиц Ti, Cr и Ni в зависимости от времени МА. Видно, что с ростом τ область когерентного рас-

Таблица 1. Структурные характеристики частиц порошков Ti, Cr и Ni

Table 1. Structural properties of Ti, Cr and Ni powder particles

Порошок	τ , ч	ОКР, Å	ρ , МПа	h , град	I , имп.
Ti	0	630	0	0,203	1270
	24	520	300	0,400	720
	48	380	350	0,440	670
	72	480	420	0,480	630
Cr	0	450	250	0,263	1580
	24	320	310	0,350	1420
	48	310	450	0,340	1440
Ni	0	650	210	0,220	2200
	24	550	320	0,410	1680
	48	420	380	0,420	1550

сеяния (ОКР) уменьшается, микронапряжения (σ) растут, полуширина (h) 100 %-ной дифракционной линии увеличивается, а ее интенсивность (I) снижается. Указанные изменения связаны с уменьшением размеров кристаллитов, повышением концентрации дефектов и микронапряжений в металлических частицах при их обработке размольными телами в шаровой мельнице. После МА металлических компонентов реакционные смеси 1–10 готовили вышеописанными двумя способами.

Параметры синтеза и микроструктуры образцов

В табл. 2 представлены параметры синтеза, микроструктуры и значения микротвердости композитов, полученных из смесей 1–10 методом СВС-компактирования. Смесь 1 обеспечивает экзотермический синтез карбида титана. Смеси 1–3 без МА использовали в качестве эталонов, с параметрами которых сравнивали характеристики активированных смесей и компактных образцов. Результаты экспериментов показали, что наличие инертных компонентов в смесях 2 и 3 (Cr или Ni), по сравнению со смесью 1, приводит к снижению скорости (u_r) и температуры (t_r) горения, при этом также уменьшается пористость (P) и размер карбидных зерен (R_{cp}). Отметим, что для смесей 1–3 отношение среднеквадратичного отклонения к среднему размеру зерен ($\Delta r^2/R_{cp}$), характеризующее однородность микроструктуры, не меняется.

Смесь 4 была приготовлена смешиванием предварительно активированного титанового порошка с порошком сажи в стехиометрическом соотношении при отношении шихты и шаров $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 4$. Как видно из табл. 2, МА титанового порошка приводит к повышению скорости (с 12 до 50 см/с) и температуры горения (с 2800 до 3050 °С), снижению пористости (с 16 до 8 %) и измельчению структуры образцов (R_{cp} уменьшается с 5,1 до 3,9 мкм).

В смесях 5 и 6 в качестве инертных компонентов использовали предварительно активированные хром и никель, которые смешивали с титаном и сажой при соотношении $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 4$.

Из табл. 2 видно, что применение предварительно активированных Cr и Ni (смеси 5, 6) приводит к уменьшению скорости и температуры горения. Размер карбидных зерен в этом случае увеличивается с 4,7 и 4,5 мкм до 5,2 и 5,5 мкм. Показатель неоднородности микроструктуры ($\Delta r^2/R_{cp} = 0,47 \pm 0,48$) практически не изменяется. Повышение микротвердости образцов TiC–20%Ni из смеси 6 (21000 МПа) по сравнению со смесью 3 (20000 МПа) связано со снижением пористости. Микротвердость измерялась только для компактных образцов, пористость которых не превышала 5,0 %.

Для приготовления смесей 7 и 8 использовали предварительно совместно активированные Ti и Cr и Ti и Ni с последующим смешиванием их с сажой при $M_{шх}/M_{шр} = 1 : 4$. При совместном акти-

Таблица 2. Параметры горения и характеристики композитов

Table 2. Combustion parameters and properties of composites

№ смеси	Состав смеси	u_r , см/с	t_r , °С	P , %	R_{cp} , мкм	Δr^2 , мкм	$\Delta r^2/R_{cp}$	HV , ГПа
1	Ti + C	12,0	2700	16,0	5,1	2,4	0,47	–
2	(Ti + C) + 20 % Cr	5,0	2100	9,0	4,7	2,2	0,47	–
3	(Ti + C) + 20 % Ni	4,5	2200	0,8	4,5	2,1	0,47	20,0
4	Ti _{МА} + C	50,0	3050	8,0	3,9	1,5	0,38	–
5	(Ti + C) + 20 % Cr _(МА)	2,8	2000	12,0	5,2	2,5	0,48	–
6	(Ti + C) + 20 % Ni _(МА)	1,5	1900	0,6	5,5	2,6	0,47	21,0
7	(Ti + 20 % Cr) _{МА} + C	20,0	2200	7,0	3,1	1,2	0,39	–
8	(Ti + 20 % Ni) _{МА} + C	25,0	2300	0,5	3,3	1,2	0,36	21,5
9	СТИМ-3Б (Ti + C + 18 % Cr + 10 % Ni)	2,5	1900	0,7	4,0	2,0	0,50	22,8
10	СТИМ-3Б _{МА} (Ti + 18 % Cr + 10 % Ni) _{МА} + C	12,0	2050	0,7	1,5	0,5	0,33	21,5

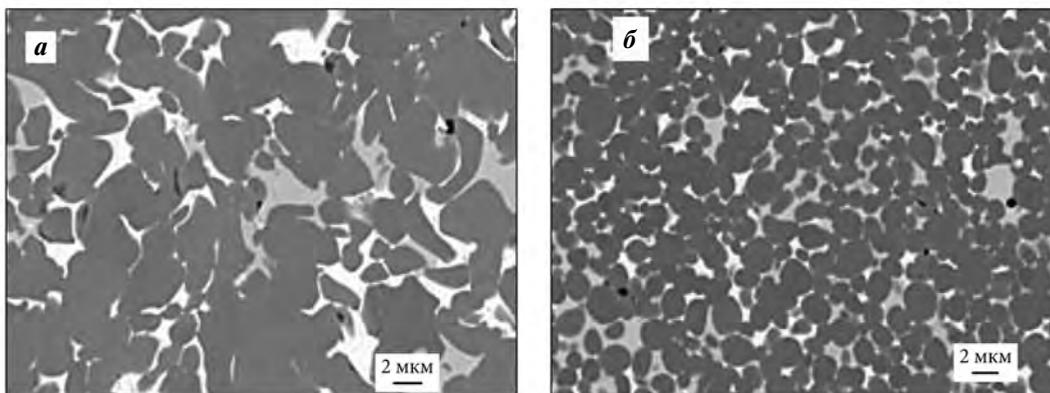


Рис. 1. Микроструктура образцов из смесей 9 (а) и 10 (б)

Fig. 1. Microstructure of samples from Mixture 9 (a) and Mixture 10 (б)

вировании металлических компонентов частицы Cr и Ni подвергаются минимальному воздействию размольных шаров по сравнению с титаном, поскольку объем титана в несколько раз превышает объем порошков хрома и никеля. То есть при совместной обработке порошков титана и хрома (никеля) в основном происходит МА титанового порошка. По данным РФА, изменений полуширины пиков Ni и Cr не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии их активирования при совместной обработке. Однако при совместной обработке металлических компонентов обеспечивается их более однородное перемешивание и распределение частиц титана и хрома (никеля) в смеси, что подтверждается улучшением показателя однородности структуры ($\Delta r^2/R_{cp}$) — от 0,47 для компактных образцов 2 и 3 до 0,39 и 0,36 для образцов 7 и 8. Более низкие значения $\Delta r^2/R_{cp}$ соответствуют более однородной структуре и уменьшению разброса по размерам зерен относительно среднего значения (R_{cp}).

Более высокие значения скорости и температуры горения для смесей 7 и 8 связаны с МА титанового порошка, что подтверждается характеристиками горения для смеси 4 ($Ti_{MA} + C$). Совместная предварительная активация титана с инертными компонентами приводит к снижению пористости, измельчению и повышению однородности структуры. Микротвердость образца TiC—20%Ni из смеси 8 выше по сравнению с образцами, полученными из смесей 3 и 6. Увеличение микротвердости для образцов из смеси 8, вероятно, связано с уменьшением пористости.

Результаты РФА показали, что значительных различий по фазовому составу между композита-

ми, полученными из активированных и неактивированных компонентов, нет. Образцы из смесей 1 и 4 (Ti + C) содержали фазу $TiC_{0,98-1,0}$, из смесей 2, 5 и 7 (Ti + C + 20 % Cr) — фазы $TiC_{0,98-1,0}$, Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, из смесей 3, 6 и 8 (Ti + C + 20 % Ni) — $TiC_{0,98-1,0}$ и Ni, образцы 9, 10 (СТИМ 3Б) — $TiC_{0,98-1,0}$, Cr_3C_2 и Ni.

Полученные результаты были использованы для изменения микроструктуры композита СТИМ-3Б. Смесей 9 и 10 по составу соответствуют сплаву СТИМ-3Б (Ti + C + 18 % Cr + 10 % Ni) [1]. Смесь 9 приготовлена без предварительной МА компонентов. Для измельчения структуры композита проводили предварительную совместную активацию порошков титана, хрома и никеля в соответствующих пропорциях (смесь 10). Как видно из табл. 2, предварительная совместная активация металлических компонентов увеличивает скорость и температуру горения, измельчает микроструктуру, повышает однородность. Средний размер карбидных зерен снижается с 4,0 до 1,5 мкм. Критерий однородности ($\Delta r^2/R_{cp}$) уменьшается с 0,5 до 0,33. Однако микротвердость у композита 10 снижается с 22,8 ГПа (композит 9) до 21,5 ГПа. Уменьшение микротвердости металлокерамического композита 10 связано с изменением формы карбидных зерен. Микроструктура композита 9 характеризуется неправильной формой карбидных зерен (рис. 1, а) в отличие от композита 10, который содержит зерна округлой формы (рис. 1, б).

Обсуждение результатов

Было изучено влияние способов МА реакционных смесей на основе Ti + C в шаровой мельнице

на структуру и свойства получаемых композитов. Первый способ включал предварительное активирование в шаровой мельнице порошков Cr и Ni отдельно от остальных порошковых компонентов с последующим перемешиванием с порошками титана и сажи. Во втором случае порошки Ti + Cr и Ti + Ni в соответствующих пропорциях (см. табл. 2) обрабатывались совместно размольными телами в шаровой мельнице и затем перемешивались с порошком сажи. При использовании первого способа происходит МА порошков Cr и Ni, что подтверждается данными РФА (см. табл. 1), а при втором — активация только титанового порошка. Воздействие размольных тел на порошки хрома и никеля, по данным РФА, минимально, поскольку объем титана в шаровой мельнице при заданных концентрациях компонентов (см. табл. 2) в несколько раз превышает объемы хрома и никеля. Предварительное активирование смесей металлических порошков Ti + Cr и Ti + Ni позволяет уменьшить средний размер карбидных зерен (R_{cp}) и повысить однородность микроструктуры композитов (о чем судят по показателю $\Delta r^2/R_{cp}$).

При первом варианте приготовления смесей, как видно из табл. 2 (смеси 5 и 6), снижаются скорость и температура горения (по сравнению со смесями 2 и 3 без МА компонентов), а также пористость и увеличивается средний размер карбидных зерен. Изменение микроструктуры, по-видимому, связано с тем, что взаимодействие углерода происходит не с чистым титаном, а с Ti—Cr- или Ti—Ni-расплавами. Отметим, что размер карбидных зерен возрастает при использовании активированных компонентов (смеси 5 и 6) по сравнению с неактивированными инертными (смеси 2 и 3). На основании теоретических представлений о горении и структурообразовании в системе Ti + C [4, 20—23] увеличение R_{cp} может быть связано с более длительным временем существования жидкой фазы на основе Ti—Cr—C и Ti—Ni—C (по сравнению с Ti—C), в которой формируются и растут зерна карбида титана. В случае с активированным никелем консолидированные образцы обладают более крупными зёрнами (см. табл. 2) по сравнению с образцами, для приготовления которых применяли активированный хром. Вероятно, это связано с различающимся временем роста карбидных зерен в расплавах Ti—Ni—C и Ti—Cr—C: в первом расплаве оно больше, чем во втором, из-за разницы в температурах плавления Ni (1453 °C) и Cr (1857 °C).

Второй способ предварительного совместного активирования металлических компонентов (Ti + Cr и Ti + Ni) смесей позволил синтезировать металлокерамические композиты с более мелкодисперсной структурой (7 и 8 по сравнению с 2 и 3). Основной причиной измельчения структуры сплавов являются использование МА титановых частиц и практическое отсутствие активирования частиц хрома и никеля. Сравнение характеристик смесей и компактных образцов 1 и 4 (см. табл. 2) показывает, что МА титановых частиц для состава Ti + C существенно увеличивает скорость и температуру горения, приводит к уменьшению пористости и размеров карбидных зерен.

Из представленных данных следует, что применение второго способа приготовления смесей является более эффективным для получения композитов с мелкодисперсной и однородной микроструктурой. Полученные результаты были использованы для синтеза сплава СТИМ-3Б [1] с целью измельчения его структуры. Композит СТИМ-3Б (9 в табл. 2) синтезирован из смеси компонентов без предварительной МА. Композит СТИМ-3Б (10 в табл. 2) синтезирован из совместно активированных металлических компонентов (Ti + Cr + Ni). Данный способ позволил уменьшить средний размер зерен и улучшить структурную однородность ($\Delta r^2/R_{cp}$).

Выводы

1. Изучено влияние механической активации металлических компонентов, содержащихся в реакционных смесях Ti + C + (Cr + Ni), при обработке размольными телами в шаровой мельнице на структуру и свойства получаемых композитов. Были использованы два способа механической активации металлических порошков Ti, Cr и Ni: в первом варианте порошки Cr и Ni активировали размольными телами отдельно от остальных компонентов реакционных смесей, а затем смешивали с порошками титана и сажи; во втором случае проводили совместную предварительную обработку металлических компонентов в шаровой мельнице: Ti + Cr, Ti + Ni и Ti + Cr + Ni.

2. Показано, что предварительная МА инертных компонентов (Cr и Ni) снижает температуру и скорость горения и увеличивает средний размер карбидных зерен.

3. Установлено, что после совместной предварительной обработки металлических порошков в

шаровой мельнице повышаются скорость и температура горения, уменьшается средний размер карбидных зерен и улучшается однородность структуры СВС-композитов.

4. Полученные результаты использованы для повышения однородности и измельчения структуры композита СТИМ-3Б.

Литература/References

1. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *Int. J. SHS*. 2008. Vol. 17. P. 242–265.
2. Путьлин А.Н. Силовое компактирование в СВС-процессах. В кн.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.
Pityulin A.N. Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice*. Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333–353 (In Russ.).
3. Федотов А.Ф. Закономерности уплотнения и формообразования при СВС-прессовании с сыпучей оболочкой. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008. No. 1. С. 16–23.
Fedotov A.F. Regularities of compaction and shaping during SHS pressing with a free-flowing shell. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2008. No. 1. P. 16–23 (In Russ.).
4. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. М.: МИСиС, 2011. С. 218–308.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Advanced materials and technologies for self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011. P. 218–308 (In Russ.).
5. Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C. Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr–Ti–C system. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 465. No. 1–2. P. 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.092>.
6. Xinghong Zhang, Xiaodong He, Jiecai Han, Wei Qu, Kvanin V.L. Combustion synthesis and densification of large-scale TiC–xNi cermets. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 3. P. 183–187.
7. Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, Xiao-Dong He, Kvanin V.L. Combustion synthesis and thermal stress analysis of TiC–Ni functionally graded materials. *J. Mater. Synth. Process.* 2000. Vol. 8. No. 1. P. 29–34.
8. Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. Вып. 19. С. 10–28.
Boldyrev V.V. Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. Ed. E.G. Avvakumov. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN. 2009. Iss. 19. P. 10–28 (In Russ.).
9. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000. No. 6. С. 61–67.
Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kolesnichenko K.V. Regularities of the effect of preliminary mechanical activation on the reactivity of titanium-based SHS mixtures. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2000. No. 6. P. 61–67 (In Russ.).
10. Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes. *Int. J. SHS*. 2000. Vol. 9. No. 3. P. 307–320.
11. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deida C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.F. Role mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5227–5230.
12. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погочев Ю.С. Влияние способа механического активирования реакционной смеси на скорость распространения волны СВС-реакций и микроструктуру твердого композита TiC–Ni. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2009. No. 3. С. 31–35.
Kochetov N.A., Rogachev A.S., Pogozhev Yu.S. The influence of the method of mechanical activation of the reaction mixture on the wave propagation velocity of SHS reactions and the microstructure of the TiC–Ni alloy. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2009. No. 3. P. 31–35 (In Russ.).
13. Khachatour V. Manukyan, Ya-Cheng Lin, Sergei Rouvimov, Paul J. McGinn, Alexander S. Mukasyan. Microstructure-reactivity relationship of Ti + C reactive nanomaterials. *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. Art. 024302. <https://doi.org/10.1063/1.4773475>.
14. Alam M.S., Shafirovich E. Mechanically activated combustion synthesis of molybdenum silicides and borosilicides for ultrahigh-temperature structural applications. *Proc. Combust. Inst.* 2015. Vol. 35. P. 2275–2281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.019>.
15. Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Forced SHS compaction of Ti–B blends: Influence of mixing conditions and sam-

- ple mass. *Int. J. SHS*. 2020. Vol. 29. No. 2. P. 100–103. DOI: 10.3103/S106138622002003X.
16. Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. TiC–20%Cr(Ni) composites by forced SHS compaction: Influence of mechanical activation mode. *Int. J. SHS*. 2021. Vol. 30. No. 1. P. 58–59. DOI: 10.3103/S1061386221010039.
17. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Шербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспект. материалы*. 2020. No. 3. С. 50–60. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. The effect of the morphology of titanium powders on the SHS parameters and the structure of compact titanium diboride. *Perspektivnye materialy*. 2020. No. 3. P. 50–60 (In Russ.). DOI: 10.30791 / 1028-978X-2020-3-50-60.
18. Дымченко Н.П., Шишлянникова Л.М., Ярославцева Н.Н. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов. В сб.: *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: Машиностроение: Ленингр. отд-ние, 1974. Вып. 15. С. 37–45.
Dymchenko N.P., Shishlyannikova L.M., Yaroslavtseva N.N. The use of computers in calculating the fine crystalline structure of polycrystals by the second and fourth moments method. In: *Equipment and methods of X-ray analysis*. Leningrad: Mashinostroenie, 1974. Iss. 15. P. 37–45 (In Russ.).
19. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977.
Chernyavskii K.S. Stereology in metal science. Moscow: Metallurgiya, 1977 (In Russ.).
20. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом. *Физика горения и взрыва*. 1976. Т. 12. No. 6. С. 945–949.
Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Capillary spreading of liquid metal during combustion of titanium-carbon mixtures. *Fizika goreniya i vzryva*. 1976. Vol. 12. No. 6. P. 945–949 (In Russ.).
21. Рогачев А.С., Мержанов А.Г. К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах. *Докл. РАН*. 1999. Т. 365. No. 6. С. 788–791.
Rogachev A.S., Merzhanov A.G. On the theory of the relay-race mechanism of combustion wave propagation in heterogeneous media. *Doklady RAN*. 1999. Vol. 365. No. 6. P. 788–791 (In Russ.).
22. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы Ti + C). *Докл. РАН*. 2004. Т. 398. No. 1. С. 72–76.
Seplyarsky B.S., Vadchenko S.G. The role of convective heat transfer in the processes in gasless combustion by the example of combustion of the Ti–C system. *Doklady Physical Chemistry*. 2004. Vol. 398. Pt. 1. P. 203–207. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000041487.87644.26>.
23. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. CRC Press, 2012.

УДК 544.3-971.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-20-29

Термически сопряженные СВС-процессы в слоевой системе (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al): экспериментальное и теоретическое исследование

© 2021 г. Р.М. Габбасов¹, В.Д. Китлер¹, В.Г. Прокофьев^{1,2}, А.М. Шульпеков¹

¹ Томский научный центр (ТНЦ) СО РАН, г. Томск, Россия

² Томский государственный университет (ТГУ), г. Томск, Россия

Статья поступила в редакцию 05.11.20 г., доработана 19.03.21 г., подписана в печать 29.03.21 г.

Аннотация: Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию механизмов горения реакционных смесей в режиме «химической печи» в трехслойном образце Ni–Al/Ti–Co/Ni–Al. Экспериментальные исследования проводили в реакторе в среде аргона при атмосферном давлении и температуре окружающей среды 298 К на прямоугольных образцах, спрессованных из порошковых смесей Ni–Al и Ti–Co в виде трехслойного пакета. Акцепторный слой (Ti–Co) находился в середине образца, а донорный (Ni–Al) – снаружи. В эксперименте варьировали толщину акцепторного слоя от 4,3 до 13 мм, а толщина донорного слоя (4,7 мм) оставалась постоянной. Установлено, что с увеличением толщины акцепторного слоя скорость распространения фронта волны горения и температура инициирования реакции снижаются, а максимальная температура во фронте остается постоянной, равной температуре плавления конечного продукта. Время прогрева акцепторного слоя до начала реагирования возрастает. При толщине акцепторного слоя меньше толщины донорного реагирование акцепторной смеси осуществляется в режиме теплового взрыва. Максимальная температура в этом случае выше температуры плавления конечного продукта. С увеличением толщины акцепторного слоя происходит смена режимов синтеза внутреннего слоя: стационарный – пульсирующий – срыв горения. Построена математическая модель высокотемпературного синтеза трехслойного образца в размерных переменных с учетом теплообмена с окружающей средой. В результате экспериментальных исследований и численных расчетов установлена критическая толщина внутреннего слоя 15 мм, при которой горение внутреннего слоя становится невозможным при фиксированных размерах донорных слоев. Критические условия распространения волны горения по акцепторному слою слабо зависят от источника внешнего нагрева. Экспериментальная методика и математическая модель горения слоевой системы могут быть применены для оценки критических условий синтеза металлокомпозитов во фронтальном режиме горения.

Ключевые слова: СВС, температура горения, химическая печь, донорная смесь, акцепторная смесь.

Габбасов Р.М. – канд. техн. наук, науч. сотр. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/4). E-mail: ramilus@yandex.ru.

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

Прокофьев В.Г. – докт. физ.-мат. наук, проф. кафедры математической физики ТГУ (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), вед. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: pvg@ftf.tsu.ru.

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

Для цитирования: Габбасов Р.М., Китлер В.Д., Прокофьев В.Г., Шульпеков А.М. Термически сопряженные СВС-процессы в слоевой системе (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al): экспериментальное и теоретическое исследование. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. № 4. С. 20–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-20-29.

Thermally coupled SHS processes in (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) layered system: experimental and theoretical study

R.M. Gabbasov¹, V.D. Kitler¹, V.G. Prokof'ev^{1,2}, A.M. Shul'pekov¹

¹ Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS), Tomsk, Russia

² Tomsk State University, Tomsk, Russia

Received 05.11.2020, revised 19.03.2021, accepted for publication 29.03.2021

Abstract: The paper focuses on the theoretical and experimental study of the mechanisms of reaction mixture combustion in the «chemical oven» mode in a three-layer Ni–Al/Ti–Co/Ni–Al sample. Experimental studies were carried out in a reactor in an argon

atmosphere at atmospheric pressure and an ambient temperature of 298 K on rectangular samples pressed from Ni–Al and Ti–Co powder mixtures in the form of a three-layer package. The Ti–Co acceptor layer was in the middle of the sample, and the Ni–Al donor layer was outside. The acceptor layer thickness was varied from 4.3 to 13 mm, while the donor layer thickness (4.7 mm) remained constant. It was found that as the acceptor layer thickness increases, the combustion wave front propagation velocity and reaction initiation temperature decrease, and the maximum temperature in the front remains constant and equal to the melting point of the final product. The time of acceptor layer heating before the reaction increases. The acceptor mixture reaction proceeds in the thermal explosion mode when the thickness of the acceptor layer exceeds that of the donor one. Maximum temperature in this case is higher than the melting point of the final product. The inner layer synthesis modes change with an increase in the acceptor layer thickness: stationary – pulsating – extinction. The mathematical model of the three-layer sample high-temperature synthesis in dimensional variables is constructed taking into account heat transfer with the environment. As a result of experimental studies and numerical calculations, the critical thickness of the inner layer was found to be 15 mm, at which the inner layer combustion becomes impossible at fixed sizes of donor layers. Critical conditions for the combustion wave propagation along the acceptor layer are weakly dependent on the external heating source. The experimental technique and mathematical model of the layered system combustion can be used to assess the critical conditions for the metal composite synthesis in the frontal combustion mode.

Keywords: SHS, combustion temperature, chemical oven, donor mixture, acceptor mixture.

Gabbasov R.M. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Department of structural macrokinetics, Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Academicheskii pr., 10/4). E-mail: ramilus@yandex.ru.

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

Prokof'ev V.G. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of the SB RAS, prof. of the Department of mathematical physics of the Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin pr., 36). E-mail: pvg@ftf.tsu.ru.

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

For citation: Gabbasov R.M., Kitler V.D., Prokof'ev V.G., Shul'pekov A.M. Thermally coupled SHS processes in (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) layered system: experimental and theoretical study. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 20–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-20-29.

Введение

Высокотемпературный синтез в слоевых композициях позволяет расширить класс материалов и соединений с использованием термически сопряженных процессов [1–9].

Основы термодинамической теории сопряженных волн горения в слоевых системах, а также обоснование эффективности регулирования температуры в зависимости от размеров сопряженных слоев и характерных времен процесса представлены в работе [10]. Термодинамический и кинетический анализ для широкого диапазона сопряженных СВС-реакций проведен в [11]. В [12] экспериментально изучен синтез двухслойной композиции (Ti–Al)/(Ni–Al) во фронтальном режиме горения с помощью визуальной термографии. Теоретическое исследование формирования NiAl в сильно неизотермических условиях на основе кинетической диффузионной модели с использованием равновесной фазовой диаграммы Ni–Al и экспериментально измеренных коэффициентов диффузии выполнено в [13].

Ряд работ посвящен математическому моделированию и численному исследованию процессов распространения волн горения в слоевых системах в безразмерной математической постановке [14–18], что не позволяет провести количественное сравнение с экспериментальными данными. В зависимости от способа инициирования горения слоевой системы при моделировании используется одномерный или двумерный подход. Придерживаясь терминологии, предложенной в [1], одномерная модель соответствует вертикальному слоевому пакету, а двумерная — горизонтальному. В последнем случае зажигание в смежных слоях осуществляется одновременно и слои обмениваются теплом по кондуктивному механизму. В случае вертикального слоевого пакета велика вероятность срыва волны горения при переходе через акцепторный слой с низкой калорийностью смеси (инертный слой) [19].

В зависимости от соотношения характерных времен горения донорной и акцепторной смесей

в [14] получены три режима горения трехслойного образца: управления, отрыва и индукционный (теплового взрыва). В данной работе выполнено комплексное исследование (эксперимент и математическое моделирование) синтеза интерметаллида титан—кобальт в режиме «химической печи» с использованием в качестве донорной смеси шихты Ni + Al. Интерметаллиды на основе титана и кобальта перспективны в качестве жаростойких конструкционных материалов и сплавов в ортопедии. Кроме того, системы Ti—Co и Ni—Al реагируют в безгазовом режиме, имеют близкие температуры фронта, хорошо изучены и удобны для экспериментального и теоретического моделирования.

Экспериментальная часть

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки никеля (УТ1, 99,9 % Ni, размер частиц $d < 20$ мкм), алюминия (АСД, 99,7 % Al, $d < 10$ мкм), титана (ПТМ(А), 99,7 % Ti, $d < 40$ мкм), кобальта (ПК1, 99,7 % Co, $d < 40$ мкм). Для проведения экспериментов готовили две смеси — донорную (Ni + 31,5 мас.% Al) и акцепторную (Ti + 71,1 мас.% Co) — путем перемешивания исходных порошков в шаровом смесителе. Образцы получали следующим образом: в пресс-форму прямоугольного сечения с геометрическими размерами 50×14 мм засыпали слой донорной смеси, затем слой акцепторной и снова слой донорной. Готовили серии образцов с массой акцепторного слоя от 10 до 30 г с шагом 5 г. Масса донорной смеси оставалась постоянной для всех экспериментов и составляла 10 г. Количество образцов в серии было не менее трех. Получившийся трехслойный пакет для всех образцов прессовали до относительной плотности 0,55 (Ni + Al) и 0,48 (Ti + 2Co). Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Синтез проводили в реакторе в среде аргона при атмосферном давлении и температуре окружающей среды 298 К. Образец в реактор устанавливали вертикально. В качестве поджигающей таблетки использовали смесь порошков титана (70 мас.%) и бора (30 мас.%), инициирование осуществляли электрической спиралью.

Термопарные измерения выполняли с помощью вольфраморениевых термопар ВР5/ВР20, которые размещали в акцепторном и донорном слоях. Термограммы записывали с помощью АЦП

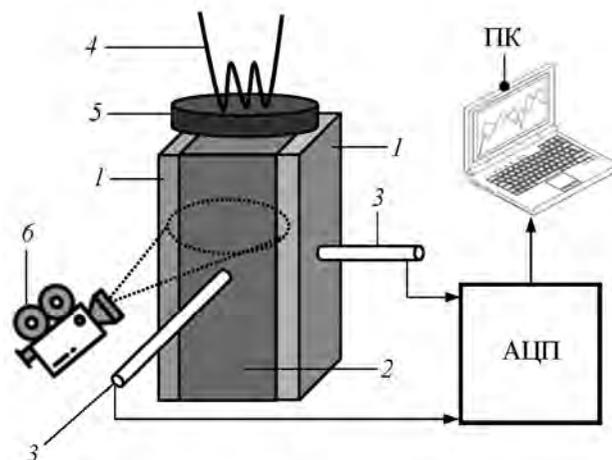


Рис. 1. Экспериментальная установка

1 — слой Ni + Al; 2 — слой Ti + 2Co; 3 — термопары; 4 — вольфрамовая спираль; 5 — поджигающая смесь; 6 — скоростная видеокамера

Fig. 1. Experimental setup

1 — Ni + Al layer; 2 — Ti + 2Co layer; 3 — thermocouples; 4 — tungsten coil; 5 — igniting mixture; 6 — high-speed video camera

LA20USB (ЗАО «Руднев—Шиляев», г. Москва) на персональный компьютер.

Скорость распространения фронта волны горения определяли из видеозаписи процесса горения с использованием высокоскоростной видеокамеры «Motion ProX-3» (Imaging Solutions GmbH, Германия) (частота кадров 100 и 300 с⁻¹). Фазовый состав продуктов синтеза изучали на портативном настольном рентгеновском приборе РИКОР (излучение CoK_{α}), предоставленном ТомЦКП СО РАН (г. Томск). Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью базы кристаллографических данных PDF4. Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Axiovert 200M» (Carl Zeiss, Германия).

Результаты экспериментов

В экспериментах определяли влияние толщины акцепторного слоя (x_0) на скорость (V), максимальную температуру ($T_{\text{макс}}$) и температуру инициирования (T_0) фронта горения в акцепторном слое. Средние значения этих показателей приведены в таблице. Отметим, что скорость распространения фронта горения в донорном слое Ni—Al толщиной 4,7 мм составляла 45 мм/с, а максимальная температура донорного слоя не зависела от тол-

Параметры волны горения акцепторного слоя

Parameters of acceptor layer combustion wave

№ серии	x_0 , мм	t_0 , с	T_0 , К	$T_{\text{макс}}$, К	V , мм/с
1	$4,3 \pm 0,1$	—	—	1510 ± 10	—
2	$6,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	1230 ± 10	1420 ± 12	$24,1 \pm 0,1$
3	$8,6 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,2$	1160 ± 20	1440 ± 8	$10,2 \pm 0,2$
4	$10,8 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,1$	1100 ± 12	1440 ± 14	$5,9 \pm 0,1$
5	$13,0 \pm 0,2$	$20,3 \pm 0,3$	1070 ± 8	1440 ± 10	$3,2 \pm 0,1$

щины акцепторного слоя и составляла в среднем 1870 К.

Для реализации процесса горения смеси Ti + 2Co требуется предварительный нагрев до температуры не менее 770 К [20]. Функцию подогрева исходной смеси в нашем случае выполняет донорная смесь Ni + Al.

Максимальная температура фронта горения акцепторного слоя практически не зависит от толщины и соответствует температуре плавления конечного продукта (TiCo₂) [20]. Образцы серии 1 (см. таблицу) реагируют в режиме «теплового взрыва», поэтому $T_{\text{макс}}$ для них будет выше, а скорость горения в этом случае не измеряли. Значение t_0 соответствовало промежутку времени от начала нагрева до начальной стадии реагирования смеси Ti + 2Co (T_0 — точка излома термограммы на рис. 2) в центре акцепторного слоя. Как показали экспериментальные исследования, температура инициирования волны (T_0) в акцепторном слое повышается при уменьшении его толщины (рис. 2), что обусловлено эффектом подогрева от донорных слоев. Наоборот, скорость распространения фронта в акцепторном слое снижается с увеличением его толщины, что связано с уменьшением T_0 [20].

Скорость фронта волны горения в донорных слоях значительно больше, чем в акцепторном слое. Таким образом, фронт в акцепторном слое движется с определенной задержкой относительно донорного. Собственно, именно такой режим синтеза, согласно [10], и называется «химической печкой». Данный эффект демонстрируется на последовательных кадрах видеосъемки образцов серии 2, представленных на рис. 3. При увеличении толщины акцепторного слоя время задержки t_0 монотонно возрастает. Это связано с увеличением времени прогрева смеси Ti + 2Co от 298 К до T_0

(рис. 2). Подобное тепловое взаимодействие фронтов для двухслойной системы (Ti—Al)/(Ni—Al) регистрировали в работе [12].

Для образцов серии 5 распространение волны горения происходит в пульсирующем режиме (рис. 4). Как видно из продольного разреза образца, структура акцепторного слоя представляет собой чередование прореагировавших слоев (светлые на рис. 4, в) и непрореагировавших (темные). При толщине акцепторного слоя выше 15 мм горение не наблюдается.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы серии 3 состоят из фаз Co₂Ti, Co_{1,875}Ti_{1,04} и Co (рис. 5).

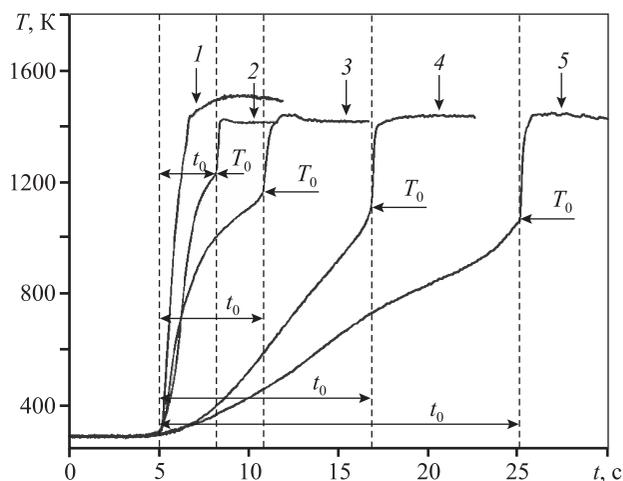


Рис. 2. Типичные термограммы процесса горения системы Ti + 2Co

Номер кривой соответствует номеру серии образца в таблице

Fig. 2. Typical thermograms of the Ti + 2Co system combustion process

Curve number corresponds to sample series number in the table

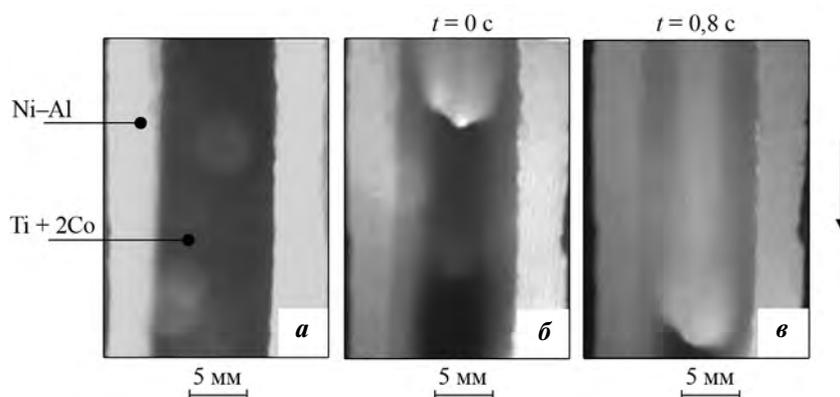


Рис. 3. Кадры видеосъемки процесса горения образцов серии 2 системы NiAl/TiCo₂/NiAl (скорость видеосъемки 300 с⁻¹)

a – кадр после прохождения волны горения в слоях Ni–Al

б, в – кадры движения фронта волны горения в слое Ti + 2Co в разные промежутки времени

Стрелкой показано направление движения волн горения

Fig. 3. Video frames of Series 2 NiAl/TiCo₂/NiAl sample combustion process (video recording speed is 300 s⁻¹)

a – frame after combustion wave propagation in Ni–Al layers

б, в – frames of combustion wave front movement in Ti + 2Co layer in different periods of time

Arrow indicates the direction of combustion wave movement

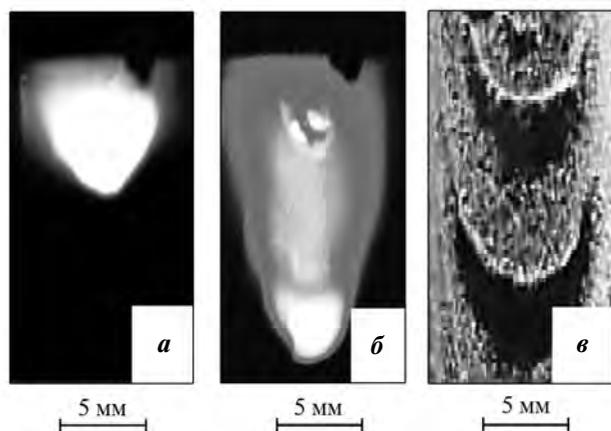


Рис. 4. Последовательные кадры видеосъемки (*a, б*) и фотография шлифа продольного разреза (*в*) для образцов серии 5 (скорость видеосъемки 100 с⁻¹)

Fig. 4. Successive video frames (*a, б*) and longitudinal section photo (*в*) for Serier 5 samples (video recording speed is 100 s⁻¹)

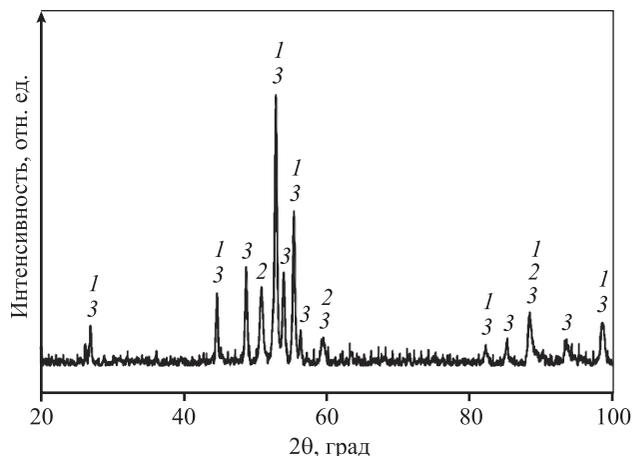


Рис. 5. Дифрактограмма образца серии 3
Обозначение фаз: 1 – Co₂Ti; 2 – Co; 3 – Co_{1,875}Ti_{1,04}

Fig. 5. XRD pattern of Series 3 sample
Phase designation: 1 – Co₂Ti; 2 – Co; 3 – Co_{1,875}Ti_{1,04}

Теоретическая часть

Рассматривается безгазовое горение плоско-трехслойного пакета прямоугольного сечения. Параметры и состав внешних слоев из смеси Ni + Al совпадают, а внутренний слой из смеси Co + Ti имеет однородную макроструктуру. На рис. 6 представлены структура образца и схема органи-

зации горения. Целью математического моделирования и серии численных расчетов является определение критической толщины донорного слоя (критическое отношение объемов акцепторной и донорной смесей), при которой полностью реагирует акцепторный слой максимальной толщины. Для решения поставленной задачи необходимо знать, согласно [10], характерные времена реакций в до-

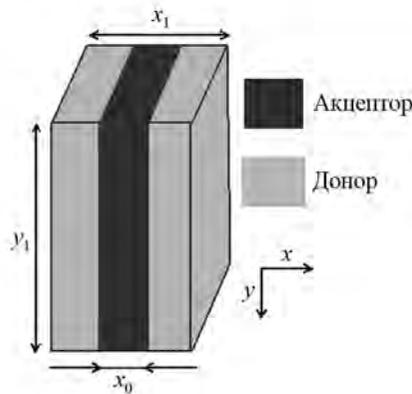


Рис. 6. Схема образца и организации горения
 Fig. 6. Sample and burning diagram

норной и акцепторной смесях, соотношение размеров слоев и параметр внешнего теплообмена, что позволяет использовать квазигомогенный подход и классическую модель безгазового горения. Следует отметить, что детальное изучение микроструктуры волны горения и связанных с ней режимов горения [21] выходят за рамки данного исследования.

Образец имеет плоскость симметрии, что позволяет уменьшить вдвое расчетную область и ограничиться рассмотрением двух слоев — внутреннего и внешнего. Внешний слой, являясь слоем-донором, обеспечивает тепловой энергией внутренний слой. Зажигание осуществляется при одновременном контакте всех слоев образца с накаливаемой поверхностью в плоскости, перпендикулярной плоскости симметрии образца, что соответствует горизонтальному слоеному пакету [1]. Противоположная плоскости зажигания поверхность образца теплоизолирована.

Горение смеси Ni—Al сопровождается плавлением компонентов. Аналитическая оценка капиллярного течения для мелкодисперсной смеси [22] показывает существенно меньший вклад конвекции по сравнению с кондуктивной составляющей теплопереноса. Акцепторная смесь Ti + 2Co реагирует при температуре ниже температуры плавления компонентов. Исследуемая слоевая система (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) соответствует типичному представлению о «химической печке» — сначала быстро сгорают донорные слои, затем реагирует акцепторная смесь [10]. Для математического описания волнового режима синтеза используется классическая модель безгазового горения в двумерной постановке [17, 23]. Система уравнений, описывающая нестационарное горение безгазовой

смеси с явным выделением поверхности раздела между слоями, включает уравнения теплопроводности и химического превращения для донорной ($i = 1$) и акцепторной ($i = 2$) смесей:

$$c_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \lambda_i \left(\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_i}{\partial y^2} \right) + Q_i \rho_i K_i(T_i) e^{(T_i - T_k)}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = (1 - \eta_i) K_i(T_i) e^{(T_i - T_k)}. \quad (2)$$

Область акцепторного слоя ($i = 1$): $0 < x < x_0/2$, область донорного слоя ($i = 2$): $x_0/2 < x < x_1/2$.

Граничные и начальные условия имеют следующий вид:

$$y = 0: T_i(x, 0, t) = T_w(t < t_w), \quad \frac{\partial T_i(x, 0, t)}{\partial y} = 0(t < t_w),$$

$$y = y_1: \frac{\partial T_i(x, y_1, t)}{\partial y} = 0,$$

$$x = 0: \frac{\partial T_1(0, y, t)}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$x = x_1/2: \lambda_2 \frac{\partial T_2(x_1/2, y, t)}{\partial x} - \alpha(T_0 - T_2(x_1/2, y, t)) = 0,$$

$$x = x_0/2: T_1 = T_2, \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x},$$

$$t = 0: T_i = T_0, \quad \eta_i = 0.$$

Здесь x_1, y_1 — размеры всего образца; x_0 — толщина акцепторного слоя; T_1 — текущая температура смеси Ni + Al; T_2 — текущая температура смеси Co + Ti; T_0 — начальная температура; t — время; $K_i(T_i) = k_{0i} \exp[-E_i/(RT_i)]$, k_{0i} , E_i — соответственно константа скорости, предэкспонент и энергия активации химической реакции; $e^{(T - T_k)}$ — единичная функция Хэвисайда; T_k — температура «обрезки» скорости химической реакции; Q_i — тепловой эффект реакции; R — газовая постоянная; η_i — глубина превращения; λ_i, ρ_i, c_i — теплопроводность, плотность и теплоемкость смеси.

Значения термокинетических констант для смеси Ni—Al взяты из работы [24]: $E_1 = 135$ кДж/моль, $Q_1 = 960$ кДж/кг, $\lambda_1 = 9$ Вт/(м·К), $\rho_1 = 3500$ кг/м³, $c_1 = 598$ Дж/(кг·К), а для смеси Ti—2Co — из работ [20, 25]: $E_2 = 190$ кДж/моль, $Q_2 = 660$ кДж/кг, $\lambda_2 = 12$ Вт/(м·К), $\rho_2 = 7640$ кг/м³, $c_2 = 448$ Дж/(кг·К). Коэффициент теплоотдачи от образца в окружающую среду — $\alpha = 7,9$ Вт/(м²·К). Начальная температура и температура нагретой поверхности при-

няты, соответственно, равными $T_0 = 300$ К и $T_w = 1900$ К. Температура «обрезки» скорости химической реакции $T_k = 450$ К. Такой выбор обусловлен тем, что, согласно [20], для образования фазы $TiCo_2$ необходим подогрев до 500 °С. Значение предэкспонента $k_{01} = 8,1 \cdot 10^6$ с⁻¹ подобрано таким образом, чтобы расчетная скорость горения системы Ni–Al соответствовала экспериментально регистрируемому значению скорости горения 45 мм/с, а предэкспонент $k_{02} = 4,4 \cdot 10^8$ с⁻¹ соответствует скорости горения образцов серии 3 при максимальной температуре $T_{\text{макс}} = 1443$ К. Длина образца $y_1 = 50$ мм и толщина донорного слоя $(x_1 - x_0)/2 = 4,7$ мм соответствовали экспериментальным данным. Значения x_0, x_1 варьировались. Длительность теплового импульса от внешнего источника равна $t_w = 0,2$ с. Выбранные значения длительности теплового импульса и температуры нагретой поверхности обеспечивали устойчивое зажигание (формирование волны горения) в широком диапазоне изменения толщин слоев. Избыток энтальпии от

внешнего источника нагрева, поступающий в слоевую систему, составляет не более 1 % от суммарного выделения энергии в ходе химических реакций и не влияет на решение поставленной задачи.

Численное решение приведенной системы уравнений получено методом покоординатного расщепления с использованием неявной схемы и со вторым порядком аппроксимации по пространственной координате. Принятые шаги интегрирования $h = 0,05$ мм и $\tau = 0,0002$ с обеспечивали устойчивость численных расчетов для выбранного диапазона значений параметров задачи. Верификация результатов численного решения включала в себя проверку на сеточную сходимость. Погрешность вычисления температуры на границе между слоями не превышала 1,6 %.

Результаты численных расчетов

Основной целью решения задачи (1)–(3) был расчет критических условий реагирования акцеп-

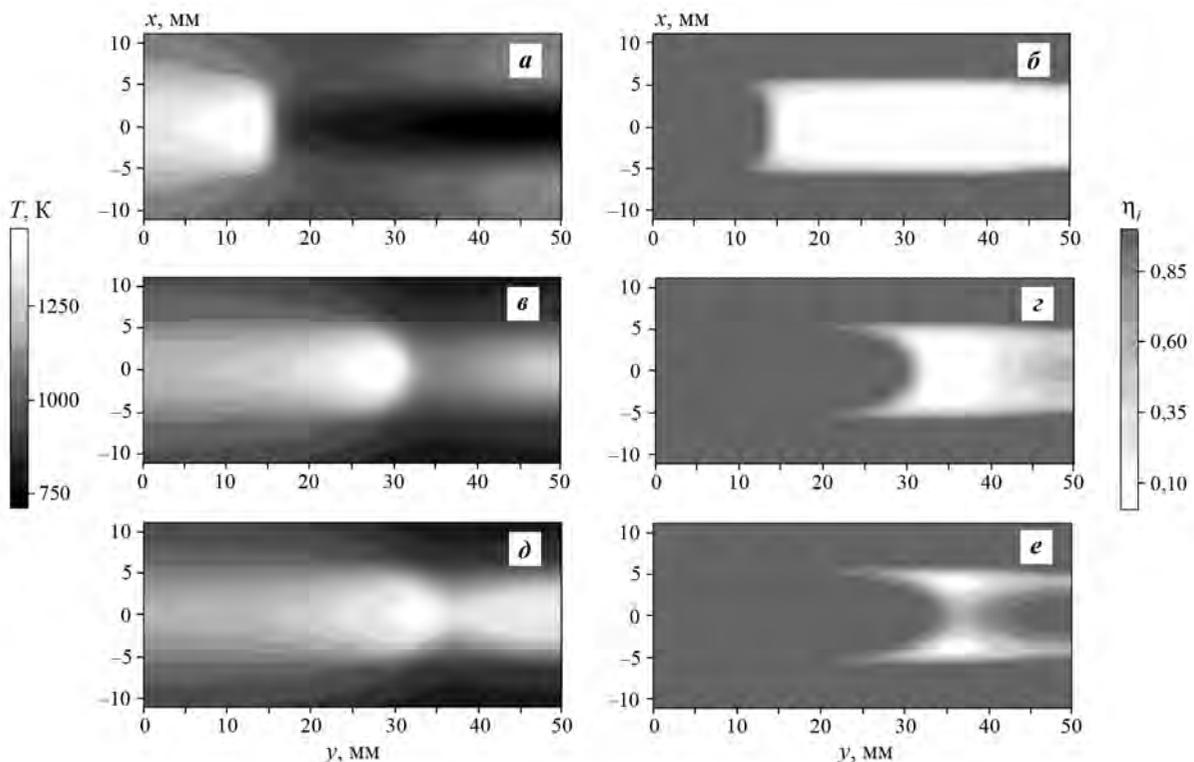


Рис. 7. Температурное (*а, в, д*) и концентрационное (*б, з, е*) поле в докритическом режиме горения акцепторного слоя $x_0 = 14,2$ мм; t , с: 6 (*а, б*), 10,1 (*в, з*), 10,8 (*д, е*)

Fig. 7. Temperature (*a, в, д*) and concentration (*б, з, е*) field in subcritical acceptor layer burning mode $x_0 = 14.2$ mm; t , s: 6 (*a, б*), 10.1 (*в, з*), 10.8 (*д, е*)

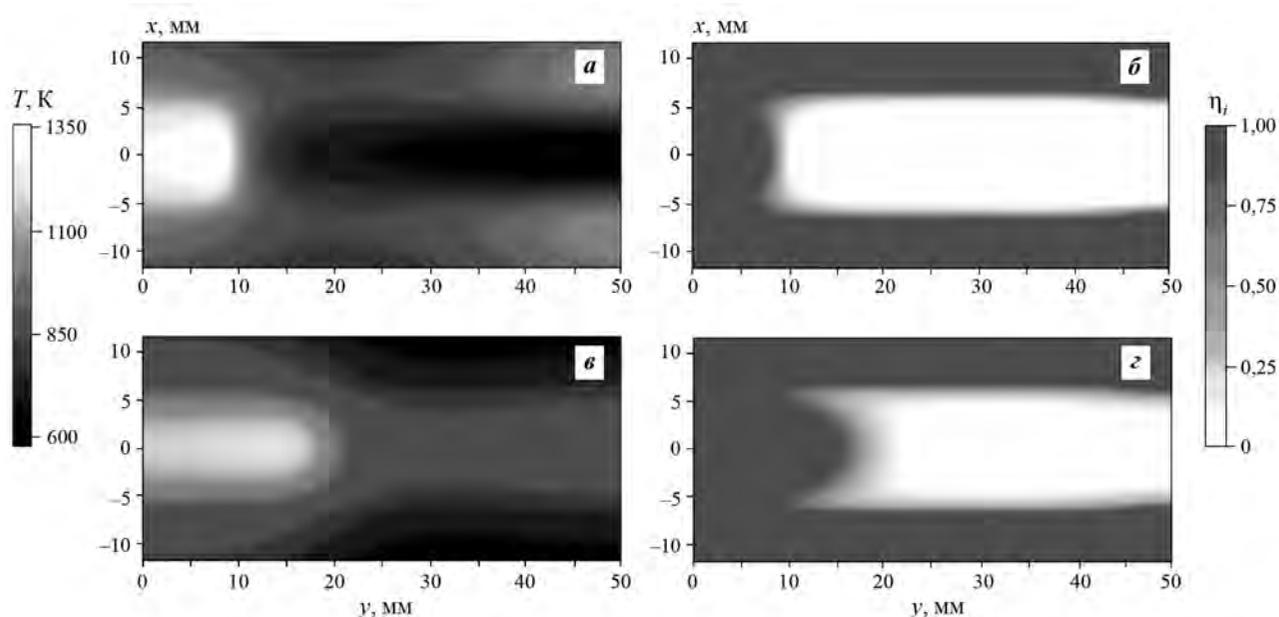


Рис. 8. Температурное (*а, в*) и концентрационное (*б, г*) поле в сверхкритическом режиме горения акцепторного слоя
 $x_0 = 12,8$ мм; $t = 6$ с (*а, б*), 18 (*в, г*)

Fig. 8. Temperature (*a, в*) and concentration (*б, г*) field in supercritical acceptor layer burning mode
 $x_0 = 12.8$ mm; $t = 6$ s (*a, б*), 18 (*в, г*)

торного слоя в режиме «химической печи», определяемых соотношением толщин акцепторного и донорного слоев. Вследствие большого различия собственных скоростей горения донорной и акцепторной смесей горение внутреннего слоя происходит с определенной задержкой по времени с момента выгорания внешних слоев (рис. 7).

Максимальная расчетная температура горения внутреннего слоя составила 1418 К, что близко к экспериментально регистрируемому значению 1443 К. Температура донорных слоев в рассматриваемом временном интервале лежит в пределах $840 < T < 1160$ К. Вблизи предела горения внутреннего слоя (образец серии 5 в эксперименте) фронт имеет параболическую форму (см. рис. 4) и распространяется в автоколебательном режиме, что обусловлено снижением температуры и частичным реагированием прилегающих к внешним слоям областей акцепторной смеси. При этом происходит сужение «канала реагирования» донорного слоя (рис. 7, *з*). Пульсация фронта в расчетах (рис. 7, *д, е*), возможно, связана с заданием на границе $y = y_1$ адиабатического граничного условия.

Увеличение толщины акцепторного слоя на 1,4 мм приводит к замедлению и затем к остановке его горения (рис. 8). Максимальная температура

на начальной стадии реагирования (рис. 8, *а*) при этом снижается до 1360 К. Полнота реагирования внутреннего слоя ($\eta_2 > 0,5$) не превышает 30 % (рис. 8, *з*). Максимальная температура в результате внутреннего и внешнего теплоотвода падает и к моменту времени $t = 18$ с опускается до 856 К.

Таким образом, существует оптимальное соотношение объемов (массы) слоев, при котором синтез в донорном слое при наличии внешних теплопотерь проходит полностью. В работе [14] описаны три режима горения трехслойного образца: управления, отрыва, теплового взрыва. Режим горения данной слоевой системы Ni–Al/Ti–Co/Ni–Al для размеров слоев $0,4 < x_0/x_1 < 0,6$ можно классифицировать как режим отрыва — фронт горения по донорному слою распространяется со скоростью, намного превышающей скорость горения акцепторной смеси.

Заключение

Методом СВС в режиме «химической печи» с использованием донорной смеси Ni + Al и акцепторной Ti + 2Co исследован механизм распространения фронта горения в трехслойном образце. Изучено влияние толщины акцепторного слоя на

скорость распространения и максимальную температуру фронта, время прогрева и температуру инициирования реакции.

При толщине акцепторного слоя меньше толщины донорного реагирование акцепторной смеси происходит в режиме теплового взрыва. Увеличение толщины акцепторного слоя обуславливает смену режимов синтеза внутреннего слоя: стационарный — пульсирующий — срыв горения.

Для расчета критических условий высокотемпературного синтеза построена математическая модель безгазового горения трехслойного образца в размерных переменных с учетом теплообмена с окружающей средой.

В результате экспериментальных исследований и численных расчетов установлена критическая толщина внутреннего слоя 15 мм, при которой горение внутреннего слоя становится невозможным при фиксированных размерах донорных слоев. Критические условия распространения волны горения по акцепторному слою слабо зависят от источника внешнего нагрева.

Экспериментальная методика и математическая модель горения слоевой системы могут быть применены для оценки критических условий синтеза металлокомпозитов во фронтальном режиме горения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00081.

Acknowledgments: *The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research as part of Scientific Project № 19-03-00081.*

Литература/References

1. *Kсандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н.* Горение в системе сопряженных слоев и высокотемпературный синтез материалов. *Журн. прикл. химии.* 2004. Т. 77. No. 3. С. 370—374.
Ksandopulo G.I., Baidel'dinova A.N. Combustion in a system of conjugated layers and high-temperature synthesis of materials. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. Vol. 77. No. 3. P. 364—368.
2. *Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S.B.* Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti—B binary system. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 347. P. 259—265.
3. *Chen S.P., Meng Q.S., Zhao J.F., Munir Z.A.* Synthesis and characterization of TiB₂—Ni—Ni₃Al—CrNi alloy graded material by field-activated combustion. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 476. P. 889—893.
4. *Sytschev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Khrenov D.S., Sachkova N.V., Kovalev I.D.* SHS joining by thermal explosion in (Ni + Al)/Nb/(Ni + Al + Nb) sandwiches: Microstructure of transition zone. *Int. J. SHS.* 2017. Vol. 26. No. 1. P. 49—53.
5. *Linde A.V., Studenikin I.A., Kondakov A.A., Grachev V.V.* Thermally coupled SHS processes in layered (Fe₂O₃ + 2Al)/(Ti + Al)/(Fe₂O₃ + 2Al) structures: An experimental study. *Comb. Flame.* 2019. Vol. 208. P. 364—368.
6. *Левашов Е.А., Акулинин П.В., Сорокин Н.М., Свиридова Т.А., Хосоми С., Охьянаги М., Коизуми С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алмазосодержащих функциональных градиентных материалов с керамической матрицей на основе TiB₂—TiN и Ti₅Si₃—TiN. *Физика металлов и металлосодержание.* 2004. Т. 97. No. 1. С. 46—54.
Levashov E.A., Akulinin P.V., Sorokin N.M., Sviridova T.A., Hosomi S., Oh'yanagi M., Koizumi S. Self-propagating high-temperature synthesis of diamond-containing functional gradient materials with a ceramic matrix based on TiB₂—TiN and Ti₅Si₃—TiN. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2004. Vol. 97. No. 1. P. 46—54 (In Russ.).
7. *Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I.* Synthesis and characteristics of B₄C—TiB₂ composite. *Adv. Mater. Technol.* 2016. No. 4. P. 16—21.
8. *Альмов М.И., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.* Новый подход к проведению термически сопряженных процессов на примере гранулированной смеси (Ni + Al)—(Ti + C). *Докл. РАН.* 2019. Т. 487. No. 1. С. 45—48.
Alymov M.I., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G. A new approach to conducting thermally coupled processes using the example of a granular mixture (Ni + Al) — (Ti + C)]. *Doklady RAN.* 2019. Vol. 487. No. 1. P. 45—48 (In Russ.).
9. *Левашов Е.А., Ларихин Д.В., Штанский Д.В., Рогачев А.С., Григорян А.Э., Мур Дж.Дж.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез функционально-градиентных мишеней с керамическим рабочим слоем TiB₂—TiN и Ti₅Si₃—TiN. *Физика металлов и металлосодержание.* 2002. Т. 94. No. 5. С. 56—66.
Levashov E.A., Larikhin D.V., Shtanskii D.V., Rogachev A.S., Grigoryan A.E., Mur J.J. Self-propagating high-temperature synthesis of functional-gradient targets with a ceramic working layer TiB₂—TiN and Ti₅Si₃—TiN. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2002. Vol. 94. No. 5. P. 56—66 (In Russ.).
10. *Мержанов А.Г.* Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Докл. РАН.* 2010. Т. 434. No. 4. С. 489—492.

- Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady RAN*. 2010. Vol. 434. No. 4. P. 489—492 (In Russ.).
11. Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Coupled SHS reactions as a useful tool for synthesis of materials: An overview. *Int. J. SHS*. 2012. Vol. 21. No. 1. P. 59—73.
 12. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Roshchupkin D.V., Sachkov N.V. Combustion synthesis in bi-layered (Ti—Al)/(Ni—Al) system. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 240. P. 60—67.
 13. Khina B.B., Formanek B. Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni—Al system: A phase-formation-mechanism map. *Int. J. SHS*. 2007. Vol. 16. No. 2. P. 51—61.
 14. Писклов А.В., Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Безгазовое горение слоевого пакета в неадиабатических условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 102—108.
Pisklov A.V., Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Gasless combustion of a layer stack under non-adiabatic conditions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2006. No. 5. P. 102—108 (In Russ.).
 15. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. К теории процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в слоевых системах. *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. No. 5. С. 160—167.
Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. On the theory of self-propagating high-temperature synthesis in layered systems. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2012. Vol. 48. No. 5. P. 636—641.
 16. Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Gasless combustion in two-layer structures: a theoretical model. *Int. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 5—10.
 17. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Безгазовое горение системы термически сопряженных слоев. *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. No. 1. С. 70—75.
Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Gasless combustion of a system of thermally coupled layers. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2016. Vol. 52. No. 1. P. 62—66.
 18. Miroshnichenko T.P., Yakupov E.O., Gubernov V.V., Kurdyumov V.N., Polezhaev A.A. Combustion wave in a two-layer solid fuel system. *Appl. Mathem. Model.* 2020. Vol. 77. No. 2. P. 1082—1094.
 19. Gabbasov R.M., Kitler V.D., Prokof'ev V.G., Shulpekov A.M. Layered NiAl/Cu/NiAl composite by SHS in a mode of frontal combustion. *Int. J. SHS*. 2020. Vol. 29. No. 2. P. 104—107.
 20. Итин В.И., Братчиков А.Д., Мержанов А.Г., Доронин В.Н. Связь параметров горения с диаграммой состояния в системах Ti—Co, Ti—Ni. *Физика горения и взрыва*. 1982. Т. 18. No. 5. С. 46—50.
Itin V.I., Bratchikov A.D., Merzhanov A.G., Doronin V.N. Relation between combustion parameters and phase diagram for the systems Ti—Co and Ti—Ni. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1982. Vol. 18. No. 5. P. 536—539.
 21. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор). *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51. No. 1. С. 66—76.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Experimental verification of discrete models for combustion of microheterogeneous compositions forming condensed combustion products (Review). *Combust. Explos. Shock Waves*. 2015. Vol. 51. No. 1. P. 53—62.
 22. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Термокапиллярная конвекция в волне безгазового горения. *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. No. 1. С. 100—108.
Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Thermocapillary convection in a gasless combustion wave. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2019. Vol. 55. No. 1. P. 89—96.
 23. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications. *Adv. Chem. Eng.* 1998. Vol. 24. P. 79—26.
 24. Шиляев М.И., Борзых В.Э., Дорохов А.Р. К вопросу о лазерном зажигании порошковых систем никель-алюминий. *Физика горения и взрыва*. 1994. Т. 30. No. 2. С. 14—18.
Shiljaev M.I., Borzykh V.E., Dorokhov A.R. Laser ignition of nickel-aluminum powder systems. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 147—150.
 25. Rogachev A.S. Macrokinetics of gasless combustion: Old problems and new approaches. *Int. J. SHS*. 1997. Vol. 6. No. 2. P. 215—242.

УДК 621.762 : 621.777

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-30-37

Экзотермический синтез бинарных твердых растворов на основе карбидов гафния и циркония

© 2021 г. В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, М.И. Алымов

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

Статья поступила в редакцию 05.11.20 г., доработана 23.12.20 г., подписана в печать 28.12.20 г.

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования возможности получения одностадийным методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением ультратугоплавких керамик, представляющих собой твердые растворы карбидов HfC и ZrC. На основе термодинамических данных рассчитаны адиабатическая температура горения и фазовый состав равновесного конечного продукта. Показано, что при содержании в конечном продукте менее 20 мас.% ZrC адиабатическая температура горения достигает 3800–3900 К, а продукт горения содержит карбиды гафния и циркония. Изучено влияние режимов механического активирования в планетарной центробежной мельнице АГО-2 реакционной смеси, содержащей порошки Hf, Zr и C, на ее характеристики, формирование фазового состава и микроструктуру твердых растворов карбидов. Установлено, что при высокоэнергетическом смешивании в гексане происходит разрушение кристаллической структуры частиц Hf и Zr и образование аморфных композитных частиц. Синтезированные образцы ультратугоплавкой керамики изучены методами рентгенофазового и микроструктурного анализов. Показано, что в ходе экзотермического синтеза формируются однофазные твердые растворы карбидов HfC и ZrC, средний размер частиц которых составляет 0,2–1,5 мкм. Остаточная пористость полученных бинарных карбидов находится в интервале 10–12 %. Выявлено, что, несмотря на высокую температуру нагрева образца в ходе ЭТВ под давлением, размер частиц полученных твердых растворов значительно (на порядок) меньше размера частиц аналогичных сложных карбидов (20–50 мкм), полученных другими методами (SPS и горячим прессованием), что связано с быстротечностью экзотермического взаимодействия реагентов (10–50 мс) в ходе ЭТВ.

Ключевые слова: экзотермический синтез, электротепловой взрыв, механоактивация, ультратугоплавкая керамика, твердые растворы, HfC и ZrC.

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Грядунов А.Н. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: gryadunov@mail.ru.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, директор ИСМАН. E-mail: director@ism.ac.ru; isman@ism.ac.ru.

Для цитирования: Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И. Экзотермический синтез бинарных твердых растворов на основе карбидов гафния и циркония. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 4. С. 30–37. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-30-37.

Exothermic synthesis of binary solid solutions based on hafnium and zirconium carbides

V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, M.I. Alymov

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

Received 05.11.2020, revised 23.12.2020, accepted for publication 28.12.2020

Abstract: The paper presents the results of an experimental study into the possibility of producing ultra-high temperature ceramics constituting solid solutions of HfC and ZrC carbides by the single-stage electro-thermal explosion (ETE) method under pressure. Adiabatic flame temperature and phase composition of the equilibrium final product were calculated based on thermodynamic data. It was shown that when the ZrC content in the final product is less than 20 wt.%, adiabatic flame temperature reaches 3800–

3900 K, and the combustion product contains hafnium and zirconium carbides. The effect of mechanical activation modes in an AGO-2 planetary centrifugal mill used for a reaction mixture containing Hf, Zr and C powders on its properties, phase composition formation and the microstructure of carbide solid solutions was studied. It was shown that high-energy mixing in hexane leads to the destruction of the crystal structure of Hf and Zr particles and the formation of amorphous composite particles. The synthesized samples of ultra-high temperature ceramics were studied by X-ray phase and microstructure analyzes. It was shown that exothermic synthesis leads to the formation of single-phase solid solutions of HfC and ZrC carbides with the average particle size of 0.2–1.5 μm . The residual porosity of the binary carbides obtained is 10–12 %. It was found that, despite the high temperature of sample heating during ETE under pressure, the particle size of the resulting solid solutions is significantly (by an order of magnitude) smaller than the particle size of similar complex carbides (20–50 μm) obtained by other methods (SPS and hot pressing). This is associated with the rapidity of the exothermic interaction of the reagents (10–50 ms) during ETE.

Keywords: exothermic synthesis, electro-thermal explosion, mechanical activation, microstructure, ultra-high temperature ceramics, binary carbides, HfC and ZrC.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8).
E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Gryadunov A.N. – Cand. Sci. (Phys-Math.), leading researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: gryadunov@mail.ru.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, director of the ISMAN.
E-mail: director@ism.ac.ru; isman@ism.ac.ru.

For citation: Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Exothermic synthesis of binary solid solutions based on hafnium and zirconium carbides. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 30–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-30-37.

Введение

Ультратугоплавкая керамика (Ultra-High Temperature Ceramic (УНТС)) является перспективным материалом для использования в современной аэрокосмической, ядерной, порошковой и металлообрабатывающей промышленности, в солнечной энергетике [1–4].

Для получения ультратугоплавкой керамики применяются карбиды, нитриды и бориды переходных металлов IV и V групп с температурой плавления, превышающей 3300 K. Наиболее тугоплавкими в этой группе являются карбиды, где HfC и ZrC обладают температурой плавления 3973–4033 и 3733–3763 K соответственно [5]. Особенностью этих карбидов является образование непрерывного ряда твердых растворов [6], физико-механические свойства которых превосходят характеристики монокарбидов [7, 8].

Ультратугоплавкую керамику получают спеканием смеси порошков тугоплавких соединений горячим изостатическим прессованием [9, 10], искровым плазменным спеканием (SPS) под давлением [10, 11], сочетанием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и консолидации горячего целевого продукта [12, 13]. С помощью этих методов получают как твердые растворы на основе бинарных карбидов, так и многокомпонентные высокоэнтропийные керамики (HEAs) [14].

Для получения однофазных высокоэнтропийных сплавов на основе многокомпонентных карбидов методом SPS использовали смеси высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов [15, 16]. Это обеспечивает однородный и быстрый нагрев исходного образца. Показано, что для получения однофазных твердых растворов необходимо применять высокодисперсные порошки тугоплавких соединений с искаженными кристаллическими решетками [15], чтобы обеспечить высокую скорость взаимодиффузии разнородных металлов. Это условие реализуется при длительном смешивании порошков карбидов в шаровой мельнице. Однако длительное смешивание является существенным недостатком. При смешивании из-за высокой твердости тугоплавких карбидов происходит нежелательное загрязнение порошковой смеси вследствие абразивного изнашивания поверхностных слоев барабана и мелющих тел. Поэтому разработка новых эффективных методов синтеза ультратугоплавких материалов является актуальной задачей.

В настоящей работе использовали одностадийный метод получения ультратугоплавких композитов [17], сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Метод ЭТВ-компактиро-

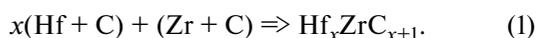
вания — близкий аналог искрового плазменного спекания (SPS). В обоих методах исследуемые образцы нагреваются джоулевым теплом. Отличие ЭТВ-компактирования в том, что вместо смеси порошков инертных тугоплавких соединений применяли реакционные смеси порошков металлов и неметаллов.

Объектом исследования в настоящей работе выбрана система Hf—Zr—C. В экспериментах использовали реакционную смесь порошков, приготовленную в гексане при высокоэнергетическом смешивании в планетарной шаровой мельнице. Применение этой высокоэнергетической мельницы позволило значительно сократить время приготовления смеси и повысить концентрацию дефектов в исходных металлах. Ранее эту методику использовали при синтезе ультратугоплавкого сложного карбида Ta₄ZrC₅ [17].

Целью работы являлось исследование возможности получения однофазных твердых растворов карбидов на основе системы HfC—ZrC методом, включающим приготовление механически активированной реакционной смеси порошков гафния, циркония и сажи, экзотермический синтез в режиме ЭТВ и консолидацию синтезированного карбида в условиях квазиизостатического сжатия.

Методика эксперимента

Синтез твердых растворов бинарных карбидов проводили по схеме



Реакционные смеси готовили с использованием порошков гафния (марка ГФМ-1, ТУ 48-4-176-85,

чистота 99,93 %, дисперсность $d = 60 \div 80$ мкм), циркония (марка ПЦрК-1, ТУ 48-4-234-84, чистота 99,6 %, $d < 45$ мкм) и сажи (марка П804-Т, ТУ 38-1154-88, чистота 99,6 %, $d < 0,2$ мкм). Составы реакционных смесей и конечных продуктов представлены в таблице.

Высокоэнергетическое измельчение и смешивание порошков Hf, Zr и C проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (НПО «НОВИЦ», г. Новосибирск) при скорости вращения 2220 об/мин (100 г). Материал мельничных барабанов — сталь 40X13, шаров — сталь ШХ-15. В барабан объемом 150 мл загружали 240 г шаров диаметром 8 мм и смесь порошков Hf и Zr (30 г), взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией (1). Для уменьшения агломерации и интенсификации измельчения порошков высокоэнергетическое смешивание осуществляли в гексане [18, 19].

В экспериментах смешивание и измельчение порошков проводили в две стадии: на первой — смесь порошков Hf и Zr измельчали и смешивали в течение 10–40 мин, на второй — к полученной смеси металлических порошков добавляли сажу и смешивали еще 4 мин. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы высотой 16 мм и диаметром 21 мм до относительной плотности 0,6. Бинарный карбид получали методом ЭТВ под давлением в лабораторной установке [17]. Исследуемый образец помещали в реакционную пресс-форму и нагревали джоулевым теплом при давлении 100 МПа до осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва.

Микроструктуру композитов анализировали на автоэмиссионном сканирующем электронном

Составы реакционных смесей и конечного продукта

Compositions of reaction mixtures and the final product

№	Мольный состав смеси	Состав реакционной смеси, мас. %			Состав конечного продукта, мас. %		
		Hf	Zr	C	HfC(S)*	ZrC(S)	ZrC(L)*
1	(Hf + C) + (Zr + C)	60,77	31,06	8,17	64,86	22,9	12,24
2	2(Hf + C) + (Zr + C)	73,73	18,83	7,44	78,68	6,14	15,18
3	3(Hf + C) + (Zr + C)	79,37	13,52	7,11	84,70	0	15,30
4	4(Hf + C) + (Zr + C)	82,52	10,54	6,94	88,07	0	11,93
5	5(Hf + C) + (Zr + C)	84,54	8,64	6,82	90,72	0	11,28
6	Hf + C	85,94	7,32	6,74	100,00	0	0

* Здесь индексы (S) и (L) — доли жидкой и твердой фаз соответственно.

микроскопе сверхвысокого разрешения «Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия). Характеристики активированных реакционных смесей и фазовый состав ультратугоплавких керамик изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (НПО «Буревестник», г. С.-Петербург) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения, компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Для исследования микроструктуры были взяты шлифы синтезированных керамических образцов.

Термодинамический анализ системы Hf–Zr–C

Возможность получения ультратугоплавких керамик методом СВС-компактирования оценивали по данным термодинамического анализа системы Hf–Zr–C. Термодинамические расчеты проводили с помощью компьютерной программы THERMO [20]. На рис. 1 представлена зависимость адиабатической температуры горения от содержания HfC в конечном продукте. Расчеты показали, что с увеличением содержания HfC от 80 до 100 мас.% адиабатическая температура горения ($T_{\text{ад}}$) возрастает от 3800 до 3900 К.

Зависимости состава равновесного продукта горения от содержания HfC в конечном продукте приведены на рис. 2. Результаты термодинамических расчетов показали, что равновесный продукт

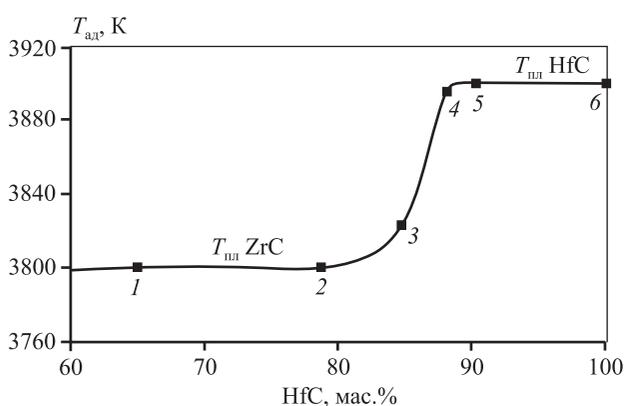


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры от содержания HfC в конечном продукте. Цифрами обозначены номера смесей (см. таблицу)

Fig. 1. Dependence of adiabatic temperature on HfC content in the final product. Digits indicate numbers of mixtures (see table)

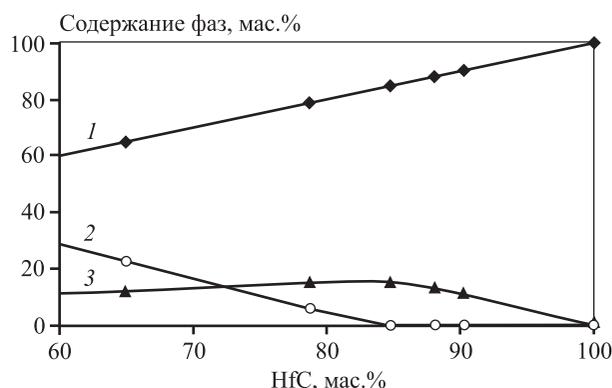


Рис. 2. Равновесный состав конечного продукта в зависимости от содержания в нем HfC. 1 – HfC(S), 2 – ZrC(S), 3 – ZrC(L)

Fig. 2. Equilibrium composition of the final product depending on HfC content in it. 1 – HfC(S), 2 – ZrC(S), 3 – ZrC(L)

горения содержит HfC и ZrC. При горении смесей 1 и 2 фаза ZrC находится как в твердом, так и в жидком состояниях, а при горении смесей 3–5 – только в жидком состоянии.

Из полученных данных следует, что на основе системы Hf–Zr–C можно синтезировать ультратугоплавкие композиты с различным соотношением HfC и ZrC. Высокая температура горения позволяет обеспечить высокую скорость взаимодиффузии реагентов и высокую полноту превращения.

Экспериментальные результаты

Высокоэнергетическое смешивание реакционной смеси

В экспериментах для синтеза ультратугоплавких композитов использовали крупнодисперсные металлические порошки, размер которых на 2–3 порядка превышает размер частиц сажи. Значительное различие размеров частиц реагентов затрудняет синтез как стехиометрических монокарбидов, так и однофазных двойных карбидов [17]. Для уменьшения масштаба гетерогенности реакционной смеси исходные порошки смешивали в планетарной шаровой мельнице в условиях высокоэнергетического воздействия мелющих тел, аналогично [13, 17, 21].

На рис. 3 представлены дифрактограммы смесей $4\text{Hf} + \text{Zr}$, полученных при различных длительностях смешивания. Видно, что на дифрактограмме 1 для исходной смеси порошков металлов

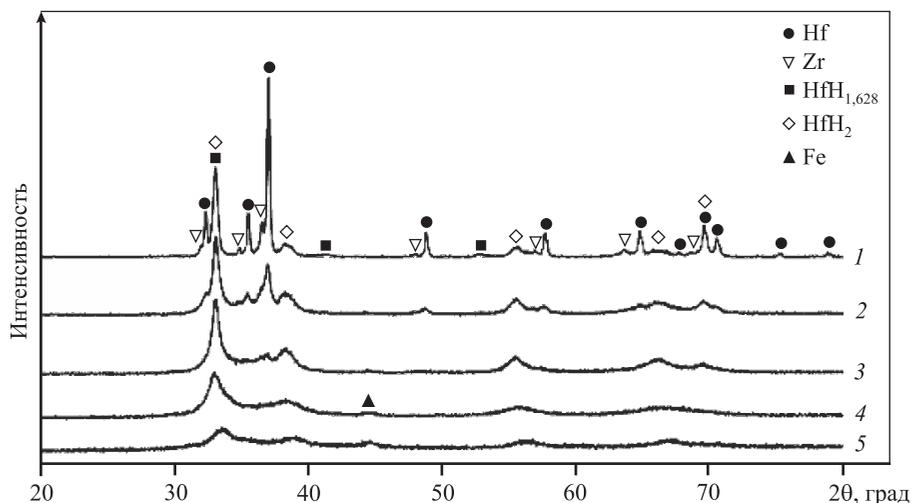


Рис. 3. Дифрактограммы смесей порошков $4\text{Hf} + \text{Zr}$, полученных при ручном смешивании в фарфоровой ступке (1) в течение 10 мин и активированном смешивании в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 (5) мин

Fig. 3. XRD patterns of $4\text{Hf} + \text{Zr}$ powder mixtures obtained by manual mixing in a porcelain mortar (1) for 10 min and activated mixing for 10 (2), 20 (3), 30 (4) and 40 (5) min

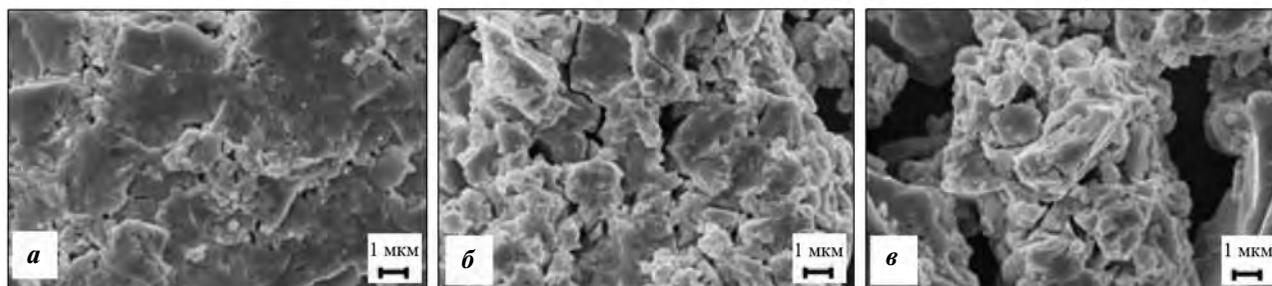


Рис. 4. Типичный вид частиц исходных металлов – Hf (а) и Zr (б), а также реакционной смеси $4\text{Hf} + \text{Zr}$ (в), полученных после активированного смешивания в течение 40 мин

Fig. 4. Typical appearance of particles of Hf (a) and Zr (b) initial metals and $4\text{Hf} + \text{Zr}$ (c) reaction mixture obtained after activated mixture for 40 min

присутствуют рефлексы гафния, гидридов гафния и циркония. В результате активированного смешивания интенсивность рефлексов металлических частиц Zr, Hf и гидридов гафния уменьшилась (дифрактограммы 2–4), а их ширина увеличилась. После смешивания в течение 40 мин дифракционные рефлексы исходных металлов практически отсутствуют (дифрактограмма 5), что указывает на интенсивную деформацию кристаллических решеток металлических частиц и образование в них дефектов [17, 22].

На рис. 4 представлен типичный вид частиц металлов (Hf и Zr) и их реакционной смеси $4\text{Hf} + \text{Zr}$, полученных при активировании в течение 40 мин. Видно, что активированные частицы состоят из фрагментов размером менее 1 мкм.

Экзотермический синтез ультратугоплавких твердых растворов

На рис. 5 приведены дифрактограммы твердых растворов карбидов гафния и циркония, полученных методом ЭТВ-компактирования с использованием смесей 2–5. Видно, что на дифрактограммах присутствуют рефлексы, принадлежащие одной карбидной фазе с кубической кристаллической структурой NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225). Рефлексы синтезированного продукта занимают положение между рефлексами карбидов HfC и ZrC. Увеличение содержания в конечном продукте HfC приводит к смещению положения рефлексов в сторону малых углов. Интенсивные узкие рефлексы кристаллографических

плоскостей (111, 200, 220, 311, 222) указывают на образование твердых растворов с кристаллическими структурами, которые сформировались при высокотемпературном взаимодействии металлов с углеродом. Отсутствие на дифрактограммах реф-

лексов карбидов циркония и гафния свидетельствует об их полном взаимном растворении.

Экзотермический синтез ультратугоплавких керамик на основе твердых растворов включает две параллельные реакции: образование стехио-

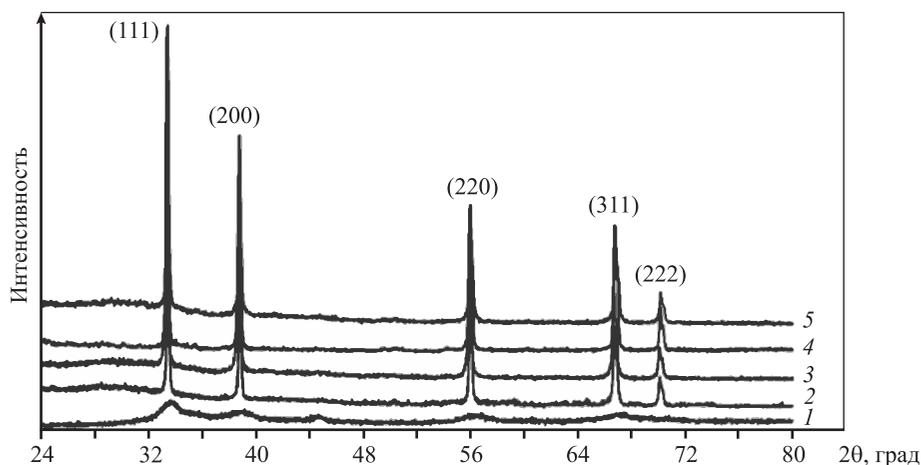


Рис. 5. Дифрактограммы активированной реакционной смеси $4\text{Hf} + \text{Zr}$ (*1*) и ультратугоплавких керамик, полученных при ЭТВ реакционных смесей (*2–5*)

Номера дифрактограмм соответствуют обозначениям смесей в таблице

Fig. 5. XRD patterns of $4\text{Hf} + \text{Zr}$ activated reaction mixture (*1*) and ultra-high temperature ceramics obtained by electro-thermal explosion of reaction mixtures (*2–5*)

Numbers of XRD patterns correspond to designations of mixtures in the table

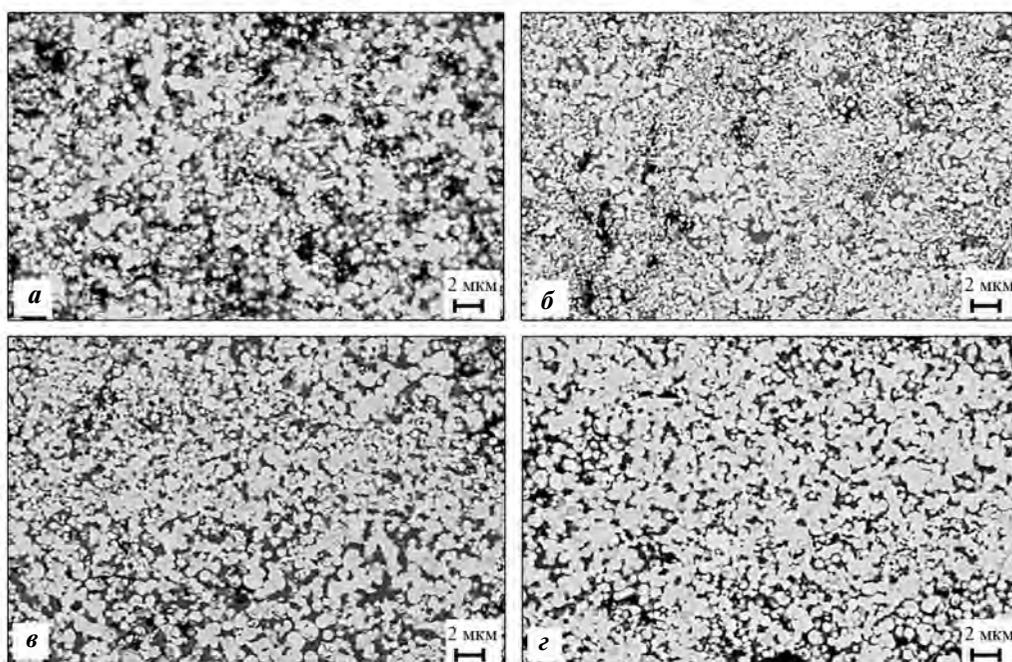


Рис. 6. Микроструктуры ультратугоплавких керамик, полученных при ЭТВ реакционных смесей *2* (*a*), *3* (*b*), *4* (*c*) и *5* (*d*)

Fig. 6. Microstructures of ultra-high temperature ceramics obtained by electro-thermal explosion of *2* (*a*), *3* (*b*), *4* (*c*) and *5* (*d*) reaction mixtures

метрических карбидов гафния и циркония и их взаимное растворение. Первая реакция — сильно экзотермическая, и ее скорость определяется высокой скоростью диффузии углерода в металлах. Вторая — протекает практически без теплового эффекта, а ее скорость обусловлена скоростью диффузии тугоплавких металлов. Однофазные твердые растворы образуются при одновременном протекании этих реакций. С учетом различия скоростей диффузии углерода и металлов первая реакция протекает быстрее, чем вторая [15, 23]. Кроме того, образование карбидов с сильными ионно-ковалентными связями затрудняет взаимное растворение карбидов, обусловленное уменьшением количества дефектов кристаллической структуры и, соответственно, снижением скорости диффузии металлов.

Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными микроструктурного анализа твердых растворов карбидов гафния и циркония, представленными на рис. 6. Видно, что синтезированный продукт является однофазным и состоит из частиц размером 0,2—1,5 мкм.

Отметим, что, несмотря на высокую температуру нагрева образца в ходе ЭТВ, размер частиц полученных твердых растворов значительно (на порядок) меньше размера частиц аналогичных сложных карбидов (20—50 мкм), полученных методом SPS [16]. Это связано с быстротечностью экзотермического взаимодействия (10—50 мс) в ходе ЭТВ. Остаточная пористость твердых растворов карбидов гафния и циркония составляет 10—12 %.

Заключение

Методом ЭТВ под давлением успешно получены однофазные твердые растворы карбидов HfC и ZrC, средний размер частиц которых составляет 0,2—1,5 мкм. Достоинством метода является использование доступных коммерческих порошков металлов, которые предварительно подвергают высокоэнергетическому активированию в планетарной шаровой мельнице для уменьшения масштаба гетерогенности реакционной смеси. Кристаллические решетки металлических частиц деформируются в большей степени, чем тугоплавкие монокарбиды, что обусловлено их высокой пластичностью. Это обеспечивает интенсивное измельчение частиц исходных металлов и получение однофазной ультратугоплавкой керамики с

мелкокристаллической микроструктурой, что открывает новые возможности для получения и исследования ультратугоплавкой керамики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01085 А) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИСМАН.

Acknowledgments: *The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Grant № 19-08-01085 A) using the equipment of the ISMAN common use center.*

Литература/References

1. Chandran B.S.N., Devapal D., Veedu P.P. Synthesis of ultra high temperature ceramic zirconium carbide for space applications. *Trans. Indian Natl. Acad. Eng.* 2021. Vol. 6. Iss. 1. P. 57—64. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41403-020-00176-w>.
2. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Mater.* 2017. Vol. 129. P. 94—99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>.
3. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Balbo A., Silvestroni L., Sciti D. Compositional dependence of optical properties of zirconium, hafnium and tantalum carbides for solar absorber applications. *Sol. Energy.* 2016. Vol. 131. P. 199—207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.045>.
4. Sani E., Mercatelli L., Sans J.-L., Silvestroni L., Sciti D. Porous and dense hafnium and zirconium ultra-high temperature ceramics for solar receivers. *Opt. Mater.* 2013. Vol. 36. Iss. 2. P. 163—168. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.020>.
5. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. Melting point in systems ZrC—HfC, TaC—ZrC, TaC—HfC. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. Vol. 6. Iss. 1. P. 65—67. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00773385>.
6. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180—184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.009>.
7. Самсонов Г.В., Витницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. Samsonov G.V., Vinitckii I.M. Handbook of refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
8. Shabalin I.L. Ultra-high temperature materials II. Refractory carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides). Springer Nature B.V., 2019. P. 145—248, 423—675. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1302-1>.

9. Smith C.J., Ross M.A., De Leon N., Weinberger C.R., Thompson G.B. Ultra-high temperature deformation in TaC and HfC. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 16. P. 5319–5332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2018.07.017>.
10. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta,Hf)C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 4. P. 4320–4329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.024>.
11. Sun S.-K., Zhang G.-J., Wu W.-W., Liu J.-X., Suzuki T., Sakka Y. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures. *Scripta Mater.* 2013. Vol. 69. Iss. 2. P. 139–142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.017>.
12. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotilo S. SHS processing and consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C carbides for ultra-high-temperatures application. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. Iss. 8. Art. 1701075. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201701075>.
13. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Y. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41(7). P. 8885–8893. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.146>.
14. Tsai M.H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2. Iss. 3. P. 107–123. DOI: <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
15. Zhang R.-Z., Reece M.J. Review of high entropy ceramics: design. synthesis. structure and properties. *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7. P. 22148–22162. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA05698J>.
16. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8(1). P. 8609. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>.
17. Dusza J., Švec P., Girman V., Sedlák R., Castle E.G., Csanádi T., Kovalčíková A., Reece M.J. Microstructure of (Hf–Ta–Zr–Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 12. P. 4303–4307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2018.05.006>.
18. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Vadchenko S.G., Alymov M.I. Exothermic synthesis and consolidation of single-phase ultra-high-temperature composite Ta₄ZrC₅. *Dokl. Chem.* 2019. Vol. 488. No. 1. P. 242–245. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012500819090027>.
19. Lubnin A.N., Dorofeev G.A., Nikonova R.M., Mukhgalin V.V., Lad'yanov V.I. Stacking faults and mechanisms strain-induced transformations of HCP metals (Ti, Mg) during mechanical activation in liquid hydrocarbons. *Phys. Solid State.* 2017. Vol. 59. No. 11. P. 2226–2238. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783417110191>.
20. Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Mikhailova S.S., Aksenova V.V. Mechanochemical interaction of titanium powder with organic liquids. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. Iss. 18. P. 9690–9699. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>.
21. Shiryayev A.A. Thermodynamics of SHS: An advanced approach. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. No. 4. P. 351–362.
22. Dorofeev G.A., Lubnin A.N., Lad'yanov V.I., Mukhgalin V.V., Puskkarev B.E. Structural and phase transformations during ball milling of titanium in medium of liquid hydrocarbons. *Phys. Met. Metallogr.* 2014. Vol. 115. Iss. 2. P. 157–168. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X14020057>.
23. Demirskyi D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshi-mi K., Vasylykiv O. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC. *Scripta Mater.* 2019. Vol. 164. P. 12–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>.

УДК 666.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-38-45

Анизотропия предела прочности при изгибе реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$

© 2021 г. **Д.Д. Несмелов, Е.С. Новоселов, С.С. Орданьян**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 16.12.20 г., доработана 08.02.21 г., подписана в печать 16.02.21 г.

Аннотация: Тугоплавкий композиционный керамический материал в системе $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ с соотношением компонентов 50 : 50 об.% был получен методом реакционного горячего прессования в графитовой пресс-форме. В качестве исходной реакционной смеси был использован предварительно подвергнутый вибрационному измельчению в течение 20 ч вольфрамовыми мелющими телами гетерофазный порошок, содержащий гексаборид лантана, металлический вольфрам и аморфный бор. Средний размер частиц измельченной смеси составлял 2,9 мкм. При температуре 1800 °С с изотермической выдержкой в течение 15 мин при давлении прессования 30 МПа в среде аргона достигнута относительная плотность 92 %. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа исследованы структура и состав материала $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$. Состав керамики представлен двумя фазами – кубическим гексаборидом лантана LaB_6 и гексагональным пентаборидом дивольфрама W_2B_5 . Структура керамики характеризуется упорядоченным расположением пластинчатых частиц W_2B_5 в поликристаллической матрице LaB_6 . В процессе реакционного горячего прессования смеси $\text{LaB}_6\text{-W}$ наблюдается преимущественный рост кристаллов W_2B_5 вдоль атомных плоскостей (101). Образующиеся при этом пластинчатые частицы W_2B_5 ориентированы в матрице LaB_6 перпендикулярно нагрузке прессования. С использованием снимков, полученных с помощью электронной микроскопии, построена трехмерная визуализация структуры материала. Проведено измерение предела прочности образцов размерами 3×3×30 мм при трехточечном изгибе. Установлена зависимость предела прочности от направления приложенной разрушающей нагрузки. При воздействии разрушающей нагрузки перпендикулярно поверхности пластинчатых частиц W_2B_5 предел прочности составляет 420 МПа, тогда как при нагружении вдоль плоскости частиц предел прочности возрастает до 540 МПа. Коэффициент анизотропии предела прочности составляет 0,78.

Ключевые слова: гексаборид лантана, пентаборид дивольфрама, горячее прессование, синтез, керамика, предел прочности при изгибе, анизотропия.

Несмелов Д.Д. – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПбГТИ (ТУ)) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26). E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Новоселов Е.С. – инженер кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ). E-mail: lehmann330@gmail.com.

Орданьян С.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ). E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Для цитирования: Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С., Орданьян С.С. Анизотропия предела прочности при изгибе реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 4. С. 38–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-38-45.

Anisotropy of the bending strength of $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ reactive hot-pressed ceramics

D.D. Nesmelov, E.S. Novoselov, S.S. Ordanyan

Saint-Petersburg State Institute of Technology (SPSIT), Saint-Petersburg, Russia

Received 16.12.2020, revised 08.02.2021, accepted for publication 16.02.2021

Abstract: Refractory composite ceramic material in the $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ system with a component ratio of 50 : 50 vol.% was obtained by reactive hot pressing in a graphite mold. A heterophase powder containing lanthanum hexaboride, metallic tungsten, and amorphous boron preliminarily ball-milled for 20 h with tungsten balls was used as the initial reaction mixture. The average particle

size of the milled mixture was 2.9 μm . A relative density of 92 % was achieved at a temperature of 1800 °C with isothermal holding for 15 min at 30 MPa in an argon atmosphere. The structure and composition of the $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ material were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The composition of the ceramics contained two phases – cubic LaB_6 lanthanum hexaboride and hexagonal W_2B_5 tungsten pentaboride. The ceramic structure featured by ordered lamellar W_2B_5 particles in a LaB_6 polycrystalline matrix. During the reactive hot pressing of the $\text{LaB}_6\text{-W-B}$ mixture, the predominant growth of W_2B_5 crystals along (101) atomic planes was observed. Resulting lamellar W_2B_5 particles were oriented in the LaB_6 matrix perpendicular to the pressing load. Images obtained with electron microscopy were used for the three-dimensional visualization of the $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ structure. Three-point bending tests were conducted on $3\times 3\times 30$ mm samples. The dependence of bending strength on the direction of applied breaking load was established. When a breaking load was applied perpendicular to the surface of the lamellar W_2B_5 particles, the ultimate strength was 420 MPa, while when loaded along the plane of the particles, bending strength increases to 540 MPa. The anisotropy coefficient of ultimate strength was 0.78.

Keywords: lanthanum hexaboride, ditungsten pentaboride, hot pressing, synthesis, ceramics, bending strength, anisotropy.

Nesmelov D.D. – Cand. Sci. (Eng.), assistant professor, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials, Saint-Petersburg State Institute of Technology (SPSIT) (190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskii pr., 26). E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Novoselov E.S. – engineer, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials, SPSIT. E-mail: lehmann330@gmail.com.

Ordan'yan S.S. – Dr. Sci. (Eng.), professor, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials, SPSIT. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

For citation: Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Ordan'yan S.S. Anisotropy of the bending strength of $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ reactive hot-pressed ceramics. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 38–45 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-38-45.

Введение

Тугоплавкие бориды *d*- и *f*-металлов широко востребованы в современной технике благодаря своим высоким температурам плавления и фазовой стабильности при высоких температурах, а также из-за комплекса их механических свойств: твердости, модуля упругости и прочности [1–6]. Разнообразие функциональных свойств — таких, как сверхпроводимость [7–9], магнетосопротивление [9–11], проявление эффекта Кондо [12, 13] и др., существенно расширяет потенциальные области применения боридов.

Гексаборид лантана является эффективным эмиттером электронов, благодаря чему сегодня является основным материалом для создания термокатодов [1–3]. Кроме того, LaB_6 демонстрирует интересные функциональные свойства, связанные с эффектом локализованного поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах гексаборида: смещение максимума поглощения электромагнитных волн в ближнюю инфракрасную область спектра [14–17].

В композициях с боридом *d*-металлов гексаборид лантана образует эвтектики [18–26], что позволяет регулировать свойства материала с помощью целенаправленного создания эвтектической структуры. Один из наиболее хорошо исследованных способов получения специальных структур

на основе LaB_6 — направленная кристаллизация методом зонной плавки [24, 25, 27–42]. Сплавы в системах $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ и $\text{LaB}_6\text{-Me}_2\text{B}_5$, полученные таким способом, представляют собой монокристаллическую матрицу LaB_6 , в которой равномерно распределены нитевидные или стержневые монокристаллы MeB_2 или ламели (пластинчатые монокристаллы) Me_2B_5 . Таким образом, формируется «самоармированная» анизотропная структура. В работах [27–35, 42] показано, что по сравнению с монокристаллическим LaB_6 и поликристаллической керамикой на основе LaB_6 направленно закристаллизованные материалы демонстрируют более высокие как термоэмиссионные, так и механические характеристики. Предел прочности при изгибе поликристаллического горячепрессованного LaB_6 без добавок других фаз составляет не более 195 МПа [43], что близко к значениям прочности монокристалла LaB_6 ($\sigma_{\text{изг}} = 200\div 250$ МПа). Более высокую прочность имеют горячепрессованные поликристаллические материалы в системах $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 330\div 506$ МПа) [43, 44]. Значительно выше значения изгибной прочности направленно закристаллизованных материалов в системах $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 620\div 1320$ МПа) [27, 29, 31, 34], $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 350\div 650$ МПа) [32] и $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 1150\div 1250$ МПа) [42].

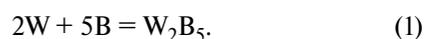
Однако с технологической точки зрения метод зонной плавки имеет ряд ограничений. Получение регулярной «самоармированной» структуры возможно только в узком концентрационном диапазоне, соответствующем эвтектике. Для создания закристаллизованных объектов систему необходимо расплавить, что требует нагревания до температуры выше эвтектической точки. Кроме того, метод имеет ограничения по размеру и форме получаемых образцов.

В связи с этим возникает задача поиска методов, позволяющих получать тугоплавкие материалы с «самоармированной» структурой, но с помощью доступной технологии порошковой металлургии (керамической технологии). В настоящей работе предложен альтернативный подход к созданию материалов в системе $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ с анизотропной структурой — реакционное горячее прессование. Этот подход не привязан к эвтектической концентрации компонентов и не требует образования расплава, что исключает необходимость применения высоких температур. Процесс получения поликристаллического композиционного материала $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ протекает при обычных для твердофазного синтеза температурах — около 1800 °С.

Целью данной работы является исследование условий формирования анизотропной структуры композита $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ в соотношении 50 : 50 об.% методом реакционного горячего прессования исходных компонентов ($\text{LaB}_6 + \text{W} + \text{B}$). Представляет интерес изучение влияния анизотропной структуры на одно из ключевых механических свойств — предел прочности при изгибе материала.

Методика исследования

При изготовлении образцов использовались коммерческие порошки LaB_6 (чистота 99,0 мас.%), металлического вольфрама (чистота 99,9 мас.%) и аморфного бора (чистота 99,0 мас.%). Средний размер частиц порошков LaB_6 , W и B, определенный с помощью лазерной дифракции, составлял 12, 60 и 1,1 мкм соответственно. Борид вольфрама синтезировался *in situ* по реакции



Реакция (1) является экзотермической ($\Delta H = 176$ кДж/моль), что способствует дополнительному подогреву спекаемого материала за счет выделяющегося тепла.

Порошки смешивали и измельчали в вибро-

мельнице мелющими телами из вольфрама в среде бензина-растворителя БР-2 в течение 20 ч до достижения среднего размера частиц 2,9 мкм. За счет износа мелющих тел в смесь было дополнительно внесено 7 мас.% вольфрама, что учитывали при приготовлении навесок. Смешение порошков проводили в соотношении, мас.%, 26,5 LaB_6 —64,1W—9,4B — для получения итогового состава $\text{LaB}_6\text{—}50\text{об.}\%\text{W}_2\text{B}_5$. Далее порошковую смесь помещали в графитовую пресс-форму с защитным покрытием из гексагонального нитрида бора с внутренним диаметром 35 мм и спекали с помощью горячего пресса HP20-3560-20 (Thermal Technology, США) при температуре изотермической выдержки 1800 °С и давлении 30 МПа в течение 15 мин в среде аргона. После горячего прессования полученные таблетки разрезали на алмазном отрезном станке на призматические образцы размерами 3×3×30 мм. Предел прочности определяли с использованием схемы трехточечного изгиба при помощи универсальной разрывной машины AG-50kNXD (Shimadzu, Япония).

Рентгенофазовый анализ исходных порошков и горячепрессованных образцов (с шлифованной поверхности) проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре «SmartLab 3» (Rigaku, Япония) в диапазоне углов $2\theta = 10\div 80^\circ$ (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Расшировку дифрактограмм осуществляли с использованием программы «Crystallographica Search-Match 3.1» и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2.

Анализ микроструктуры горячепрессованных материалов и морфологии изломов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Vega 3SBH» (Tescan, Чехия); микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов выполняли на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе «Aztec X-Act» (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

В результате реакционного горячего прессования были получены плотные керамические образцы (относительная плотность 92 % от теоретического значения, по данным гидростатического взвешивания).

На рис. 1 представлены спектры рентгеновской дифракции исходной порошковой смеси $\text{LaB}_6\text{—}W\text{—}B$ после вибрационного измельчения и реак-

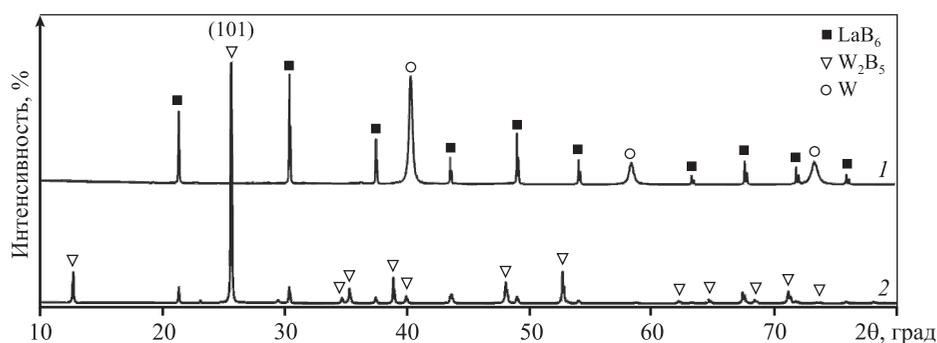


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции совместно измельченной смеси $\text{LaB}_6\text{--W--B}$ (1) и реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ (2)

Fig. 1. X-ray diffraction spectra of $\text{LaB}_6\text{--W--B}$ jointly milled mixture (1) and $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ reactive hot-pressed ceramics (2)

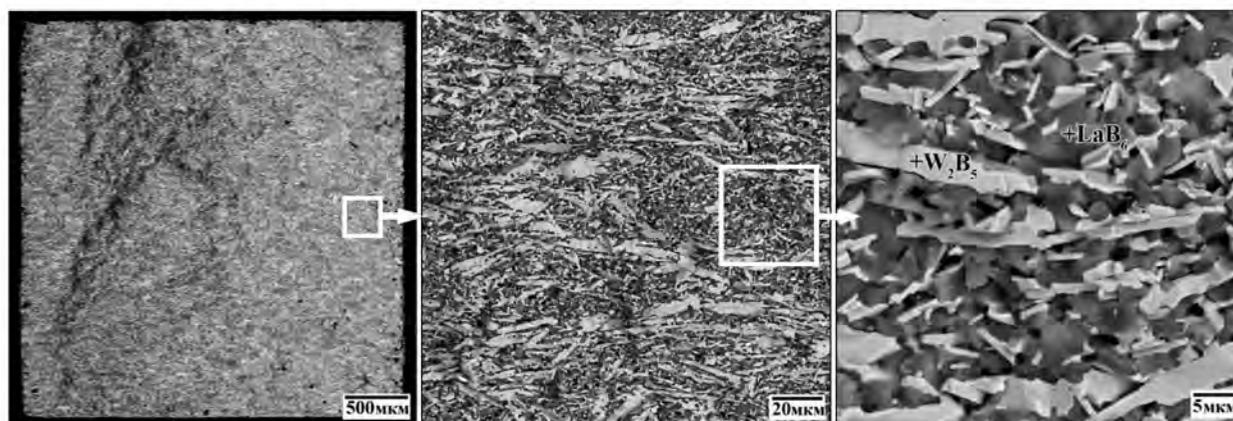


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии излома керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$

Fig. 2. SEM micrographs of $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ ceramics fracture

ционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ — соответственно спектры 1 и 2.

Спектр 1 содержит дифракционные максимумы металлического вольфрама и гексаборида лантана. Пики LaB_6 острые, с хорошим расщеплением дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, тогда как пики W демонстрируют заметное уширение. Это вызвано уменьшением размеров кристаллитов, внесением дефектов в решетку W и возникновением микронапряжений, обусловленных механическим воздействием в процессе вибрационного измельчения. Рефлексы бора практически незаметны, так как их интенсивность чрезвычайно мала вследствие его аморфизованной структуры. Спектр 2 содержит рефлексы двух фаз — кубического гексаборида лантана LaB_6 и гексагонального пентаборида дивольфрама W_2B_5 . Непропорциональное увеличение интенсивности рефлекса (101) W_2B_5 связано с текстурированием вслед-

ствие анизотропного роста зерен борид вольфрама и возникновением ориентированной структуры керамики, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2 и 3).

Как видно из СЭМ-микрофотографий на рис. 2 и 3, структура материала неоднородна, состоит из поликристаллической матрицы LaB_6 с размерами зерен 3–7 мкм и пластинчатых частиц W_2B_5 широкого размерного диапазона. Наиболее крупные пластинчатые частицы W_2B_5 имеют размер до нескольких десятков микрометров вдоль атомной плоскости (101) и толщину до 10 мкм. Между крупными частицами W_2B_5 в матрице LaB_6 равномерно распределены более мелкие частицы борид вольфрама. Их размер составляет от 0,5 до 10 мкм. Мелкие частицы ориентированы в объеме материала хаотически, тогда как крупные пластинчатые



Рис. 3. 3D-визуализация структуры реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$

Fig. 3. 3D visualization of $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ hot-pressed ceramics structure

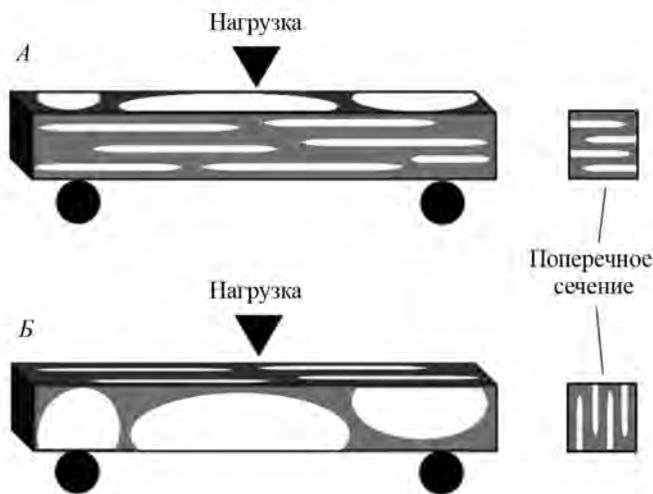


Рис. 4. Схема расположения образцов при испытании прочности

Fig. 4. Diagram of sample arrangement at strength tests

частицы W_2B_5 преимущественно ориентированы плоскостью (101) перпендикулярно направлению приложенной при горячем прессовании нагрузки (см. рис. 3).

Для определения влияния анизотропной структуры материала на его механические свойства определяли предел прочности при трехточечном изгибе, располагая образцы на опорах разрывной машины, как это показано на схеме на рис. 4.

Белым цветом на рис. 4 обозначены пластинчатые частицы W_2B_5 , серым — поликристаллическая матрица LaB_6 . Таким образом, при размещении образца по схеме А приложенная разрушающая нагрузка была направлена перпендикулярно плоско-

стям (101) пластинчатых частиц W_2B_5 , а при размещении по схеме Б — вдоль плоскостей (101).

Среднее значение предела прочности при расположении образца по схеме А составило $\sigma_{\text{изг}}^{\perp} = 420 \pm 30$ МПа. При размещении по схеме Б значение этого показателя оказалось выше: $\sigma_{\text{изг}}^{\parallel} = 540 \pm 40$ МПа, что подтверждает влияние сформировавшейся анизотропной структуры на механические свойства полученного материала. Вероятно, можно говорить о совокупном вкладе кристаллической анизотропии, обусловленной ориентацией кристаллов W_2B_5 , и связанной с ней механической анизотропии, вызванной пластинчатой структурой и упорядоченным расположением

крупных пластинчатых частиц W_2B_5 . Количественно анизотропию предела прочности при изгибе керамического материала LaB_6-MeB_2 можно описать коэффициентом анизотропии: $K_G = \sigma_{изг}^{\perp} / \sigma_{изг}^{\parallel} = 0,78$.

Выводы

1. Получена плотная (92 % от теоретической плотности) керамика в системе $LaB_6-W_2B_5$, структура которой характеризуется упорядоченным расположением пластинчатых частиц W_2B_5 . В процессе реакционного горячего прессования смеси LaB_6-W-B наблюдается преимущественный рост кристаллов W_2B_5 вдоль атомных плоскостей (101). Образующиеся при этом пластинчатые частицы W_2B_5 ориентированы в поликристаллической матрице LaB_6 перпендикулярно нагрузке прессования.

2. Установлена зависимость величины предела прочности при изгибе от направления приложенной разрушающей нагрузки. При воздействии разрушающей нагрузки перпендикулярно частицам W_2B_5 предел прочности составляет 420 МПа, тогда как при нагружении вдоль плоскости частиц предел прочности возрастает до 540 МПа. Установленная зависимость может быть использована при проектировании конструкционных материалов с заданными механическими характеристиками с учетом направления статических и динамических механических воздействий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10180.

Acknowledgments: The research was funded under Grant № 19-73-10180 of the Russian Science Foundation.

Литература/References

- Levine J.B., Tolbert S.H., Kaner R.B. Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides. *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. No. 22. P. 3519–3533. DOI: 10.1002/adfm.200901257.
- Akopov G., Pangilinan L.E., Mohammadi R., Kaner R.B. Perspective: Superhard metal borides: A look forward. *APL Mater.* 2018. Vol. 6. No. 7. Art. 070901. DOI: 10.1063/1.5040763.
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. ZrB_2/HfB_2-SiC ceramics modified by refractory carbides: An overview. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. No. 14. P. 1697–1725. DOI: 10.1134/S0036023619140079.
- Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Panteleev I.B. Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions. *Adv. Sci. Tech.* 2014. Vol. 89. P. 47–56. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.89.47.
- Murthy T.S.R.C., Sonber J.K., Sairam K., Bedse R.D., Chakarvartty J.K. Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications. *Mater. Today: Proc.* 2016. Vol. 3. No. 9. P. 3104–3113. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.09.026.
- Murthy T.S.R.C., Sonber J.K., Sairam K., Majumdar S., Kain V. Boron-based ceramics and composites for nuclear and space applications: synthesis and consolidation. In: *Handbook of advanced ceramics and composites: Defense, security, aerospace and energy applications.* 2020. P. 703–738. DOI: 10.1007/978-3-030-16347-1_22.
- Shein I.R., Ivanovskii A.L. Band structure of ZrB_2 , VB_2 , NbB_2 , and TaB_2 hexagonal diborides: comparison with superconducting MgB_2 . *Phys. Solid State.* 2002. Vol. 44. No. 10. P. 1833–1839. DOI: 10.1134/1.1514768.
- Liu P.-F., Lu Z., Xiao Y.-G., Tang M.-H., Wang B.-T. Novel structures of two-dimensional tungsten boride and their superconductivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21. No. 28. P. 15327–15338. DOI: 10.1039/C9CP02727K.
- Gabani S., Flachbart K., Siemensmeyer K., Mori T. Magnetism and superconductivity of rare earth borides. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 821. Art. 153201. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153201.
- Scheifers J.P., Zhang Y., Fokwa B.P.T. Boron: Enabling exciting metal-rich structures and magnetic properties. *Acc. Chem. Res.* 2017. Vol. 50. No. 9. P. 2317–2325. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00268.
- Mori T. Thermoelectric and magnetic properties of rare earth borides: Boron cluster and layered compounds. *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 275. P. 70–82. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.03.046.
- Thalmeier P., Akbari A., Shiina R. Multipolar order and excitations in rare-earth boride Kondo systems. <http://arXiv:1907.10967> (2019).
- Weng H., Zhao J., Wang Z., Fang Z., Dai X. Topological crystalline Kondo insulator in mixed valence ytterbium borides. *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 112. No. 1. Art. 016403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.016403.
- Mattox T.M., Urban J.J. Tuning the surface plasmon resonance of lanthanum hexaboride to absorb solar heat: A review. *Materials.* 2018. Vol. 11. No. 12. Art. 2473. DOI: 10.3390/ma11122473.
- Mattox T.M., Coffman D.K., Roh I., Sims C., Urban J.J. Moving the plasmon of LaB_6 from IR to near-IR via Eu-doping. *Materials.* 2018. Vol. 11. No. 2. Art. 226. DOI: 10.3390/ma11020226.

16. Yuan H., Zhang X., Li B., Li M., Shi Q., Wang Y., Li L. Size dependent optical properties of LaB₆ nanoparticles enhanced by localized surface plasmon resonance. *J. Rare Earths*. 2013. Vol. 31. No. 11. P. 1096—1101. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60410-4.
17. Chen C.J., Chen D.H. Preparation of LaB₆ nanoparticles as a novel and effective near-infrared photothermal conversion material. *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 180. P. 337—342. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.035.
18. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах LaB₆—Me^{IV-VI}B₂. *Неорган. материалы*. 1988. Т. 24. No. 2. С. 235—238.
Ordan'yan S.S. On the patterns of interaction in LaB₆—Me^{IV-VI}B₂ systems. *Neorganicheskie materialy*. 1988. Vol. 24. No. 2. P. 235—238 (In Russ.).
19. Кондрашов А.И. Взаимодействие гексаборида лантана с карбидами и боридами тугоплавких металлов. *Порошк. металлургия*. 1974. No. 11 (143). С. 58—60.
Kondrashov A.I. Reactions of lanthanum hexaboride with carbides and borides of refractory metals. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1974. Vol. 13. No. 11. P. 911—913.
20. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е., Максимова Е.В. Взаимодействие в системе LaB₆—ZrB₂. *Порошк. металлургия*. 1983. No. 11(87). С. 87—90.
Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E., Maksimova E.V. Interaction in the LaB₆—ZrB₂ system. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1983. Vol. 22. No. 11. P. 946—948. DOI: 10.1007/BF00805556.
21. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е. Взаимодействие в системе LaB₆—HfB₂. *Порошк. металлургия*. 1984. No. 2 (254). С. 79—81.
Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E. Interaction in the LaB₆—HfB₂. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. P. 23. No. 2. P. 157—159. DOI: 10.1007/BF00792275.
22. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Николаева Е.Е., Хорошилова И.К. Взаимодействие в системе LaB₆—CrB₂. *Порошк. металлургия*. 1984. Т. 257. No. 5. С. 64—66.
Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Nikolaeva E.E., Khoroshilova I.K. Interaction in the LaB₆—CrB₂ system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. Vol. 23. No. 5. P. 387—389. DOI: 10.1007/BF00796605.
23. Лобода П.И., Кисла Г.П., Богомол И.И., Сысоев М.А., Карасевская О.П. Фазовые равновесия в системе LaB₆—MoB₂. *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. No. 3. С. 288—291.
Loboda P.I., Kisla G.P., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Karasevskaya O.P. Phase relations in the LaB₆—MoB₂ system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 3. P. 246—249. DOI: 10.1134/S0020168509030042.
24. Kysla G., Loboda P. Ceramic materials of the quasi-binary LaB₆—MoB₂ system. *Process. Appl. Ceram.* 2007. Vol. 1. No. 1—2. P. 19—22. DOI: 10.2298/PAC0702019K.
25. Kysla G.P., Loboda P.I., Geshmati L. Structure of the eutectic in the LaB₆—ScB₂ system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. P. 53. No. 7—8. P. 479—484. DOI: 10.1007/s11106-014-9640-0.
26. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В. Взаимодействие в системе LaB₆—W₂B₅. *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. No. 7. С. 1—4.
Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Vikhman S.V. Phase relations in the LaB₆—W₂B₅ system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 7. P. 754—757. DOI: 10.1134/S0020168509070097.
27. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D., Filipov V., Podshyvalova O. Thermionic emission of LaB₆—ZrB₂ quasi binary eutectic alloy with different ZrB₂ fibers orientation. *Funct. mater.* 2013. Vol. 20. No. 4. P. 485—488. DOI: 10.15407/fm20.04.485.
28. Paderno Y.B., Taran A.A., Voronovich D.A., Paderno V.N., Filipov V.B. Thermionic properties of LaB₆—(Ti_{0.6}Zr_{0.4})B₂ material. *Funct. Mater.* 2008. Vol. 15. No. 1. P. 63. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/137229>.
29. Berger M.H., Back T.C., Soukiassian P., Martinotti D., Douillard L., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Filipov V., Sayir A. Local investigation of the emissive properties of LaB₆—ZrB₂ eutectics. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. No. 10. P. 5537—5543. DOI: 10.1007/s10853-017-0816-0.
30. Yang X., Wang P., Wang Z., Hu K., Cheng H., Li Z., Zhang J. Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified LaB₆—VB₂ eutectic composite. *Mater. Design.* 2017. Vol. 133. P. 299—306. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.069.
31. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filippov V., Sayir A. Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of LaB₆—ZrB₂ directionally solidified eutectics. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5987—5994. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041695.40772.56.
32. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally reinforced LaB₆—TiB₂ composite. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 505. No. 1. P. 130—134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.003.
33. Volkova H., Filipov V., Podrezov Y. The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB₆—ZrB₂ eutectic composite with monocrystalline matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. No. 14. P. 3399—3405. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018.
34. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The bending strength tempera-

- ture dependence of the directionally solidified eutectic $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ composite. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. No. 20. P. 6123—6129. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.176.
35. *Paderno Y.B.* A new class of «in-situ» fiber reinforced boride composite ceramic materials. In: *Advanced multilayered and fibre-reinforced composites*. Springer Netherlands, 1998. P. 353—369. DOI: 10.1007/978-94-007-0868-6_23.
36. *Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C.* Characterization of $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ eutectic composite grown by the floating zone method. *J. Cryst. Growth.* 1998. Vol. 191. No. 4. P. 873—878. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00358-3.
37. *Chen W.T., White R.M., Goto T., Dickey E.C.* Directionally solidified boride and carbide eutectic ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99. No. 6. P. 1837—1851. DOI: 10.1111/jace.14287.
38. *Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филиппов В.Б.* Направленно-закристаллизованные керамические волокнисто-упрочненные боридные композиты. *Огнеуп. техн. керам.* 2000. No. 11. С. 2—7.
Paderno Y.B., Paderno V.N., Filippov V.B. Directionally crystallized ceramic fiber-reinforced boride composites. *Refract. Ind. Ceram.* 2000. Vol. 41. No. 11. P. 373—378. DOI: 10.1023/A:1011334230820.
39. *Bogomol I., Loboda P.* Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications. In: *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*. 2013. P. 303—322. DOI: 10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010.
40. *Deng H., Dickey E.C., Paderno Y.* Interface crystallography and structure in $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ directionally solidified eutectics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. No. 8. P. 2603—2609. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01812.x.
41. *Soloviova T.O., Karasevska O.P., Loboda P.I.* Structure, residual stresses and mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$ ceramic composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. No. 7. P. 8677—8683. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.189.
42. *Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филиппов В.Б., Мильман Ю.В., Мартыненко А.Н.* Особенности структурообразования эвтектических сплавов боридов *d*- и *f*-переходных металлов. *Порошк. металлургия.* 1992. Т. 356. No. 8. С. 73—80.
Paderno Y.B., Paderno V.N., Filippov V.B., Mil'man Y.V., Martynenko A.N. Structure features of the eutectic alloys of borides with the *d*- and *f*-transition metals. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1992. Vol. 31. No. 8. P. 700—706.
43. *Min G.H., Gao R., Yu H.S., Han J.* Mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ composites. *Key Eng. Mater.* 2005. Vol. 297. P. 1630—1638. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.297-300.1630.
44. *Spring A., Guo W.M., Zhang G.J., Wang P.L., Krstic V.D.* Fabrication and characterization of ZrB_2 -based ceramic using synthesized $\text{ZrB}_2\text{—LaB}_6$ powder. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 8. P. 2763—2765. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02509.x.

УДК 621.762 : 621.793

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-46-56

Структура и износостойкость покрытий, полученных высокоскоростной лазерной наплавкой механокомпозитов на основе карбогидрида титана

© 2021 г. М.А. Еремина¹, С.Ф. Ломаева¹, Е.В. Харанжевский²

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр (УдмФИЦ) УрО РАН, г. Ижевск, Россия

² Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

Статья поступила в редакцию 09.09.20 г., доработана 12.03.21 г., подписана в печать 15.03.21 г.

Аннотация: Исследованы фазовый состав, морфология и свойства покрытий на стали, полученных методом высокоскоростного селективного лазерного сплавления механокомпозитов на основе карбогидрида титана. Механокомпозиты получены измельчением порошков Ti и Ti–Cu в жидкой углеводородной среде. Синтезированные механокомпозиты и сформированные из них покрытия изучены методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной и оптической микроскопии. Фазовый состав механокомпозитов представлен карбогидридом титана, размер частиц порошка составляет от 2 до 30 мкм для порошков, не содержащих медь, и от 1 до 10 мкм – для порошков с медью. Полученные из порошковых механокомпозитов покрытия обладают градиентной структурой. В составе покрытия из Ti(C,H) присутствует 48 об.% включений фазы карбида титана, окруженных слоями интерметаллидов Fe–Ti. В составе покрытия из Ti(C,H)–Cu формируется 85 об.% включений карбида титана в окружении Ti(Fe,Cu) и CuTi₂. Размер образующихся карбидных включений с округлой формой составляет от 50 до 200 нм, в виде дендритов – до 5 мкм. Полученные покрытия имеют микротвердость 10 и 8 ГПа для составов соответственно без меди и с медью. Проведена оценка износостойкости покрытий в условиях трения в парах с шариком из стали и сплава ВК6 при отсутствии смазки. Коэффициент трения обоих типов покрытий составляет 0,16–0,3 при испытаниях со сплавом ВК6 и 0,2–0,4 – с закаленной сталью. При нагрузке на контртело 10 Н и времени испытания 20 мин покрытия практически не изнашиваются.

Ключевые слова: механоактивация, порошок, карбид титана, лазерное сплавление, покрытие, твердость, износостойкость.

Еремина М.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института УдмФИЦ УрО РАН (426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34). E-mail: mgerere@mail.ru.

Ломаева С.Ф. – докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., гл. науч. сотр. отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: lomayevasf@mail.ru.

Харанжевский Е.В. – докт. техн. наук, проф., рук-ль лаборатории Удмуртского государственного университета (426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1). E-mail: eh@udsu.ru.

Для цитирования: Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Харанжевский Е.В. Структура и износостойкость покрытий, полученных высокоскоростной лазерной наплавкой механокомпозитов на основе карбогидрида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 4. С. 46–56.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-46-56.

Structure and wear resistance of coatings produced by the short-pulse laser alloying of titanium carbohydride-based mechanocomposites

M.A. Eryomina¹, S.F. Lomayeva¹, E.V. Kharanzhevskiy²

¹ Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (UdmFRC UB RAS), Izhevsk, Russia

² Udmurt State University, Izhevsk, Russia

Received 09.09.2020, revised 12.03.2021, accepted for publication 15.03.2021

Abstract: The study covers the phase composition, morphology and properties of coatings deposited on steel by means of short pulse selective laser alloying of titanium carbohydride-based mechanocomposites. Mechanocomposites were fabricated by mill-

ing of Ti and Ti–Cu powders in a liquid hydrocarbon environment. The synthesized mechanocomposites and fabricated coatings are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical microscopy. The phase composition of mechanocomposites is represented by titanium carbide phase with a size of powder particles ranging from 2 to 30 μm for powders without copper, and from 1 to 10 μm for copper-containing powders. Coatings fabricated from powder mechanocomposites have a gradient structure. The Ti(C,H) powder coating contains 48 vol.% of the titanium carbide phase in a shell of Fe–Ti intermetallic compounds. The Ti(C,H)–Cu powder coating contains 85 vol.% of titanium carbide inclusions surrounded by Ti(Fe,Cu) and CuTi_2 phases. Round-shaped carbide inclusions formed have a size of 50 to 200 nm, and dendritic ones are up to 5 μm . Coatings have a microhardness of 10 GPa and 8 GPa for compositions without and with copper, respectively. Coatings were tested for wear resistance under the conditions of dry friction in pairs with the balls made of steel and VK6 tungsten carbide alloy. Coefficients of friction for both coating types are 0.16–0.3 with the ball made of VK6 tungsten carbide alloy and 0.2–0.4 with the ball made of hardened steel. Coatings almost do not wear out under the counterbody load of 10 N and testing time of 20 min.

Keywords: ball milling, powder, titanium carbide, laser alloying, coating, hardness, wear resistance.

Eryomina M.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Department of the physics and chemistry of nanomaterials of the Physical-Technical Institute of the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (PTI UdmFRC UB RAS) (426067, Russia, Izhevsk, Baramzinoi str., 34). E-mail: mrere@mail.ru.

Lomayeva S.F. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher, chief researcher of the Department of the physics and chemistry of nanomaterials of PTI UdmFRC UB RAS. E-mail: lomayevaf@mail.ru.

Kharanzhevskiy E.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the laboratory of Udmurt State University (426034, Russia, Izhevsk, Universitetskaya str., 1). E-mail: eh@udsu.ru.

For citation: Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevskiy E.V. Structure and wear resistance of coatings produced by the short-pulse laser alloying of titanium carbide-based mechanocomposites. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 46–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-46-56.

Введение

Метод лазерной наплавки эффективно применяется для создания износостойких, стойких к окислению и коррозии твердых покрытий из карбида титана и композиций на основе карбида титана [1–13]. Высокие температуры, реализующиеся при лазерной наплавке покрытий, позволяют расплавить как титановые сплавы, так и карбид титана [1, 3–6, 8–11]. Интенсивные конвекционные процессы вследствие быстрого нагрева способствуют гомогенному распределению атомов наплавляемого материала и подложки. Плавление карбида происходит посредством растворения в расплаве более легкоплавкой компоненты, например титана или железа. Фазовый состав и морфология покрытия определяются химическим составом, наличием нерасплавленных частиц, условиями затвердевания.

Для создания покрытий методом *ex situ* применяют предварительно подготовленные порошки карбида титана, полученные высокотемпературным спеканием, методом СВС, механосинтезом с использованием графита, сажи, нанотрубок и др. Порошки, подготовленные методами *ex situ*, часто характеризуются большим размером частиц, содержат крупные агломераты. Данные способы получения технологически сложны, требуют применения высоких температур, защитных сред, ис-

пользования специальных оснасток, многоэтапного синтеза прекурсоров, занимают длительное время. В методах *in situ* применяют порошки титана и графита с добавками чистых металлов, а также сплавов, содержащих титан и углерод [1, 4, 6, 8–11]. Методы *in situ* обеспечивают улучшенные свойства покрытий благодаря малому размеру зерен карбидных фаз, гомогенности их распределения и более прочной связи покрытия и подложки. Меньший размер частиц порошка позволяет сформировать более тонкие покрытия.

В работах [14–17] показано, что механообработка порошков титана в жидких углеводородах дает возможность за короткое время (3–6 ч) синтезировать карбогидрид титана Ti(C,H) с размером частиц порошка 1–10 мкм. Карбогидрид титана теряет водород при нагревании до 900 °С и выше, при этом формируется карбид титана [14–20]. Применение дисперсных частиц карбогидрида титана для нанесения покрытий методом высокоскоростного лазерного сплавления может стать одним из наиболее эффективных способов создания твердых износостойких покрытий на основе карбида титана с размером зерна карбида от десятков до нескольких сотен нанометров.

Предварительные исследования показали [17], что при механосинтезе карбогидрида титана в те-

чение 3–4 ч и последующем отжиге при $t = 900$ °С формируется только ~50 об.% карбида титана. Избыточный титан при спекании служит в качестве связки между частицами карбида [21]. При формировании покрытия из механосинтезированного порошка часть титана также может сохраниться, и это приведет к ухудшению фрикционных характеристик, поскольку для титана характерны высокие коэффициенты трения и адгезионные потери в условиях трения по стали [10, 22]. С этой точки зрения целесообразно введение в исходный порошок прекурсора компонента, с которым титан легко образует соединения, например меди. Медь широко используется при синтезе композиционных материалов, играет роль антифрикционного и антикоррозионного компонента с высокой тепло- и электропроводностью [23]. В соответствии с проведенными исследованиями [17] механообработка смеси порошков Ti—Cu и последующий отжиг позволяют получить композит на основе карбида титана и интерметаллидов Ti—Cu. Интерметаллиды данной системы имеют высокую твердость и при формировании покрытий могут дополнительно упрочнять связку.

Цель работы — исследование фазового состава, морфологии и свойств покрытий на стали, полученных при высокоскоростном селективном лазерном сплавлении механосинтезированных порошков Ti(C,N) и Ti(C,N)—Cu с подложкой.

Используемые материалы и методы

Получение порошков карбонидов титана проводили в шаровой планетарной мельнице «Fritsch P-7» (Германия). Исходные порошки Ti и Ti(80 мас.%)—Cu(20 мас.%) измельчали соответственно в течение 4 и 6 ч в размольных контейнерах с шарами из стали ШХ15 (C — 1,0 мас.%, Cr — 1,5 мас.%), наполненных жидким углеводородом. Средний размер частиц исходного порошка титана (чистота 99,02 мас.%) составлял 40 мкм, а меди (чистота 99,72 мас.%) — 18 мкм.

Подложками для нанесения покрытия из порошка Ti(C,N) (далее по тексту — покрытия без меди) служили пластинки из широко используемой стали 12X18H3A (C — 0,12, Cr — 18, Ni — 3 мас.%). Для облегчения интерпретации фазового состава покрытий из Ti(C,N)—Cu (далее — покрытия с медью) в качестве подложек были взяты пластинки из низколегированной стали (Cr — 0,87, Mn — 0,51, Si — 0,34 мас.%). Поверхность подложек полиро-

вали и обезжировали. Подготовленные порошки наносили на подложки и разравнивали. Сплавление проводилось с использованием Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1,065$ мкм, частота — 50 Гц, длительность импульса — 100 мкс) в атмосфере аргона. Скорость перемещения образцов под лазерным лучом составляла $20 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$. Детально метод нанесения покрытий описан в работах [24, 25].

Структурно-фазовое состояние порошков и покрытий оценивали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «MiniFlex» (Rigaku Corp., Япония) в $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Морфология, микроструктура и распределение элементов в порошках и покрытиях изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборах «Termo Fisher Scientific (FEI) Quattro S» (Германия) и «Vega 3 LMN» (Tescan, Чехия) с приставками для энергодисперсионного микроанализа. Содержание водорода определено на анализаторе «G8 Galileo» (Bruker, Германия) при нагревании образца до 950 °С в среде высокочистого азота [15, 16]. Оценку микротвердости покрытий проводили при помощи прибора ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. С.-Петербург) при нагрузке 50 г в течение 10 с. Параметры износа покрытий в условиях сухого трения о поверхность шарика диаметром 9 мм из стали ШХ15 и из сплава ВК6 (WC—6мас.%Co) оценивали на приборе «SRV-III TestSystem» (Германия) с использованием вибрационного модуля при комнатной температуре и влажности 30 % в течение 20 мин. Величина нагрузки была постоянной и составляла 10 Н. Диапазон колебаний шарика — 2 мм, частота — 20 Гц. Регистрировали временные зависимости коэффициента трения и величины совместного износа покрытия и контртела. С помощью прибора «Perthometer M2» (MahrGmbH, Göttingen, Германия) определяли шероховатость покрытий.

Результаты и их обсуждение

Морфология и фазовый состав порошков после механосинтеза

На рис. 1 показаны изображения порошков Ti(C,N) и Ti(C,N)—Cu после механосинтеза, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Средний размер частиц порошка Ti(C,N) составляет ~ 10 мкм, разброс по размерам частиц — от 2–3 до 30 мкм. Величина отдельных агломератов — около 100 мкм. Средний размер ча-

Состав поверхности механосинтезированных порошков, средний размер их частиц и фазовый состав полученных из них покрытий

Surface composition of mechanically synthesized powders, average size of their particles and phase composition of coatings obtained from them

Образец	Химический состав, ±1 мас.%			Размер частиц, мкм	Фазовый состав покрытий, ±3 об.% (без учета фаз подложки – α-Fe и мартенсита)						
	Ti	Cu	Fe		TiC	TiFe ₂	TiFe	Cr(Ti)	β-Ti(Fe)	Ti(Fe,Cu)	CuTi ₂
Ti(C,H)	100	–	–	от 2–3 до 30, в среднем 10	48	24	17	10	1	–	–
Ti(C,H)–Cu	73	18	9	от 1–2 до 10, в среднем 3	85	–	–	–	–	12	3

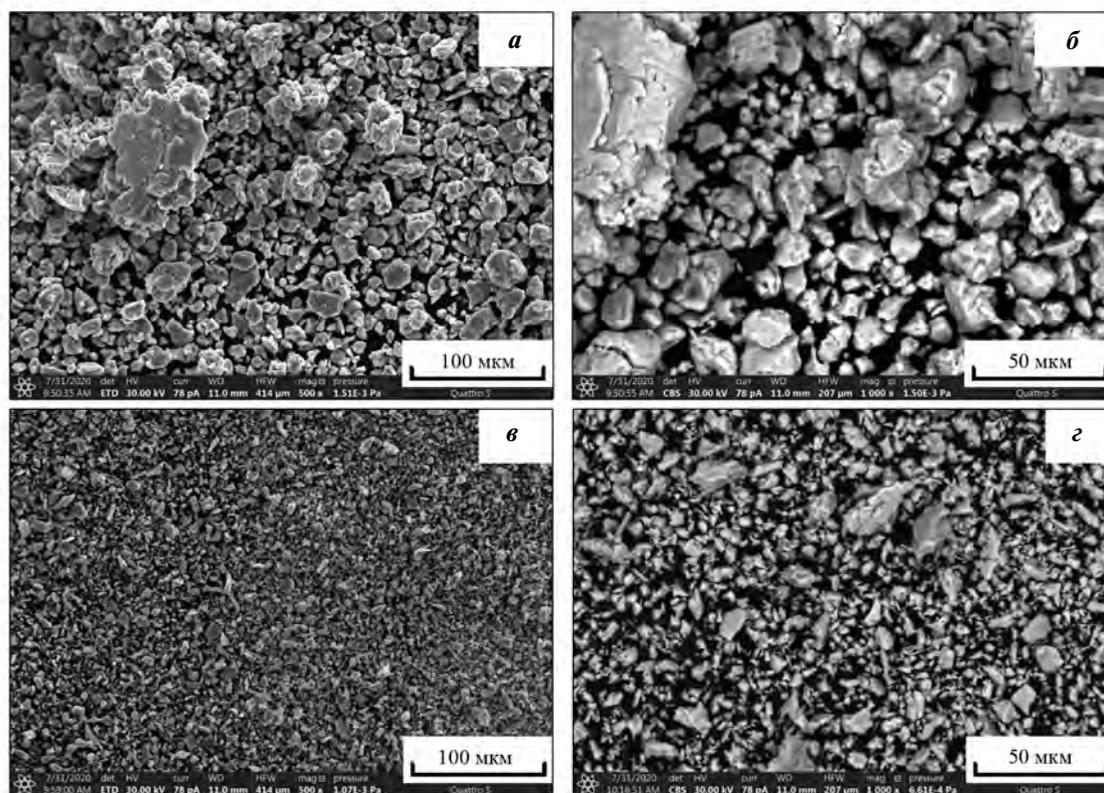


Рис. 1. Морфология механосинтезированных порошков Ti(C,H) (а, б) и Ti(C,H)–Cu (в, з)

Fig. 1. Morphology of Ti(C,H) (a, б) and Ti(C,H)–Cu (в, з) mechanically synthesized powders

стиц порошка Ti(C,H)–Cu заметно меньше — около 3 мкм при разбросе от 1–2 до 10 мкм. Отдельные агломераты достигают размера до 30 мкм. Состав поверхности порошков, без учета углерода, азота и кислорода, показан в таблице.

В составе порошка Ti(C,H)–Cu помимо меди присутствует 9 мас.% железа, которое появляется вследствие истирания поверхности измельчающих

шаров и контейнеров при механосинтезе. Концентрация железа в Ti-порошке составила менее 0,5 %. Предварительные исследования показали, что при измельчении смеси порошков титана и меди в жидких углеводородах намол железа выше, чем при измельчении титана. Наиболее вероятно, это обусловлено формированием твердых и хрупких интерметаллидов Ti–Cu, присутствие

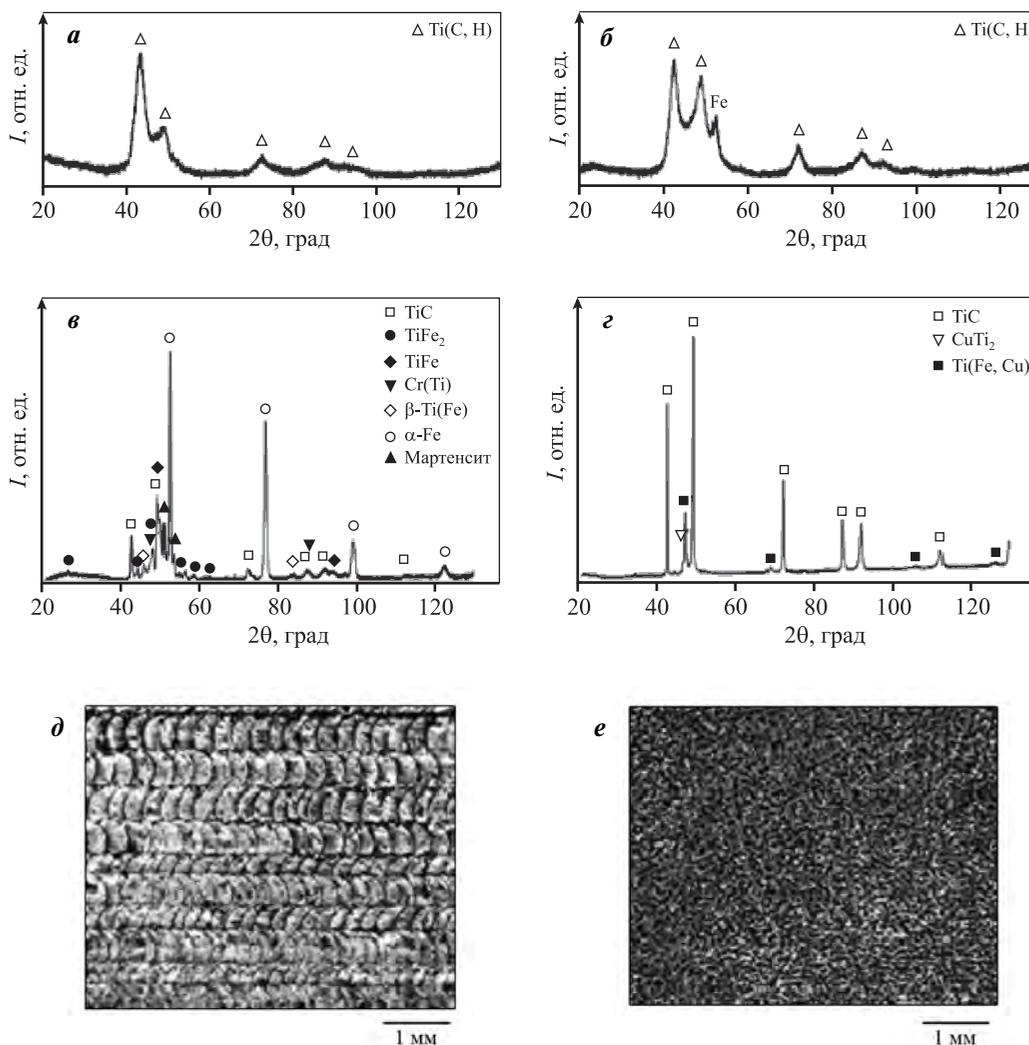


Рис. 2. Дифрактограммы полученных порошков (*а, б*) и покрытий из них (*в, з*), а также оптические изображения полученных покрытий (*д, е*)

а, б – механосинтезированные порошки Ti(C,H) (*а*) и Ti(C,H)–Cu (*б*); *в–е* – покрытия без меди (*в, д*) и с медью (*з, е*)

Fig. 2. XRD patterns of obtained powders (*a, b*) and coatings made of them (*v, z*), as well as a optical images of produced coatings (*d, e*)

а, б – Ti(C,H) (*а*) and Ti(C,H)–Cu (*б*) mechanically synthesized powders; *в–е* – coatings without copper (*в, д*) and with copper (*з, е*)

которых приводит к абразивному изнашиванию поверхности измельчающих шаров и контейнеров. Кроме того, длительность механосинтеза в случае порошка Ti(C,H)–Cu была больше.

Структурно-фазовое состояние порошков Ti(C,H) и Ti(C,H)–Cu проиллюстрировано на рис. 2. Фазовый состав порошка Ti(C,H) представлен метастабильным карбогидридом титана с содержанием водорода порядка 1 мас.%. В составе порошка Ti(C,H)–Cu помимо карбогидрида титана присутствует значительная доля железа, что согласуется с результатами микроанализа поверхности

порошков, представленными в таблице. Из-за малого размера зерен фаз и, как следствие, большой ширины их линий, а также из-за перекрытия линий разных фаз набор отражений для интерметаллидов или меди на дифрактограммах не виден.

Фазовый состав и микроструктура покрытий

Фазовый состав покрытия без меди (см. рис. 2, *в*) представлен нестехиометрическим карбидом титана с параметром решетки $a = 0,4294 \pm 0,0003$ нм, фазами TiFe₂, TiFe, Cr(Ti), β-Ti(Fe), а также компонентами подложки – α-Fe и мартенситом. Объем-

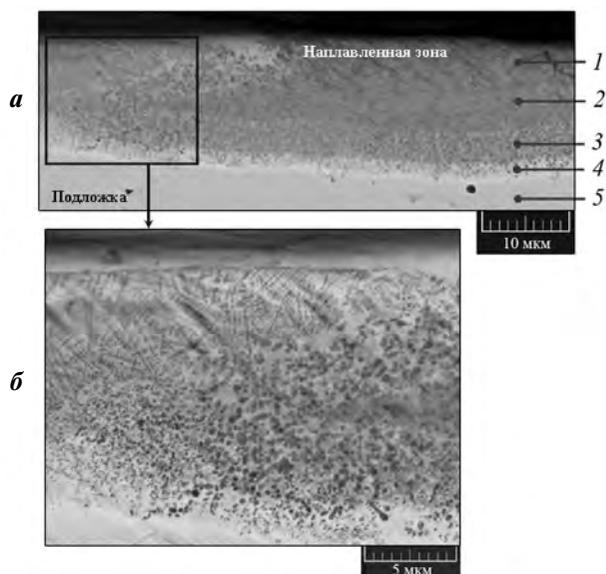
ная доля карбида титана в покрытии за вычетом фаз подложки составляет 48 % (см. таблицу).

В фазовом составе покрытия с медью присутствуют TiC с параметром решетки $a = 0,4310 \pm \pm 0,0001$ нм, фаза твердого раствора Ti(Fe,Cu) с объемно-центрированной кубической решеткой с параметром $a = 0,3173$ нм и фаза CuTi_2 . Доля карбида в анализируемом слое покрытия в данном случае получается значительно больше — 85 об.%, что обусловлено более продолжительным механо-синтезом.

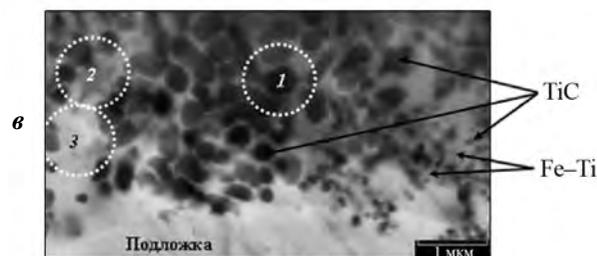
Содержание водорода в исследованных покрытиях составляет около 0,001 мас.%, в подложках без покрытий — 0,0002 мас.%. Внешний вид полученных покрытий показан на рис. 2, д и е.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) толщина покрытия без меди в среднем составляет 10 мкм. Для полученной микро-структуры характерно отсутствие видимых пор, четкой границы между покрытием и подложкой, а также несплошностей и трещин, что указывает на хорошую адгезию покрытия к подложке. Сформировавшийся слой имеет градиентный состав по толщине покрытия. Можно выделить несколько слоев, отличающихся по содержанию титана, железа и хрома. Выражен переходный слой толщиной около 5 мкм, в котором содержание титана снижается от 75 до 9 мас.%. В некоторых приповерхностных участках покрытия повышено содержание железа, что обусловлено неравномерным перемешиванием расплавленных порошка и подложки.

В составе покрытия без меди можно отметить наличие как минимум трех типов зон, отличающихся по химическому составу: светлые зоны, богатые железом, соответствуют материалу подложки, темные — карбиду титана, серые — соединениям титана, железа и хрома. Фаза карбида характеризуется разной морфологией включений по сечению покрытия. Так, наиболее мелкие округлые включения размером 50—100 нм выделяются в переходном слое, где скорость охлаждения расплава наиболее высока. В наружных слоях включения преимущественно дендритные. В богатых железом областях от поверхности в глубь растут тонкие дендриты длиной до 5 мкм (рис. 3, б). Местами ветки дендритов утолщены, видны округлые включения размером до 200 нм. Включения карбида титана окружены слоями интерметаллидов (рис. 3, в). Видимая толщина интерметаллидных прослоек составляет 50 нм. Карбид титана является первичной фазой при кристаллизации



Зона	Ti, мас.%	Fe, мас.%	Cr, мас.%
1	99	1	—
2	98	2	—
3	75	22	3
4	9	75	16
5	—	84	16



Зона	Ti, мас.%	Fe, мас.%	Cr, мас.%	C, мас.%
1	78	12	2	8
2	56	31	5	8
3	36	45	9	10

Рис. 3. Микроструктура покрытия без меди при разных увеличениях

Fig. 3. Microstructure of coating without copper at different magnifications

расплавленного лазерным лучом слоя. Зародыши фазы карбида растут, оттесняя железо. В порошке Ti(C,N) присутствует немного больше половины углерода, необходимого для формирования 100 % стехиометрического карбида титана [17]. При на-

гревании и плавлении таких порошков избыточный титан остается между зернами карбида, обеспечивая их связку между собой, или, как в нашем случае, участвует в формировании слоев интерметаллидов вокруг зародышей карбида титана при кристаллизации из расплава.

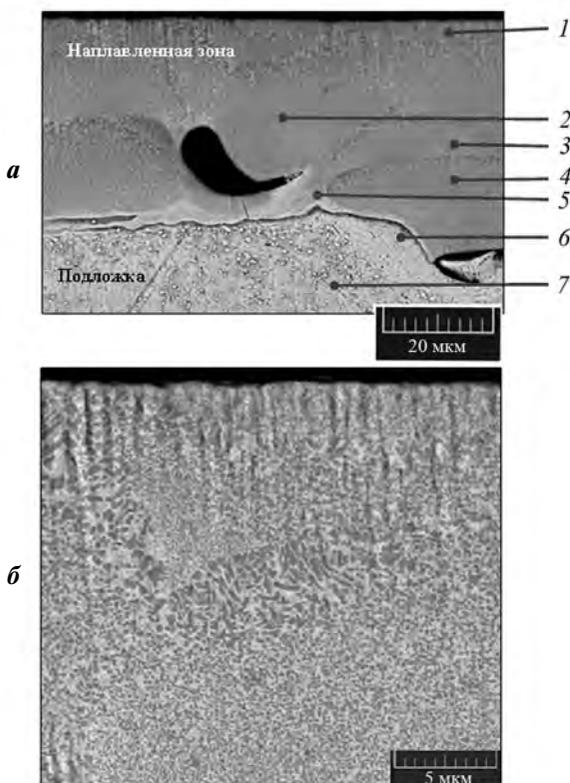
Покрытие, сформированное из порошка с медью, имеет толщину около 40 мкм и слоистую структуру, которая образовалась в результате наплавки нескольких слоев и их перемешивания (рис. 4). Поры внутри слоев отсутствуют, но можно отметить наличие отдельных, довольно крупных

(до 20 мкм) полостей между слоями. Несмотря на выраженную слоистость покрытия, химический состав всех слоев в целом близок. Основное различие между слоями — в размерах включений, которые составляют от 100 нм до 1 мкм. Между включениями карбида титана — слои из интерметаллидов Ti(Fe,Cu) и CuTi₂. В приповерхностных слоях покрытия также можно заметить присутствие тонкой дендритной структуры. В целом кристаллизация расплавленного порошка Ti(C,N)—Cu происходит так же, как и при нанесении первого покрытия, — сначала растут включения карбида титана, а оттесненные на их границу металлы (титан, медь и железо) формируют наноразмерные слои интерметаллидов вокруг включений карбида.

Микротвердость и износостойкость покрытий

Оценка свойств показала, что покрытие без меди имеет микротвердость $10,0 \pm 1,7$ ГПа при микротвердости подложки $2,0 \pm 0,2$ ГПа, а покрытие с медью — $8,3 \pm 0,3$ ГПа при микротвердости подложки $1,9 \pm 0,7$ ГПа (рис. 5, а). Несмотря на то, что покрытие без меди тоньше, чем покрытие с медью, величина твердости для него выше. Это обусловлено высокой твердостью интерметаллидов TiFe и TiFe₂, которая может достигать значений 19 и 24 ГПа соответственно [26].

На рис. 5, б и рис. 6 показаны результаты испытаний покрытий в условиях сухого трения со стальным шариком (твердость шарика $9,0 \pm 0,5$ ГПа) и шариком из сплава ВК6 (его твердость $13,5 \pm 0,5$ ГПа). Поскольку полученные покрытия имеют заметную шероховатость, их поверхность шлифовали перед испытаниями. Для примера на рис. 6, а приведены зависимости коэффициентов трения ($k_{тр}$) и величин износа в паре «покрытие без меди/стальной шарик» до и после выравнивающей поверхности шлифовки (кр. 1 и 2). Параметр шероховатости исходного покрытия составил $R_a \sim 4$ мкм, у отшлифованной поверхности $R_a = 0,09$ мкм. После шлифовки величина $k_{тр}$ и износ значительно снизились. Покрытие без меди в паре со стальным шариком имеет $k_{тр} = 0,2$, в паре с шариком ВК6 — $k_{тр} = 0,16 \div 0,17$. Резкий рост коэффициента трения и износа после 15 мин испытаний, когда контртелом служил стальной шарик, обусловлен окислительным разрушением поверхности самого шарика [27]. До начала указанного разрушения общий износ в паре трибосопряжения составляет ~ 3 мкм, так же как и после испытаний с шариком из сплава ВК6.



Зона	Ti, мас.%	Fe, мас.%	Cu, мас.%	Cr, мас.%
1	76	9	15	—
2	72	10	18	—
3	72	11	17	—
4	72	8	18	—
5	25	70	4	1
6	3	95	1	1
7	—	99	—	1

Рис. 4. Микроструктура покрытия с медью при разных увеличениях

Fig. 4. Microstructure of coating with copper at different magnifications

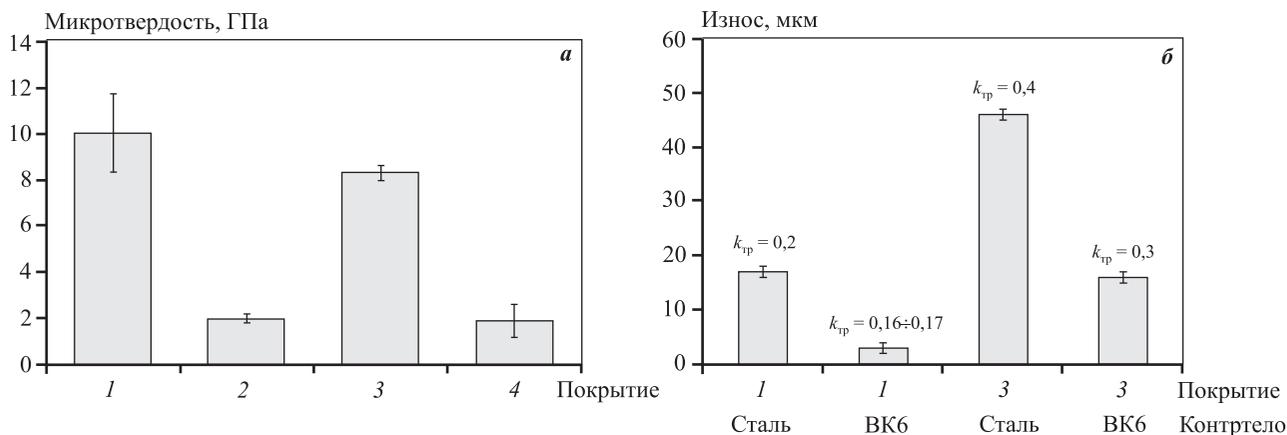


Рис. 5. Микротвердость покрытий (а) и общий износ в парах трения «покрытие/контртело» (б)

1 – покрытие без меди; 3 – с медью; 2, 4 – подложка

Fig. 5. Microhardness of coatings (a) and common wear in coating/counterbody pairs (b)

1 – coating without copper; 3 – coating with copper; 2, 4 – substrate

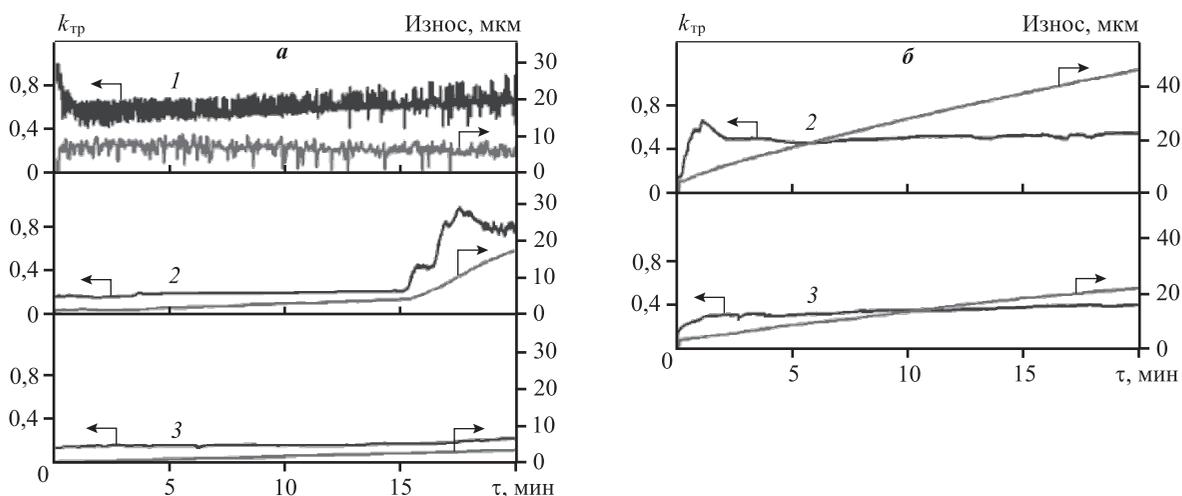


Рис. 6. Временные зависимости коэффициента трения и величины совместного износа в паре «покрытие–контртело»

а – покрытие без меди, б – покрытие с медью

1 – исходное покрытие, контртело – сталь; 2 – после шлифовки, контртело – сталь; 3 – после шлифовки, контртело – сплав ВК6

Fig. 6. Time dependences of friction coefficient and common wear value in coating/counterbody pair

а – coating without copper, б – coating with copper

1 – initial coating, counterbody – steel; 2 – after grinding, counterbody – steel;

3 – after grinding, counterbody – VK6 tungsten carbide alloy

Для покрытия с медью коэффициенты трения в парах со стальным шариком и с шариком из сплава ВК6 составили 0,4 и 0,3 соответственно. Величины износа в этих парах трения заметно больше, особенно при испытаниях со стальным шариком.

Изображения поверхностей покрытий и шариков после испытаний, а также микроструктура по-

крытий в области следов изнашивания показаны на рис. 7. Вид покрытий свидетельствует о том, что они практически не изнашиваются. В микроструктуре покрытий после испытания со стальным шариком присутствуют области, содержащие оксиды железа, формирующиеся вследствие изнашивания поверхности шарика. Износ шариков заметен. Толщина изношенного слоя, оцененная по высотам

отсутствующего сегмента шариков, составляет: 17 мкм — для пары «покрытие без меди/стальной шарик»; 3 мкм — для пары «покрытие без меди/шарик ВК6», 46 мкм — для пары «покрытие с медью/стальной шарик» и 16 мкм — для пары «покрытие

с медью/шарик ВК6». Во всех случаях, кроме последней пары, величина общего износа совпадает с величиной износа шарика, что подтверждает высокую стойкость покрытий. Для последней пары износ покрытия оценивается примерно в 3 мкм, и

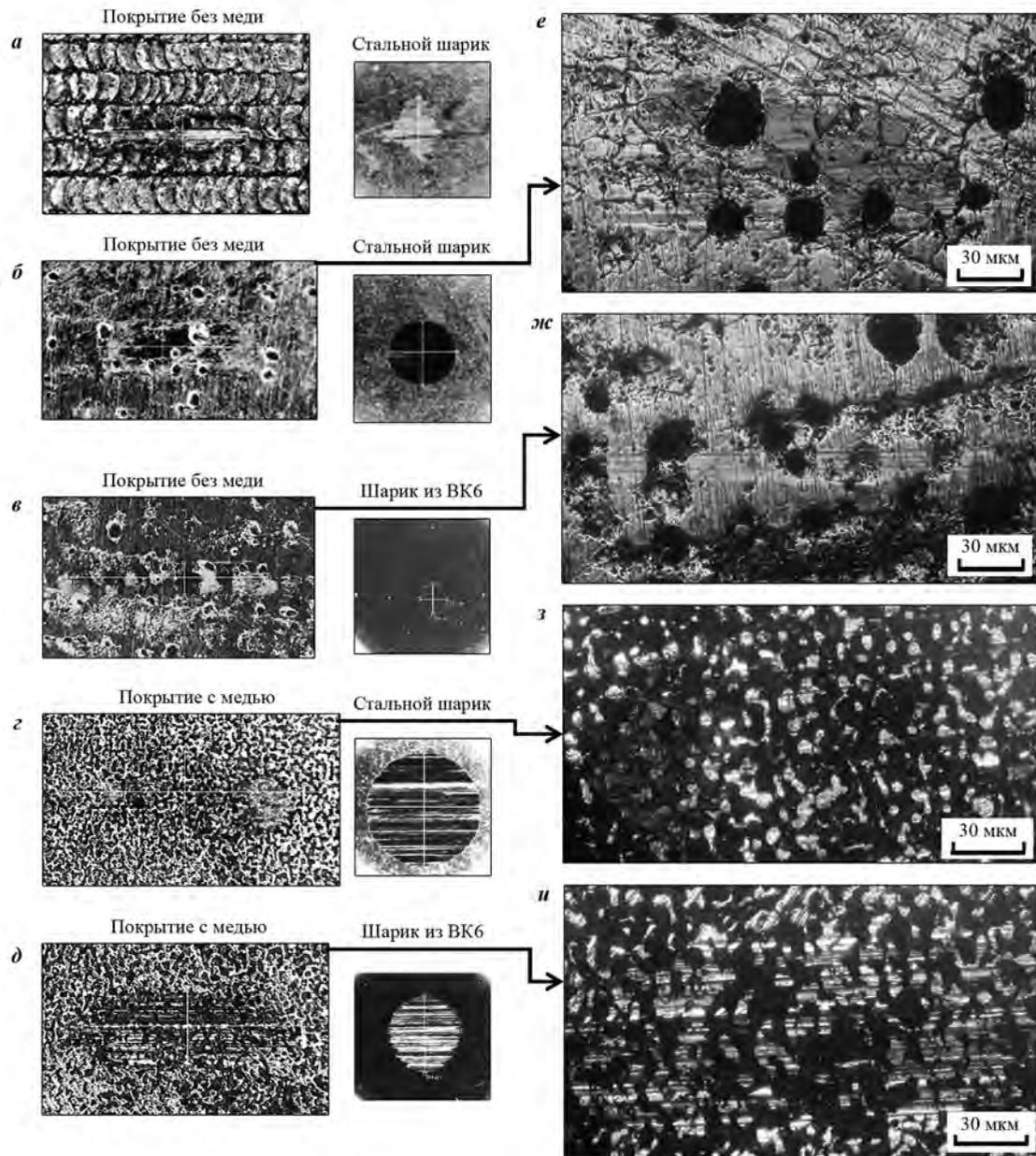


Рис. 7. Изображения следов изнашивания на поверхностях покрытий и контртел (*a–d*), а также микроструктура покрытий в области следов изнашивания (*e–u*)

a–в, е, ж – покрытие без меди; *г, д, з, и* – с медью; *a* – до шлифовки, *б–и* – после шлифовки
Контртело – шарик из стали (*a, б, г*) и из ВК6 (*в, д*)

Fig. 7. Images of wear traces on surfaces of coatings and counterbodies (*a–d*), as well as microstructure of coatings in the area of wear traces (*e–u*)

a–в, е, ж – coating without copper; *г, д, з, и* – with copper; *a* – before grinding, *б–и* – after grinding
Counterbody – steel ball (*a, б, г*) and VK6 tungsten carbide ball (*в, д*)

он обусловлен, скорее всего, большой разницей в твердостях покрытия и шарика.

Выводы

1. Исследованы фазовый состав, морфология и свойства покрытий на стали, сформированных методом высокоскоростного селективного лазерного сплавления механокомпозигов на основе карбогидрида титана, полученных измельчением порошков Ti и Ti—Cu в жидкой углеводородной среде.

2. Покрытия без меди содержат 48 об.%, а покрытия с медью — 85 об.% включений TiC округлой и дендритной форм с размером от 50 нм до 5 мкм. Включения карбида титана окружены наноразмерными слоями из TiFe₂, TiFe (покрытие без меди) или CuTi₂ и Ti(Fe,Cu) (покрытие с медью).

3. Покрытия обладают высокими микротвердостью и износостойкостью при трении в отсутствие смазки в парах с шариками из закаленной стали и сплава ВК6. Микротвердость покрытий составляет 10 и 8 ГПа соответственно для покрытий без меди и с медью. Коэффициенты трения покрытий в паре со стальным контртелом равны 0,2 (покрытие без меди) и 0,4 (покрытие с медью), а в паре с контртелом из ВК6 — 0,16 и 0,3 соответственно.

4. Предложенный метод с использованием механосинтезированных порошков карбогидридов титана может быть успешно применен для создания износостойких покрытий на основе карбида титана.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Лысу за проведение трибологических испытаний и оценку шероховатости покрытий.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ № 18-48-180003. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН».

Acknowledgments: *The authors thank V.F. Lys for tribological tests and coating roughness assessment.*

Studies were funded by Russian Foundation for Basic Research Project № 18-48-180003. Studies were performed using equipment of Core shared research facilities «Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples» of UdmFRC UB RAS.

Литература/References

- Chen Y., Wang H.M. Microstructure and wear resistance of a laser clad TiC reinforced nickel aluminides matrix composite coating. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 368. P. 80—87. DOI: 10.1016/j.msea.2003.09.104.
- Emamian A. In-situ TiC—Fe deposition on mild steel using a laser cladding process: Ph.D. thesis. Ontario, Canada: University of Waterloo, 2011. https://uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/6148/Emamian_Ali.pdf;sequence=1.
- Mahmoud E.R.I. Characterizations of 304 stainless steel laser clad with titanium carbide particles. *Adv. Product. Eng. Manag.* 2015. Vol. 10. P. 115—124. DOI: 10.14743/apem2015.3.196.
- Qiao H., Li Q.-t., Fu H.-g., Lei Y.-p. Microstructure and micro-hardness of in situ synthesized TiC particles reinforced Fe-based alloy composite coating by laser cladding. *Mat.-Wiss. Werkstofftech.* 2014. Vol. 45. P. 85—90. DOI: 10.1002/mawe.201400188.
- Razavi M., Rahimipour M.R., Ganji M., Ganjali M., Gangali M. In situ deposition of Fe—TiC nanocomposite on steel by laser cladding. *Surf. Rev. Lett.* 2017. Vol. 24. P. 1750080-1—1750080-9. DOI: 10.1142/S0218625X17500809.
- Sampedro J., Pérez I., Carcel B., Ramos J.A., Amigó V. Laser cladding of TiC for better titanium components. *Phys. Procedia*. 2011. Vol. 12. P. 313—322. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.040.
- Sušnik J., Grum J., Šturm R. Effect of pulse laser energy density on TiC cladding of aluminium substrate. *Tehnički Vjesnik*. 2015. Vol. 22. P. 1553—1560. DOI: 10.17559/TV-20150221215735.
- Techel A., Berger L.-M., Nowotny S. Microstructure of advanced TiC-based coatings prepared by laser cladding. *J. Therm. Spray Technol.* 2007. Vol. 16. P. 374—380. DOI: 10.1007/s11666-007-9045-4.
- Wu X. Microstructural characteristics of TiC-reinforced composite coating produced by laser syntheses. *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14. P. 2704—2707. DOI: 10.1557/JMR.1999.0362.
- Yamaguchi T., Hagino H., Michiyama Y., Nakahira A. Sliding wear properties of Ti/TiC surface composite layer formed by laser alloying. *Mater. Trans.* 2015. Vol. 56. P. 361—366. DOI: 10.2320/matertrans.M2014330.
- Yang S., Liu W., Zhong M., Wang Z. TiC reinforced composite coating produce by powder feeding laser cladding. *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 2958—2962. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.03.051.
- Маранц А.В., Сентюрин Ж.А., Ядройцев И.А., Ядройцева И.А., Нарва В.К., Смуров И.Ю. Сравнение свойств материалов сталь—TiC, полученных методами лазерных технологий и порошковой металлургии. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 1. С. 22—26. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-1-37-43

- Marants A.V., Sentyurina Zh.A., Yadroitsev I.A., Yadroitseva I.A., Narva V.K., Smurov I.Yu. Comparison of properties of steel-TiC materials produced by laser process and powder metallurgy. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. No. 1. P. 22–26 (In Russ.).
13. Нарва В.К., Маранц А.В., Сентюрин Ж.А. Термическая обработка композиционных материалов сталь—TiC, полученных методом лазерной наплавки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 4. С. 3–7. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-4-3-7.
Narva V.K., Marants A.V., Sentyurina Zh.A. Heat treatment of steel—TiC composite materials produced by overlay laser welding. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. No. 4. P. 3–7 (In Russ.).
 14. Nagumo M., Suzuki T., Tsuchida K. Metastable states during reaction milling of hcp transition metals with hydrocarbon. *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 225. P. 581–586. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.225-227.581.
 15. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Каложный Д.Г., Коныгин Г.Н. Синтез карбогидрида титана при механоактивации в жидком углеводороде. *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. No. 10. С. 1257–1265. DOI: 10.1134/S0044457X18100069.
Eremina M.A., Lomaeva S.F., Burnyshev I.N., Kalyuzhnyi D.G., Konygin G.N. Titanium carbide synthesis by mechanical activation in liquid hydrocarbon. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2018. Vol. 63. P. 1274–1282. DOI: 10.1134/S0036023618100066.
 16. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Каложный Д.Г. Механосинтез прекурсоров для керметов TiC—Cu. *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. No. 12. С. 92–99.
Eremina M.A., Lomaeva S.F., Burnyshev I.N., Kalyuzhnyi D.G. Mechano-synthesis of precursors for TiC—Cu cermets. *Russ. Phys. J.* 2018. Vol. 60. P. 2155–2163. DOI: 10.1007/s11182-018-1340-7.
 17. Eryomina M.A., Lomayeva S.F. Composites prepared by multistage wet ball milling of Ti and Cu powders: Phase composition and effect of surfactant addition. *Adv. Powder Technol.* 2020. Vol. 31. P. 1789–1795. DOI: 10.1016/j.apt.2020.02.014.
 18. Renaudin G., Yvon K., Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N., Shekhtman V.Sh. Crystal structures and thermal properties of titanium carbo-deuterides as prepared by combustion synthesis. *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 356–357. P. 120–127. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00107-5.
 19. Khidirov I. Neutron diffraction study of hydrogen thermoemission phenomenon from powder crystals. In: *Neutron Diffraction*. Ed. Prof. Irisali Khidirov. InTech, 2012. DOI: 10.5772/37597.
 20. Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N. Receiving of compact carbides and carbohydrides based on titanium and vanadium. In: *Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems. NATO Science for Peace and Security. Series C: Environmental Security*. Ed. B. Baranowski, S.Y. Zaginachenko, D.V. Schur, V.V. Skorokhod, A. Veziroglu. Dordrecht: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-1-4020-8898-8.
 21. Sivkov A., Shanenkov I., Pak A.Ya., Gerasimov D.Yu., Shanenkova Yu. Deposition of a TiC/Ti coating with a strong substrate adhesion using a high-speed plasma jet. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 291. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.022.
 22. Dong H. Tribological properties of titanium-based alloys. In: *Surface engineering of light alloys. Aluminium, magnesium and titanium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing, Series in Metals and Surface Engineering, 2010. P. 58–80. DOI: 10.1533/9781845699451.1.58.
 23. Блинков И.В., Волхонский А.О., Лаптев А.И., Свиридова Т.А., Табачкова Н.Ю., Белов Д.С., Ершова А.В. Керамико-металлические (TiN—Cu) наноструктурные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия для режущего твердосплавного инструмента. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 2. С. 54–59. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-2-54-59.
Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Laptev A.I., Sviridova T.A., Tabachkova N.Yu., Belov D.S., Ershova A.V. Ceramic-metallic (TiN—Cu) nanostructural ion-plasma vacuum-arc coatings of cutting carbide tools. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. No. 2. P. 54–59 (In Russ.).
 24. Kharanzhevskiy E., Reshetnikov S. Chromium oxide dissolution in steels via short pulse laser processing. *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 115. P. 1469–1477. DOI: 10.1007/s00339-013-8064-x.
 25. Костенков С.Н., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. Метод определения характеристик взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитными порошковыми материалами. *Физика металлов и металлургия*. 2012. Т. 113. No. 1. С. 98–103.
Kostenkov S.N., Kharanzhevskii E.V., Krivilev M.D. Determination of characteristics of laser radiation interaction with nanocomposite powder materials. *Phys. Met. Metallogr.* 2012. Vol. 113. P. 93–97. DOI: 10.1134/S0031918X12010061.
 26. Chu Q., Li J., Tong X.W., Xu S., Zhang M., Yan C. Nanoindentation and microstructure analysis of Ti/Fe dissimilar joint. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 238. P. 98–101. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.152.
 27. Buckley D.H. Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication. Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier Sci. Publish. Comp., 1981. P. 262. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/tribology-series/vol/5/suppl/C>.

УДК 66.087.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67

Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода

© 2021 г. Т.С. Трофимова, А.Б. Даринцева, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, И.Е. Ильина

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 15.07.21 г., доработана 23.08.21 г., подписана в печать 25.08.21 г.

Аннотация: Пористые осадки никеля и никель-кобальтового сплава получены методом электроосаждения на динамическую матрицу из пузырьков водорода. Осаждение проводили из хлоридных электролитов в гальваностатическом режиме при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$. Пористость полученных осадков обусловлена наличием макро- и микропор. Установлено, что осадки никеля и никель-кобальтового сплава характеризуются различной структурой пористого слоя. В случае никеля образуется характерная структура пен, тогда как морфология осадка Ni-Co-сплава ближе к рыхлым металлам. Рассчитанная на основе экспериментальных данных общая пористость полученных структур уменьшалась по толщине осадка: для никелевых пен – от 0,4 до 0,1, для Ni-Co-осадка – от 0,9 до 0,8. Показано, что для аппроксимации зависимостей количества макропор и доли поверхности, занятой ими, от толщины осадка может быть использовано логнормальное распределение. Сходимость экспериментальных результатов со значениями, рассчитанными по аппроксимирующим уравнениям, свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор. Исследованы каталитические свойства полученных пористых осадков по отношению к реакции выделения водорода в щелочи. Установлено, что снижение потенциала выделения водорода по сравнению с гладким электродом для пен никеля достигает 370 мВ, а для пористых осадков Ni-Co-сплава – 440 мВ. Однако высокая пористость сплава Ni-Co являлась причиной плохой адгезии осадка к подложке, поэтому пористый Ni-Co-осадок нельзя использовать без дальнейшего упрочнения. Проанализированы зависимости величины деполаризации при выделении водорода от среднего диаметра пор, их количества и доли макропор. Оптимальные характеристики пен, позволяющие снизить потенциал выделения водорода в щелочи: диаметры пор – от 30 до 50 мкм при их количестве от 50 до 100 шт./мм².

Ключевые слова: никель, кобальт, сплав, электроосаждение, темплатное осаждение, пористые электроды, реакция выделения водорода, электрокатализатор, дендриты.

Трофимова Т.С. – мл. науч. сотр. научной лаборатории электрохимических устройств и материалов Химико-технологического института (ХТИ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: t.s.kuloshvili@urfu.ru.

Даринцева А.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) ХТИ УрФУ. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

Останина Т.Н. – докт. хим. наук, проф. кафедры ТЭХП ХТИ УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Рудой В.М. – докт. хим. наук, проф. кафедры ТЭХП ХТИ УрФУ. E-mail: v.m.rudo@urfu.ru.

Ильина И.Е. – магистрант кафедры ТЭХП ХТИ УрФУ. E-mail: 19iriska97@mail.ru.

Для цитирования: Трофимова Т.С., Даринцева А.Б., Останина Т.Н., Рудой В.М., Ильина И.Е. Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. No. 4. С. 57–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67.

Effect of the structure and morphology of Ni-based porous deposits on their electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction

T.S. Trofimova, A.B. Darintseva, T.N. Ostanina, V.M. Rudo, I.E. Il'ina

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 15.07.2021, revised 23.08.2021, accepted for publication 25.08.2021

Abstract: Porous nickel and nickel-cobalt alloy deposits were obtained by electrodeposition on a dynamic hydrogen bubble template. Deposition was carried out from chloride electrolytes in a galvanostatic mode at a current density of 0.3 A/cm^2 . The porosity

of the obtained deposits is associated with the macro- and micropores. It was found that the nickel and nickel-cobalt alloy deposits feature by different porous layer structures. In case of nickel, a typical foam structure is formed, while the Ni-Co alloy deposit morphology is more like loose (powder) metals. The total porosity of the obtained structures calculated based on experimental data decreased with the deposit thickness: from 0.4 to 0.1 for nickel foams, and from 0.9 to 0.8 for the Ni-Co deposit. It was shown that the dependences of the macropore number and the fraction of the surface occupied by them can be approximated by lognormal distribution. The agreement between the experimental values and values calculated by approximating equations indicates the stochastic nature of the macropore system formation. The catalytic properties of the obtained porous deposits toward the hydrogen evolution reaction in alkali were investigated. It was found that the decrease in the hydrogen evolution potential in comparison with a smooth electrode reaches 370 mV for nickel foams, and 440 mV for porous Ni-Co alloy deposits. However, the high porosity of the Ni-Co alloy caused poor adhesion of the deposit to the substrate; therefore, the porous Ni-Co deposit cannot be used without further strengthening. The dependences of the depolarization value during hydrogen evolution on the average diameter of pores, their number, and the macropore fraction were analyzed. Optimal properties of foams that reduce the potential of hydrogen evolution in alkali are as follows: pore diameters from 30 to 50 μm and their quantity from 50 to 100 pcs/ mm^2 .

Keywords: nickel, cobalt, alloy, electrodeposition, templated deposition, porous electrodes, HER, electrocatalyst, dendrites.

Trofimova T.S. – research assistant of scientific laboratory of electrochemical devices and materials, Institute of Chemical Engineering of the Ural Federal University (ICE UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: t.s.kuloshvili@urfu.ru.

Darintseva A.B. – Cand. Sci. (Chem.), assistant prof. of the Technology of Electrochemical Manufactures Department (TEM), ICE UrFU. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

Ostanina T.N. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, ICE UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Rudoi V.M. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, ICE UrFU. E-mail: vlmx@rambler.ru.

Il'ina I.E. – master's degree student of the Department of TEM, ICE UrFU. E-mail: 19iriska97@mail.ru.

For citation: Trofimova T.S., Darintseva A.B., Ostanina T.N., Rudoi V.M., Il'ina I.E. Effect of the structure and morphology of Ni-based porous deposits on their electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 57–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67.

Введение

Пористые материалы широко применяются во многих технологических процессах благодаря наличию развитой поверхности при небольших геометрических размерах. Использование электродов с высокоразвитой поверхностью в электрохимических устройствах позволяет существенно повысить энергетические параметры химических источников тока и эффективность процесса получения чистого водорода за счет снижения перенапряжения электродных процессов. Основными характеристиками пористых материалов являются пористость, тип пор, а также их размеры и количество [1].

Среди разнообразных методов получения пористых металлов особый интерес представляет электрохимическое темплатное осаждение [2, 3]. В основе данного метода лежит процесс осаждения металла в порах специальной заготовки — матрицы — с последующим ее удалением. В этом случае матрица будет определять морфологию и особенности структуры пористого материала. Например, осаждение металла в поры анодированного алюминия или поликарбонатных матриц позволяет получать пористые структуры, состоя-

щие из упорядоченных нанопроволок с размерами пор от десятков до сотен нанометров [2, 4]. Другим типом матриц являются коллоидные кристаллы — полимеры или частицы оксида кремния (SiO_2) сферической формы [3, 5]. При их использовании получают высокопористые структуры с диаметром пор от 300 до 500 нм [5]. Недостатком подобных матриц является необходимость их удаления после процесса осаждения для получения скелетной структуры пористого металла.

Метод динамической матрицы из пузырьков водорода (ДНВТ) позволяет получать пористые металлические осадки (пены) без необходимости удаления матрицы, роль которой выполняют пузырьки водорода [6]. Данный метод основан на электроосаждении металла в условиях, когда начальная плотность тока намного превышает предельную диффузионную плотность тока и восстановление металла сопровождается интенсивным выделением водорода. Формирующиеся пузырьки газа блокируют часть поверхности катода, образуя своего рода матрицу, и металл кристаллизуется на свободных местах между пузырьками водорода. В этом случае формируются макропоры [7], размер

которых варьируется от 10 до 100 мкм и зависит от условий электролиза. Кроме того, металлические пены характеризуются наличием микропористости, обусловленной дендритной структурой осаждающегося металла [7, 8].

Основные характеристики пористых металлических пен в значительной степени определяются условиями электролиза: составом электролита [9–11], задаваемой плотностью тока [11, 12], временем осаждения [10, 13].

Для осаждения пен чаще всего используют сульфатные или хлоридные электролиты, причем тип анионов оказывает большее влияние на форму растущих дендритов металла, т.е. на микропористость. Так, в сульфатном растворе в работе [12] получали осадки кобальта, состоящие из более крупных дендритов, в то время как осаждение из хлоридного раствора обеспечивало более тонкую структуру частиц кристаллизующегося рыхлого металла.

Количество и размер пор определяются процессом выделения пузырьков водорода на поверхности катода. Важную роль при этом играет диаметр пузырьков в момент их отрыва с поверхности, так как он определяет размер пор [6]. Повышение концентрации катионов водорода [9] или плотности тока [10] способствует увеличению скорости выделения водорода. В этом случае интенсивность перемешивания электролита в приэлектродном слое возрастает, поэтому пузырьки меньше задерживаются на поверхности электрода и не успевают увеличиться в диаметре, что приводит к формированию более мелких пор. Другой способ уменьшения диаметра пор — добавка ПАВ, которые предотвращают слияние мелких пузырьков газа в крупные [11]. Стоит отметить, что пены обладают иерархической структурой пор, т.е. диаметр пор увеличивается в направлении от подложки к внешнему слою осадка [2].

Благодаря развитой поверхности пен истинная плотность тока и перенапряжение на таких электродах снижаются при сохранении высокой токовой нагрузки, что делает их перспективными электродными материалами для получения высококачественного водорода щелочным электролизом [14]. При этом эффективность пористых электродов определяется также процессами доставки электролита в глубину пор и отвода продуктов электрохимической реакции из них [9].

Структура пористого слоя и, соответственно, пористость пен будут влиять на их каталитическую активность [15]. Использование в качестве элект-

родов при получении водорода металлических пен, представляющих собой структуры с большим количеством макропор малого диаметра, будет способствовать увеличению поверхности, доступной для электрохимического процесса. Однако снижение диаметра пор приведет к блокированию их пузырьками газа вследствие затруднения отвода последних из глубины осадка и, как следствие, к уменьшению активной поверхности электрода. Оптимальная структура каталитически активных пен будет определяться как величиной их поверхности, так и интенсивностью отвода продуктов реакции в объем раствора.

Целью данной работы являлось исследование влияния структуры и морфологии пен (пористых осадков) на основе никеля на их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода.

Методика исследования

Для исследования были выбраны никелевые и никель-кобальтовые пены, поскольку Co и Ni обладают каталитическими свойствами по отношению к реакции восстановления водорода [14, 16]. Никелевые осадки получали из раствора, содержащего 2 моль/л NH_4Cl + 0,2 моль/л NiCl_2 , pH = 3,2 [17]. Для получения сплава никель-кобальт использовали раствор 0,2 моль/л NiCl_2 + 0,2 моль/л CoCl_2 + 2 моль/л NH_4Cl , pH = 4. Электролиз проводили при температуре 25 °С в гальваностатическом режиме при начальной плотности тока 0,3 А/см². Задаваемая плотность тока превышала предельную диффузионную плотность тока в 12 раз, поэтому осаждение металла проходило в диффузионном режиме. В этом случае процентное содержание Ni и Co в осадке будет соответствовать процентному содержанию ионов этих металлов в растворе [18]. В данной работе получался сплав с примерным содержанием кобальта и никеля 1 : 1, что было подтверждено данными EDS-анализа.

Никелевые пены осаждали на пластинки из медной фольги и медной фольги со слоем гальванического никеля (9 мкм). Никелевое покрытие наносили из электролита Уоттса, содержащего 280 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л NaCl, 35 г/л H_3BO_3 при плотности тока 0,015 А/см². Площадь рабочей поверхности пластинок была 0,54 см². Для Ni—Co-осадков в качестве рабочего электрода использовали медный электрод штырькового типа (диаметр 2 мм, высота 9,5 мм) с рабочей поверхнос-

тью $0,75 \text{ см}^2$. Время осаждения составляло 10 с, 1, 2, 3, 4, 5 мин и с 5-минутным интервалом от 5 до 30 мин для никелевых пен и от 5 до 40 мин для сплава. В каждой точке по времени получали по 3 образца. После электролиза полученные осадки тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Затем определяли массу осажденного металла.

Анализ морфологии поверхности проводили при помощи оптического микроскопа «Olympus BX51» (Olympus, Япония) и сканирующего электронного микроскопа «Tescan VEGA 4» (TESCAN, Чехия). Количество и размер макропор определяли в трех и более точках каждого образца, затем рассчитывали средние значения по всем измерениям. Толщину (h) полученных пен оценивали по фотоизображениям шлифа поперечного сечения электрода с осадком в нескольких точках и рассчитывали среднее значение при каждом времени.

По массе выделившегося металла (m_{dep}) и его объему (V_{dep}) определяли плотность (ρ_{dep}) и пористость (β_{dep}) пен: $\rho_{\text{dep}} = m_{\text{dep}}/V_{\text{dep}}$ и $\beta_{\text{dep}} = 1 - \rho_{\text{dep}}/\rho_{\text{Me}}$.

Для оценки электрокаталитических свойств

получали катодные поляризационные кривые на никелевой фольге и на пористых осадках в растворе 1 моль/л NaOH. Противоеlectродом служил графитовый стержень, электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод. Истинная площадь поверхности рабочего электрода неизвестна, так как он представляет собой пористую структуру, поэтому плотность тока рассчитывали относительно геометрической площади электрода. Все потенциалы были пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода. Кривые снимали не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов.

Задание тока при получении осадков и поляризационные исследования проводили с помощью электрохимической станции «Autolab PGSTAT 302N» (Metrohm Autolab AG, Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

Полученные никелевые и никель-кобальтовые осадки имеют структуру, характерную для пен, синтезированных методом DHBT [19]. Такие осадки характеризуются наличием макропор (рис. 1),

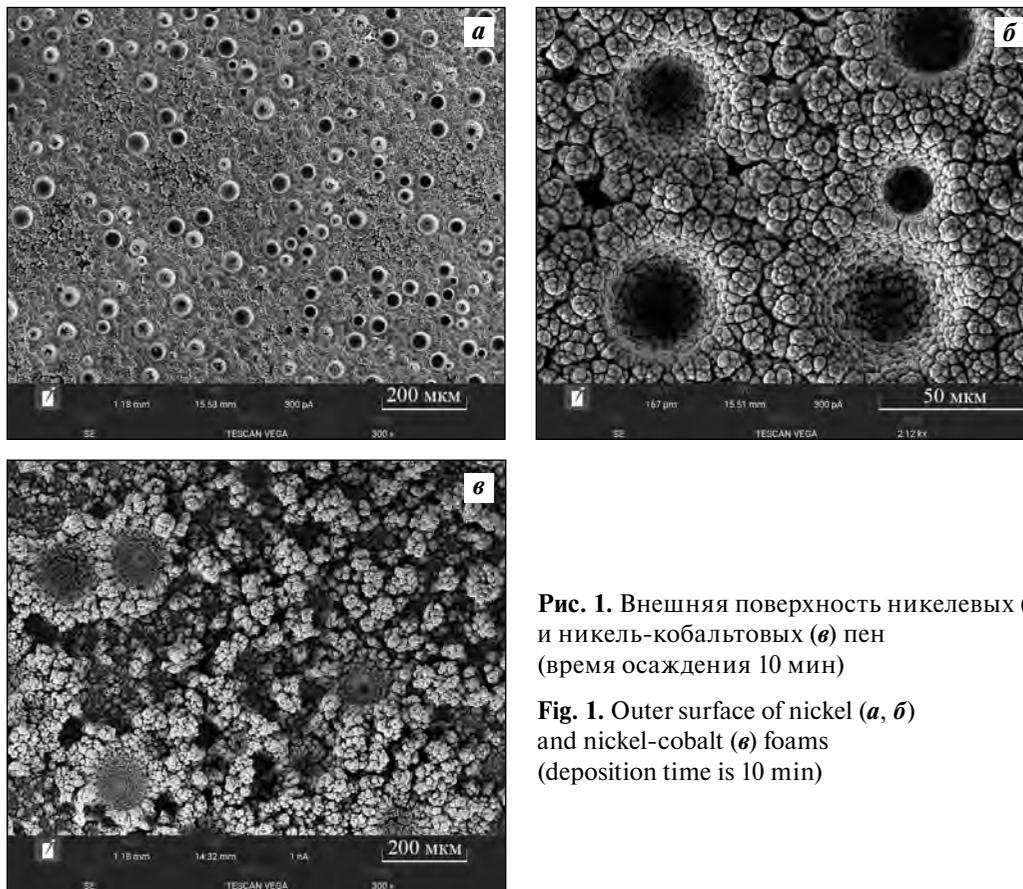


Рис. 1. Внешняя поверхность никелевых (а, б) и никель-кобальтовых (в) пен (время осаждения 10 мин)

Fig. 1. Outer surface of nickel (а, б) and nickel-cobalt (в) foams (deposition time is 10 min)

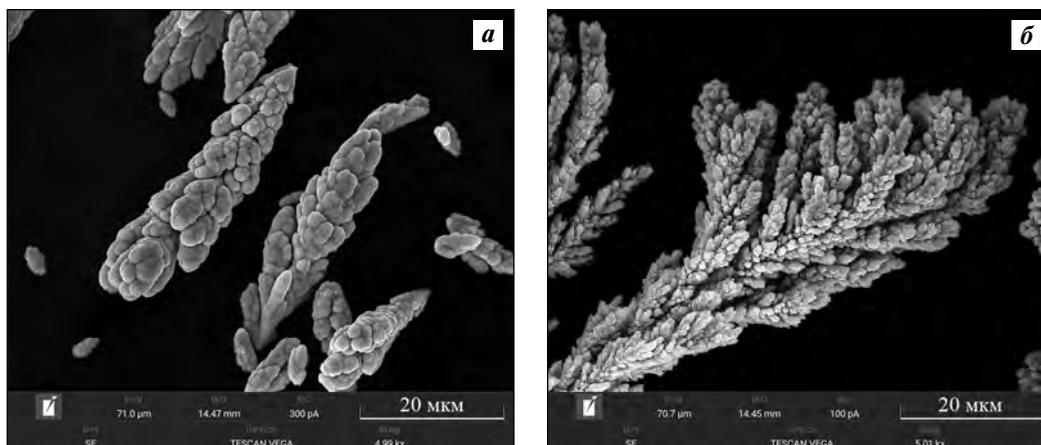


Рис. 2. Микрофотографии частиц никелевых (а) и никель-кобальтовых (б) осадков, полученных на медной подложке за 10 мин

Fig. 2. Micrographs of particles of nickel (a) and nickel-cobalt (b) deposits obtained on a copper substrate for 10 min

которые образуются в результате осаждения металла вокруг пузырьков выделяющегося водорода. Поскольку электролиз проводится в интенсивном режиме, металл кристаллизуется в форме дендритов, которые формируют стенки пор. Сочетание макропор и пространства между дендритами (микропор) обеспечивает высокую пористость получаемых пен.

При этом видно, что осадки никеля и сплава никеля с кобальтом отличаются по структуре, несмотря на близкие условия получения. На поверхности никелевых пен (рис. 1, а и б) имеется четко выраженная система макропор, между которыми формируется равномерный осадок, состоящий из плотно расположенных дендритов. Осадок никель-кобальтового сплава (рис. 1, в), полученный на стержневом электроде, по морфологии ближе к рыхлому (порошкообразному) осадку: видны отдельные крупные поры большого размера, а основную часть поверхности занимают разветвленные дендритные образования разной высоты.

При большом увеличении (рис. 2) видно, что в отличие от никелевых пен, для которых характерна кристаллизация дендритов с близко расположенными и сросшимися ветвями (рис. 2, а), дендритные частицы сплава представляют собой структуру с множеством тонких ветвей разного порядка (рис. 2, б).

Наблюдения за процессом роста осадка (рис. 3) показали, что скорость осаждения сплава Ni—Co была выше, чем никеля. Как видно на рис. 2, радиус вершин ветвей дендритов сплава примерно в 4 раза меньше, чем у дендритов никеля. Извест-

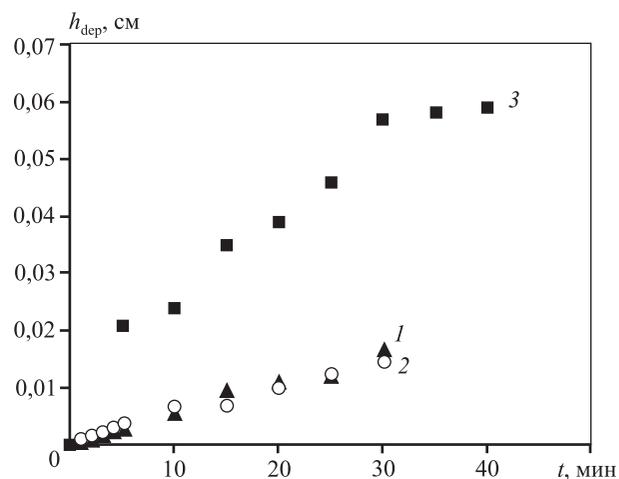


Рис. 3. Изменение толщины пористых осадков никеля (1, 2) и сплава Ni—Co (3) в процессе электроосаждения

Вид подложки: 1 – никель, 2 и 3 – медь

Fig. 3. Change in the thickness of nickel (1, 2) and Ni—Co alloy (3) porous deposits during electrodeposition
Substrate type: 1 – nickel, 2 and 3 – copper

но [20], что скорость роста осадков в условиях высоких диффузионных ограничений определяется предельной плотностью тока сферической диффузии, которая зависит от радиуса вершин дендритов (r_{tip}):

$$\frac{dh_{dep}}{dt} = \frac{A_{Me}DC}{\rho_{Me}r_{tip}}, \quad (1)$$

где h_{dep} — толщина осадка, м; t — время осаждения, с; A_{Me} — молярная масса металла, кг/моль;

D — коэффициент диффузии ионов металла, $\text{м}^2/\text{с}$;
 C — концентрация ионов металла, $\text{моль}/\text{м}^3$; ρ_{Me} —
 плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Как было показано ранее [20], общая пористость никелевых пен в процессе роста осадка снижается вследствие уменьшения доли микропор. Для никель-кобальтовых осадков также характерно снижение пористости. Однако величина общей пористости для никелевых пен изменяется в диапазоне от 0,4 до 0,1, тогда как пористость сплава — от 0,9 до 0,8. Отличия в морфологии и высокая пористость осадков сплава Ni—Co привели к плохой адгезии к основе и частичному осыпанию дендритных частиц.

Для изучения влияния материала подложки на структуру никелевых пен были исследованы начальные стадии процесса роста осадков никеля (рис. 4).

Через 10 с на медной подложке видны отдельные частицы размером не более 1 $\mu\text{м}$ (рис. 4, а). На никелевой подложке (рис. 4, б) размер дендритных частиц больше и они плотнее расположены. В первые 5 мин осаждения доля крупных пор у осадка на медной подложке была выше, чем на никелевой. Наблюдаемые отличия могут быть связаны с морфологией осадка на начальных стадиях электролиза, а также с величиной смачиваемости и перенапряжения водорода на материале подложки [6]. Через 10 мин электролиза различий в структуре пен не наблюдали, так как выделение водорода происходило на поверхности пористого осадка никеля.

Обработка изображений, полученных с оптического микроскопа, позволила определить диа-

метры макропор и их количество на единице поверхности (рис. 5).

На никелевых пенах, полученных в течение 2 мин, присутствовали единичные макропоры. При дальнейшем росте осадка количество пор увеличивалось, проходя через максимум в 100—130 шт./ мм^2 при толщине пены 60—120 $\mu\text{м}$, а затем снижалось, причем материал подложки не оказывал значительного влияния на число пор (рис. 5, а). При этом средний диаметр пор возрастал по толщине никелевого осадка. Максимальный средний диаметр пор 50 $\mu\text{м}$ наблюдался на пенах толщиной около 150 $\mu\text{м}$.

В отличие от пен никеля, на поверхности осадков сплава Ni—Co количество макропор (рис. 5, б) было меньше (от 43 до 28 шт./ мм^2), а их средний диаметр был больше 100 $\mu\text{м}$, но он снижался по толщине осадка.

Для полученных осадков была рассчитана доля поверхности, занятая макропорами (θ_{macro}), в определенный момент времени [20]. Для этого на поверхности электрода с осадком выделяли несколько (K) участков с площадью (σ), на которых определяли количество и диаметр макропор. Долю внешней поверхности осадка, занятую макропорами, в любой момент времени оценивали следующим образом:

$$\theta_{\text{macro}}(t) = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} n_j \pi d_j^2 / 4}{K\sigma}. \quad (2)$$

Здесь N_{σ} — количество макропор разного диаметра на участке площадью σ ; n_j — количество пор диаметром d_j на j -м участке.

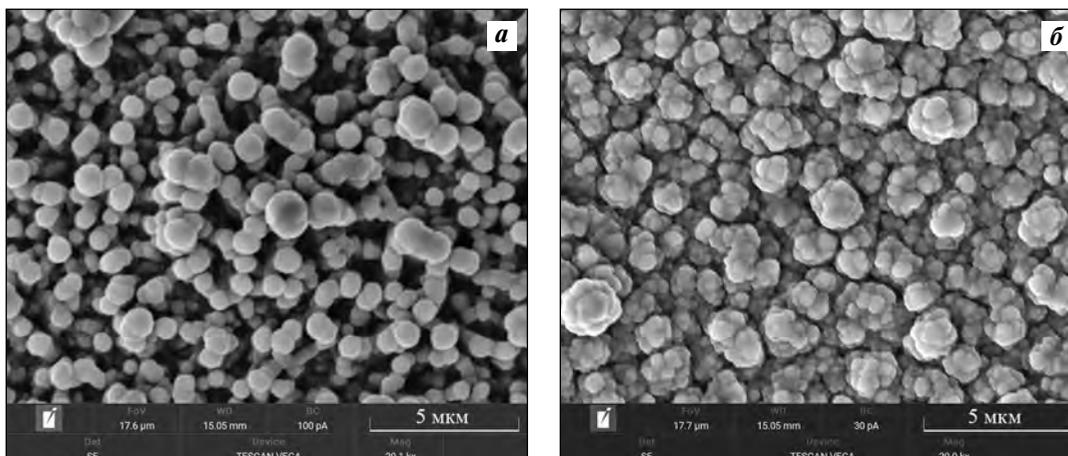


Рис. 4. Начальные стадии осаждения никелевых пен на медной (а) и никелевой (б) подложках (время осаждения 10 с)

Fig. 4. Initial stages of nickel foam deposition on copper (a) and nickel (б) substrates (deposition time is 10 s)

На никелевых пенах доля поверхности, занятая макропорами, растет до толщины осадка 100 мкм, а затем остается практически постоянной (рис. 6). При этом количество пор изменяется нелинейно, проходя через максимум (см. рис. 5, а), однако уменьшение количества пор компенсируется увеличением их диаметра. Другая зави-

симость наблюдалась для Ni—Со-осадков. В этом случае показатель θ_{macro} снижается с ростом высоты осадка, что можно объяснить уменьшением размеров пор и их количества. Поскольку на осадках Ni—Со преобладали крупные макропоры, то и величина θ_{macro} превышала значения на никелевых пенах.

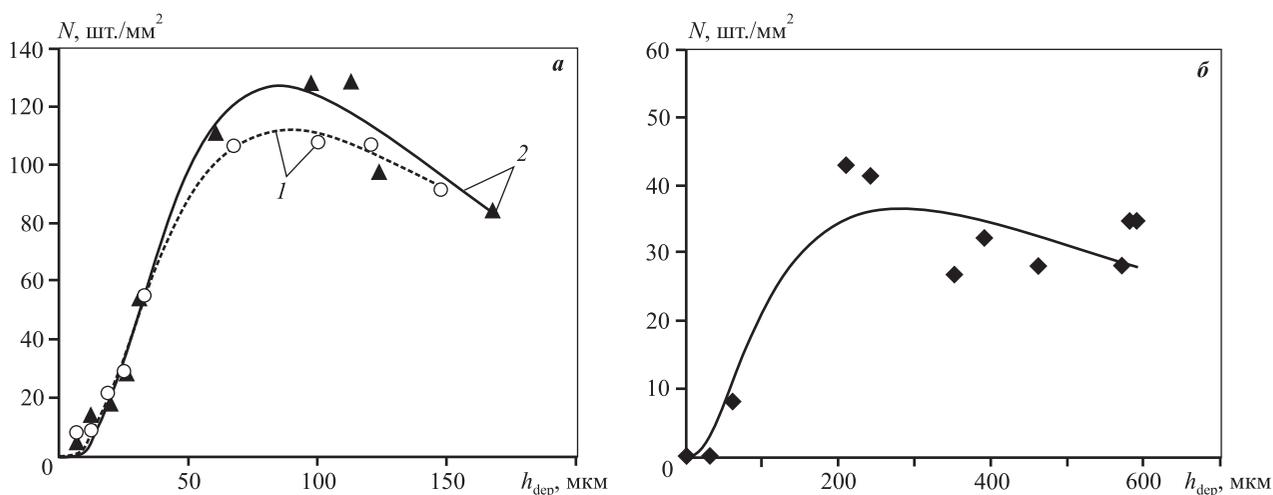


Рис. 5. Изменение количества пор по толщине никелевых пен (а), полученных на подложках Cu (1) и Ni (2), и осадка сплава (б)

Маркеры – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению (4)

Fig. 5. Change in the number of pores through the thickness of nickel foams (a) obtained on Cu (1) and Ni (2) substrates and alloy deposit (б)

Markers – experimental values, lines – calculation by equation (4)

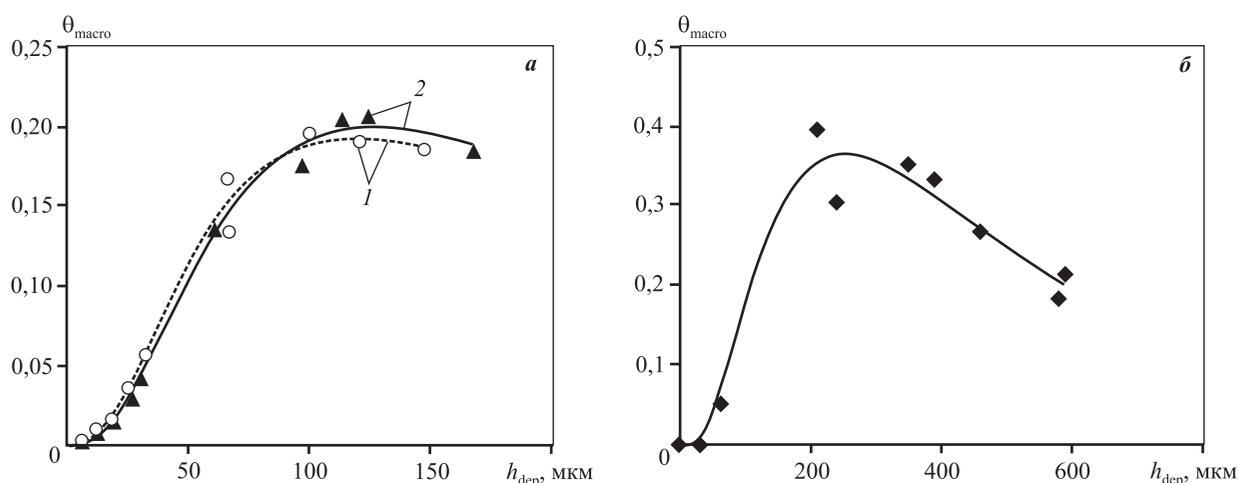


Рис. 6. Изменение доли поверхности, занятой макропорами, по толщине никелевых пен (а), полученных на подложках Cu (1) и Ni (2), и Ni—Со-пен (б)

Маркеры – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению (3)

Fig. 6. Change in the surface portion occupied by macropores through the thickness of nickel foams (a) obtained on Cu (1) and Ni (2) substrates and Ni—Со foams (б)

Markers – experimental values, lines – calculation by equation (3)

В работе [20] было предложено эмпирическое уравнение, позволяющее описать изменение доли макропор во времени. В действительности связь между толщиной осадка и временем, в общем случае, нелинейна [21], поэтому представляет интерес оценить изменение доли макропор по толщине осадка.

Процесс возникновения макропор (каналов эвакуации водорода) является стохастическим. Их количество и диаметр зависят от интенсивности выделения водорода и скорости образования металлического осадка.

Для количественной оценки изменения доли макропор и их количества по толщине пористого осадка использовано логнормальное распределение [22–24]. Это распределение применимо для аппроксимации процессов, протекающих в условиях действия многочисленных разнонаправленных факторов. На формирование и рост макропор оказывают влияние количество выделяющегося водорода, смачиваемость поверхности металла электролитом, рельеф стенок пор и электродной поверхности, скорость роста и ветвления осадка металла и т.п. Характерно, что логнормальное распределение используется, когда очередное состояние системы является случайным событием, зависящим от предыдущего состояния. При осаждении пен и пористых осадков структура каждого предыдущего слоя в определенной мере оказывает влияние на последующий рост осадка.

Аппроксимирующие уравнения имеют вид

$$\theta(H) = \frac{a}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_1^2} (\ln(H) - \mu_1)^2\right], \quad (3)$$

$$N(H) = \frac{b}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_2^2} (\ln(H) - \mu_2)^2\right]. \quad (4)$$

Здесь σ_2 и μ — параметры распределения, a и b — масштабные множители. Индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к доле макропор и их числу. Ар-

гумент функций $H = h_{\text{dep}}/h_{\text{st}}$ является безразмерным, так как значение толщины осадка делит на единицу измерения $h_{\text{st}} = 1$ мкм.

Значения σ , μ , a и b находили путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментально измеренных значений от рассчитанных по уравнениям (3) и (4):

$$\Phi = \sum_i (\theta_{\text{macro},i} - \hat{\theta}_{\text{macro},i})^2 \rightarrow \min,$$

$$\Phi = \sum_i (N_i - \hat{N}_i)^2 \rightarrow \min,$$

где $\theta_{\text{macro},i}$ и N_i — определенные по фото значения доли поверхности, занятой макропорами, и их количество на образце, полученном за время t_i ; $\hat{\theta}_{\text{macro},i}$ и \hat{N}_i — значения, рассчитанные по уравнениям (3) и (4). Значения найденных коэффициентов представлены в таблице.

Высокие значения коэффициентов детерминации в таблице для всех зависимостей свидетельствуют о применимости логнормального распределения для описания процессов формирования системы крупных пор в осадках. Параметры распределения (σ и μ) для всех пористых осадков близки. Это указывает на сходство механизмов образования макропор. Существенное увеличение масштабных факторов a и b для пористых осадков сплава Ni—Co, по-видимому, связано с тем, что при электроосаждении формируется рыхлый осадок и нет регулярной системы макропор (см. рис. 1).

Хорошая сходимость экспериментальных значений доли макропор (рис. 6) и их количества (рис. 5) со значениями, рассчитанными по аппроксимирующим уравнениям (3) и (4), свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор.

Для оценки каталитических свойств никелевых и никель-кобальтовых пен были проведены поляризационные исследования в растворе 1 моль/л NaOH. Поляризационные кривые выделения во-

Значения эмпирических коэффициентов в уравнениях (3) и (4) и коэффициенты детерминации

Values of empirical coefficients in equations (3) and (4) and determination coefficients

Осадок	Значения коэффициентов и R^2 для зависимостей							
	$\theta_{\text{macro}} - h_{\text{dep}}$				$N - h_{\text{dep}}$			
	a	σ_1	μ_1	R^2	b	σ_2	μ_2	R^2
Ni на Cu-подложке	69,25	0,84	5,49	0,98	28843,30	0,83	5,17	0,99
Ni на Ni-подложке	72,24	0,81	5,50	0,99	26420,80	0,74	4,99	0,98
Ni—Co	1924,87	0,78	6,14	0,96	53624,72	1,06	6,94	0,89

дорода в щелочи на пористых осадках смещаются в область более положительных потенциалов E_{dep} по сравнению с гладким никелевым электродом E_{sm} . Величина деполяризации $\Delta E = E_{\text{dep}} - E_{\text{sm}}$ при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ была выбрана в качестве критерия эффективности пен. Как видно из рис. 7, эффективность процесса выделения водорода на пенах зависит от их состава и структуры, а также от материала подложки. Деполяризация при выделении водорода составляет от 130 до 370 мВ на никелевых пенах и 260–440 мВ для пористых осадков сплава Ni–Co.

Повышение деполяризации на пенах никеля, полученных на никелевой подложке, по сравнению с пенами на медной подложке (рис. 7, а), можно объяснить тем, что сформировавшийся на начальных стадиях слой металла влияет на морфологию дендритных частиц никеля, что приводит к формированию микропор с разными характери-

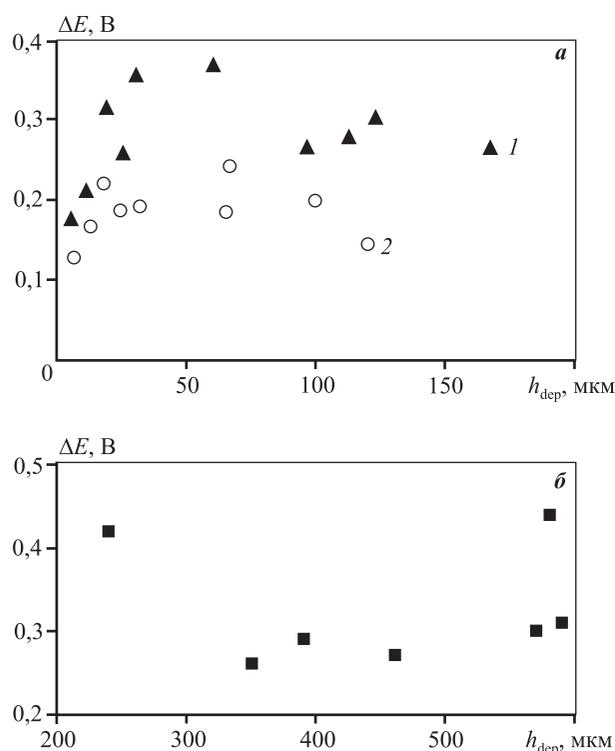


Рис. 7. Зависимость деполяризации процесса выделения водорода на никелевых (а) и никель-кобальтовых (б) осадках при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ от толщины пены. Тип подложки: 1 – никель, 2 – медь

Fig. 7. Dependence of depolarization of hydrogen evolution from nickel (а) and nickel-cobalt (б) deposits at 0.3 A/cm^2 current density on foam thickness. Substrate type: 1 – nickel, 2 – copper

стиками. На медной подложке образуются более извилистые микропоры, которые затрудняют процесс выделения водорода, соответственно деполяризация на них меньше. При увеличении толщины осадка более 100 мкм происходит снижение каталитического эффекта (величины деполяризации), поэтому использование пен никеля большой тол-

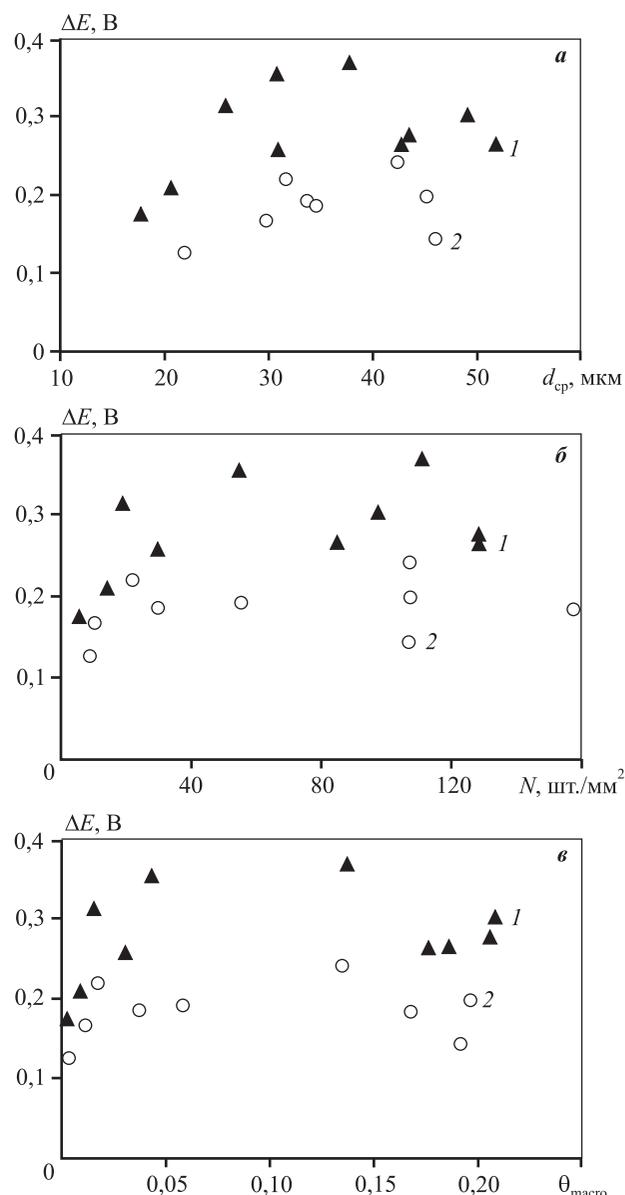


Рис. 8. Влияние среднего диаметра пор (а), их количества (б) и доли поверхности, занятой макропорами (в), на величину деполяризации. Тип подложки: 1 – никель, 2 – медь

Fig. 8. Effect of average pore diameter (а), pore number (б) and surface portion occupied by macropores (в) on depolarization value. Substrate type: 1 – nickel, 2 – copper

щины в качестве катодного материала при получении водорода нецелесообразно.

Никель-кобальтовый сплав проявляет хорошие каталитические свойства, что связано с высокой пористостью осадка, которая обеспечивает большую площадь поверхности, доступную для реакции выделения водорода. Однако пористые осадки сплава характеризуются плохой адгезией, поэтому их применение в качестве электродов для получения водорода без дополнительного упрочнения невозможно.

С точки зрения практического использования пен представляет интерес установление зависимости между их свойствами (средний диаметр пор, их количество и доля поверхности, занятой макропорами) и величиной деполяризации.

Для никелевых пен эффективными можно считать осадки с порами от 30 до 50 мкм (рис. 8, а) и количеством от 50 до 100 шт./мм² (рис. 8, б), так как этим характеристикам соответствует максимальное снижение перенапряжения водорода. Высокая каталитическая активность никелевых пен сохраняется в широком диапазоне значений доли поверхности, занятой макропорами (рис. 8, в). С учетом зависимости каталитических свойств от толщины осадка можно предположить, что большее влияние на величину деполяризации оказывает микропористость, связанная с морфологией дендритов, формирующих стенки пор.

Полученные результаты показали, что электрокаталитические свойства зависят от структуры пористых осадков (диаметр и количество пор на единице поверхности), которая определяется природой металла и условиями электролиза. В связи с этим дальнейшее повышение эффективности пористых электродов связано с поиском режимов электроосаждения (плотность тока, время осаждения, тип задаваемого сигнала) и состава раствора (концентрация ионов металла, наличие поверхностно-активных веществ).

Заключение

Были исследованы структура и морфология пористых осадков никеля и никель-кобальтового сплава и их влияние на каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода.

Установлено, что, несмотря на близкие условия получения, пористые осадки никеля и сплава Ni—Co имеют различные структуру и морфологию. В случае с никелем образуется осадок с системой четко выраженных макропор, между которыми

формируются плотно расположенные крупные дендриты никеля. Сплав Ni—Co по морфологии ближе к рыхлому (порошкообразному) осадку с единичными макропорами.

Показано, что процесс формирования макропор носит стохастический характер, а изменения количества пор и доли поверхности, занятой макропорами, по толщине осадка могут быть описаны с помощью логнормального распределения.

Благодаря высокой пористости Ni—Co-осадков величина деполяризации при выделении на них водорода оказалась немного выше, чем на пенах никеля. Однако из-за плохой адгезии к подложке Ni—Co-сплав не может быть использован в качестве электрода для получения водорода без дальнейшего упрочнения.

Величина деполяризации при выделении водорода на никелевой пене, по сравнению с гладким электродом, составляет от 130 до 370 мВ. Показано, что максимальное снижение перенапряжения водорода может быть достигнуто при наличии системы макропор диаметром 30—50 мкм с плотностью их расположения на поверхности 50—100 шт./мм². Использование никелевых пен толщиной более 100 мкм нецелесообразно, так как происходит снижение микропористости, связанной с морфологией дендритов, формирующих стенки пор.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 г. (номер темы 0836-2020-0037).

Acknowledgments: *The research was conducted under Agreement № 075-03-2020-582/1 dated 18.02.2020 (Topic № 0836-2020-0037).*

Литература/References

1. Egorov V., O'Dwyer C. Architected porous metals in electrochemical energy storage. *Curr. Opin. Electrochem.* 2020. Vol. 21. P. 201—208. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.011>.
2. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. No. 9. С. 905—933.
*Davydov A.D., Volgin V.M. Template electrodeposition of metals (review). *Elektrokhimiya*. 2016. Vol. 52. No. 9. P. 905—933 (In Russ.).*
3. Lai M., Riley D.J. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures. *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 323. Iss. 2. P. 203—212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.054>.
4. Zankowski S.P., Vereecken P.M. Electrochemical determination of porosity and surface area of thin films of

- interconnected nickel nanowires. *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166. No. 6. P. 227–235. <https://doi.org/10.1149/2.0311906jes>.
5. Meng X., Song Y., Shu T. Morphology control and optical characterization of three-dimensional ordered macroporous Cu films from template-assisted electrodeposition. *J. Porous Mater.* 2020. Vol. 27. P. 1069–1076. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00883-3>.
 6. Plowman B.J., Jones L.A., Bhargava S.K. Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 4331–4346. <https://doi.org/10.1039/c4cc06638c>.
 7. Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G. Effect of the electrolysis regime on the structural characteristics of honeycomb-like electrodes. *Macedon. J. Chem. Chem. Eng.* 2013. Vol. 32. P. 79–87. <https://doi.org/10.20450/mjce.2013.112>.
 8. Zhang H., Ye Y., Shen R., Ru C., Hu Y. Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. P. 441–445. <https://doi.org/10.1149/2.019310jes>.
 9. Singh H., Dheeraj P.B., Singh Y.P., Rathore G., Bhardwaj M. Electrodeposition of porous copper as a substrate for electrocatalytic material. *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 785. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.013>.
 10. Cherevko S., Chung C. Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition. *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. Iss. 22. P. 6383–6390. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.054>.
 11. Li Y., Jia W., Song Y., Xia X. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template chem. *Mater.* 2007. Vol. 19. Iss. 23. P. 5758–5764 <https://doi.org/10.1021/cm071738j>.
 12. Vázquez-Gómez L., Verlato E., Cattarin S., Comisso N., Guerriero P., Musiani M. Electrodeposition of porous Co layers and their conversion to electrocatalysts for methanol oxidation by spontaneous deposition of Pd. *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. Iss. 5. P. 2237–2245. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.035>.
 13. Kim D., Cho K., Choi Y., Park C. Fabrication of porous Co–Ni–P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH₄ solution. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2009. Vol. 34. Iss. 6. P. 2622–2630. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.097>.
 14. Yang W., Chen S. Recent progress in electrode fabrication for electrocatalytic hydrogen evolution reaction: A mini review. *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 393. P. 124726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124726>.
 15. Eugénio S., Demirci U.B., Silva T.M., Carmezim M.J., Montemor M.F. Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. Vol. 41. Iss. 20. P. 8438–8448. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.122>.
 16. Aliyev A.Sh., Guseynova R.G., Gurbanova U.M., Babanly D.M., Fateev V.N. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Probl.* 2018. No. 3 (16). P. 283–306. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-3-283-306>.
 17. Marozzi C.A., Chialvo A.C. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes. *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 45. Iss. 13. P. 2111–2120. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00422-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00422-3).
 18. Silva R.P., Eugénio S., Silva T.M., Carmezim M.J., Montemor M.F. Fabrication of three-dimensional dendritic Ni–Co films by electrodeposition on stainless steel substrates. *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. Iss. 42. P. 22425–22431. <https://doi.org/10.1021/jp307612g>.
 19. Rafailović L.D., Gammer C., Rentenberger C., Kleber C., Whitehead A.H., Gollas B., Karnthaler H. Preparation of CoNi high surface area porous foams by substrate controlled electrodeposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 972–980 <https://doi.org/10.1039/c1cp22503k>.
 20. Trofimova T.S., Ostanina T.N., Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Trofimov A.A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. Vol. 46. P. 16857–16867 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.093>.
 21. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 750. P. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.031>.
 22. Eadie W.T., Dryard D., James F.E., Roos M., Sadoulet B. Statistical methods in experimental physics. Geneva: CERN, 1971.
 23. Кендалл М.Дж., Стьюарт А. Теория распределений. Пер. В.В. Сазонова, А.Н. Ширяева. Ред. А.Н. Колмогоров. М.: Наука, 1966.
Kendall M.G., St'yuart A. Distribution theory. Transl. V.V. Sazonov, A.N. Shiryayev. Ed. A.N. Kolmogorov. Moscow: Nauka, 1966.
 24. Кендалл М.Дж., Стьюарт А. Статистические выводы и связи. Пер. Л.И. Гальчука, А.Т. Терехина. Ред. А.Н. Колмогоров. М.: Наука, 1973.
Kendall M. G., St'yuart A. Statistical conclusions and connections. Transl. L.I. Gal'chuk, A.T. Terekhin. Ed. A.N. Kolmogorov. Moscow: Nauka, 1973.

УДК 678 + 661.872.22-13-12 + 66.086.4

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-68-76

Получение композиционных волокон на основе полиакрилонитрила с наночастицами магнетита

© 2021 г. **З.А. Мансуров**^{1,2}, **Г.Т. Смагулова**^{1,2}, **Б.Б. Кайдар**^{1,2},
А.Б. Лесбаев^{2,3}, **А. Имаш**²

¹ Казахский национальный университет (КазНУ) им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

² Институт проблем горения МОН РК, г. Алматы, Казахстан

³ Казахский национальный исследовательский технический университет (КазНТИУ) им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 16.07.21 г., доработана 16.09.21 г., подписана в печать 21.09.21 г.

Аннотация: Представлены результаты экспериментов по получению композиционных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) и магнетита. Для этого были синтезированы наночастицы магнетита методом химической конденсации из растворов хлорида железа (III) с концентрацией 0,32 моль/л и сульфата железа с концентрацией 0,2 моль/л путем постепенного добавления 25 %-ного водного раствора аммиака. Показано, что простым методом осаждения можно синтезировать однородные наночастицы магнетита Fe_3O_4 с размерами частиц 8–25 нм, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы магнетита были использованы затем для получения композиционных волокон ПАН/ Fe_3O_4 путем добавления магнетита в 7 мас. %-ный раствор ПАН в диметилформамиде. Из суспензии ПАН/ Fe_3O_4 в диметилформамиде методом электроспиннинга были получены волокна. По результатам сканирующей электронной микроскопии наночастицы магнетита равномерно распределены по поверхности волокон, при этом размер волокон составляет 288–658 нм. Сравнением волокон ПАН без добавления магнетита и ПАН/ Fe_3O_4 -волокон установлено, что добавление магнетита приводит к снижению диаметра волокон при одинаковых концентрациях полимера и условиях проведения процесса электроспиннинга. Согласно рентгенофазовому и элементному анализам волокон ПАН/ Fe_3O_4 , частицы магнетита в составе волокон не изменили свой химический состав и представляют собой однофазный магнетит в среде полимерной матрицы. Результаты проведенных исследований показывают возможность получения композиционных волокон на основе магнетита методом электроспиннинга. Полученные композиционные волокна могут представлять интерес для применения в различных практических областях науки и техники.

Ключевые слова: магнетит, полиакрилонитрил, электроспиннинг, композиционное волокно.

Мансуров З.А. – докт. хим. наук, проф. КазНУ им. аль-Фараби (050040, Респ. Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71), науч. рук-ль Института проблем горения Министерства образования и науки Респ. Казахстан (МОН РК) (050012, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай Батыра, 172). E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Смагулова Г.Т. – докт. Ph.D., ст. препод. КазНУ им. аль-Фараби, зав. лабораторией «Функциональные наноматериалы» Института проблем горения МОН РК. E-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com.

Кайдар Б.Б. – Ph.D. докторант КазНУ им. аль-Фараби, науч. сотр. Института проблем горения МОН РК. E-mail: kaydar.bayan@gmail.com.

Лесбаев А.Б. – докт. Ph.D., ст. препод. КазНТИУ им. К.И. Сатпаева (050013, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22), вед. науч. сотр. Института проблем горения МОН РК. E-mail: i_dos_90@mail.ru.

Имаш А. – мл. науч. сотр. Института проблем горения МОН РК. E-mail: iimash.aigerim@gmail.com.

Для цитирования: Мансуров З.А., Смагулова Г.Т., Кайдар Б.Б., Лесбаев А.Б., Имаш А. Получение волокон на основе полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 4. С. 68–76.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-68-76.

Production of fibers based on polyacrylonitrile with magnetite nanoparticles

Z.A. Mansurov^{1,2}, G.T. Smagulova^{1,2}, B.B. Kaidar^{1,2}, A.B. Lesbayev^{2,3}, A. Imash²

¹ Al-Farabi Kazakh National University (KazNU), Almaty, Republ. Kazakhstan

² Institute of combustion problems Ministry of Education and Science (MES) of the Republic of Kazakhstan (RK), Almaty, Republ. Kazakhstan

³ Satbayev University, Almaty, Republ. Kazakhstan

Received 16.07.2021, revised 16.09.2021, accepted for publication 21.09.2021

Abstract: The paper presents the results of experiments on the production of composite fibers based on polyacrylonitrile (PAN) and magnetite. For this, magnetite nanoparticles were synthesized by the method of chemical condensation from iron (III) chloride solutions with a concentration of 0.32 mol/l and iron sulfate with a concentration of 0.2 mol/l by gradually adding a 25 % aqueous ammonia solution. It was shown that a simple deposition method can be used to synthesize homogeneous nanoparticles of Fe₃O₄ magnetite with a particle size of 8–25 nm. This is confirmed by the results of X-ray phase analysis and transmission electron microscopy. Magnetite nanoparticles were then used to obtain PAN/Fe₃O₄ composite fibers by adding magnetite in a 7 wt.% PAN solution in dimethylformamide. Fibers were obtained from the PAN/Fe₃O₄ suspension in dimethylformamide by electrospinning. Scanning electron microscopy showed that magnetite nanoparticles are uniformly distributed throughout the fiber surface, and the fiber size is 288–658 nm. The comparison of PAN fibers without the magnetite additive and PAN/Fe₃O₄ fibers showed that the addition of magnetite leads to a decrease in the fiber diameter at the same polymer concentrations and electrospinning conditions. XRD and elemental analysis of PAN/Fe₃O₄ fibers showed that magnetite particles in the fibers did not change their chemical composition and represent single-phase magnetite in a polymer matrix. The results obtained in the studies showed the possibility of obtaining composite fibers based on magnetite by the electrospinning method. Resulting composite fibers may be useful in practical scientific and engineering applications.

Keywords: magnetite, polyacrylonitrile, electrospinning, composite fiber.

Mansurov Z.A. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Al-Farabi Kazakh National University (KazNU) (050040, Republ. Kazakhstan, Almaty, Al-Farabi Ave., 71), scientific director of the Institute of combustion problems of MES RK (050012, Republ. Kazakhstan, Almaty, Bogenbay Batyr str., 172). E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Smagulova G.T. – Ph.D. (Nanomaterials), senior lecturer of the Al-Farabi KazNU, head of laboratory «Functional nanomaterials» of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com.

Kaidar B.B. – Ph.D. student (Nanomaterials) of the Al-Farabi KazNU, researcher of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: kaydar.bayan@gmail.com.

Lesbayev A.B. – Ph.D. (Mater. Sci.), senior lecturer of the Satbayev University (050013, Republ. Kazakhstan, Almaty, Satpaev str., 22), leading researcher of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: i_dos_90@mail.ru.

Imash A. – junior researcher of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: iimash.aigerim@gmail.com.

For citation: Mansurov Z.A., Smagulova G.T., Kaidar B.B., Lesbayev A.B., Imash A. Production of fibers based on polyacrylonitrile with magnetite nanoparticles. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 68–76 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-68-76.

Введение

Магнитные свойства материалов применяются в различных областях науки и техники, включая акустические системы, бесконтактные датчики, электромашин, магнитные сепараторы, мобильные телефоны, фотоаппараты и др. Магнитные наноматериалы играют важную роль в наномедицине и привели к развитию новых методов магнитной диагностики — таких, как магниторезистивные и микрохолловские (μ Hall) биосенсоры, спектроскопия магнитных частиц и др. Магнитные наночастицы также используются в качестве контрастных агентов при магнитно-резонансной

томографии и как индикаторные материалы при визуализации магнитных частиц [1].

Переход к наномасштабу привел к формированию нового направления в науке о магнитных материалах — магнитным наноматериалам. Состав, структура и свойства магнитных наноматериалов варьируются в широких пределах и зависят от исходных материалов, методов синтеза и практических задач, на решение которых они направлены. Наиболее часто магнитные наноматериалы синтезируют из Ni, Co и Fe. При этом среди магнитных наноматериалов соединения на основе Fe занима-

ют лидирующее положение, в особенности магнетит Fe_3O_4 .

Согласно классификации наноматериалов по геометрическим и структурным характеристикам, магнитные наноматериалы могут иметь 0D (zero-dimensional, нульмерную) структуру — магнитные наночастицы и нанопорошки. В обзоре [2] рассмотрены методы синтеза магнитных наночастиц, из которых 90 % относятся к химическим методам; обсуждены вопросы модификации наночастиц органическими и неорганическими соединениями, полимерами и биоактивными молекулами; показаны методы иммобилизации протеинов с использованием магнитных наночастиц, преимущественно на основе Fe_3O_4 . Существуют методики одновременного синтеза смеси оксидов Fe_3O_4 и Co_3O_4 в пламени [3]. Также на основе наночастиц магнетита создают структуры типа «ядро—оболочка». В работе [4] показан синтез структур $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ путем соосаждения или гидротермального синтеза Fe_3O_4 с дальнейшим покрытием их поверхности слоем диоксида кремния и функционализацией 3-аминопропилтриэтоксисилоном. Снижение намагниченности насыщения магнитных сердечников достигается за счет формирования покрытия и функционализации [4]. Различные структуры типа «ядро—оболочка» на основе магнетита представлены также в обзоре [5]. Одно из интенсивно развивающихся направлений — получение магнитных жидкостей, а в последнее время — магнитных наножидкостей или нанофлюидов, в том числе и на основе наночастиц магнетита [6].

К 1D (one-dimensional, одномерным) структурам относят магнитные нановолокна, наностержни, нанотрубки и другие одномерные конфигурации. В работе [7] предложена методика получения ориентированных пористых волокон из магнетита (с выходом >96 %) гидротермальным методом в водном растворе лимонной кислоты с добавлением протеина. Полученные волокна магнетита имеют цилиндрическую форму с диаметром 120 нм и характеризуются пористой структурой с размером пор <5 нм и высокой удельной поверхностью (123 м²/г). Было изучено влияние условий синтеза на структуру получаемых волокон. Показана возможность применения магнитных волокон в качестве эффективного адсорбента для удаления некоторых токсичных химических веществ на примере Cr(VI) (анионов), Hg(II) (катионов) и полихлорированного бифенила (неполярные молекулы).

Помимо получения волокон из чистого магнетита, много исследований посвящено получению нановолокон на основе магнетита. В работе [8] представлены результаты синтеза ПАН/ Fe_3O_4 магнитных нановолокон методом электроспиннинга. Авторами были синтезированы наночастицы Fe_3O_4 со средним диаметром около 8 нм. Для изучения влияния концентрации полиакрилонитрила (ПАН) на диаметр и морфологию ПАН/ Fe_3O_4 -нановолокон были использованы три концентрации ПАН (от 8 до 14 мас.%). На поверхности волокон образуются сферические наночастицы, при этом количество сфер постепенно уменьшается с увеличением доли ПАН. Когда содержание ПАН превышало 14 мас.%, в продуктах не наблюдалось формирование сферических частиц. Также было рассмотрено влияние добавки LiCl в раствор ПАН на структуру получаемых волокон.

В работе [9] представлены результаты синтеза волокон ПАН/магнетит методом электроспиннинга из 14 %-ного раствора ПАН в диметилсульфоксиде при массовом соотношении ПАН : магнетит, равном 1,0 : 1,8 и диаметре наночастиц магнетита 50—100 нм. В результате были получены волокна со средним диаметром 100 ± 45 нм. В их структуре наблюдалось большое количество глобулярных структур. Авторы исследовали магнитные свойства ПАН/магнетит-волокон после электроспиннинга, стабилизации и карбонизации при температурах 500 и 800 °С. Показано, что их магнитные свойства (петля гистерезиса, коэрцитивное поле) изменяются, что, возможно, объясняется изменением расстояния между отдельными частицами после стабилизации и карбонизации и, как следствие, усилением влияния частиц друг на друга. Различные добавки в состав ПАН-волокон оказывают влияние на структуру на стадии формирования, а также на процессы дальнейшей обработки. В работе [10] исследовали влияние добавок наночастиц Fe/FeO в количестве 1—10 мас.% на структуру ПАН-волокон после электроспиннинга и в процессах стабилизации и карбонизации. Большое внимание авторы уделили изучению процесса карбонизации. Показано влияние температуры, скорости нагрева, времени выдержки и скорости охлаждения в процессе карбонизации на структуру конечных углеродных волокон из ПАН и Fe/FeO .

Важной задачей является получение ориентированных, или упорядоченных, магнитных волокон. Так, в работе [11] сообщается о получении

частично ориентированных магнитных нановолокон ПАН/магнетит на частично проводящих подложках из полипропилена и медной ленты. Помимо классического электроспиннинга развивается и новое направление — пузырьковый электроспиннинг (bubble electrospinning), некоторые особенности и примеры реализации которого представлены в работе [12].

Активно изучаются 2D (two-dimensional, двумерные) структуры — нанопленки, нанопокрyтия, нанолиты и др. В работе [13] были получены гибридные пленки на основе сизалевоy целлюлозы и наночастиц магнетита. Для предотвращения агломерации наночастицы магнетита сферической формы со средним диаметром $5,1 \pm 0,5$ нм были покрыты олеиновой кислотой и олеиламином. Были определены прочностные характеристики, модуль упругости и намагниченность пленок. Влияние наночастиц магнетита на формирование магнитной пленки полистирол-блок-поли(N-изопропилакриламид)/магнетит подробно рассмотрено в работе [14]. Пленки были получены методом спрей-покрyтия (spray coating). Показано что на начальной стадии напыления пленка, содержащая 2 мас.% магнетита, демонстрирует более быстрый процесс формирования полного покрyтия по сравнению с эталоном. Полученные пленки проявляют суперпарамагнитные свойства, что делает возможным их применение в магнитных датчиках или для хранения информации.

К 3D (three-dimensional, трехмерным) структурам можно отнести новое достижение в области аэрогелей — магнитный оксидно-керамический аэрогель [15]. Он характеризуется сверхнизкой плотностью 55 мг/мл и содержит до 98,7 % воздуха. Приведено подробное описание механизма формирования аэрогеля, рассмотрены суперпарамагнитные и другие свойства материала. В статье [16] показано получение магнитных аэрогелей на основе наночастиц магнетита с помощью сублимационной сушки эмульсионных гелей «Janus» на основе оливкового и силиконового масел, содержащих желатин и карбоксиметилцеллюлозу натрия. Полученные аэрогели актуальны для интеллектуальных суперконденсаторов, биосенсоров, сорбции и отделения разливов нефти. Морфология конечной структуры исследовалась в зависимости от исходных составов. В работе [17] представлены результаты мессбауэровских исследований магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спир-

та. Для этого был проведен синтез полимерного нанокомпозита на основе Fe_3O_4 и поливинилового спирта (ПВС) методом химического соосаждения из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2 : 1). Количество чистого железа в смеси варьировали от 30 до 60 мас.%. Показано, что нанокомпозит на основе магнетита и ПВС представляет собой отдельные фазы: магнитной составляющей, близкой к стехиометрическому составу магнетита, суперпарамагнитной нестехиометрической составляющей и промежуточной слабомагнитной суперпозиционной составляющей.

Магнетит и композиты на его основе нашли свое применение или перспективны для ряда практических приложений. В частности, в работе [18] были исследованы экранирующие свойства бетона с добавками наночастиц магнетита, которые показали лучшую защиту от микроволнового излучения в диапазоне частот от 0,7 до 13 ГГц. Максимальная эффективность подавления электромагнитных помех равна 19,9 дБ на частоте 1,5 ГГц при толщине 10 мм и содержании магнетита в бетоне 0,5 мас.%.

Цель данной работы — синтез композиционных волокон с магнитными свойствами. Для ее достижения были поставлены задачи по синтезу наночастиц магнетита и получению композиционных волокон на основе ПАН с добавками наночастиц магнетита. Новизна и практическая значимость работы состоит в отработке метода химической конденсации для синтеза наночастиц с небольшим разбросом по диаметру и получении нановолокон из ПАН с равномерным распределением наночастиц магнетита по поверхности волокна методом электроспиннинга.

Методика исследований

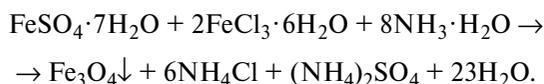
Материалы и оборудование

Для синтеза композиционных волокон на основе полиакрилонитрила и магнетита были использованы следующие материалы и оборудование: полиакрилонитрил (ПАН, молекулярная масса 150 000 г/моль, DFL Minmet Refractories Corp.); диметилформамид (ДМФ, $(CH_3)_2NC(O)H$, 99,9 %, ХЧ); гексагидрат хлорида железа (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$); гексагидрат сульфата железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$); 25 %-ный водный раствор аммиака ($NH_4OH \cdot H_2O$); магнитная мешалка (ISOLAB); ультразвуковая ванна (Град Технолоджи).

Метод получения наночастиц магнетита Fe_3O_4 и композиционных волокон

Синтез наночастиц магнетита Fe_3O_4

Наночастицы магнетита Fe_3O_4 были синтезированы методом химической конденсации согласно ранее проведенным работам [19]. Для этого были приготовлены: водный раствор хлорида железа (III) с концентрацией 0,32 моль/л и сульфата железа с концентрацией 0,2 моль/л. Водные растворы солей железа, каждый объемом 325 мл, заливали в термостойкую колбу, перемешивали с помощью обогреваемой магнитной мешалки и постепенно добавляли 200 мл 25 %-ного водного раствора аммиака со скоростью 1 капля/с. Температура водного раствора солей железа поддерживалась на уровне 50 °С. Химическая реакция образования наночастиц магнетита выглядит следующим образом:



Наночастицы магнетита извлекались из раствора с помощью постоянного магнита, несколько раз промывали водой до нейтральной реакции, а затем сушили при нормальных условиях.

Подготовка раствора ПАН/ Fe_3O_4 и получение композиционных волокон

В качестве основного волокнообразующего полимера использовался полиакрилонитрил. Для этого смешивали ПАН и диметилформамид в соотношении 7 : 93 (мас.) с дальнейшей гомогенизацией в течение 2 ч на магнитной мешалке при скорости перемешивания 100 об/мин и температуре 70 °С. После того как раствор полностью гомогенизировался, смешивали приготовленный раствор ПАН с небольшими порциями магнетита в соотношении 20 : 1 (мас.). Суспензию помещали в ультразвуковую ванну на 1 ч при температуре 30 °С для равномерного распределения наночастиц магнетита в полимерном растворе.

Для получения композиционных ПАН/ Fe_3O_4 -волокон был использован метод электроспиннинга — принципиальная схема установки представлена на рис. 1 [20].

Полученным раствором ПАН/ Fe_3O_4 заполняли медицинский шприц объемом 5 мл. Процесс электроспиннинга проводили при температуре окружающей среды 20—30 °С и влажности 30—50 %, на-

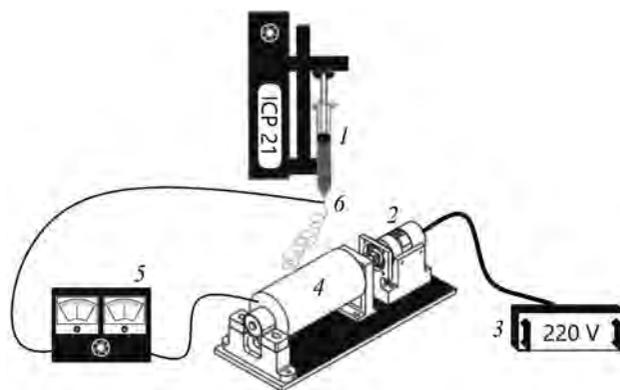


Рис. 1. Общая схема установки электроспиннинга
1 — шприц, 2 — мотор, 3 — контроллер скорости движения мотора, 4 — барабанный коллектор, 5 — высоковольтный источник питания, 6 — игла

Fig. 1. General diagram of electrospinning unit
1 — syringe, 2 — motor, 3 — motor speed controller, 4 — drum header, 5 — high-voltage power supply, 6 — needle

пряжение составляло 12—15 кВ, скорость подачи — 1,0 мл/ч, ток подачи — 20 мА, радиус коллектора — 23 см, расстояние между иглой и коллектором составляло 12—15 см, поверхность коллектора для осаждения нановолокон была покрыта алюминиевой фольгой.

Аналитические методы исследования наночастиц магнетита Fe_3O_4 и композиционных волокон

Наночастицы Fe_3O_4 были исследованы на дифрактометре «MiniFlex300/600» (Rigaku Corp., Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-1011 (JEOL, Япония). Композиционные волокна ПАН/ Fe_3O_4 были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «ДРОН-4М» (НПО «Буревестник», г. С.-Петербург) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Quanta 200i 3D» (FEI Company, США) со встроенной системой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Результаты и их обсуждение

Наночастицы магнетита были исследованы методами РФА и ПЭМ. На рис. 2 представлено ПЭМ-изображение магнетита, синтезированного методом химического осаждения. Полученные наночастицы магнетита характеризуются неболь-

шим разбросом по диаметру, лежащим в диапазоне 8–25 нм. Также на изображении наблюдаются частицы с размерами 50 нм и более, однако авторы считают, что данные размерности обусловлены наложением частиц друг на друга. Рентгенограмма наночастиц магнетита, представленная на рис. 3, содержит 9 дифракционных пиков при углах $2\theta = 18,5; 30,1; 35,5; 43,2; 53,6; 57,1; 62,7; 71,3$ и $74,2$ град, что соответствует кристаллическим плоскостям фазы магнетита (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (6,2,0) и (5,3,3) соответственно [21]. Согласно уравнению Шеррера, средний размер частиц $t = \lambda /$

$(\beta \cos \theta)$ может быть оценен по длине волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ (λ), углу Брэгга (θ) и полной ширине пика на полувысоте (β) в радианах. Размер синтезированных частиц магнетита с использованием уравнение Шеррера составляет 10,4 нм, что не противоречит данным изображения ПЭМ.

Для изучения структуры и морфологии полученные волокна ПАН/ Fe_3O_4 были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и ЭДС-анализа. Для сравнения также были изучены ПАН-волокна, полученные при тех же концентрациях полимера и условиях проведения процесса электроспиннинга, но без магнетита. На рис. 4, а представлен СЭМ-снимок ПАН-волокон без магнетита, а на рис. 4, б — ПАН/ Fe_3O_4 -волокна.

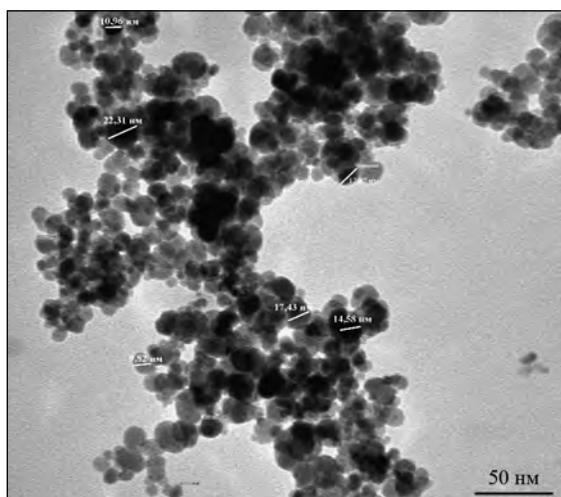


Рис. 2. ПЭМ-изображение наночастиц магнетита
Fig. 2. TEM image of magnetite nanoparticles

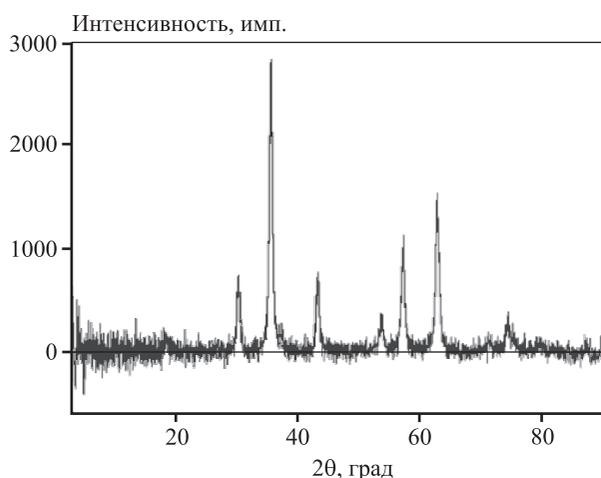


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма наночастиц магнетита
Fig. 3. XRD pattern of magnetite nanoparticles

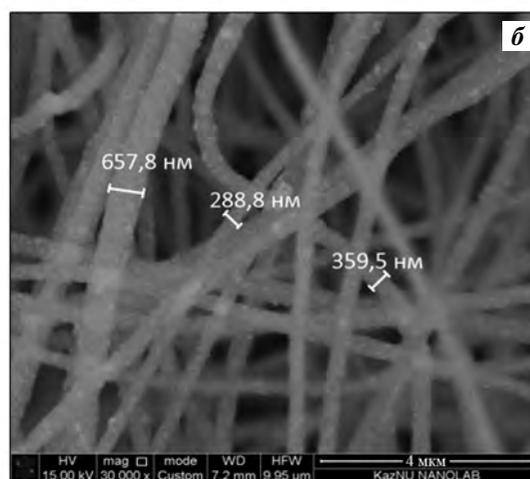
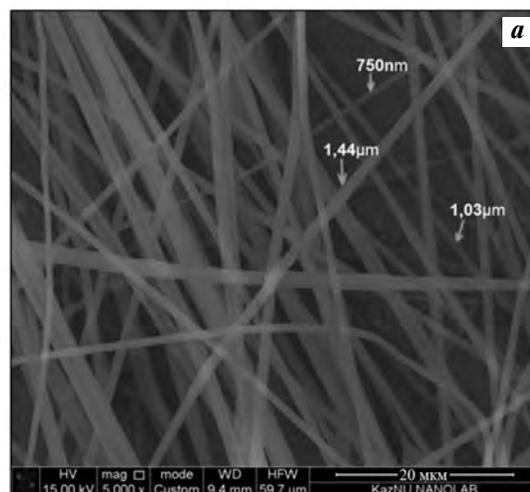


Рис. 4. СЭМ-изображение волокон из чистого ПАН (а) и волокон ПАН/ Fe_3O_4 (б)
Fig. 4. SEM image of pure PAN fibers (а) and PAN/ Fe_3O_4 fibers (б)

Полимерные волокна, синтезированные без добавления наночастиц магнетита, имеют гладкую поверхность без поверхностных дефектов, открытой пористости и кластерных соединений. Сравнение волокон ПАН и ПАН/Fe₃O₄ показывает, что наличие магнетита в составе раствора приводит к снижению диаметра волокон, образующихся в результате электроспиннинга: для ПАН-волокон $d = 0,75 \pm 1,44$ мкм, для ПАН/Fe₃O₄-волокон $d = 288 \pm 658$ нм. Подобное уменьшение диаметра волокна при добавлении магнетита наблюдалось авторами работы [22], которые получили нановолокна на основе поливинилового спирта и магнетита методом электроспиннинга. Авторами [22] экспериментально установлено, что повышение содержания магнетита в составе исходного раствора от 0,075 до 0,175 г приводит к снижению диаметра волокна от 186,5 до 131,4 нм и росту намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

На полученных СЭМ-снимках (см. рис. 4, б) наблюдается равномерное распределение наночастиц магнетита по всей поверхности волокна.

На рис. 5 представлены результаты элементного анализа композиционных волокон. Отмечается высокое содержание углерода (65,95 мас.%) и небольшое количество железа (9,33 мас.%), а также присутствуют азот (17,49 мас.%) и кислород (7,23 мас.%).

Чтобы выявить возможное взаимодействие

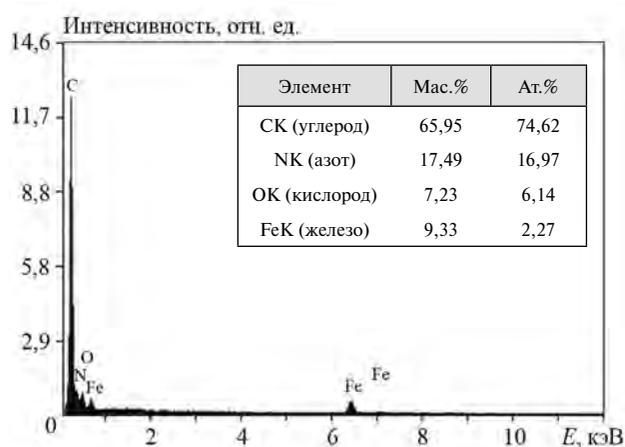


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр и элементный состав композиционных волокон ПАН/Fe₃O₄

Fig. 5. Energy-dispersive spectrum and elemental composition of PAN/Fe₃O₄ composite fibers

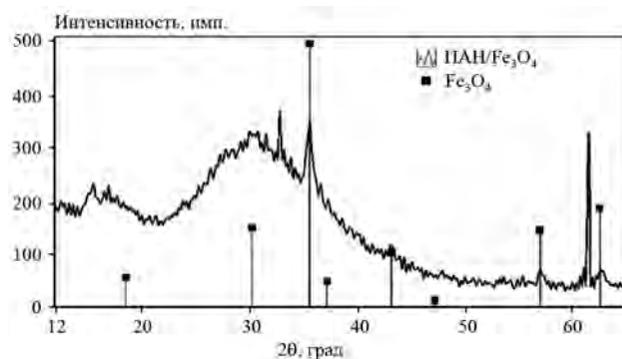


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма волокон ПАН/Fe₃O₄

Fig. 6. XRD pattern of PAN/Fe₃O₄ fibers

между ПАН-полимером и наночастицами магнетита в процессе приготовления растворов и/или в ходе электроспиннинга волокон, ПАН/Fe₃O₄-волокна были исследованы с помощью рентгенофазового анализа.

Согласно результатам РФА (рис. 6) установлено, что частицы магнетита в составе волокон на основе ПАН не претерпели каких-либо химических превращений, сохранили свою исходную химическую формулу Fe₃O₄ и кристаллическую структуру и представляют собой однофазный магнетит в среде полимерной матрицы.

Следует отметить, что на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие кристаллитам кремния, так как при проведении анализа образец крепился к подложке из монокристаллического кремния.

Выполнены исследования по синтезу композиционных волокон из полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита, полученных методом химической конденсации. Для формирования нановолокон был применен метод электроспиннинга из раствора ПАН в диметилформамиде с добавлением наночастиц магнетита. Полученные волокна имеют перспективу практического использования для таких приложений, как: фотовольтаика и фотонное зондирование; поглощение микроволнового и другого излучения; очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей; доставка лекарственных средств в биотехнологии и биомедицине, выращивание клеток и тканевая инженерия; создание магнитных сенсоров и др. [23, 24]. В зависимости от области практического применения композиционные волокна должны иметь заданные характеристики диаметров наночастиц

магнетита и волокон, распределения частиц магнетита по поверхности и/или структуре волокна, пористости и др.

Заключение

Данное исследование описывает результаты экспериментов по синтезу наночастиц магнетита методом химической конденсации. Их размеры составляют 8—25 нм, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы магнетита были использованы для создания композиционных волокон ПАН/Fe₃O₄ путем добавления магнетита в раствор ПАН с получением однородной суспензии. Из суспензии ПАН/Fe₃O₄ в диметилформамиде методом электроспиннинга были получены волокна. Методом СЭМ показано, что наночастицы магнетита равномерно распределены по структуре волокон, размер которых составляет 288—658 нм. Сравнением волокон ПАН без магнетита и ПАН/Fe₃O₄-волокон установлено, что добавление магнетита приводит к снижению диаметра волокон при одинаковых концентрациях полимера и условиях проведения процесса электроспиннинга. Полученные композиционные волокна ПАН/Fe₃O₄ могут найти применение для ряда практических приложений, включая сенсоры, магнитные материалы, электронику и др.

Работа выполнена в рамках гранта ПЦФ OR11465430 по теме «Разработка новых композиционно-конструкционных материалов для развития инновационной индустрии Республики Казахстан» по подпрограмме «Разработка технологии получения углеродных волокон и их применение в качестве сенсоров и углепластиков».

Acknowledgments: *The research was conducted as part of the grant OR11465430 under the special-purpose funding program on the topic «Development of New Structural Composites to Develop the Innovation Industry of the Republic of Kazakhstan» under the subprogram «Development of Carbon Fiber Production Technology and Carbon Fiber Application as Sensors and Carbon Fiber Reinforced Plastics».*

Литература/References

1. Wu K., Su D., Liu J., Saha R., Wang J.-P. Magnetic nanoparticles in nanomedicine: A review of recent advances. *Nanotechnology*. 2019. Vol. 30 (50). Paper 502003. DOI: 10.1088/1361-6528/ab4241.
2. Mylkie K., Nowak P., Rybczynski P., Ziegler-Borowska M. Polymer-coated magnetite nanoparticles for protein immobilization. *Materials*. 2021. Vol. 14 (2). Paper 248. DOI: 10.3390/ma14020248.
3. Mikhailov Yu.M., Aleshin V.V., Zhemchugova L.V., Kovaliev D.Yu. Transformations of iron (III) precursors in a wave of flameless RDX combustion. *Int. J. SHS*. 2018. Vol. 27. P. 162—166. DOI: 10.3103/S106138621803007X.
4. Arévalo-Cid P., Isasi J., Martín-Hernández F. Comparative study of core-shell nanostructures based on amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ and CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 766. No. 25. P. 609—618. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.246.
5. Katz E. Synthesis, properties and applications of magnetic nanoparticles and nanowires — a brief introduction. *Magnetochemistry*. 2019. Vol. 5 (4). Paper 61. DOI: 10.3390/magnetochemistry5040061.
6. Evdokimov S.I., Pan'shin A.M., Kanashvili M.Zh. Magnetic fluid: new technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 2. P. 78—81. DOI: 10.3103/S1067821208020028.
7. Han Ch., Cai W., Tang W., Wang G., Liang Ch. Protein assisted hydrothermal synthesis of ultrafine magnetite nanoparticle built-porous oriented fibers and their structurally enhanced adsorption to toxic chemicals in solution. *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. No. 30. P. 11188—11196. DOI: 10.1039/C1JM11048A.
8. Wang B., Sun Y., Wang H. Preparation and properties of electrospun PAN/Fe₃O₄ magnetic nanofibers. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. Vol. 115. P. 1781—1786. DOI 10.1002/app.31288.
9. Fokin N., Grothe T., Mamun A., Trabelsi M., Klöcker M., Sabantina L., Döpke Ch., Blachowicz T., Hütten A., Ehrmann A. Magnetic properties of electrospun magnetic nanofiber mats after stabilization and carbonization. *Materials*. 2020. Vol. 13 (7). Paper 1552. DOI: 10.3390/ma13071552.
10. Zhu J., Wei S., Rutman D., Haldolaarachchige N., Young D.P., Guo Zh. Magnetic polyacrylonitrile-Fe/FeO nanocomposite fibers — electrospinning, stabilization and carbonization. *Polymer*. 2011. Vol. 52. P. 2947—2955. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.04.034.
11. Storck J.L., Grothe T., Mamun A., Sabantina L., Klöcker M., Blachowicz T., Ehrmann A. Orientation of electrospun magnetic nanofibers near conductive areas. *Materials*. 2020. Vol. 13 (1). Paper 47. DOI:10.3390/ma13010047.
12. Liu G.-L., Zhang Y.-M., Tian D., Zhou B.-Z., Lu Zh.-Q., Wang Ch.-X. Last patents on bubble electrospinning. *Recent Pat. Nanotechnol.* 2020. Vol. 14. Iss. 1. P. 5—9. DOI: 10.2174/1872210513666191107123446.
13. Furlan D.M., Morgado D.L., Oliveira J.A., Faceto A.D., Moraes D.A., Varanda L.C., Frollini E. Sisal cellulose and magnetite nanoparticles: formation and properties of magnetic hybrid films. *J. Mater. Res. Technol.*

2019. Vol. 8. No. 2. P. 2170—217. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.02.005.
14. Xia S., Song L., Hohn N., Wang K., Grott S., Opel M., Schwartzkopf M., Roth S.V., Müller-Buschbaum P. Spray-coating magnetic thin hybrid films of PS—b—PNIPAM and magnetite nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* 2019. Paper 1808427. DOI: 10.1002/adfm.201808427.
15. Ganonyan N., He J., Temkin A., Felner I., Gvish R., Avnir D. Ultralight monolithic magnetite aerogel. *Appl. Mater. Today.* 2021. Vol. 22. Paper 100955. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.100955.
16. Raju R.R., Liebig F., Klemke B., Koetz J. Ultralight magnetic aerogels from Janus emulsions. *RSC Adv.* 2020 Vol. 10. No. 13. P. 7492—7499. DOI: 10.1039/c9ra10247g.
17. Костишин В.Г., Остафийчук Б.К., Мокляк В.В., Нуриев А.В. Мессбауэровские исследования магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спирта. *Матер. электрон. техники.* 2013. No. 4. С. 22—29. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-4-22-29.
Kostishin V.G., Ostafichuk B.K., Moklyak V.V., Nuriyev A.V. Messbauer studies of magnetic polymer nanocomposites based on magnetite and polyvinyl alcohol. *Materialy elektronnoy tekhniki.* 2013. No. 4. P. 22—29 (In Russ.).
18. Lesbayev A.B., Elouadi B., Borbotko T.V., Manakov S.M., Smagulova G.T., Boiprav O.V., Prikhodko N.G. Influence of magnetite nanoparticles on mechanical and shielding properties of concrete. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2017. Vol. 19. P. 223—229. DOI: 10.18321/ectj666.
19. Lesbayev A.B., Elouadi B., Lesbayev B.T., Manakov S.M., Smagulova G.T., Prikhodko N.G. Obtaining of magnetic polymeric fibers with additives of magnetite nanoparticle. *Proc. Manufact.* 2017. Vol. 12. P. 28—32. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.08.005.
20. Mansurov Z.A. Recent achievements and future challenges in nanoscience and nanotechnology. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2020. Vol. 22. P. 241—253. DOI: 10.18321/ectj994.
21. JCPDS Card 03-065-3107. International Centre for Diffraction Data: PA, USA, Newtown Square.
22. Taufiq A., Jannah M.A., Hidayat A., Hidayat N., Mufti N., Susanto M., Susanto H. Structural and magnetic behaviors of magnetite/polyvinyl alcohol composite nanofibers. *Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 515. Paper 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/515/1/012081.
23. Gan Y.X., Yu Ch., Panahi N., Gan J.B., Cheng W. Processing iron oxide nanoparticle-loaded composite carbon fiber and the photosensitivity characterization. *Fibers.* 2019. Vol. 7 (3). Paper 25. DOI: 10.3390/fib7030025.
24. Blachowicz T., Ehrmann A. Most recent developments in electrospun magnetic nanofibers: A review. *J. Eng. Fibers and Fabrics.* 2020. Vol. 15. P. 1—14. DOI: 10.1177/1558925019900843.



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.

Избранные 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@mis.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 индексируется в международной базе данных Scopus, в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ.

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@mis.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