

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

Известия вузов

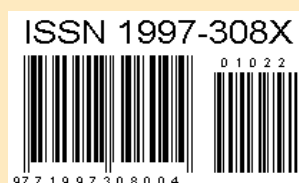
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2022
Том 16, № 1

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



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 1

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

Том 16 - № 1 - 2022

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. 11

Подписано в печать 15.03.2022 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

Ильющенко А.Ф. — докт. техн. наук, акад. 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

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

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2022 г.

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

Vol. 16 - № 1 - 2022

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 11

Signed print 15.03.2022

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», 2022

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, 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 Macrokine-
tics 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

Ilyushchanka A.Ph. – Prof., Dr. Sci., Acad. 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

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

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

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

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

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

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

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

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

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Лебедев В.А., Поляков В.В.

Получение тонкодисперсного порошка титана объемным восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ 4

Шавнев А.А., Неруш С.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Медведев П.Н.

Исследование структуры металлического композиционного материала системы Al--Si--Mg--SiC , полученного с использованием метода механического легирования 17

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскарова Л.Х.

Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции $(\text{VC}_{0.40}\text{O}_{0.53}\text{--C})\text{--C}$ с никелидом титана 26

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Сморчков Г.Ю., Рачковский А.И., Баранов Г.В., Кондрохин Д.Н., Курганов С.С.

Композиционный антифрикционный материал $\text{MoSi}_2\text{--MoS}_2$ 36

Логинов П.А., Марков Г.М., Рупасов С.И.

Влияние добавок хрома на структуру, свойства и адгезию медной связки к алмазу 43

Пористые материалы и биоматериалы

Горина В.А., Чеблакова Е.Г.

Особенности пористой структуры углеродных материалов с развитой поверхностью 49

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Булатов М.И., Шацов А.А., Григорьев Н.С., Мальков Н.А.

Трещиностойкость, прочность и динамическая усталость кварцевых волокон с медными покрытиями 57

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Бычкова М.Я., Манакова О.С., Ахметов А.С., Кайсинов А., Авдеенко Е.Н., Логинов П.А., Воротыло С.

Механические свойства и износостойкость металлматричных композитов на основе сплава Fe--Ni--Cu с полыми корундовыми микросферами 66

Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Дьячкова Л.Н., Бирюков В.П.

Влияние добавки железа на структуру и свойства фрикционного порошкового материала на основе меди, работающего в условиях трения со смазкой 76

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Lebedev V.A., Polyakov V.V.

Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt 4

Shavnev A.A., Nerush S.V., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V., Medvedev P.N.

Structural and morphological study of the Al--Si--Mg--SiC composite material produced by mechanical alloying 17

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh.

Mechanism of liquid-phase interaction between nanocrystalline composition $(\text{VC}_{0.40}\text{O}_{0.53}\text{--C})\text{--C}$ and titanium nickelide 26

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Smorchkov G.Yu., Rachkovskij A.I., Baranov G.V., Kondrokhin D.N., Kurganov S.S.

$\text{MoSi}_2\text{--MoS}_2$ composite antifriction material 36

Loginov P.A., Markov G.M., Rupasov S.I.

Effect of chromium addition on the copper binder structure, properties, and adhesion to diamond 43

Porous Materials and Biomaterials

Gorina V.A., Cheblakova E.G.

Porous structure features of carbon materials with extended-surface 49

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Bulatov M.I., Shatsov A.A., Grigoryev N.S., Malkov N.A.

Crack resistance, strength and dynamic fatigue of quartz fibers with copper coatings 57

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Bychkova M.Ya., Manakova O.S., Akhmetov A.S., Kaysinov A., Avdeenko E.N., Loginov P.A., Vorotilo S.

Mechanical properties and wear resistance of Fe--Ni--Cu -based metal matrix composites reinforced with hollow corundum microspheres 66

Ilyushchanka A.Ph., Liashok A.V., Dyachkova L.N., Biryukov V.P.

Effect of iron addition on the structure and properties of copper-based friction powder material used under friction conditions with lubrication 76

УДК 541.135.3 : 669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-4-16

Получение тонкодисперсного порошка титана объемным восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$

© 2022 г. В.А. Лебедев, В.В. Поляков

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

Статья поступила в редакцию 11.06.21 г., доработана 15.10.21 г., подписана в печать 19.10.21 г.

Аннотация: Работа направлена на разработку технологии производства тонкодисперсных (от 10 до 100 мкм) порошков титана и его сплавов, пригодных, после классификации и сфероидизации, для применения в аддитивных технологиях. В качестве электролита использовали эвтектическую смесь, мол. доли: BaCl_2 – 0,16, CaCl_2 – 0,47, NaCl – 0,37 – с температурой плавления 452 °С. Близкие по составу электролиты применяются в промышленности при электролитическом получении натрия с высоким выходом по току. Соли титана в электролит не вводили. Потери натрия за счет испарения, коррозии и перезаряда ионов восполняли периодическим повышением тока электролиза. В качестве анода использовали пластину из титана марки ВТ1-0. Катодом служили стенки стального тигля, на которых выделялся натрий и растворялся в электролите. Восстановление ионов титана происходило в объеме электролита и прианодном слое. Для интерпретации полученных результатов впервые использованы данные об электродных потенциалах систем Ti^{3+}/Ti , Ti^{2+}/Ti , $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$. Показано, что в первые 12 мин электролиза в прианодном слое растет концентрация малоподвижных комплексных ионов Ti^{3+} , а растворенный в электролите натрий восстанавливает в объеме электролита в основном ионы Ti^{2+} . Начиная с 20-й мин, при накоплении порошка титана в объеме электролита, в прианодном слое начинает ускоренно возрастать концентрация ионов Ti^{2+} по реакции: $2\text{Ti}^{3+} + \text{Ti} = 3\text{Ti}^{2+}$. Одновременно уменьшается доля натрия, расходуемого на восстановление ионов Ti^{3+} до Ti^{2+} , что способствует повышению выхода по току и стабилизации на 30 мин потенциала катода при –2,963 В. После 50-й мин начинает снижаться реакционная активность солевого расплава, стабильно растет концентрация ионов Ti^{3+} до выравнивания ее на 85-й мин с концентрацией ионов Ti^{2+} . Это резко увеличило затраты тока на перезаряд ионов и привело к необходимости, после кратковременного (на 40 с) включения тока 12 А, прекратить электролиз. Через 10 с, судя по изменению потенциала катода, практически весь натрий, растворенный в электролите, был израсходован на восстановление ионов титана. Через 6 мин потенциалы электродов вернулись к первоначальному значению потенциала анода, свидетельствуя о возвращении системы к исходному состоянию, где соли титана и растворенный натрий практически отсутствовали. Получено 95 % порошка в объеме электролита. Выход по току составил 84,0 % и оказался близким к рассчитанному по средней валентности ионов титана и убыли массы анода (87,0 %). После ультразвукового диспергирования более 80 % порошка находилось в диапазоне 10–100 мкм с максимумом при 36 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что это практически чистый α -титан (93,06 %) и насыщенный кислородом α -титан (5,45 %). Оригинальность работы состоит в применении объемного интенсивного электролитического способа получения тонкодисперсных порошков титана при отсутствии растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах, в ступенчатом повышении тока и потенциометрическом контроле процесса. Уникальность работы заключается в получаемом порошке титана, основная часть которого находится в объеме расплава в виде сrostков, легко измельчаемых при ультразвуковом диспергировании на отдельные кристаллы. Более 80 % этих кристаллов находилось в требуемом для аддитивных технологий диапазоне 10–100 мкм со средним размером 36 мкм.

Ключевые слова: электролитическое объемное восстановление титана, аддитивные технологии, микрофотографии, гранулометрия, рентгенофазовый анализ, ультразвуковое измельчение, выход по току, оценка выхода по току по средней валентности ионов титана в прианодном слое.

Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф. кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Поляков В.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: aheon@mail.ru.

Для цитирования: Лебедев В.А., Поляков В.В. Получение тонкодисперсного порошка титана объемным восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 4–16.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-4-16.

Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt

V.A. Lebedev, V.V. Polyakov

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 11.06.2021, revised 15.10.2021, accepted for publication 19.10.2021

Abstract: The research is intended to develop a technology for the production of finely dispersed (10 to 100 μm) powders of titanium and its alloys suitable for use in additive technologies after classification and spheroidization. A eutectic mixture was used as electrolyte, mole fractions: BaCl_2 – 0.16, CaCl_2 – 0.47, NaCl – 0.37, melting point of 452 °C. Electrolytes with a similar composition are used in industry for the electrolytic production of sodium with high current efficiency. No titanium salts were added to electrolyte. Sodium losses due to evaporation, corrosion, and ion recharge were replenished by a periodic increase in electrolysis current. A VT1-0 titanium plate was used as an anode. The walls of a steel crucible served as a cathode. Sodium was released on these walls and dissolved in electrolyte. Titanium ions were reduced in the bulk of electrolyte and in the anode layer. It is the first time that the results obtained were interpreted using the data on the electrode potentials of Ti^{3+}/Ti , Ti^{2+}/Ti , $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ systems. It was shown that the concentration of slowly moving complex Ti^{3+} ions increases in the anode layer, and sodium dissolved in electrolyte reduces mainly Ti^{2+} ions in the electrolyte volume in the first 12 min of electrolysis. Starting from the 20th min, the concentration of Ti^{2+} ions in the anode layer begins to increase rapidly according to the reaction: $2\text{Ti}^{3+} + \text{Ti} = 3\text{Ti}^{2+}$ as titanium powder accumulates in the electrolyte volume. At the same time, the proportion of sodium consumed for the reduction of Ti^{3+} ions to Ti^{2+} decreases, which contributes to an increase in current efficiency and cathode potential stabilization for 30 minutes at –2.963 V. After the 50th min, the reactivity of the salt melt begins to decrease, the concentration of Ti^{3+} ions increases steadily until it levels off with the concentration of Ti^{2+} ions at the 85th min. This sharply increased the current consumption for ion recharge and made it necessary to stop electrolysis after switching on a current of 12 A for a short time (for 40 s). After 10 s, judging by the change in the cathode potential, sodium dissolved in electrolyte was almost completely consumed for titanium ion reduction. After 6 min, the potentials of electrodes returned to the initial anode potential value indicating that the system returned to its original state with the near-zero content of titanium salts and dissolved sodium. 95 % of powder was obtained in the electrolyte volume. Current efficiency was 84.0 % and turned out to be close to the value calculated from the average valence of titanium ions and the loss of anode weight (87.0 %). After ultrasonic dispersion, more than 80 % of powder was in the 10–100 μm range with a maximum at 36 μm . X-ray phase analysis showed that this is practically pure α -titanium (93.06 %) and oxygenated α -titanium (5.45 %). The originality of the research consists in the use of a volumetric, intensive, electrolytic method for producing finely dispersed titanium powders with no dissolved sodium and titanium chlorides in the initial and final electrolytes, in a stepwise increase in the current and potentiometric process control. The uniqueness of the research consists in the titanium powder obtained where the major part is in the melt volume in the form of intergrowths that are easily crushed by ultrasonic dispersion into individual crystals. Over 80 % of these crystals were in the range of 10–100 μm required for additive technologies with an average size of 36 μm .

Keywords: electrolytic volumetric reduction of titanium, additive technologies, micrographs, grain size analysis, X-ray phase analysis, ultrasonic milling, current efficiency, current efficiency estimation by the average valence of titanium ions in the anode layer.

Lebedev V.A. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Sverdlovsk region, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Polyakov V.V. – postgraduate student of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of the UrFU. E-mail: aheon@mail.ru.

For citation: Lebedev V.A., Polyakov V.V. Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 4–16 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-4-16.

Введение

Процесс объемного восстановления металлов основан на заметной растворимости в расплавленных галогенидах щелочных и щелочно-земельных металлов. Эти металлы обладают большой подвижностью и выступают в качестве восстановителя ионов других металлов либо в объеме электролита, либо в прианодном слое, с получением тонкодисперсных металлических порошков. При

этом электрохимическое восстановление происходит в объеме расплава, а не на поверхности катода, что обеспечивает значительную интенсификацию процесса.

Теоретической основой объемных методов восстановления металлов являются работы школы проф. М.В. Смирнова, показавшие высокие реакционную активность [1] и подвижность [2]

щелочных металлов, растворенных в солевых расплавах

В патенте [3] обозначен диапазон катодной плотности тока (i_k) от 0,01 до 1,0 А/см², при которой происходит выделение на катоде щелочного металла. На аноде образуется соль осаждаемого металла, которая восстанавливается в объеме солевого расплава до порошка тугоплавкого металла. В качестве растворимого анода использовался танталовый пруток с содержанием тантала не менее 99,92 %. Полученный при температуре $t = 700$ °С и катодной плотности тока $i_k = 0,01$ А/см² порошок тантала имел размер частиц 20–50 нм и удельную поверхность 30 м²/г, а при $t = 850$ °С и $i_k = 1,0$ А/см² эти показатели составляли соответственно 50–100 нм и ~4–8 м²/г. Содержание примесей в полученном порошке, по сравнению с исходным танталом, сократилось в 4 раза.

В работе [4] приведены результаты электрохимического получения композита NbC—Sn в расплавленных хлоридах.

В работе [5] представлены результаты получения пористого титана кальцийтермическим восстановлением пористого титаната кальция.

Наиболее детально способ объемного восстановления описан в работе [6] с использованием титановых тиглей марки ВТ1-0 и хлоридно-фторидного электролита (мас.%) 47,5NaCl—47,5KCl—5KF. Исследовалось влияние плотности тока (0,01–2,0 А/см²), температуры (700–850 °С) и продолжительности процесса (1–2 ч) на гранулометрический состав и свойства получаемого порошка титана. Были получены наноразмерные титановые порошки со средним размером частиц 80 нм, который уменьшался при снижении температуры и плотности тока. Достигнута трехкратная очистка порошка от примесей анодного титана. При более высоких плотностях тока и температурах начинают преобладать крупные аморфные частицы оплавленной формы.

В работе [7] применяли чисто хлоридный электролит KCl—NaCl, компактные тугоплавкие, растворяемые на аноде металлы (Ni, Cr, Mo, Co, Ta, W, Fe) и их карбиды. Процесс проводили при $t = 750$ °С и катодной плотности тока не более 1–2 А/см² с механическим перемешиванием солевой смеси со скоростью 30–120 об/мин. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) полученные порошки имели размер частиц от 15 до 180 нм с удельной поверхностью 4–8 м²/г.

Работа [8] посвящена процессу электрохими-

ческого образования мелкодисперсных порошков ниобия в солевых расплавах.

В работе [9] изучено вторичное восстановление тантала в расплавах NaCl—KCl и KCl—CaCl₂.

Накопленный опыт обобщен в сообщении [10].

Рассмотренные работы [3–10] ориентированы на получение наноразмерных порошков тугоплавких металлов для современной техники. Нами данный способ рассматривается как перспективный для получения микроразмерных порошков титана и его сплавов для 3D-технологий. При этом восстанавливаемый металл вводится в аппарат в виде галогенида [11], а щелочной металл может как непрерывно получаться на катоде в ходе электрохимической реакции и переходить в расплав, так и применяться в виде заранее приготовленного расплава, содержащего растворенный щелочной либо щелочно-земельный металл [12].

В вышеуказанных работах мало внимания уделяется рассмотрению механизмов и кинетики происходящих на электродах процессов. Практически не используются сведения, накопленные школой проф. М.В. Смирнова, по величинам электродных потенциалов металлов и окислительно-восстановительных систем в расплавленных хлоридах [13].

В работе [14] представлена модель стационарного процесса вторичного восстановления ионов тугоплавкого металла щелочным или щелочно-земельным металлом, образующимся на гладком катоде в солевом расплаве.

В работе [15] в качестве источника электронов для электрохимического восстановления тугоплавких металлов в расплавленных солях использовался катодный разряд. Получены близкие к сферическим порошки титана диаметром 10–400 нм в зависимости от напряжения разряда.

Цель настоящей работы заключается в теоретическом обосновании возможности реализации в солевых расплавах объемного интенсивного электролитического способа получения тонкодисперсных порошков титана при отсутствии растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах, а также ступенчатом повышении тока и потенциометрическом контроле процесса [16].

Для решения этой задачи предложена и реализована методика контроля и управления разрабатываемого процесса по измерениям окислительно-восстановительного потенциала (RedOx) системы Ti^{3+}/Ti^{2+} в прианодном слое.

Методика проведения эксперимента

Опыты проводили при $t = 610\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве эвтектического состава, мол. доли: $\text{BaCl}_2 - 0,16$; $\text{CaCl}_2 - 0,47$; $\text{NaCl} - 0,37$ с $t_{\text{пл}} = 452 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Близкие по составу легкоплавкие электролиты используются в промышленности для получения натрия с высокими выходами по току. Электролит готовили из предварительно обезвоженных по методике [12] солей. В исходный электролит соли титана не добавляли.

Предварительно измеряли поляризации катода и анода, что позволило подобрать режим электролиза.

Поляризационные исследования проведены на шасси прибора NI PXIe 8108 (National Instruments,

США) с модулями NI PXI-4140, NI PXI-4072 и NI PXIe-6356. Приложение для этого прибора написано на графическом языке программирования LabVIEW 10. Продолжительность импульса тока — 10 с, далее следует отключение тока на 10 с с измерением величины потенциала электрода через 0,5 мс после отключения, затем включение следующей величины тока на 10 с. Последовательное повышение тока было равномерным в логарифмической шкале: 1,0, 1,59, 2,51, 3,98, 6,31, 10,0 в каждом периоде.

В качестве электрода сравнения использовали свинцовый электрод $\text{KCl}-\text{NaCl}-10\text{мас.}\%\text{PbCl}_2$:

$$E = -1,79 + 0,42 \cdot 10^{-3} T, \quad (1)$$

$$E_{883\text{ K}} = -1,42\text{ В.}$$

Результаты пересчитывали на хлорный электрод.

Устройство электролитической ячейки показано на рис. 1.

Перед экспериментом в тигель загрузили 228 г электролита. Анод выполнен из титанового стержня (токоподвод) массой 23,36 г и титановой пластины массой 14,18 г. В качестве катода использовали стенки стального тигля. Площадь рабочей поверхности анода составила $14,4\text{ см}^2$, катода — 114 см^2 . Для более полной просушки электролита ячейку нагревали под вакуумом до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего заполняли аргоном, очищенным пропусканием его через титановую стружку, нагретую до $820\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения анодной поляризации приведены на рис. 2.

До $I_a = 15,9\text{ мА}$ поляризация отсутствует, что при площади поверхности анода, равной $14,4\text{ см}^2$, отвечает плотности тока коррозии титана $i_a = 1,1\text{ мА/см}^2$. Выше $15,9\text{ мА}$ наблюдается отклонение потенциала в сторону положительных значений, однако условный стандартный потенциал перезаряда ионов $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ ($-1,64\text{ В}$) при продолжительности импульса 10 с и токе 2 А не достигается.

Результаты изучения поляризации катода приведены на рис. 3.

Токи коррозии стального катода (40 мА) определили по отсутствию поляризации (рис. 3). При площади поверхности катода, равной 114 см^2 , плот-

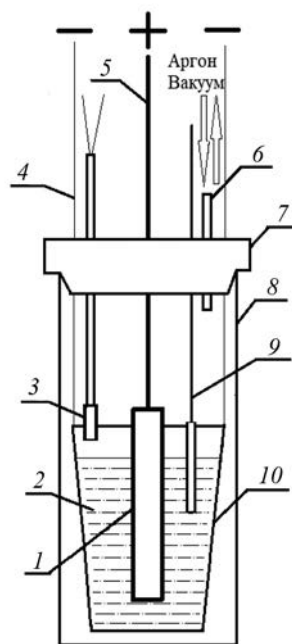


Рис. 1. Устройство электролитической ячейки

1 — титановая пластина (BT1-0); 2 — электролит; 3 — хромель-алюмелевая термопара в чехле из BeO; 4 — стальной подвес тигля (катод); 5 — титановый стержень (токоподвод); 6 — патрубок для откачки воздуха и подачи аргона; 7 — пробка из вакуумной резины; 8 — кварцевая ячейка; 9 — электрод сравнения в чехле из BeO; 10 — стальной тигель

Fig. 1. Electrolytic cell setup

1 — titanium plate (VT1-0); 2 — electrolyte; 3 — chromel-alumel thermocouple in a BeO cover; 4 — steel crucible hanger (cathode); 5 — titanium rod (current lead); 6 — nozzle for air evacuation and argon supply; 7 — rubber vacuum plug; 8 — quartz cell; 9 — reference electrode in a BeO cover; 10 — steel crucible

ность тока коррозии железа составляет $0,35 \text{ мА/см}^2$. При токе 12 А ($i_k = 0,105 \text{ А/см}^2$) потенциал катода близок к потенциалам выделения натрия ($-3,32 \text{ В}$).

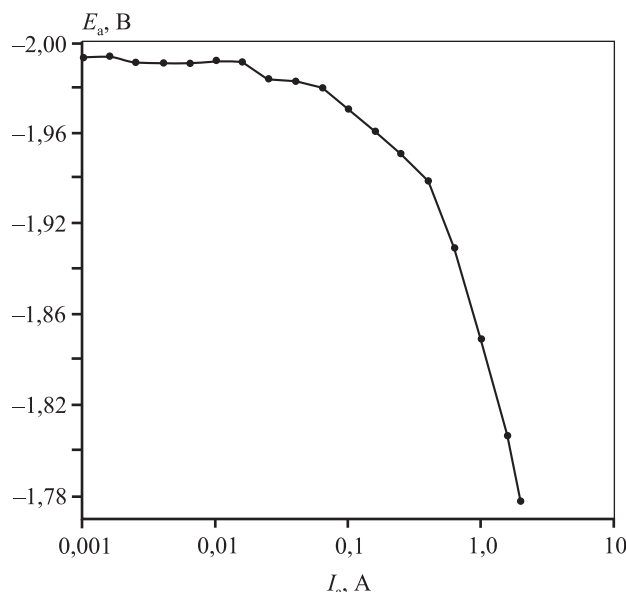


Рис. 2. Результаты изучения анодной поляризации

Fig. 2. Anodic polarization study results

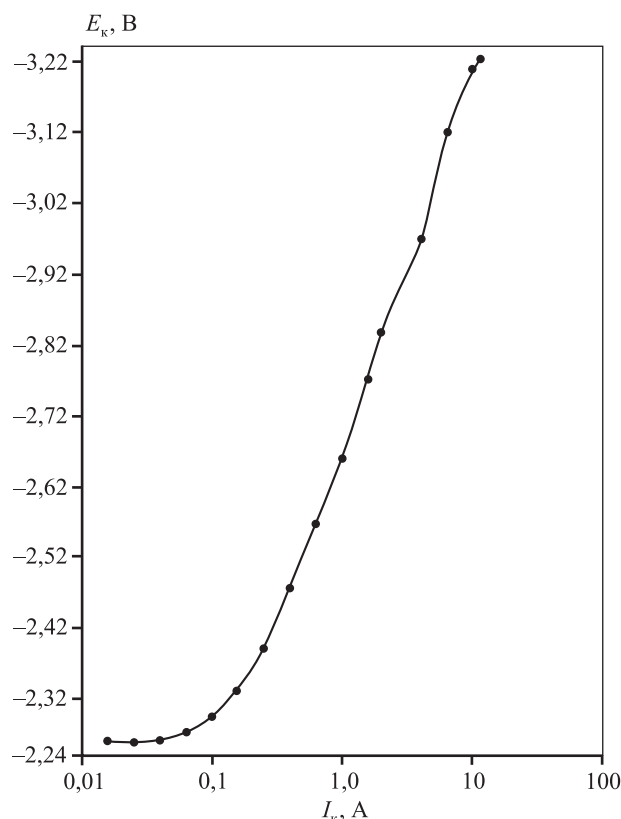


Рис. 3. Результаты изучения поляризации катода

Fig. 3. Cathodic polarization study results

Потенциал выделения натрия рассчитывали по методике [17], используя значения стандартного потенциала системы Na^+/Na в NaCl [1]:

$$E^0 = -3,903 + 0,60 \cdot 10^{-3} T, \quad (2)$$

$$E_{883}^0 = -3,373 \text{ В},$$

мол. доли: $\text{NaCl} - 0,37$, $\text{CaCl}_2 - 0,47$, $\text{BaCl}_2 - 0,16$ и ионные моменты катионов, нм^{-1} : $\text{Na}^+ - 10,2$, $\text{Ca}^{2+} - 19,23$ и $\text{Ba}^{2+} - 14,5$ в используемом электролите:

$$E^* = -3,829 + 0,58 \cdot 10^{-3} T, \quad (3)$$

$$E_{883}^* = -3,32 \text{ В}.$$

Длительный электролиз вели при ступенчатом повышении тока (2, 4, 6, 8, 10 А). После снижения рабочего напряжения на 5–6 % выполняли измерение потенциалов катода и анода при кратковременном отключении тока электролиза. Результаты измерения рабочего напряжения в начале ($U_{p \text{ нач}}$) и в конце ($U_{p \text{ кон}}$) периода, изменения рабочего напряжения (ΔU), обратной ЭДС ($E_{\text{обр}}$), потенциалов катода ($E_{k \text{ на откл}}$) и анода ($E_{a \text{ на откл}}$) при отключении тока показаны на рис. 4 и приведены в табл. 1.

Характер изменения во времени потенциалов электродов и величины обратной ЭДС показан на рис. 5.

Выявлено взаимное влияние процессов, происходящих на электродах. Изменения во времени механизма анодного процесса, наблюдающиеся на временной зависимости потенциала анода, практически одновременно отражаются и на подобных зависимостях для потенциала катода и величины обратной ЭДС.

Все измерения выполнены с точностью до 1 мВ. Это позволило проследить за изменением отношения ионов титана Ti^{3+} и Ti^{2+} в прианодном слое и за изменением потенциала RedOx в прикатодном слое электролита.

Условные стандартные потенциалы систем Ti^{3+}/Ti , Ti^{2+}/Ti , $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ для CaCl_2 , BaCl_2 , NaCl взяты из монографии [13]. Умножив соответствующие величины на мольные доли компонентов и сложив полученные результаты, получили уравнения для расчета условных стандартных потенциалов соответствующих систем в использованном электролите. Коэффициенты уравнений $E^* = A + 10^{-3} BT$ приведены в табл. 2.

По исходным (до электролиза) потенциалам катода ($-2,48 \text{ В}$) и анода ($-1,87 \text{ В}$) рассчитаны кон-

концентрации соответствующих ионов в приэлектродных слоях. Для катода они равны, мол. доли: $Ti^{2+} - 5,2 \cdot 10^{-7}$, $Ti^{3+} - 4,8 \cdot 10^{-12}$. Отношение концентраций Ti^{3+}/Ti^{2+} составляет $\sim 1 \cdot 10^{-5}$. Для анода

это отношение равно $3,7 \cdot 10^{-2}$, а средняя валентность — 2,04.

Приведенные значения условных стандартных потенциалов позволили описать происходящие на

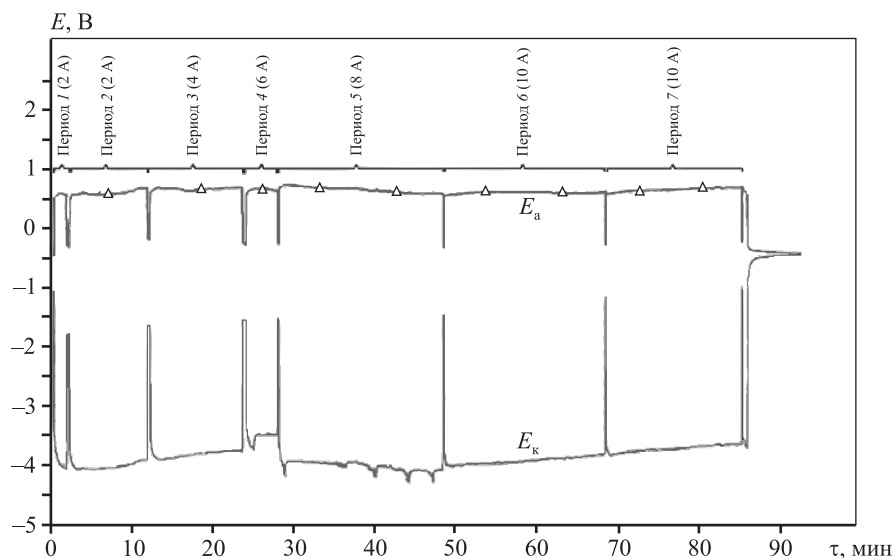


Рис. 4. Схема реализации длительного электролиза

Fig. 4. Long electrolysis flowchart

Таблица 1. Результаты измерения параметров электролиза

Table 1. Results of electrolysis parameter measurement

Номер периода	$U_{p \text{ нач}}, \text{ В}$	$U_{p \text{ кон}}, \text{ В}$	$\Delta U, \text{ В}$	$\Delta U, \%$	$E_{\text{обр}}, \text{ В}$	$E_{\text{к на откл}}, \text{ В}$
1	4,070	3,913	0,257	3,9	1,56	3,225
2	3,923	3,784	0,139	3,5	1,54	3,086
3	3,741	3,480	0,261	7,0	1,39	2,963
4	4,192	3,935	0,257	6,1	1,34	2,951
5	4,197	3,935	0,262	6,2	1,26	2,962
6	4,084	3,814	0,270	6,6	1,04	2,718
7	3,846	3,640	0,206	5,4	0,97	2,587

Таблица 2. Результаты расчета величин условных стандартных потенциалов систем Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} в используемом электролите

Table 2. Calculation data for standard potentials of Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} systems in electrolyte used

Соль	$E_{Ti^{2+}/Ti}^*, \text{ В}$		$E_{Ti^{3+}/Ti}^*, \text{ В}$		$E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^*, \text{ В}$	
	$-A$	B	$-A$	B	$-A$	B
$CaCl_2$	2,48	0,68	2,24	0,55	1,78	0,29
$BaCl_2$	2,60	0,73	2,36	0,59	1,87	0,31
$NaCl$	2,42	0,51	2,19	0,34	1,74	0,01
Электролит	2,49	0,63	2,24	0,48	1,78	0,18
$E_{883 \text{ К}}, \text{ В}$	-1,93		-1,82		-1,62	

электродах процессы при электролизе. Наиболее информативным оказался анализ по отношению концентраций трех- и двухвалентных ионов титана в прианодном слое.

В табл. 3 приведены результаты определения/расчета потенциала анода в момент отключения

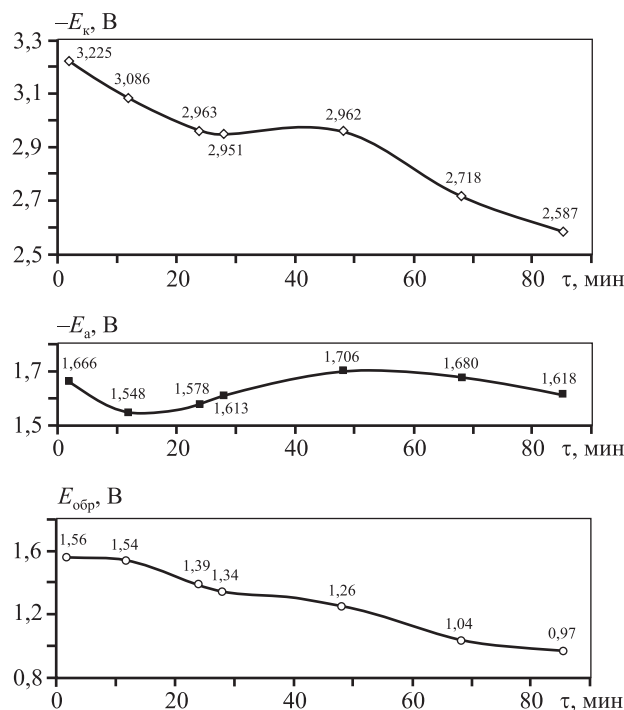


Рис. 5. Динамика изменения во времени потенциалов катода, анода и обратной ЭДС при отключении тока электролиза

Fig. 5. Time history of the potentials of cathode, anode and back EMF at electrolysis current interruption

($E_{\text{а на откл}}$) тока электролиза, отношения концентраций ионов Ti^{3+} и Ti^{2+} ($c_{\text{Ti}^{3+}}/c_{\text{Ti}^{2+}}$), средней валентности, электрохимического эквивалента (q), количества пропущенного электричества ($Q_{\text{ч}}$) и ожидаемой убыли массы титана из анода (ΔP) за каждый период и за весь электролиз.

Выход по току находили по отношению массы полученного порошка титана (7,619 г) к убыли массы анода (9,07 г): $7,619/9,07 = 84,0 \%$. Он оказался близким к рассчитанному по средней валентности ионов титана в прианодном слое $7,895/9,07 = 87,0 \%$.

При первом измерении потенциал анода $-1,666$ В близок к условному стандартному потенциалу системы $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ и отвечал отношению концентраций ионов 0,55, средней валентности 2,35. Средняя валентность за период составила $(2,04 + 2,35)/2 = 2,195$, $q = 0,814$ г/(А·ч), привес титана $\Delta P = 0,055$ г.

В первые минуты электролиза в прианодном слое растет концентрация малоподвижных комплексных ионов Ti^{3+} , а растворенный в электролите натрий восстанавливает в объеме электролита в основном ионы Ti^{2+} . При втором отключении тока потенциал анода $-1,548$ В отвечал средней валентности 2,73, средней валентности за период $(2,35 + 2,73)/2 = 2,54$, $q = 0,704$ г/(А·ч), $\Delta P = 0,234$ г.

Начиная с 20-й мин электролиза, при накоплении порошка титана в объеме электролита, в прианодном слое начинает ускоренно возрастать концентрация ионов Ti^{2+} по реакции: $2\text{Ti}^{3+} + \text{Ti} = 3\text{Ti}^{2+}$. Одновременно уменьшается доля натрия, расходуемого на восстановление ионов Ti^{3+} до Ti^{2+} ,

Таблица 3. Результаты расчета ожидаемой убыли массы титана

Table 3. Calculation data for expected titanium weight loss

Номер периода	$-E_{\text{а на откл}}$, В	$c_{\text{Ti}^{3+}}/c_{\text{Ti}^{2+}}$	Валентность, рассчитанная по $E_{\text{а на откл}}$	Средняя валентность за период	q , г/(А·ч)	$Q_{\text{ч}}$, А·ч	ΔP , г
1	1,666	0,55	2,35	2,195	0,814	0,067	0,055
2	1,548	2,70	2,73	2,540	0,704	0,333	0,234
3	1,578	1,74	2,64	2,685	0,666	0,80	0,538
4	1,613	1,10	2,52	2,580	0,693	0,40	0,277
5	1,706	0,32	2,24	2,380	0,751	2,67	2,005
6	1,680	0,46	2,31	2,275	0,786	3,33	2,617
7	1,618	1,30	2,56	2,435	0,734	2,83	2,077
8	1,620	1,00	2,50	2,530	0,706	0,13	0,092
						Σ 10,56	Σ 7,895

что способствует повышению выхода по току и стабилизации на 26 мин потенциала катода (E_K) при $-2,963 \pm 0,001$ В.

После 50-й мин электролиза начинает снижаться восстановительная способность солевого расплава. Стабильно растет концентрация ионов Ti^{3+} до выравнивания ее на 85-й мин с концентрацией ионов Ti^{2+} . Это резко увеличило затраты тока на перезаряд ионов и привело к необходимости, после кратковременного (на 40 с) включения тока 12 А, прекратить электролиз. Через 10 с, судя по изменению потенциала катода, был израсходован практически весь натрий, находившийся в электролите, а через 6 мин потенциалы электродов вернулись к исходному (до электролиза) значению потенциала анода ($-1,87$ В), как и состав конечного электролита по концентрациям ионов Ti^{2+} ($5,2 \cdot 10^{-7}$) и Ti^{3+} ($4,8 \cdot 10^{-12}$) и их соотношению ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$).

В работе [1] приведены значения растворимости Na в NaCl, равные 2,42 мол.% при $t = 816$ °С и 4,06 мол.% при $t = 864$ °С. По этим данным рассчитана температурная зависимость растворимости (N , в мол. долях) и ее значение при $T = 1173$ К и для переохлажденного расплава при $T = 883$ К:

$$\lg N = 3,817 - 5920/T = -2,887, \quad (4)$$

$$N_{1173 \text{ К}} = 0,059, \quad N_{883 \text{ К}} = 0,0013.$$

Также в работе [1] дано уравнение для расчета коэффициента активности натрия, растворенного в расплаве Na—NaCl:

$$\lg \gamma = (-0,823 + 2899/T) / [1 + 6,06(N_{Na}/(1 - N_{Na}))]. \quad (5)$$

Максимальные значения коэффициентов активности натрия в расплаве NaCl рассчитаны при

$N_{Na} = 0$: $\gamma = 44$ при $T = 1173$ К и $\gamma = 288$ при $T = 883$ К.

В табл. 4 систематизированы результаты расчета активности натрия в расплаве NaCl (a_{Na}) в зависимости от температуры и концентрации растворенного натрия.

При $T = 1173$ К и мольной доле натрия 0,059 его активность близка к 1. Она лишь немного уменьшается при снижении содержания Na до 0,0406. При $N = 0,0021$ коэффициент активности натрия приближается к максимальному значению. Дальнейшее снижение концентрации растворенного натрия приводит к быстрому уменьшению его активности.

В переохлажденном NaCl при $T = 883$ К коэффициент активности натрия близок к максимальному значению уже в насыщенном растворе, что проявляется в прямо пропорциональной зависимости активности натрия от его мольной доли в расплаве Na—NaCl. В используемом электролите при мольной доле NaCl, равной 0,37, все приведенные значения активности уменьшаются в 0,37 раз.

Одновременно они возрастают из-за большей величины ионных моментов катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} по сравнению с катионом Na^{+} .

Микрофотографии порошков титана до ультразвукового измельчения, полученных из объема электролита и из прианодного слоя, приведены на рис. 6. Видно, что мелкодисперсные зерна металлического титана находятся в виде линейных и объемных сростков, которые измельчаются при ультразвуковом воздействии. В прианодном слое кристаллы титана мельче, а сростки крупнее.

Все анализы в настоящей работе выполнены в сертифицированных лабораториях организаций, работающих с титаном и его порошками, что свидетельствует об их объективности.

Таблица 4. Результаты расчета активности натрия в расплаве NaCl

Table 4. Calculation data for sodium activity in NaCl melt

T , К	N , мол.доля	$\lg N$	$\lg \gamma_{Na}$	γ_{Na}	$\lg a_{Na}$	a_{Na}
1173	0,059	-1,23	1,194	15,6	-0,04	0,92
1173	0,0406	-1,39	1,31	20,4	-0,08	0,83
1173	0,0021	-2,68	1,627	42,4	-1,053	0,084
1173	0,0005	-3,30	1,643	44,0	-1,657	0,022
883	0,0013	-2,90	2,44	275,0	-0,46	0,347
883	0,0005	-3,30	2,459	287,9	-0,84	0,144
883	0,0001	-4,00	2,458	287,4	-1,54	0,029

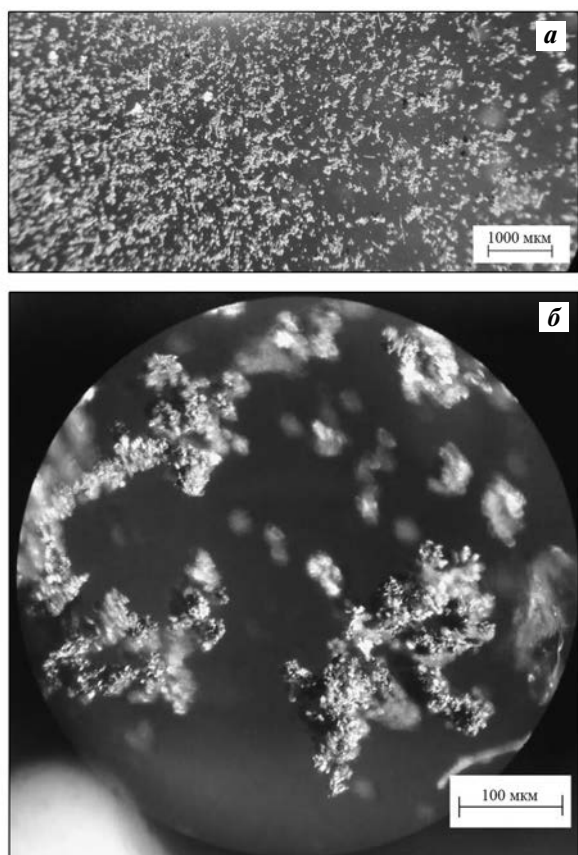


Рис. 6. Микрофотографии титанового порошка из объема электролита (*а*) и из анодного слоя (*б*)

Fig. 6. Micrographs of titanium powder from electrolyte volume (*a*) and from anode layer (*b*)

Согласно гранулометрическому анализу (рис. 7) (ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург), 95 % полученного порошка титана находится в объеме расплава в виде сrostков, легко измельчаемых на отдельные

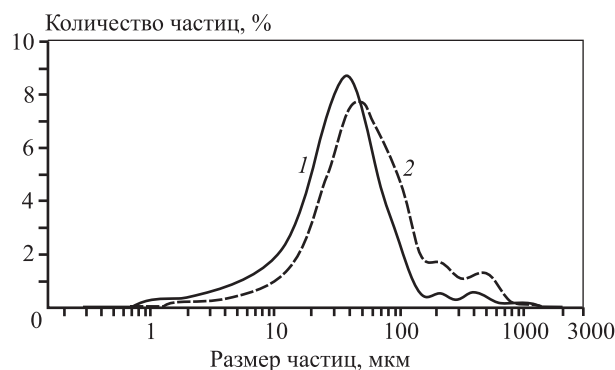


Рис. 7. Гранулометрический анализ титанового порошка

1 — после ультразвукового измельчения
2 — до ультразвукового измельчения

Fig. 7. Grain size analysis of titanium powder

1 — after ultrasonic milling; *2* — before ultrasonic milling

кристаллы. Более 80 % этих кристаллов относятся к диапазону 10—100 мкм со средним размером 36 мкм, что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий.

Рентгенофазовый анализ (рис. 8) (кафедра термообработки и физики металлов УрФУ) показал, что полученный порошок является практически чистым α -титаном (93,06 %) с газонасыщенным кислородом α -титаном (5,45 %), который является пограничным слоем, содержащим фазы, близкие к Ti_2O (0,91 %) и TiO (0,59 %). Расчет показывает, что в указанных количествах этих фаз находится 0,278 % кислорода.

Выполненный дополнительный анализ на суммарное содержание кислорода (ИВТЭ УрО РАН) показал (рис. 9, *a*), что значительная часть кисло-

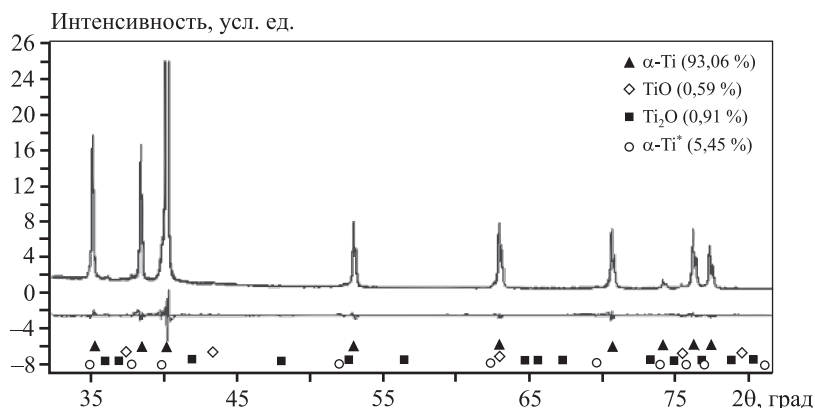


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ титанового порошка

Fig. 8. X-ray phase analysis of titanium powder

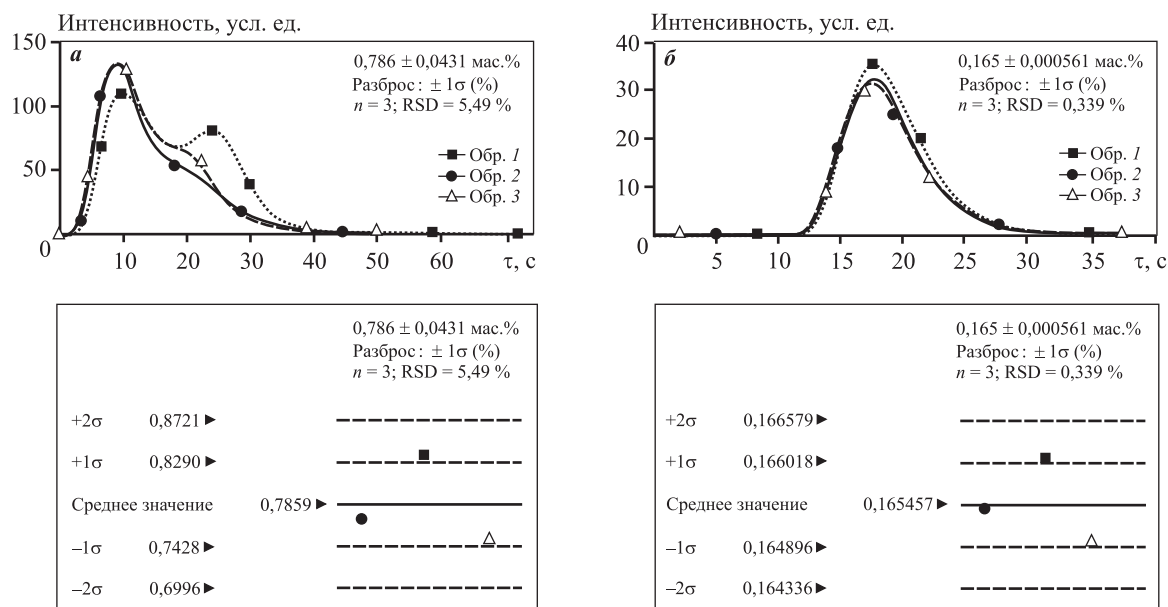


Рис. 9. Содержание кислорода (а) и водорода (б) в образцах полученного порошка титана

RSD – относительное условное отклонение; n – количество образцов

Fig. 9. Oxygen (а) and hydrogen (б) content in samples of titanium powder obtained

RSD – relative standard deviation; n – quantity of samples

Таблица 5. Расчет содержания кислорода, ат.%, в α -титане, насыщенном кислородом

Table 5. Calculation of oxygen content, at.%, in oxygenated α -titanium

Область	Пределы содержания кислорода	Среднее значение кислорода	Интервал концентраций кислорода	Содержание кислорода	Содержание кислорода в фазах, прилегающих к металлическому титану
I	0–0,345	0,1725	0,345	0,0595	
II	0,345–0,375	0,3600	0,030	0,0108	0,125
III	0,375–0,500	0,4375	0,125	0,0547	

рода сосредоточена на поверхности и в приграничных зонах титана с указанными оксидами (TiO и Ti_2O_3). Для оценки содержания кислорода в этих зонах воспользовались диаграммой состояния системы $\text{Ti}-\text{O}$ (рис. 10).

Для расчетов необходимы содержания кислорода в фазах α , γ и $\text{Ti}_2\text{O}_{1-\gamma}$, которые при $t = 610^\circ\text{C}$ равны, ат.%, 0,345, 0,375 и 0,50.

Накопление кислорода происходит в трех областях: I – $\alpha\text{-TiO}_{0+x}$, II – $\alpha + \gamma$, III – $\gamma\text{-Ti}_2\text{O}_{1-\gamma}$.

Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 5.

Содержание кислорода в металлическом титане (в ат.%) делили на 100 и получали атомную долю кислорода (0,00125); умножением ее на атомную

массу кислорода (16) определяли массовую долю кислорода (0,02), которую делили на сумму полученной величины с массовой долей титана ($0,02 + 0,985 \cdot 47,9 = 47,20$); $0,02/47,20 = 0,000424$, или 0,0424 мас. %.

Содержание кислорода в 93,06 % α -титана составляет, мас. %:

$$0,786 - 0,278 - 0,0424 = 0,46 \%, \quad (6)$$

где $0,786 \pm 0,0431$ мас. % – содержание кислорода по данным анализа; 0,278 мас. % – содержание кислорода в оксидах TiO и Ti_2O_3 , согласно рентгенофазовому анализу; 0,0424 мас. % – содержание кислорода в фазах, прилегающих к указанным оксидам.

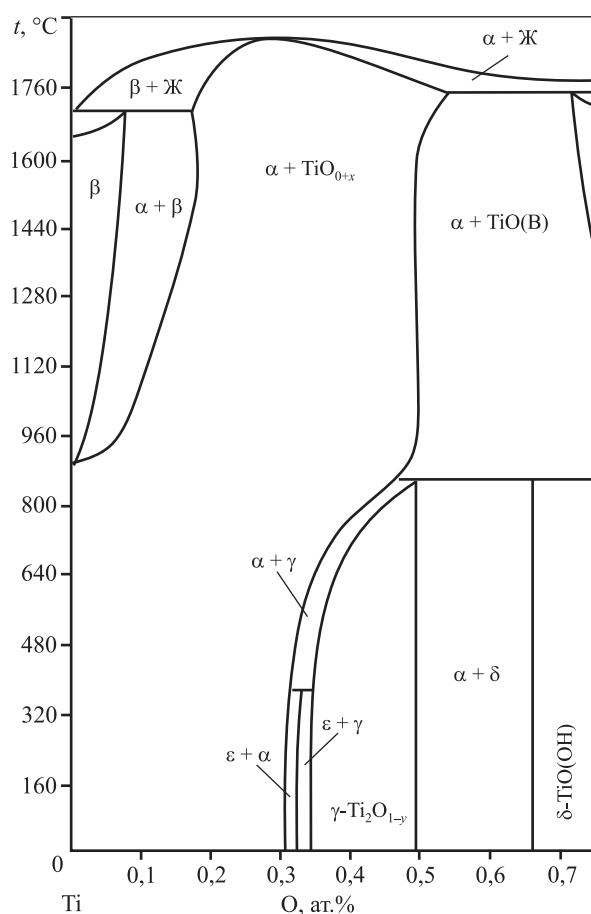


Рис. 10. Диаграмма состояния системы Ti–O [18]

Fig. 10. Ti–O system constitutional diagram [18]

Полученная величина близка к требованиям ТУ 14-22-57-92 «Порошок титановый. Технические условия» ($\leq 0,30\%$).

Выполненный дополнительный анализ на содержание водорода в полученных порошках (ИВТЭ УрО РАН) показал (рис. 9, б), что его содержание составляет $0,165 \pm 0,001\%$, что гарантированно удовлетворяет требованиям вышеуказанного ТУ ($\leq 0,35\%$).

Основная металлическая примесь в полученном порошке — железо, содержание которого снижено с $0,25\%$ (ГОСТ 19807-91) в сплаве ВТ1-0 до $0,035$, $0,039$ и $0,040\%$ в трех анализах полученного порошка, что совпадает с требованием указанного выше ТУ. Анализ выполнен на кафедре металлургии цветных металлов УрФУ с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-7000 (Япония).

Таким образом, исследуемый процесс обладает достаточно высокой избирательностью даже

при высоких ($0,5\text{--}0,76\text{ А/см}^2$) анодных плотностях тока. Появление оксидных фаз мы связываем с использованием в составе электролита $47\text{ мол.}\%$ CaCl_2 , который легко гидролизует и карбонизируется, поэтому от его использования следует отказаться.

Заключение

Главной целью и теоретической значимостью данной работы является научное обоснование возможности реализации развиваемого авторами процесса объемного интенсивного электрохимического способа получения тонкодисперсных порошков титана для 3D-технологий. Уникальность процесса заключается в том, что он реализуется в отсутствие растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах при ступенчатом повышении тока электролиза и потенциометрическом контроле процесса.

Для решения этой задачи предложена и реализована на практике оригинальная методика контроля и управления разрабатываемым процессом по измерениям RedOx-потенциала системы $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ в прианодном слое. В результате раскрыты механизмы реализации процесса на начальной, основной и заключительной стадиях электролиза.

Выявлено оперативное взаимное влияние процессов, происходящих на электродах. Изменения во времени механизма анодного процесса, наблюдающиеся на зависимости потенциала анода от времени, практически одновременно отражаются на подобных зависимостях для потенциала катода и величины обратной ЭДС.

Апробирован метод оценки выхода по току по величине средней валентности ионов титана в прианодном слое.

Практическая привлекательность разрабатываемого процесса заключается в том, что он исключает сложные операции по приготовлению, хранению и использованию солей титана, облегчает отмывку порошков от солей и возвращение их для многократного использования.

Согласно гранулометрическому анализу, 76% порошка находится в диапазоне $10\text{--}100\text{ мкм}$ со средним размером 36 мкм , что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий. После проведения классификации и сфероидизации [19—24] он может использоваться для 3D-печати в качестве исходного материала.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный порошок является практически чистым α -титаном (93,06 %) и газонасыщенным кислородом α -титаном (5,45 %), который является пограничным слоем с фазами, близкими к Ti_2O (0,91 %) и TiO (0,59 %). Согласно расчету, в указанных количествах этих фаз находится 0,278 % кислорода.

Выполненный расчет по диаграмме состояния системы Ti—O показал, что при температуре опыта 610 °С в оксидных слоях, контактирующих с указанными оксидами, находится 0,0424 % кислорода. Подавляющая часть кислорода (0,32 %) приходится на оксидные фазы и примыкающие к ним области. Из суммарных $0,786 \pm 0,043$ % (согласно дополнительному анализу) только 0,46 % кислорода приходится на 93,06 % α -титана, что близко к требованиям ТУ ($\leq 0,30$ %). Появление оксидных фаз объясняется использованием в составе электролита 47 мол.% CaCl_2 , который легко гидролизует и карбонизируется, поэтому от его использования следует отказаться.

Дополнительные анализы на содержания водорода (0,165 %) и основной металлической примеси — железа (0,035—0,040 %) показали, что они соответствуют требованиям ТУ 14-22-57-92 и свидетельствуют о достаточной избирательности процесса.

Литература/References

1. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides. *Electrochim. Acta*. 1981. Vol. 26. No. 9. P. 1275—1288. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85111-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85111-0).
2. Ковалевский Р.А., Чебыкин В.В. Транспортные характеристики восстановленных форм катионов растворителя в расплавах хлоридов щелочных металлов. *Расплавы*. 1992. No. 3. С. 36—42.
Kovalevskii R.A., Chebykin V.V. Transport characteristics of reduced forms of solvent cations in melts of alkali metal chlorides. *Rasplavy*. 1992. No. 3. P. 36—42 (In Russ.).
3. Костылев В.А., Леонтьев Л.И., Лисин В.Л., Петрова С.А., Зайков Ю.П., Чебыкин В.В., Кудяков В.Я., Ивенко В.М., Циовкина Л.А., Филатов Е.С. Способ получения порошка тугоплавкого металла: Пат. RU2401888C1 (РФ). 2010.
Kostylev V.A., Leont'ev L.I., Lisin V.L., Petrova S.A., Zai-kov Yu.P., Chebykin V.V., Kudyakov V.Ya., Ivenko V.M., Tsiovkina L.A., Filatov E.S. Method for obtaining a re-
fractory metal powder: Pat. RU2401888C1 (RF). 2010 (In Russ.).
4. Li H., Song Q., Xu Q., Chen Y., Meng J. Electrochemical synthesis of NbC—Sn composite powder in molten chloride. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. No. 10. P. 2310—2316. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60257-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60257-7).
5. Lei X., Xu B., Yang G., Shi T., Liu D., Yang B. Direct calciothermic reduction of porous calcium titanate to porous titanium. *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. Vol. 91. P. 125—134. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.05.027>.
6. Вараксин А.В., Лисин В.Л., Костылев В.А. Влияние параметров электрохимического процесса на гранулометрический состав и морфологию титановых порошков. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 37. No. 1. С. 62—67.
Varaksin A.V., Lisin V.L., Kostylev V.A. The influence of the parameters of the electrochemical process on the particle size distribution composition and the morphology of titanium powders. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2014. Vol. 37. No. 1. P. 62—67 (In Russ.).
7. Вараксин А.В., Лисин В.Л., Костылев В.А. Получение наноразмерных и ультрадисперсных порошков металлов и их карбидов электрохимическим способом. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 37. No. 1. С. 76—83.
Varaksin A.V., Lisin V.L., Kostylev V.A. Obtaining nanoscale and ultrafine powders of metals and their carbides with an electrochemical method. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2014. Vol. 37. No. 1. P. 76—83 (In Russ.).
8. Yuan B., Okabe T.H. Niobium powder production by reducing electrochemically dissolved niobium ions in molten salt. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 454. P. 185—193. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.12.121>.
9. Чернышев А.А., Аписаров А.П., Зайков Ю.П. Вторичное восстановление тантала в расплавах NaCl—KCl и KCl—CaCl_2 . *Цвет. металлы*. 2017. No. 11. С. 43—48.
Chernyshev A.A., Apisarov A.P., Zaikov Yu.P. Secondary reduction of tantalum in NaCl—KCl and KCl—CaCl_2 molten salts. *Tsvetnye Metally*. 2017. No. 11. P. 43—48 (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.08>.
10. Лисин В.Л., Костылев В.А., Леонтьев Л.И. Технология получения наноразмерных и ультрадисперсных металлических порошков различного назначения электрохимическим способом. В сб.: *Физическая химия и технология в металлургии*. Челябинск: Юж.-Урал. книж. изд-во, 2015. С. 218—226.
Lisin V.L., Kostylev V.A., Leont'ev L.I. Technology for obtaining nanoscale and ultrafine metal powders of various purposes with an electrochemical method. In: *Physical chemistry and technology in metallurgy*. Chelyabinsk:

- Yuzhno-Ural'skoe knizhnoe izdatel'stvo, 2015. P. 218—226 (In Russ.).
11. Лебедев В.А., Бабин А.В., Поляков В.В., Рымкевич Д.А., Бездоля И.Н. Восстановление титана из его тетрахлорида кальцием, растворенным в расплаве CaCl_2 . *Титан*. 2017. No. 1. С. 4—9.
Lebedev V.A., Babin A.V., Polyakov V.V., Rymkevich D.A., Bezdolya I.N. Reduction of titanium from its tetrachloride calcium dissolved in the melt of the CaCl_2 . *Titan*. 2017. No. 1. P. 4—9 (In Russ.).
12. Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev V.A. Volumetric reduction of FeCl_2 — CaCl_2 melt with calcium dissolved in calcium chloride. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 4. P. 408—412. DOI: 10.3103/S1067821219040114.
13. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
Smirnov M.V. Electrode potentials in molten chlorides. Moscow: Nauka, 1973 (In Russ.).
14. Храмов А.П., Чернышев А.А., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Вторичное восстановление тугоплавкого металла у гладкого катода при электролизе солевого расплава. 1. Вывод базовых уравнений для модели процесса. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. No. 9. С. 771—781.
Khramov A.P., Chernyshev A.A., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Secondary reduction of a refractory metal near a smooth cathode during electrolysis of molten salt. 1. Derivation of basic equations for the process model. *Elektrokhimiya*. 2020. Vol. 56. No. 9. P. 771—781 (In Russ.). DOI: 10.31857/S0424857020090054.
15. Oishi T., Kawamura H., Ito Y. Formation and size control of titanium particles by cathode discharge electrolysis of molten chloride. *J. Appl. Electrochem.* 2002. Vol. 32. P. 819—824.
16. Лебедев В.А., Поляков В.В. Способ получения микроструктурных порошков титана: Пат. RU2731950C2 (РФ). 2020.
Lebedev V.A., Polyakov V.V. The method of obtaining microstructural titanium powders: Pat. RU2731950C2 (RF). 2020 (In Russ.).
17. Лебедев В.А. Взаимосвязь стандартных и условных стандартных потенциалов в расплавленных галогенидах. Докл. Акад. наук СССР. 1993. Т. 330. No. 5. С. 586—589.
Lebedev V.A. Relationship of standard and conventional standard potentials in molten halides. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1993. Vol. 330. No. 5. P. 586—589 (In Russ.).
18. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учеб. для вузов. М.: Интермет Инжиниринг, 1999.
Gasik M.I., Lyakishev N.P. Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys. Moscow: Intermet Inzhiniring, 1999 (In Russ.).
19. Boulos M. Plasma power can make better powders. *Metal. Powder Report*. 2004. Vol. 59. No. 5. P. 16—21. DOI: 10.1016/S0026-0657(04)00153-5.
20. Sun P., Fang Z., Zhang Y., Xia Y. Review of the methods for production of spherical Ti and Ti alloy powder. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2017. Vol. 69. No. 10. P. 1853—1860. DOI: 10.1007/s11837-017-2513-5.
21. Heidloff A.J., Rieken J.R., Anderson I.E., Byrd D., Sears J., Glynn M., Ward R.M. Advanced gas atomization processing for Ti and Ti alloy powder manufacturing. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2010. Vol. 62. No. 5. P. 35—41.
22. Larouche F., Balmayer M., Trudeau-Lalonde F. Plasma atomization metal powder manufacturing processes and systems therefore: Pat. WO2017011900 A1 (WIPO). 2017. <https://patents.google.com/patent/WO2017011900A1/en?q=WO2017011900+A1>.
23. Dion C.A.D., Kreklewetz W., Carabin P. Plasma apparatus for the production of high quality spherical powders at high capacity: Pat. WO2016191854 A1. (WIPO). 2016. <https://patents.google.com/patent/US20180169763A1/en?q=WO2016191854+A1>.
24. Sun P., Fang Z., Xia Y., Zhang Y., Zhou C. A novel method for production of spherical Ti—6Al—4V powder for additive manufacturing. *Powder Technol.* 2016. Vol. 301. P. 331—335. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.022>.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-17-25

Исследование структуры металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg–SiC, полученного с использованием метода механического легирования

© 2022 г. А.А. Шавнев, С.В. Неруш, Е.И. Курбаткина, Д.В. Косолапов, П.Н. Медведев

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ)
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 10.12.21 г., доработана 21.12.21 г., подписана в печать 22.12.21 г.

Аннотация: Проведено исследование гранул алюминиевого композиционного материала, полученного методом механического легирования исходных порошков сплава марки ВАС1 и карбида кремния. Установлено, что по мере увеличения времени механического легирования изменяются морфология и средний размер композиционных гранул. Происходят процессы пластической деформации алюминиевой матрицы, внедрения в нее частиц карбида кремния, «холодной сварки» агломератов между собой и роста среднего размера гранул до 550 мкм при обработке в течение 40 ч. После более длительного механического легирования (60 ч) структура композиционных гранул становится однородной, средний размер частиц составляет ~ 150 мкм и практически не изменяется с повышением времени технологического процесса. Рентгеновский анализ показал изменение не только морфологии композиционных гранул, но и их внутренней структуры: уменьшаются области когерентного рассеяния, изменяется период решетки алюминиевого матричного сплава, растут микродеформации и количество дефектов упаковки. Для более подробного изучения микроструктуры материала были проведены исследования с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии. Их результаты подтвердили, что материал обладает однородной ультрамелкозернистой структурой. Размер зерен твердого раствора алюминия не превышает 160 нм. Плотность дислокаций в композиционном материале достаточно высокая. В структуре наблюдаются наноразмерные пластинчатые частицы Si и карбид кремния, который присутствует в материале в виде распределенных крупных частиц осколочной формы. Диффузионной зоны между частицами SiC и основным материалом не обнаружено.

Ключевые слова: механическое легирование, гранулы, композиционный материал, структура, алюминиевая матрица, карбид кремния.

Шавнев А.А. – канд. техн. наук, зам. нач-ка НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита» НИЦ «Курчатовский институт»–ВИАМ (105005, г. Москва, ул. Радио, 17). E-mail: as151@mail.ru.

Неруш С.В. – нач-к НИО «Технологии порошковой металлургии, аддитивного производства, сварки, защитных и специальных высокотемпературных покрытий и материалов» НИЦ «Курчатовский институт»–ВИАМ. E-mail: nerush_sv@viam.ru.

Курбаткина Е.И. – канд. техн. наук, нач-к лаборатории № 26 НИЦ «Курчатовский институт»–ВИАМ. E-mail: elena.kurbatkina@mail.ru.

Косолапов Д.В. – нач-к участка лаборатории № 26 НИЦ «Курчатовский институт»–ВИАМ. E-mail: d.kosolapov87@mail.ru.

Медведев П.Н. – нач-к сектора лаборатории № 17 НИЦ «Курчатовский институт»–ВИАМ. E-mail: medvedev_pn@viam.ru.

Для цитирования: Шавнев А.А., Неруш С.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Медведев П.Н. Исследование структуры металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg–SiC, полученного с использованием метода механического легирования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 17–25. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-17-25.

Structural and morphological study of the Al–Si–Mg–SiC composite material produced by mechanical alloying

A.A. Shavnev, S.V. Nerush, E.I. Kurbatkina, D.V. Kosolapov, P.N. Medvedev

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM) of National Research Center
«Kurchatov Institute», Moscow, Russia

Received 10.12.2021, revised 21.12.2021, accepted for publication 22.12.2021

Abstract: The research focuses on aluminum composite granules obtained by the mechanical alloying of VAS1 aluminum alloy and silicon carbide initial powders. It was found that the morphology and average size of composite granules change as the time

of mechanical alloying increases. There are the processes of aluminum matrix plastic deformation and the introduction of silicon carbide particles into the matrix, «cold welding» of agglomerates to each other and the growth of an average granule size up to 550 μm that occur for 40 hours of processing. After longer mechanical alloying (60 h), the structure of composite granules becomes uniform, and the average particle size reaches $\sim 150 \mu\text{m}$ remaining virtually unchanged as the process time increases. X-ray analysis showed that there is a change not only in the morphology of composite granules, but also in their internal structure: coherent scattering regions decrease, the lattice constant of the aluminum matrix alloy changes, microdeformations and stacking faults increase. Transmission electron microscopy studies were conducted in order to study the material microstructure more deeply. Their results proved that the material has a uniform ultra-fine grain structure. The solid solution of aluminum has a maximum grain size of 160 nm. Dislocation density in the composite is rather high. The structure features nanosized plate-like Si particles and silicon carbide existing in the material as distributed splintery coarse particles. No diffusion zone between SiC particles and the base material was found.

Keywords: mechanical alloying, granules, composite material, structure, aluminum matrix, silicon carbide.

Shavnev A.A. – Dr. Sci. (Eng.), deputy head of the research and development organization «Non-metallic materials, metal composite materials and heat protection» of All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM) of National Research Center (NRC) «Kurchatov Institute» (105005, Russia, Moscow, Radio str., 17). E-mail: as151@mail.ru.

Nerush S.V. – head of the research and development organization «Technologies of powder metallurgy, additive manufacturing, welding, protective and special high-temperature coatings and materials» NRC «Kurchatov Institute»–VIAM.
E-mail: nerush_sv@viam.ru.

Kurbatkina E.I. – Dr. Sci. (Eng.), head of laboratory No. 26 of NRC «Kurchatov Institute»–VIAM.
E-mail: elena.kurbatkina@mail.ru.

Kosolapov D.V. – head of the section of laboratory No. 26 of NRC «Kurchatov Institute»–VIAM.
E-mail: d.kosolapov87@mail.ru.

Medvedev P.N. – head of the sector of laboratory No. 17 of NRC «Kurchatov Institute»–VIAM.
E-mail: medvedev_pn@mail.ru.

For citation: Shavnev A.A., Nerush S.V., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V., Medvedev P.N. Structural and morphological study of the Al–Si–Mg–SiC composite material produced by mechanical alloying. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 17–25 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-17-25.

Введение

Материалы на основе алюминия с улучшенными механическими и физическими характеристиками перспективны для применения во многих отраслях промышленности, где предъявляются высокие требования к массогабаритным параметрам деталей, — например, в авиационной и космической отраслях. Одним из новых направлений в производстве материалов на основе алюминия является разработка композиционных материалов (КМ) с алюминиевой матрицей, поскольку механические характеристики традиционных марочных сплавов могут быть улучшены путем введения керамического армирующего компонента. Известно, что КМ на основе алюминия обладают уникальными свойствами: малый удельный вес, высокие механическая прочность, жесткость, теплопроводность и электропроводность, а также хорошая износостойкость [1–5].

Для получения металлических КМ обычно применяются такие методы, как литье, пропитка под давлением и механическое легирование [6–8]. В некоторых случаях механическое леги-

рование (МЛ) является более предпочтительным технологическим процессом, который не только предотвращает взаимодействие на границе раздела матрица/наполнитель и деградацию армирующего компонента, что часто можно наблюдать при использовании жидкофазных методов, но и обеспечивает более равномерное распределение керамической составляющей в алюминиевой матрице. Неравномерное распределение армирующего компонента в случае применения литейных технологий обычно обусловлено плохой смачиваемостью керамических частиц и разностью в плотностях между матрицей и наполнителем. Таким образом, процесс МЛ может быть использован при получении гомогенных композиционных материалов с высокодисперсной структурой [9–12].

Процесс механического легирования можно описать тремя основными стадиями [13]. На первой происходит деформация исходных порошков, сопровождающаяся разрушением более хрупкой керамической составляющей и пластической деформацией матричного сплава. На второй стадии

преобладают процессы пластической деформации и холодной сварки, которые приводят к образованию композиционной гранулы за счет внедрения керамического армирующего компонента в алюминиевую матрицу. Третья стадия характеризуется нагартровкой композиционной гранулы и ее разрушением, причем отмечается баланс между агломерацией гранул (холодной сваркой) и частотой их разрушения, при котором дальнейшее время обработки не окажет существенного влияния на размер, форму и морфологию частиц [14–16].

На процесс получения КМ влияют не только технологические особенности самого процесса МЛ, но и выбор армирующего компонента. Наиболее распространенным керамическим наполнителем для алюминиевой матрицы является карбид кремния, который обладает такими привлекательными характеристиками, как стойкость к окислению и относительная химическая стойкость. Таким образом, изучение эволюции структуры алюминиевого композиционного материала в зависимости от различных факторов технологического процесса — крайне актуальная задача [17–22].

В данной работе изучен процесс механического легирования порошковой смеси из алюминиевого сплава марки ВАС1 и армирующего компонента — карбида кремния. Исследованы микроструктура и морфология композиционных гранул в зависимости от времени МЛ. Установлено время технологического процесса, необходимое для получения равномерной структуры материала.

Методика исследований

В качестве исходных материалов в работе использовали сферический порошок алюминиевого сплава марки ВАС1 (химический состав приведен в таблице) с размером частиц 5–45 мкм и порошок карбида кремния марки 63С с частицами 5–7 мкм.

Химический состав сплава ВАС1, мас. %

Chemical composition of VAS1 alloy, wt. %

Основные компоненты						Примеси, не более			
Al	Si	Mg	Cu	Zr	Ce	Fe	Ni	Прочие	
								каждой	сумма
Основа	8,5–11,5	0,35–0,90	0,4–1,0	0,15–0,35	0,10–0,35	0,20	0,05	0,05	0,10

Механическое легирование проводили в вибрационной мельнице МВ-0,005 (Консит-А, г. Москва) в атмосфере аргона. Отношение массы материала к массе мелющих тел (стальных шаров) составляло 1 : 15. Навески из указанных порошков перед загрузкой в планетарную мельницу перемешивали в V-образном смесителе С2К16 (ООО «Техно-центр», г. Рыбинск) для получения однородной смеси. Массу исходных компонентов, загружаемую для обработки, выбирали исходя из содержания карбида кремния в композиционном материале — 15 об.%. Время МЛ порошковых смесей составляло до 90 ч.

Исследование микроструктуры образцов проводили на металлографическом микроскопе DMi8A (Leica, Япония) при увеличениях от 100[×] до 1000[×]. Съемку изображений вели при помощи цифровой камеры с разрешением 4,2 Мп. Средний размер композиционных гранул измеряли с помощью анализатора SALD-7500 (Shimadzu, Япония), для получения каждого значения отбиралось 10 проб. Рентгенофазовый анализ проведен на рентгеновском дифрактометре «Empyrean» (PANalytical, Великобритания) в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии Брега—Брентано. Для расшифровки дифрактограмм использовали специализированную программу «HighScore» и структурную базу данных PDF-2 (2014). Рентгеновскую съемку выполняли в диапазоне углов $2\theta = 10\div 140^\circ$. По данным дифрактограмм рассчитаны периоды решеток и размер областей когерентного рассеяния (ОКР). Обработку дифрактограмм осуществляли методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [23].

Также композиционный материал после механического легирования продолжительностью 90 ч был изучен методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании G2 F20 S-TWIN (Tecnai, США) с термополевым катодом типа Шоттки. Подготовку образца выпол-

няли следующим образом: механическое утонение агломерата, электроэрозионная резка, утонение на SiC-бумаге до толщины 150 мкм, ионная полировка в среде аргона при ускоряющем напряжении 4 кВ (12 ч) и 1,5 кВ (3 ч) до образования отверстия в образце. Исследование проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ в сканирующем и обычном режимах. Идентификацию фаз осуществляли по кольцевым электронограммам при помощи

программы «Electronogramm». Период кристаллической решетки твердого раствора определяли по Фурье-изображениям от изображений высокого разрешения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана микроструктура композиционных гранул после механического легиро-

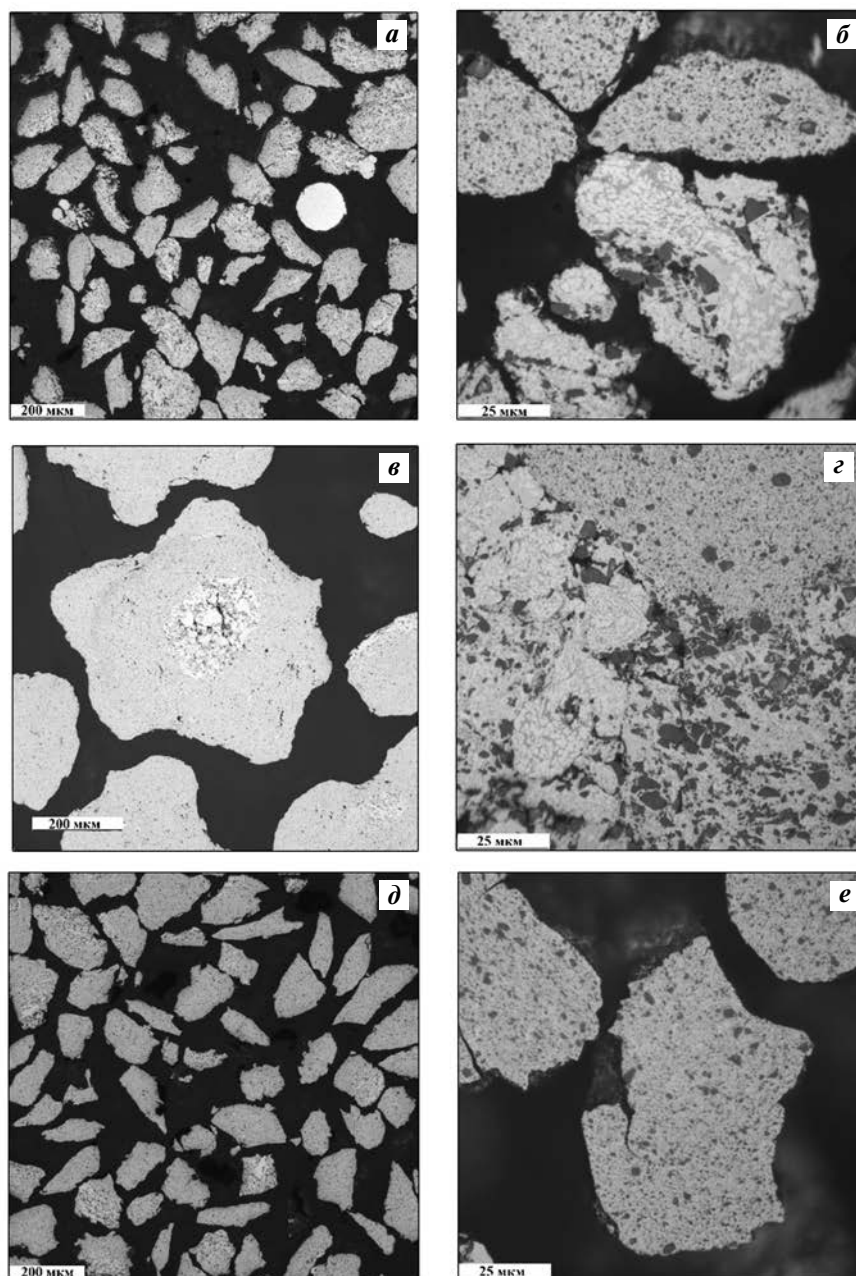


Рис. 1. Микроструктура композиционных гранул после механического легирования в течение 10 ч (*a, б*), 40 ч (*в, г*) и 90 ч (*д, е*)

Fig. 1. Microstructure of composite granules after mechanical alloying for 10 h (*a, б*), 40 h (*в, г*) and 90 h (*д, е*)

вания в течение 10, 40 и 90 ч. Гранулы состоят из светлой алюминиевой матрицы и темных вкраплений — частиц карбида кремния. Видно, что после 10 ч механической обработки структура гранул выглядит неоднородной, присутствуют области, обедненные карбидом кремния. Также в смеси присутствуют сферические частицы алюминия, которые не подверглись механической деформации — это говорит о том, что времени механического легирования 10 ч недостаточно для получения однородных композиционных гранул. При увеличении времени обработки до 40 ч растет размер композиционных гранул, они принимают форму, близкую к сферической, происходит измельчение частиц карбида кремния, однако структура композиционных гранул остается неравномерной. Микроструктура центральной зоны гранулы отличается от периферии — это обусловлено тем, что на данной стадии процесса МЛ происходит интенсивная агломерация частиц и центральная зона гранулы испытывает меньшее влияние механической деформации. Далее наступает разрушение крупных агломерированных гранул, их форма становится осколочной, а структура равномерной.

Данные, полученные после исследования микроструктуры, хорошо соотносятся с результатами лазерной дифракции.

На рис. 2 показано влияние времени механического легирования на средний размер композиционных гранул. Видно, что с увеличением времени обработки до 40 ч размер гранул растет, а затем, при ее продолжении, заметно уменьшается. Это означает, что сначала

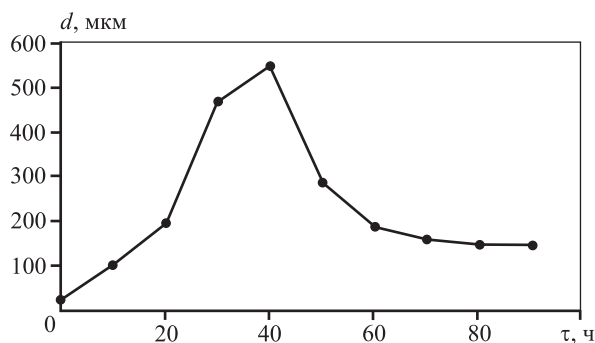


Рис. 2. Изменение среднего размера композиционных гранул (d) в зависимости от времени механического легирования (τ)

Fig. 2. Change in the average size of composite granules (d) depending on mechanical alloying time (τ)

(до 40 ч) в процессе механического легирования преобладает процесс холодной сварки, а при $\tau > 40$ ч основным становится процесс разрушения агломерированных композиционных гранул. После $\tau = 60$ ч средний размер частиц становится практически постоянным, на уровне 150 мкм, что говорит о наступлении установившейся стадии МЛ.

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходного порошка марки ВАС1 и композиционных гранул после механического легирования в течение 10 и 90 ч. С увеличением продолжительности

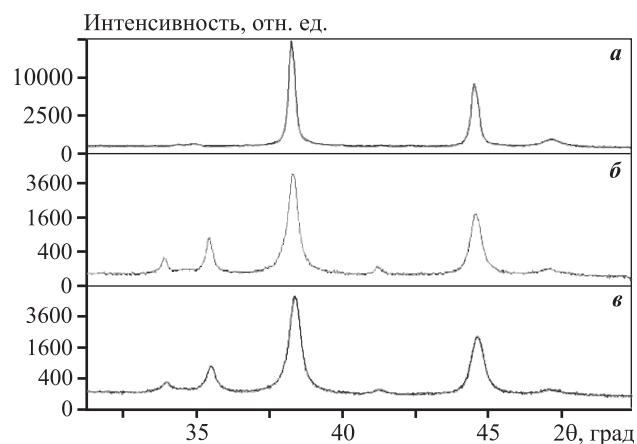


Рис. 3. Совмещенные дифрактограммы исходного порошка ВАС1 (а) и композиционных гранул после механического легирования в течение 10 ч (б) и 90 ч (в)

Fig. 3. Combined XRD patterns of VAS1 initial powder (а) and composite granules after mechanical alloying for 10 h (б) and 90 h (в)

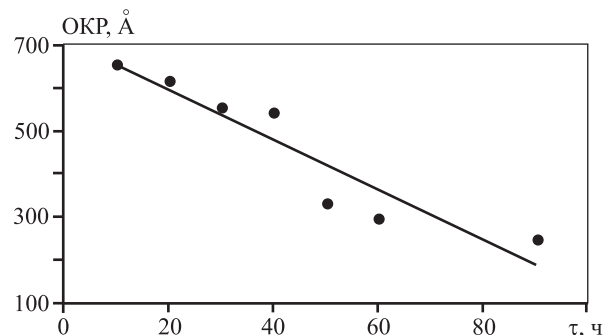


Рис. 4. Изменение среднего размера ОКР с увеличением времени механического легирования

Fig. 4. Change in the average size of coherent scattering region with increasing mechanical alloying time

МЛ интенсивность пиков падает. Также наблюдаются уширение и смещение пиков относительно угла 2θ . Изменение дифракционной картины связано с измельчением внутренней структуры композиционных гранул, а именно с уменьшением областей когерентного рассеяния (ОКР), а также с изменением параметра кристаллической решетки алюминия.

На рис. 4 представлен график изменения областей когерентного рассеяния в зависимости от времени механического легирования. После МЛ в течение 10 ч средний размер ОКР составляет около 650 Å, а после 90 ч МЛ — 250 Å.

По изменению положения пика (111) Al было рассчитано изменение параметра кристаллической решетки алюминиевого сплава ВАС1 в зави-

симости от времени МЛ. Были получены следующие результаты:

τ , ч.....0	10	20	30
a , Å.....4,04796	4,04907	4,04901	4,04938
τ , ч.....40	50	60	90
a , Å..... 4,04922	4,05046	4,05075	4,05067

У исходного порошка ВАС1, не подвергавшегося механическому легированию, период кристаллической решетки составлял 4,04796 Å, а у матричного сплава после МЛ в течение 90 ч он увеличился до 4,05067 Å.

Проведенные исследования говорят о том, что структура композиционных гранул претерпевает

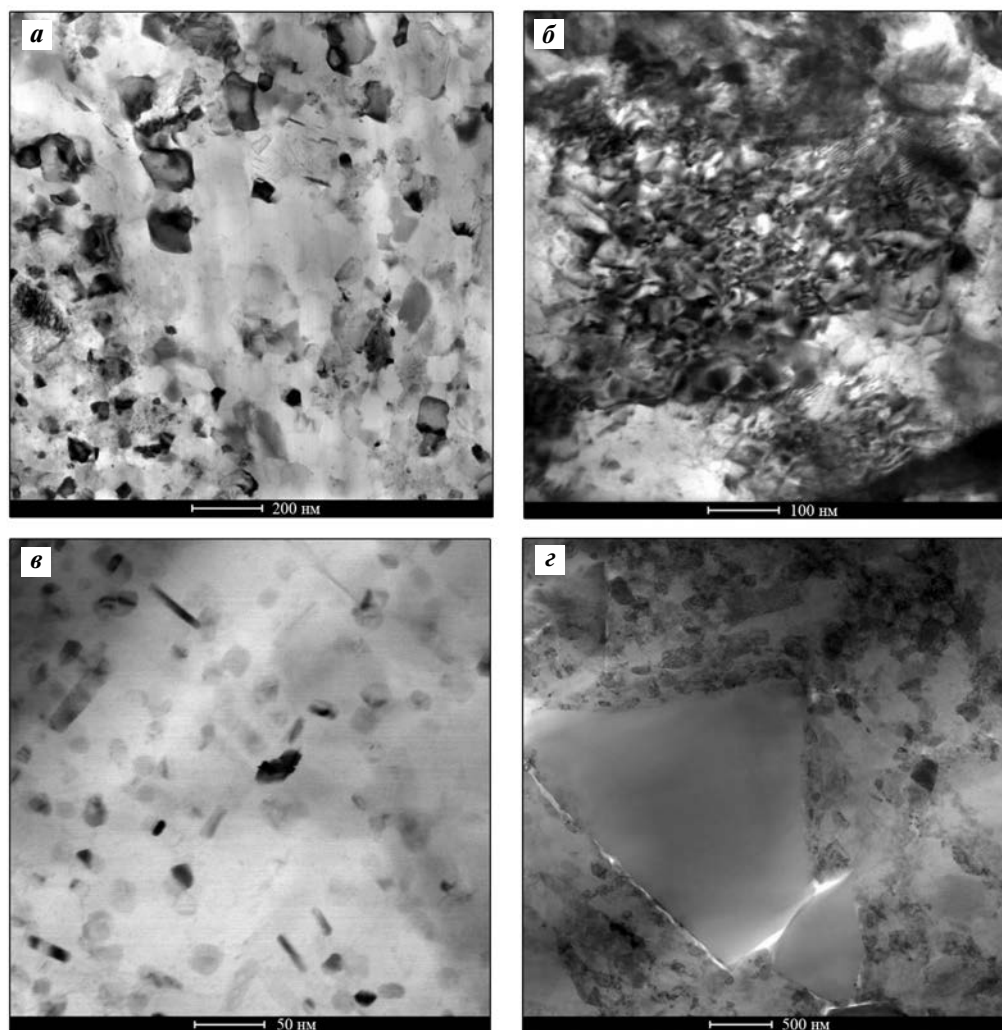


Рис. 5. Микроструктура композиционных гранул после механического легирования в течение 90 ч при различных увеличениях (ПЭМ)

Fig. 5. Microstructure of composite granules after mechanical alloying for 90 h (TEM) at different magnifications

значительные изменения в результате пластической деформации.

Для более подробного изучения микроструктуры материала были проведены исследования с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии. Их результаты подтвердили, что материал обладает однородной ультрамелкозернистой структурой (рис. 5, а). Размер зерен твердого раствора алюминия не превышает 160 нм, зерна большего размера встречаются крайне редко. Различная яркость зерен на изображениях обусловлена исключительно их кристаллографической ориентацией. Плотность дислокаций в композиционном материале — высокая (рис. 5, б), выделить отдельные дислокации из скоплений достаточно затруднительно. В объеме зерен наблюдаются наноразмерные пластинчатые частицы чистого кремния (Fd3m) (рис. 5, в). Его наличие регистрируется также методом энергодисперсионной спектроскопии и по кольцевым электронограммам. Размер частиц Si лежит в диапазоне 10—50 нм, что также отражается в сильном размытии дифракционных колец на электронограммах. Карбид кремния присутствует в материале в виде распределенных крупных частиц осколочной формы (рис. 5, г). Их размеры составляют 1—3 мкм. Диффузионной зоны между частицами SiC и основным материалом не наблюдается.

Заключение

Проведенные в работе исследования показали, что в процессе механического легирования исходные порошки сплава марки ВАС1 и карбида кремния претерпевают значительные изменения: происходят процессы пластической деформации алюминиевой матрицы, внедрения в нее частиц карбида кремния, «холодной сварки» агломератов между собой и их разрушения. Установлено, что после МЛ в течение 60 ч структура композиционных гранул становится однородной, а средний размер частиц практически не изменяется.

Изменение структуры отмечается также и на микроуровне и характеризуется ее измельчением, разориентировкой структурных блоков относительно друг друга, изменением периода кристаллической решетки матричного сплава. Рентгеновский анализ показал наличие в структуре фаз алюминиевого твердого раствора и карбида кремния.

Для более подробного изучения микроструктуры материала были проведены исследования с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии. Их результаты подтвердили, что материал обладает однородной ультрамелкозернистой структурой. Размер зерен твердого раствора алюминия не превышает 160 нм. Плотность дислокаций в композиционном материале достаточно высокая. В структуре присутствуют наноразмерные пластинчатые частицы чистого кремния (Fd3m) и распределенные крупные частицы осколочной формы карбида кремния. Размер частиц SiC составляет 1—3 мкм. Диффузионной зоны между частицами SiC и основным материалом не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021 г.).

Acknowledgments: *The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-11-2021-085 dated 22.12.2021).*

Литература/References

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». *Авиац. материалы и технологии*. 2015. No. 1. С. 3—33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
*Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC RF for the implementation of «Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030». *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2015. No. 1. P. 3—33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 (In Russ.).*
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки — основа инноваций. *Крылья Родины*. 2016. No. 5. С. 8—18.
*Kablov E.N. What future make of? New generation of materials, technologies for their creation and processing — the basis of innovation. *Kryl'ya Rodiny*. 2016. No. 5. P. 8—18 (In Russ.).*
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров — перспективные материалы. *Тр. ВИАМ*. 2020. No. 1 (85). С. 68—77.

- URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
- Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskii V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers — promising materials. *Trudy VIAM*. 2020. No. 1 (85). P. 68—77. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: 02.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77 (In Russ.).
4. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники. *Авиац. материалы и технологии*. 2017. No. S. С. 186—194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
 - Antipov V.V. Prospects for the development of aluminum, magnesium and titanium alloys for products of aerospace technology. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2017. No. S. P. 186—194. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2017-0-S-186-194 (In Russ.).
 5. Jia D.C. Influence of SiC particulate size on the microstructural evolution and mechanical properties of Al—6Ti—6Nb matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 289. P. 83—90.
 6. Zhang X.-P., Ye L., Mai Y.-W., Quan G.-F., Wei W. Investigation on diffusion bonding characteristics of SiC particulate reinforced aluminium metal matrix composites (Al/SiCp-MMC). *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 1999. Vol. 30. No. 12. P. 1415—1421.
 7. He C., Zhao N., Shi C., Song S. Mechanical properties and microstructures of carbon nanotube-reinforced Al matrix composite fabricated by in situ chemical vapor deposition. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 487. No. 1-2. P. 258—262.
 8. Canakci A., Varol T. Microstructure and properties of AA7075/Al—SiC composites fabricated using powder metallurgy and hot pressing. *Powder Technol.* 2014. Vol. 268. P. 72—79.
 9. Kanth U.R., Rao P.S., Krishna M.G. Mechanical behaviour of fly ash/SiC particles reinforced Al—Zn alloy-based metal matrix composites fabricated by stir casting method. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. No. 1. P. 737—744. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.003>.
 10. Mohanavel V., Rajan K., Kumar S.S., Udishkumar S., Jayasekar C. Effect of silicon carbide reinforcement on mechanical and physical properties of aluminum matrix composites. *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. No. 1. P. 2938—2944. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.089>.
 11. Alaneme K.K., Fajemisin A.V., Maledi N.B. Development of aluminium-based composites reinforced with steel and graphite particles: Structural, mechanical and wear characterization. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. No. 1. P. 670—682. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.019>.
 12. Kumar R.A., Devaraju A., Arunkumar S. Experimental investigation on mechanical behaviour and wear parameters of TiC and graphite reinforced aluminium hybrid composites. *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. No. 6. P. 14244—14251. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.03.005>.
 13. Qin X.H., Jiang D.L., Dong S.M. Nanometer, submicron and micron sized aluminum powder prepared by semi-solid mechanical stirring method with addition of ceramic particles. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 385. P. 31—37.
 14. Razavi T.S.S., Yazdani R., Salahi E., Mobasherpour I. Production of Al—20wt.%Al₂O₃ composite powder using high energy milling. *Powder Technol.* 2009. Vol. 320. P. 591—602.
 15. Няфкин А.Н., Лощинин Ю.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния фракционного состава карбида кремния на теплопроводность композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Тр. ВИАМ*. 2019. No. 11 (83). С. 53—59. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59.
 - Nyafkin A.N., Loshchinin Yu.V., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Investigation of the influence of the fractional composition of silicon carbide on the thermal conductivity of a composite material based on an aluminum alloy. *Trudy VIAM*. 2019. No. 11. P. 53—59. URL: <http://viam-works.ru> (accessed: 17.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59 (In Russ.).
 16. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Тр. ВИАМ*. 2020. No. 2. С. 41—49. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49.
 - Nyafkin A.N., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Study of the effect of the size of silicon carbide particles on the temperature coefficient of linear expansion of a composite material based on an aluminum alloy. *Trudy VIAM*. 2020. No. 2. P. 41—49. URL: <http://viam-works.ru> (accessed: 25.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49 (In Russ.).
 17. Baradeswaran A., Elaya Perumal A. Influence of B₄C on the tribological and mechanical properties of Al 7075—B₄C composites. *Compos. B. Eng.* 2013. Vol. 54. No. 1.

- P. 146—152. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.012>.
18. Zheng R., Hao X., Yuan Y., Wang Z., Ameyama K., Ma C. Effect of high volume fraction of B₄C particles on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy based composites. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 576. P. 291—298. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.141>.
19. Ghasali E., Alizadeh M., Ebadzadeh T., Pakseresht A.H., Rahbari A. Investigation on microstructural and mechanical properties of B₄C-aluminum matrix composites prepared by microwave sintering. *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. No. 4. P. 411—415. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.02.005>.
20. Baradeswaran A., Vettivel S.C., Elaya Perumal A., Selvakumar N., Franklin Issac R. Experimental investigation on mechanical behaviour, modelling and optimization of wear parameters of B₄C and graphite reinforced aluminium hybrid composites. *Mater. Des.* 2014. Vol. 63. P. 620—632. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.054>.
21. Hesabi R.S., Sajjadi S.A. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 428. P. 159—168.
22. Hernández-Rivera J.L., Cruz Rivera J.J., Gómez C., Coreño O., Martínez-Sánchez R. Synthesis of graphite reinforced aluminum nanocomposite by mechanical alloying. *Mater. Trans.* 2010. Vol. 51. P. 1120—1126.
23. Rietveld H.M. The rietveld method: A retrospection. *Z. Kristallogr.* 2010. Vol. 225. P. 545—547.

УДК 544.341 : 544.42/.43[546.881'21'261'82'112]

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-26-35

Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции $(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-C$ с никелидом титана

© 2022 г. Ю.А. Авдеева¹, А.Н. Ермаков¹, И.В. Лужкова¹, Л.Х. Аскарова²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

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

Статья поступила в редакцию 23.08.21 г., доработана 06.12.21 г., подписана в печать 14.12.21 г.

Аннотация: Рассматривается возможность связывания в карбидную фазу свободного углерода, присутствующего в нанокристаллической композиции $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$, полученной в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме. В качестве карбидообразователя использован титан в виде его никелида $TiNi$, обладающего температурой плавления, равной 1310 °С. Эксперименты проводились в условиях вакуумного спекания с участием жидкой фазы при температуре 1500 °С в течение 40 мин. На основе данных рентгенографии, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа определены фазовый состав и особенности микроструктуры спеченных образцов. По результатам экспериментов было изучено жидкофазное взаимодействие нанокристаллической композиции $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$ с никелидом титана, содержание которого изменялось от 10 до 99 мас.%. Было показано, что с увеличением доли $TiNi$ в интервале 10–90 мас.% наблюдается уменьшение содержания $C_{своб}$ и карбида ванадия VC с одновременным повышением количества TiC . При дальнейшем росте содержания никелида титана до 99 мас.% после спекания присутствуют никелиды Ti_3Ni_4 и Ni_3Ti . Содержание свободного углерода увеличивается до 88 мас.%, а количество TiC снижается до 5 мас.%. На основе полученных данных в ходе исследования предложены различные схемы процессов, протекающих при спекании с участием жидкой фазы системы $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-TiNi$. В частности, спекание с участием жидкой фазы протекает в три этапа, включающих плавление $TiNi$, растворение тугоплавкой основы, ее переосаждение в виде карбидов TiC_x и VC_x и охлаждение полученной композиции. Следует отметить, что механизм жидкофазного взаимодействия при вакуумном спекании с участием жидкой фазы разработан на закономерностях, представленных в работе М. Гуменика.

Ключевые слова: наноконпозиции, межфазное взаимодействие, никелид титана, оксикарбид ванадия, рентгенофазовый анализ.

Авдеева Ю.А. – науч. сотр. лаборатории структурного и фазового анализа Института химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

Ермаков А.Н. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

Лужкова И.В. – науч. сотр. лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН. E-mail: key703@yandex.ru.

Аскарова Л.Х. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: askaroval.x@yandex.ru.

Для цитирования: Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскарова Л.Х. Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции $(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-C$ с никелидом титана. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 1. С. 26–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-26-35.

Mechanism of liquid-phase interaction between nanocrystalline composition $(VC_{0.40}O_{0.53}-C)-C$ and titanium nickelide

Yu.A. Avdeeva¹, A.N. Ermakov¹, I.V. Luzhkova¹, L.Kh. Askarova²

Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Received 23.08.2021, revised 06.12.2021, accepted for publication 14.12.2021

Abstract: The article considers the possibility of binding free carbon existing in the $VC_{0.40}O_{0.53}-C_{free}$ nanocrystalline composition to the carbide phase. This composition is obtained by plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma. As a car-

bide former, titanium was used in the form of its nickelide TiNi, which has a melting point of 1310 °C. Experiments were carried out under vacuum sintering conditions involving the liquid phase at 1500 °C for 40 min. The data obtained in X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis were used to determine the phase composition and microstructural features of sintered samples. Liquid-phase interaction between the $VC_{0.40}O_{0.53}-C_{free}$ nanocrystalline composition and titanium nickelide, the content of which varied from 10 to 99 wt.%, was studied based on the results of experiments. It was shown that the content of C_{free} and VC vanadium carbide increases with the simultaneously increasing TiC content as the TiNi mass content increases in the range of 10–90 wt.%. With a further increase in the titanium nickelide content to 99 wt.%, Ti_3Ni_4 and Ni_3Ti nickelides are present after sintering. The content of free carbon increases to 88 wt.%, and the amount of TiC decreases to 5 wt.%. The data obtained in the course of the study were used to propose various schemes of processes occurring during the $(VC_{0.40}O_{0.53}-C_{free})-TiNi$ liquid phase sintering. In particular, sintering involving the liquid phase proceeds in three stages including TiNi melting, refractory base dissolution, its reprecipitation in the form of TiC_x and VC_x carbides, and cooling of the resulting composition. It should be noted that the mechanism of liquid-phase interaction during vacuum sintering involving the liquid phase was developed on the basis of the laws presented in the paper by M. Gumenik.

Keywords: nanocompositions, liquid-phase interaction, titanium nickelide; vanadium oxycarbide, X-ray phase analysis.

Avdeeva Yu.A. – research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

Ermakov A.N. – Cand. Sci. (Chem.), senior research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

Luzhkova I.V. – research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS. E-mail: key703@yandex.ru.

Askarova L.Kh. – Cand. Sci. (Chem.), assistant prof. of the Department of general chemistry of the Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: askaroval.x@yandex.ru.

For citation: Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh. Mechanism of liquid-phase interaction between nanocrystalline composition $(VC_{0.40}O_{0.53}-C)-C$ and titanium nickelide. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 26–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-26-35.

Введение

Формирование свободного углерода в процессе синтеза карбидных соединений [1–3], в том числе и нанокристаллических материалов, представляет собой значительную проблему [4–6]. Как правило, ее решение сводится к термической обработке полученных композиций при температурах не выше 700 °C. Предполагается, что в таких условиях углерод окисляется и переходит в газовую фазу. Однако при этом нанокристаллические материалы могут потерять свои свойства, присущие высокодисперсным порошковым средам.

Одним из способов решения проблемы присутствия свободного углерода в нанокристаллических материалах можно назвать его связывание в процессе компактирования, например, в карбидные фазы при помощи металлов-карбидообразователей, к которым относятся элементы IV–VIA подгруппы Периодической системы. В ранее опубликованных работах [7, 8] были проведены эксперименты по спеканию нанопорошков $(VC_{0.40}O_{0.53}-C)$ с металлическим никелем и гидридом титана $Ti(H_2)$. По результатам экспериментов со спеканием при участии жидкой фазы, никель не способствовал процессам, направленным

на связывание свободного углерода в карбидную фазу, как это было показано в [7]. С другой стороны, применение порошкового $Ti(H_2)$ позволило в условиях твердофазного синтеза перевести свободный углерод в карбидную фазу в виде оксикарбидов TiC_xO_z и $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$, что отмечено в [8].

Для ускорения процессов карбидизации в условиях жидкофазного спекания предложено провести эксперименты с использованием никелида титана в качестве жидкофазного реагента, обеспечивающего механизм растворения–пересадения, разработанный М. Гумеником [9], при термической обработке. Предполагается, что в условиях этого механизма свободный углерод будет активнее переходить в карбидные и оксикарбидные составляющие с участием титана и ванадия.

В Институте химии твердого тела УрО РАН ранее были проведены исследования жидкофазного взаимодействия в условиях высокотемпературного вакуумного спекания системы $TiC_{0.5}N_{0.5}-TiNi$ [10], легированной различными элементами и соединениями. На основе полученных результатов было установлено, что в ходе спекания реализуется механизм растворения–пересадения, описан-

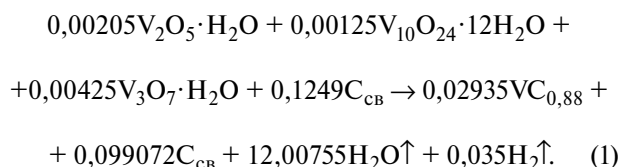
ный в работах [9, 11, 12], который способствует образованию жесткого каркаса тугоплавкой основы, пропитанной металлоидной связкой.

В работах [13, 14] никелид титана применялся в виде связующей фазы в композитах TiC—TiNi в условиях горячего прессования и при легировании Fe. Использование технологии горячего прессования позволило улучшить механические свойства композиции TiC—TiNi. Введение Fe, не изменяя стехиометрического состава карбида титана, приводит к образованию соединений Fe₂Ti, Fe₂C, Fe₃C. При этом отмечены повышение предела прочности, одновременный рост деформации до разрушения и понижение модуля упругости при увеличении содержания вводимого в каркас железа.

Целью настоящей работы являлось изучение механизма жидкофазного взаимодействия в системе (VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб})—TiNi в условиях высокотемпературного вакуумного спекания, направленного на формирование карбидных фаз титана и ванадия с участием свободного углерода.

Методика исследований

Нанокристаллическая композиция VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб} получена методом плазменной переконденсации в низкотемпературной (4000—6000 °С) азотной плазме механической смеси, состоящей из разложившегося оксида V₂O₃ и углерода в виде газовой сажи. Средний размер частиц смеси не превышал 30 нм [15]. Состав (мас.%) разложившейся смеси был следующий: 13,67% V₂O₅·H₂O; 46,24% V₁₀O₂₄·12H₂O; 40,08% V₃O₇·H₂O. Смесь кристаллогидратов перемешивалась с углеродом в виде газовой сажи в массовом соотношении 1 : 1 с целью реализации реакции



Порошковая смесь кристаллогидратов и углерода подвергалась процедуре плазмохимического синтеза в низкотемпературной (4000—6000 °С) азотной плазме [16—18]. Переконденсация осуществлялась в закалочной камере на выходе из плазмотрона во вращающемся цилиндре газообразного азота для предотвращения взаимодействия атомизированных элементов со стенка-

ми закалочной камеры и загрязнения конечных продуктов посторонними примесями. Переконденсированная смесь пневмотранспортом на основе газообразного азота перемещалась для сепарирования. Неиспаренные остатки и достаточно крупные частицы кристаллогидратов и углерода отсеивались в бункер. В циклоне вихревого типа производился отбор ультрадисперсной фракции продуктов синтеза, а нанокристаллическая фракция оседала на фильтре рукавного типа. Переконденсированные порошки подвергались капсулированию в смеси паров бензина и органической составляющей для понижения пирофорности и длительного хранения в нормальных условиях.

В качестве исходных компонентов при проведении работы применялись оксид ванадия (III) V₂O₃ (Ч, ТУ 6-09-4252-76, Уральский завод химреактивов), углерод технический марки Т-900 (ГОСТ 7885-86, ООО «Омск Карбон Групп») [19] и TiNi марки ПН55Т45 (ТУ 14-1-3282-81, ПАО «Тулacherмет», ОАО «Полема»). Химический состав используемого никелида титана Ti_{0,45}Ni_{0,55} марки ПН55Т45, мас. %:

Ti.....	44,80	Ca.....	0,3
C _{общ} , C _{своб}	0,04	N ₂	0,09
Ni.....	54,65	Fe.....	0,12

Полученную композицию VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб} смешивали в агатовой ступке с порошковым никелидом титана. Количество TiNi изменялось от 10 до 99 мас.%. В итоге пропорции (VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб}) : TiNi (мас.%) составляли 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 30 : 70, 20 : 80, 10 : 90, 5 : 95, 1 : 99. Общая масса механических смесей в каждом случае равнялась 1 г.

Механические смеси прессовали в таблетки и спекали в шахтной вакуумной (10—3 Па) печи СШВЛ 0,2/25 (ООО «НПП «НИТТИН», г. Белгород) при $t = 1380$ °С в течение 40 мин. После жидкофазного спекания таблетированные порошковые смеси перетирались в агатовой ступке, а спеченные таблетки шлифовались, полировались и подвергались рентгенофазовому анализу на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (CuK_α) (Shimadzu, Япония) в интервале углов $2\theta = 5 \div 80^\circ$ с шагом съемки $0,05^\circ$ и временем экспозиции 2 с на точку. Данные рентгенографии обрабатывались с помощью ПО WinXPOW и Powder-Cell 2.3 с применением соответствующих картотек баз данных ICDD и ICSD. Электронно-микро-

скопические исследования термообработанных образцов проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6390 (W-катод) (Jeol, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2100.

Результаты и их обсуждение

Одним из традиционных способов получения карбидов ванадия можно назвать карботермические реакции с участием оксидов ванадия V_2O_3 и V_2O_5 , как это представлено в работах [20–23].

В настоящей работе в ходе плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме была сформирована нанокристаллическая структура «ядро—оболочка», в состав которой входили тугоплавкий оксикарбид ванадия $VC_{0,40}O_{0,53}$ в виде тугоплавкого ядра и $C_{своб}$ в качестве оболочки. Предложенная трактовка формирования радиально-слоевой структуры подтверждается как теоретическими выкладками на основе теории Б. Чалмерса [24], так и практическим получением нанокристаллических структур, описанных в работе [25]. Исходя из того, что в наноконпозиции $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$ присутствует большое количество свободного углерода, было предложено связать его титаном в кубический карбид TiC_x в процессе растворения—перееосаждения, происходящем при высокотемпературном вакуумном спекании с участием расплавленного никелида титана $TiNi$.

По результатам рентгенографических исследований спеченных композиций при 10–90 мас.% $TiNi$ (табл. 1) в ходе жидкофазного спекания получены спеченные порошки состава TiC_x , VC_x , Ni и $C_{своб}$ (табл. 1, опыты 1–9). С увеличением количества никелида титана массовое содержание карбида ванадия и свободного углерода понижается, а количество карбида титана и металлического никеля заметно возрастает, что отмечено в табл. 1 и на рис. 1. При дальнейшем повышении содержания $TiNi$ до 95 и 99 мас.% (табл. 1, опыты 10, 11) в процессе спекания механическая порошковая смесь превращается в таблетированные каркасные образцы, пропитанные связующим — интерметаллидными соединениями Ni_3Ti и Ti_3Ni_4 (табл. 1, опыты 10, 11), но при этом в составе фиксируется наличие ромбэдрического углерода (пространственная группа $R-3m$). Содержание Ni_3Ti и Ti_3Ni_4 уменьшается с увеличением доли никелида титана в исходной смеси. В качестве тугоплавкой основы

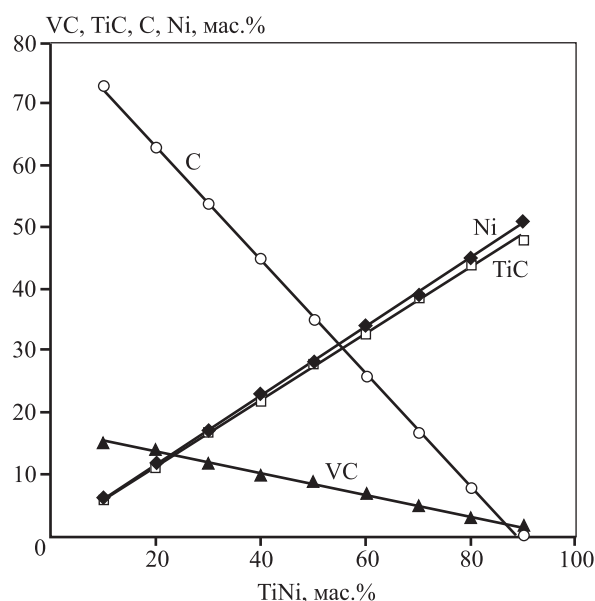


Рис. 1. Содержание VC_x , TiC_x , $C_{своб}$ и Ni в спеченных порошковых композициях $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-(10\div90\%TiNi)$ по данным полуколичественного рентгеновского анализа

Fig. 1. VC_x , TiC_x , C_{free} and Ni content in sintered powder compositions $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free})-(10\div90\%TiNi)$ according to semi-quantitative X-ray diffraction analysis data

таблетированных образцов выступают карбиды титана TiC_x с кубической структурой типа NaCl [26] (табл. 1, опыты 10, 11), в состав которых могут также входить ванадий, кислород и азот (табл. 2).

Традиционная электронно-микроскопическая картина наблюдается в образцах, где содержание $TiNi$ составляет 95 мас.% (рис. 2, а, б). В этом случае тугоплавкий каркас, в состав которого входит карбид титана, перемежается интерметаллидными связующими системы $Ti-Ni$. Характерной особенностью этих образцов является наличие ограненных частиц (рис. 2, а, б), состав которых, по данным энергодисперсионного анализа (см. табл. 2, опыт 1), соответствует карбиду титана с небольшим содержанием ванадия, азота и кислорода практически во всех экспериментальных точках. Сканирование по линиям LG1, LG2, LG3 (рис. 2, в—д) показало, что изменение составов происходит фактически только на границах «тугоплавкая основа — связующая фаза». Для полноты описания структурно-морфологической картины спеченного сплава из механической смеси $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-95\%TiNi$ необходимо рассмотреть результаты карт распределения элементов участка

Таблица 1. Фазовый состав и параметры решеток компонентов спеченных образцов $(VC_x + C) - TiNi$ Table 1. Phase composition and lattice parameters of components of $(VC_x + C) - TiNi$ sintered samples

№ п/п	Состав механической смеси, мас. %		Фазовый состав		Параметр кристаллической решетки, Å ($\pm 0,0001$ Å)	
	$VC_{0,40}O_{0,53}-C$	TiN	Фаза (пр. гр.)	Доля, мас. %	<i>a</i>	<i>c</i>
1	90	10	VC (<i>Fm-3m</i>)	15	4,1699	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	6	3,5483	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	73	2,4343	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	6	4,3166	
2	80	20	VC (<i>Fm-3m</i>)	14	4,1749	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	12	3,5417	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	63	2,4835	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	11	4,3237	
3	70	30	VC (<i>Fm-3m</i>)	12	4,1731	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	17	3,5409	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	54	2,4791	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	17	4,3224	
4	60	40	VC (<i>Fm-3m</i>)	10	4,1685	6,9358
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	23	3,5411	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	45	2,4255	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	22	4,3191	
5	50	50	VC (<i>Fm-3m</i>)	9	4,1730	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	28	3,5408	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	35	2,4768	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	28	4,3231	
6	40	60	VC (<i>Fm-3m</i>)	7	4,1715	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	34	3,5394	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	26	2,4744	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	33	4,3216	
7	30	70	VC (<i>Fm-3m</i>)	5	4,1691	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	39	3,5368	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	17	2,4693	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	39	4,3178	
8	20	80	VC (<i>Fm-3m</i>)	3	4,1701	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	45	3,5379	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	8	2,4717	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	44	4,3192	
9	10	90	VC (<i>Fm-3m</i>)	1	4,1710	—
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	51	3,5368	
			C — следы	—	—	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	48	4,3182	
10	5	95	C (<i>R-3m</i>)	71	2,4593	10,0733
			Ti ₃ Ni ₄ (<i>R-3</i>)	11	11,1051	5,0572
			Ni ₃ Ti (<i>P6₃/mmc</i>)	3	5,1494	8,2040
			TiC _x (<i>Fm-3m</i>)	15	4,3170	—
11	1	99	C (<i>R-3m</i>)	88	2,4870	10,0940
			Ti ₃ Ni ₄ (<i>R-3</i>)	1	11,2403	5,0553
			Ni ₃ Ti (<i>P6₃/mmc</i>)	5	5,1133	8,3184
			TiC _x (<i>Fm-3m</i>)	5	4,3156	—

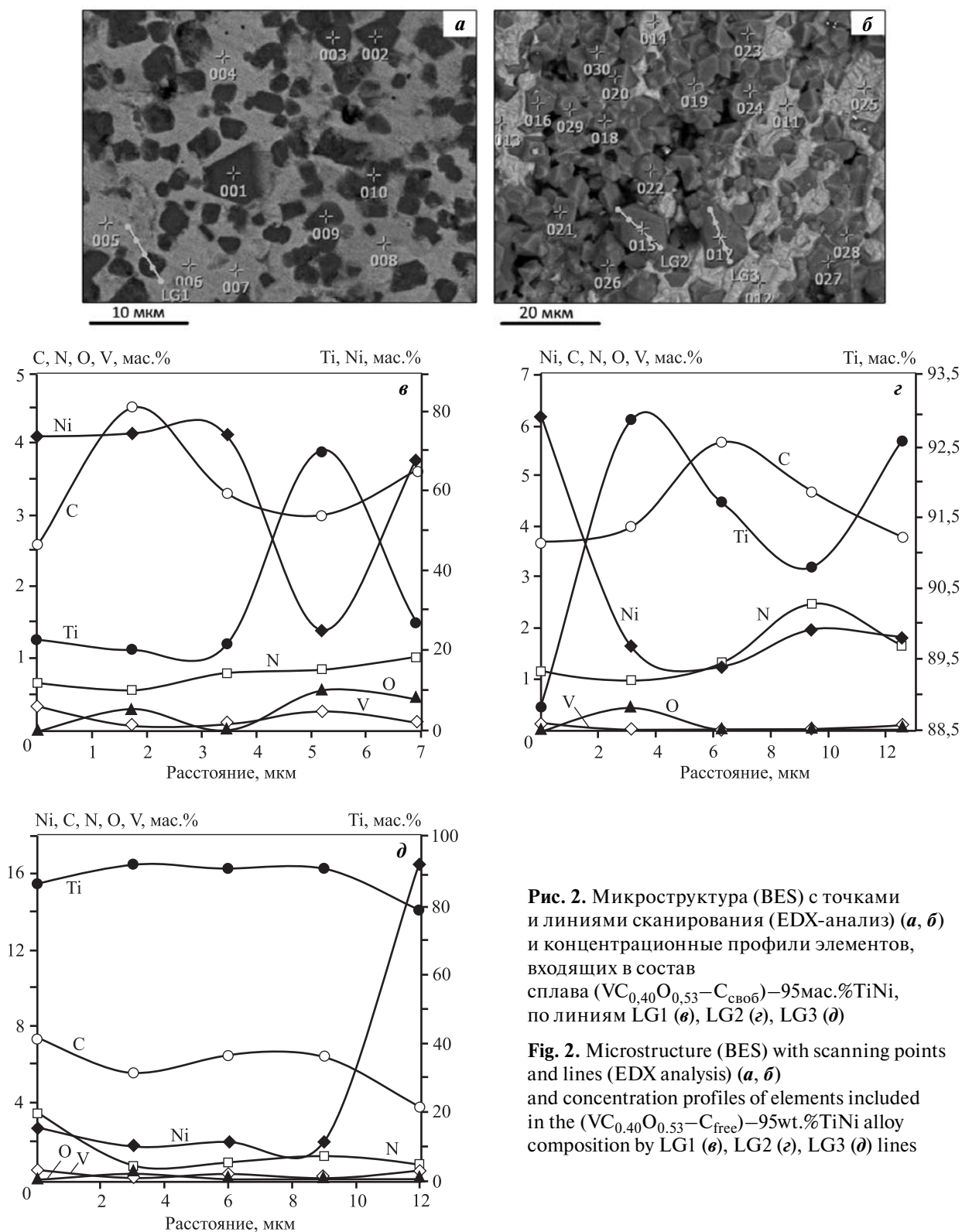


Рис. 2. Микроструктура (BES) с точками и линиями сканирования (EDX-анализ) (а, б) и концентрационные профили элементов, входящих в состав сплава ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$)–95мас.%TiNi, по линиям LG1 (в), LG2 (г), LG3 (д)

Fig. 2. Microstructure (BES) with scanning points and lines (EDX analysis) (a, б) and concentration profiles of elements included in the ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free}$)–95wt.%TiNi alloy composition by LG1 (в), LG2 (г), LG3 (д)

шлифа сплава, представленные на рис. 2, б. Так, например, карта распределения элементарного титана показывает, что его наибольшее количество расположено в тех областях, где присутствуют

спекенные частицы, форма которых близка к октаэдрической (рис. 2, б). Составляющая никеля (рис. 2, а, б), наоборот, преимущественно расположена вокруг октаэдрических частиц, т.е. в областях

Таблица 2. Химический состав спеченных образцов $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-TiNi$ по данным EDX-анализа (рис. 2, а, б)Table 2. Chemical composition of $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free})-TiNi$ sintered samples according to EDX analysis data (Fig. 2, а, б)

№ п/п	Точка	Химический состав образца, мас.% ($\pm 2\%$)					
		Ti	Ni	C	N	O	V
80(VC _{0,40} O _{0,53} –C)–20TiNi							
1	2	7,70	3,73	67,21	–	–	21,36
2	3	92,76	4,06	2,21	–	–	0,97
3	4	6,80	5,84	66,97	–	–	20,39
10(VC _{0,40} O _{0,53} –C)–90TiNi							
4	4	67,02	21,38	7,38	2,23	2,00	–
5	5	36,51	54,07	7,03	1,47	–	0,94
6	10	59,09	36,96	2,25	0,54	0,70	0,46
5(VC _{0,40} O _{0,53} –C)–95TiNi							
7	5	19,99	75,12	3,76	0,41	0,59	0,13
8	8	38,66	56,52	1,65	0,99	0,57	1,60
9	10	65,73	28,65	2,31	1,15	1,91	0,25

с высоким контрастом, соответствующим интерметаллидным фазам Ni_3Ti и Ti_3Ni_4 , что видно по изменению концентрационных профилей LG1—LG3 (рис. 2, в—д). Наличие незначительного количества азота в спеченных образцах может быть связано с использованием низкотемпературной азотной плазмы при формировании нанокомпозита $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$.

Основываясь на изложенных выше результатах, можно описать некоторые закономерности жидкофазного взаимодействия в системе $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-TiNi$. На первом этапе, еще до появления жидкого металлического расплава, в интервале температур до 1100 °C протекает реакция

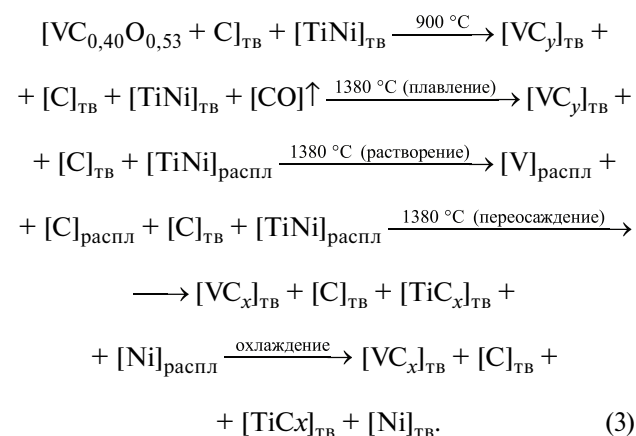


В результате химического взаимодействия в системе формируется карбид ванадия VC_y .

После плавления никелида титана при $t = 1380$ °C происходит перегруппировка частиц, сопровождаемая усадкой образцов. На этой стадии карбид ванадия и свободный углерод растворяются в расплаве никелида титана. При условии достижения концентраций элементов, соответствующих произведению растворимости кубических фаз, из расплава кристаллизуются легированные по обеим подрешеткам карбида ванадия и титана. В процессе охлаждения образцов выделяется

твердый раствор на основе никеля. В композициях, содержащих до 90 % никелида титана, образующийся металлический никель распределяется по объему таблетки, но, как правило, его количества недостаточно для формирования упрочняющего каркаса, и в конечном итоге после спекания даже при фактическом отсутствии свободного углерода формируются спеченные порошковые образцы.

Совокупность описанных процессов фазообразования для систем $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-(10\div 90\% TiNi)$ в общем виде можно представить схемой



В то же время схема процессов фазообразования, протекающих при спекании образца

(VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб})—99%TiNi, несколько отличается от приведенной выше и в общем виде представлена следующим образом:



Исходя из схем фазообразования можно сказать, что если содержание свободного углерода в исходных смесях достаточно для полного связывания титана из никелида с образованием карбида титана, то образуются композиции, содержащие карбиды титана и ванадия и никель (табл. 1, опыты I—9, схема (3)). В противном случае в состав спеченных образцов входят углерод ромбоэдрической модификации и интерметаллиды системы Ni—Ti (табл. 1, опыты 10, 11, схема (4)).

Заключение

В процессе выполнения работы при жидкофазном вакуумном спекании в вакууме удалось осуществить перевод свободного углерода из нанокристаллической композиции VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб} с никелидом титана в карбиды титана и ванадия. Следует отметить, что при $t = 1380\text{ }^{\circ}C$ в течение 40 мин получены порошковые и таблетированные образцы различного состава. Результаты РФА, РЭМ и EDX-анализа образцов показали, что при спекании механических смесей, содержащих до 90 мас.% никелида, образуются композиции, содержащие легированные карбиды титана и ванадия и твердый раствор ванадия, титана и углерода в никеле. При увеличении содержания никелида титана в механической смеси до 95 и 99 % формируются системы, в состав которых входят кубические карбиды титана или титана-ванадия, а также интерметаллиды TiNi₃, Ti₃Ni₄, TiNi. На основании полученных данных приведены схемы фазообразования, которые описывают процессы, происходящие при высокотемпературном вакуумном спекании с участием жидкой фазы исследованных систем.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

Acknowledgments: The research was conducted in accordance with the government task of the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Topic № 0397-2019-0003 «New functional materials for promising technologies: synthesis, properties, spectroscopy and computer modeling»).

Литература/References

1. Wu K.-H., Jiang Y., Jiao S., Chou K.-C., Zhang G.-H. Synthesis of high purity nano-sized transition-metal carbides. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. P. 11778—11790. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.053>.
2. Kornaus K., Rączka M., Gubernat A., Zientara D. Pressureless sintering of binderless tungsten carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 4567—4576. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.008>.
3. Ha D., Kim J., Han J., Kang S. Synthesis and properties of (Hf_{1-x}Ta_x)C solid solution carbides. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 19247—19253. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.149>.
4. Liu B., Ke S., Shao Y., Jia D., Fan C., Zhang F., Fan R. Formation mechanism for oxidation synthesis of carbon nanomaterials and detonation process for core-shell structure. *Carbon.* 2018. Vol. 127. P. 21—30. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.081>.
5. Xie Z., Deng Y., Yang Y., Su H., Zhou D., Liua C., Yang W. Preparation of nano-sized titanium carbide particles via a vacuum carbothermal reduction approach coupled with purification under hydrogen/argon mixed gas. *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 9037—9044. <https://doi.org/10.1039/C6RA28264D>.
6. Kimmelab Y.C., Espositoab D.V., Birkmireb R.W., Chen J.G. Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. P. 3019—3024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.079>.
7. Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскарова Л.Х., Добринский Э.К., Зайнулин Ю.Г. Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции (VC_{0,40}O_{0,53}—C) с никелем. *Росс. нанотехнологии.* 2018. Т. 13. No. 5—6. С. 48—53. Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh., Dobrinskii E.K., Zainulin Yu.G. Mechanism of liquid-phase interaction of nanocrystalline composition

- (VC_{0.40}O_{0.53}—C) with nickel. *Nanotechnologies in Russia*. 2018. Vol. 13. No. 5—6. P. 261—267. <https://doi.org/10.1134/S1995078018030035>.
8. Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскарова Л.Х., Добринский Э.К., Зайнулин Ю.Г. Твердофазное взаимодействие переконденсированной тонкодисперсной смеси (VC_{0.40}O_{0.53}—C) с гидридом титана. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. No. 11. С. 106—115.
Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh., Dobrinskii E.K., Zainulin Yu.G. Solid phase interaction of the recondensed finely dispersed mixture (VC_{0.40}O_{0.53}—C) with titanium hydride. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. Vol. 93. No. 11. P. 1696—1704. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110105>.
 9. Гуменик М., Уэйлен Т.Дж. Керметы. Под ред. Дж.Р. Тинкленпо, У.Б. Крэндалла. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 18—81.
Gumenik M., Waylen T.J. Cermets. Ed. J.R. Tinklepaugh, W.B. Crandall. N.Y.: Reinhold Publ. Corp.; London: Chapman and Hall, Ltd., 1960.
 10. Аскарова Л.Х., Щипачев Е.В., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Влияние ванадия и ниобия на фазовый состав керметов на основе карбида — нитрида титана с титан-никелевой связкой. *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. No. 2. С. 207—210.
Askarova L.Kh., Shchipachev E.V., Ermakov A.N., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Effects of vanadium and niobium on the phase composition of titanium-carbonitride-base cermets with titanium—nickel binder. *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. No. 2. P. 157—160. <https://doi.org/10.1023/A:1004161727907>.
 11. Yin Z., Yan S., Xu W., Yuan J. Microwave sintering of Ti(C, N)-based cermet cutting tool material. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 1034—1040. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.041>.
 12. Zhao Z., Qi Q., Ma M., Han R., Shang Q., Yao S. The formation mechanism of TiC/Ni composites fabricated by pressureless reactive sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 97. Paper 105524. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2021.105524>.
 13. Кульков С.Н., Рудай В.В. Микроструктура композиционного материала TiC—TiNi с микроградиентной структурно-неустойчивой матрицей. *Известия вузов. Физика*. 2012. Т. 55. No. 5—2. С. 166—169.
Kulkov S.N., Rudai V.V. Microstructure of TiC—TiNi composite material with microgradient structurally unstable matrix. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2012. Vol. 55. No. 5—2. P. 166—169 (In Russ.).
 14. Сивоха В.П., Миронов Ю.П., Рудай В.В., Кульков С.Н. Структура и свойства композиционных материалов TiC—NiTi, легированных железом. *Журн. техн. физики*. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 53—57.
Sivokha V.P., Mironov Y.P., Rudai V.V., Kulkov S.N. Structure and properties of TiC—TiNi composites alloyed with iron. *Tech. Phys.* 2004. Vol. 49. P. 52—56. <https://doi.org/10.1134/1.1642678>.
 15. Григоров И.В., Ермакова О.Н., Ермаков А.Н., Мишарина И.В., Зайнулин Ю.Г., Малашин С.И., Добринский Э.К. Структурно-морфологические превращения никелида титана, обработанного в азотной плазме. *Металлы*. 2010. No. 1. С. 84—89.
Grigorov I.G., Ermakova O.N., Ermakov A.N., Misharina I.V., Zainulin Y.G., Malashin S.I., Dobrinskii E.K. Structural-morphological transformation in titanium nickelide treated in a nitrogen plasma. *Russ. Metall.* 2010. Vol. 2010. No. 1. P. 71—75. <https://doi.org/10.1134/S0036029510010143>.
 16. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения. *Росс. нанотехнологии*. 2009. No. 1—2. С. 27—39.
Storozhenko P.A., Guseinov Sh.L., Malashin S.I. Nanodispersed powders: synthesis methods and practical applications. *Nanotechnologies in Russia*. 2009. Vol. 4. No. 5. P. 262—274. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>.
 17. Zalite I., Grabis J., Palcevskis E., Herrmann M. Plasma processed nanosized-powders of refractory compounds for obtaining fine-grained advanced ceramics. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 18. Paper 062024. DOI: 10.1088/1757-899X/18/6/062024.
 18. Filkov M., Kolesnikov A. Plasmachemical synthesis of nanopowders in the system Ti(O,C,N) for material structure modification. *J. Nanosci.* 2016. Vol. 2016. Paper 1361436. <https://doi.org/10.1155/2016/1361436>.
 19. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
GOST 7885-86. Technical carbon for rubber production. Technical conditions. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2002 (In Russ.).
 20. Krutskii Y.L., Krutskaya T.M., Gudyma T.S., Gerasimov K.B., Khabirov R.R., Mass A.V. Carbothermal and boron carbide reduction of oxides of some transition metals. *MATEC Web Conf.* 2021. Vol. 340. Paper 01040. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>.
 21. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Synthesis of vanadium carbide nanopowders by thermal processing and their characterization. *Powder Technol.* 2008. Vol. 181. P. 31—35. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.06.011>.
 22. Zhou Y., Wang Y., Chou K., Zhang G. Synthesis of high-quality ferrovanadium nitride by carbothermal re-

- duction nitridation method. *J. Iron Steel Res. Int.* 2021. Vol. 28. P. 255—262. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>.
23. Zaki Z.I., El-Sadek M.H., Ali H.H., Ahmed H. Synthesis of vanadium carbide by mechanical activation assisted carbothermic reduction. *Materials*. 2020. Vol. 13. Paper 4408. <https://doi.org/10.3390/ma13194408>.
24. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. С. 82—88.
Chalmers B. Principles of solidification. N.Y., London, Sidney: John Wiley & Sons, Inc., 1964. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1854-5_5.
25. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н., Коваленко Н.А., Сабуров В.П., Галевский Г.В., Андрианова О.А., Крушенко Г.Г. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 1999.
Zhukov M.F., Cherskii I.N., Cherepanov A.N., Kovalenko N.A., Saburov V.P., Galevskii G.V., Andrianova O.A., Krushenko G.G. Strengthening of metallic polymer and elastomeric materials with ultrafine powders of plasma-chemical synthesis. Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1999 (In Russ.).
26. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Гусев А.И., Губанов В.А., Курмаев Э.З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
Shveikin G.P., Alyamovskii S.I., Zainulin Yu.G., Gusev A.I., Gubanov V.A., Kurmaev E.Z. Compounds of variable composition and their solid solutions. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 1984 (In Russ.).

УДК 621.762:621.89

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-36-42

Композиционный антифрикционный материал $\text{MoSi}_2\text{--MoS}_2$

© 2022 г. Г.Ю. Сморчков, А.И. Рачковский, Г.В. Баранов, Д.Н. Кондрохин, С.С. Курганов

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ–ВНИИЭФ), г. Саров, Россия

Статья поступила в редакцию 14.07.20 г., доработана 29.03.21 г., подписана в печать 06.04.21 г.

Аннотация: Разработан новый высокотемпературный композиционный антифрикционный материал 90 % MoSi_2 + 10 % MoS_2 с коэффициентом трения покоя менее 0,3. Он работоспособен при температурах до 1500 °С в условиях нейтронного облучения в среде инертных газов. Отработаны режимы приготовления смеси исходных порошков MoSi_2 и MoS_2 и горячего прессования полученной шихты в индукционно-вакуумной установке в графитовых пресс-формах при температуре 1600–1650 °С и удельном давлении горячего прессования 25 МПа с выдержкой 1 ч при данных значениях температуры и давления. Исследованы триботехнические свойства материала в зависимости от усилия сжатия в паре трения и от твердости материала контртела в паре трения. Показано, что чем выше усилие сжатия и чем тверже материал контртела в паре трения, тем меньше коэффициент трения. Установлено влияние температуры на физико-механические и теплофизические свойства материала. При ее увеличении с 20 до 1000 °С прочность материала при сжатии уменьшается с 1388 до 739 МПа. Повышение температуры с 25 до 400 °С ведет к росту удельной теплоемкости от 427 до 596 Дж/(кг·К) и коэффициента теплопроводности от 2,35 до 3,41 Вт/(м·К). Подшипники скольжения из данного материала успешно прошли ресурсные и реакторные испытания.

Ключевые слова: композиционный антифрикционный материал, порошки, дисилицид молибдена, дисульфид молибдена, горячее прессование, микроструктура, плотность, пористость, твердая смазка, коэффициент трения, пара трения, прочность.

Сморчков Г.Ю. – нач-к лаборатории керамических материалов РФЯЦ–ВНИИЭФ (607188, Нижегородская обл. г. Саров, пр-т Мира, 37). E-mail: GYuSmorchkov@vniief.ru.

Рачковский А.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории тугоплавких материалов РФЯЦ–ВНИИЭФ. E-mail: AIrachkovskij@vniief.ru.

Баранов Г.В. – канд. техн. наук, нач-к науч.-исслед. отд-ния РФЯЦ–ВНИИЭФ. E-mail: GVBaranov@vniief.ru.

Кондрохин Д.Н. – нач-к группы в лаборатории керамических материалов РФЯЦ–ВНИИЭФ. E-mail: DNKondrohin@vniief.ru.

Курганов С.С. – инженер-технолог лаборатории керамических материалов РФЯЦ–ВНИИЭФ. E-mail: SSKurganov@vniief.ru.

Для цитирования: Сморчков Г.Ю., Рачковский А.И., Баранов Г.В., Кондрохин Д.Н., Курганов С.С. Композиционный антифрикционный материал $\text{MoSi}_2\text{--MoS}_2$. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 1. С. 36–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-36-42.

$\text{MoSi}_2\text{--MoS}_2$ composite antifriction material

G.Yu. Smorchkov, A.I. Rachkovskij, G.V. Baranov, D.N. Kondrokhin, S.S. Kurganov

Russian Federal Nuclear Center–All-Russian Research Institute of Experimental Physics (RFNC–VNIIEF), Sarov, Russia

Received 14.07.2020, revised 29.03.2021, accepted for publication 06.04.2021

Abstract: A new high-temperature antifriction composite material 90 % MoSi_2 + 10 % MoS_2 was developed with a static friction coefficient of less than 0.3. The material is functional at temperatures up to 1500 °C under neutron irradiation in an inert gas environment. Modes of initial MoSi_2 and MoS_2 powder mixture preparation and hot pressing of the resulting charge in a vacuum induction unit in graphite molds were worked out at a temperature of 1600–1650 °C, specific hot pressing pressure of 25 MPa, and holding for 1 h at these values of temperature and pressure. Tribotechnical properties of the material depending on the compression force in the friction pair and on the counterbody material hardness were investigated. It was shown that the higher the compression force and the harder the counterbody material in the friction pair, the lower the coefficient of friction. The effect of temperature on

the physical, mechanical and heat-transfer properties of the material was established. As the temperature increases from 20 to 1000 °C, the material compressive strength decreases from 1388 to 739 MPa. An increase in the temperature from 25 to 400 °C leads to an increase in the specific heat capacity from 427 to 596 J/(kg·K) and the coefficient of heat conductivity from 2.35 to 3.41 W/(m·K). Plain bearings made of this material successfully passed durability and reactor tests.

Keywords: antifriction composite material, powders, molybdenum disilicide, molybdenum disulphide, hot pressing, microstructure, density, porosity, solid lubricant, friction coefficient, friction pair, fracture strength.

Smorchkov G.Yu. – head of the laboratory «Ceramic materials» of Russian Federal Nuclear Center–All-Russian Research Institute of Experimental Physics (RFNC–VNIIEF) (607188, Russia, Sarov, Mira pr., 37). E-mail: GYuSmorchkov@vniief.ru.

Rachkovskij A.I. – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the laboratory «Refractory materials» of RFNC–VNIIEF. E-mail: AIRachkovskij@vniief.ru.

Baranov G.V. – Cand. Sci. (Eng.), head of the scientific research department of RFNC–VNIIEF. E-mail: GVBaranov@vniief.ru.

Kondrokhin D.N. – head of the group in the laboratory «Ceramic materials» of RFNC–VNIIEF. E-mail: DNKondrohin@vniief.ru.

Kurganov S.S. – engineer-technologist of the laboratory «Ceramic materials» of RFNC–VNIIEF. E-mail: SSKurganov@vniief.ru.

For citation: Smorchkov G.Yu., Rachkovskij A.I., Baranov G.V., Kondrokhin D.N., Kurganov S.S. MoSi₂–MoS₂ composite antifriction material. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 36–42 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-36-42.

Введение

В современной технике (двигателестроение, ядерная энергетика, ракетостроение, химическое машиностроение и др.) необходимы антифрикционные материалы, работающие в агрессивных средах, при высоких температурах (1000 °C и более), в условиях глубокого вакуума и высокого уровня радиоактивного излучения.

Проблема создания антифрикционных материалов для работы в узлах трения различного назначения может быть решена с использованием методов порошковой металлургии, которые позволяют получать композиционные антифрикционные материалы (КАМ) с широкими возможностями по составу и пористости. Их структура должна быть гетерогенной, мелкозернистой и отвечать правилу Шарпи, т.е. представлять собой сочетание твердых и более мягких компонентов, причем самым мягким компонентом антифрикционного материала являются поры. Определяющий признак данных материалов — сравнительно низкий коэффициент сухого трения (обычно ≤0,3) и хорошая прирабатываемость [1, 2].

Цель настоящей работы — разработка КАМ, работоспособного при температурах до 1500 °C в условиях нейтронного облучения в среде инертных газов.

В настоящее время в качестве твердых смазок широко применяются графит [1, 3–7], дисульфид молибдена [1, 3–6, 8, 9], нитрид бора [1, 4, 10–13], фторид кальция [1, 3, 5, 14–16] и др.

В состав разрабатываемого композиционного материала должны входить жаростойкая пористая матрица и высокотемпературная твердая смазка. В связи с тем, что контртелом для подшипника скольжения в нашем случае будет служить деталь из молибденового сплава ТМ-7, то, с учетом предъявляемых к КАМ требований, в качестве матрицы очень хорошо подходит такое тугоплавкое соединение, как дисилицид молибдена (MoSi₂), имеющий наилучшую из всех простых силицидов жаростойкость. Температура плавления MoSi₂ составляет 2020 °C. В восстановительных, инертных и окислительных газах MoSi₂ устойчив до $t = 1400\div1700$ °C [17–19]. Его высокая жаростойкость обеспечивается защитным слоем SiO₂, который формируется на поверхности MoSi₂ при окислении [20].

Анализ литературных данных показал, что наиболее подходящий материал для использования в качестве твердой смазки в создаваемом КАМ — дисульфид молибдена (MoS₂). Этот материал является одной из наиболее распространенных твердых смазок. Дисульфид молибдена не токсичен, не чувствителен к радиоактивному излучению и обладает высокой химической стабильностью. В среде инертных газов в качестве твердой смазки он может применяться вплоть до $t = 1540$ °C. Дисульфид молибдена обеспечивает низкий коэффициент трения и незначительный износ трущихся

ся поверхностей, выдерживая при этом высокие удельные нагрузки. Исключительные смазывающие свойства MoS_2 в сочетании с его высокой термической стабильностью, коррозионной стойкостью и хорошей адгезией к металлическим поверхностям позволяют использовать дисульфид молибдена для создания композиционных самосмазывающихся материалов. Лучшие антифрикционные свойства обеспечивают порошки MoS_2 с чистотой не менее 98,5 % [1, 3–6, 8, 9].

На основании вышеизложенного можно признать перспективным двухкомпонентный КАМ на основе дисилицида молибдена с дисульфидом молибдена в качестве твердой смазки. Содержание компонентов в КАМ может изменяться в широких пределах. Известны КАМ для работы при температурах до 1300 °С на основе тугоплавких металлов (Mo, Nb, Ta, W) с добавлением дисульфидов данных металлов (MoS_2 , NbS_2 , TaS_2 , WS_2) в количестве 20–97 % [1]. Увеличение содержания MoS_2 в КАМ ведет к уменьшению коэффициента трения и износа материала. Обычно явление схватывания пар трения устраняется при введении в материал 5 % MoS_2 . Однако малое содержание MoS_2 в КАМ не обеспечивает необходимых антифрикционных свойств, а с повышением количества MoS_2 материал утрачивает прочностные свойства. Кроме того, получение КАМ, содержащих более 10 % MoS_2 , технически затруднено. Применяя спекание под давлением или горячее прессование и используя довольно крупные порошки MoS_2 с размером частиц около 70 мкм, можно получать материалы, содержащие до 50–68 % MoS_2 [5, 8].

В технологическом процессе изготовления КАМ большую роль играет операция приготовления порошковой смеси (шихты). От качества смешивания и точности дозирования исходных составляющих материала зависят его конечный состав и свойства. Качество смешивания исходных порошков определяется видом применяемого оборудования и режимами смешивания. С использованием для перемешивания порошков MoSi_2 и MoS_2 биконического смесителя не удалось получить горячим прессованием качественные образцы КАМ. Они отличались высокой пористостью и низкой прочностью. Метод приготовления шихты на основе данных порошков в планетарной центробежной мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch, Германия) оказался очень эффективным и позволил решить проблему качества получаемого антифрикционного материала. По результатам ана-

лиза проведенных предварительных исследований за основу был выбран состав порошковой смеси 90 % MoSi_2 + 10 % MoS_2 .

Методика проведения исследований

Для создания композиционного антифрикционного материала 90% MoSi_2 –10% MoS_2 использовали готовые промышленные порошки MoSi_2 (ТУ 6-09-03-395-74) с размером частиц 20–40 мкм и MoS_2 (марка ДМ-1, ТУ 48-19-133-90) со средним размером частиц 7 мкм и суммарным содержанием примесей (Si, Fe, Al, Ca, MoO_3) менее 1 %.

Шихту готовили перемешиванием исходных порошков в планетарной центробежной мельнице «Pulverisette 6» при следующих условиях: скорость вращения барабана — 150 мин^{–1} (соответствует центробежному ускорению 5 g), соотношение «шары : смесь» = 1 : 1, барабан с футеровкой из твердого сплава ВК15, шары стальные (ШХ15), время обработки — 10 мин.

Из полученной шихты горячим прессованием изготавливали заготовки для образцов. Горячее прессование заготовок проводили в индукционно-вакуумной установке собственной разработки ($t_{\text{max}} = 2200$ °С) в графитовых пресс-формах по режиму: нагрев до 1300 °С со скоростью 25 °С/мин, выдержка 30 мин, затем нагрев до 1600–1650 °С со скоростью 20 °С/мин с выдержкой 60 мин при удельном давлении прессования 25 МПа. Плотность горячепрессованных заготовок определяли методом гидростатического взвешивания в воде (ГОСТ 18898-89).

Из полученных заготовок КАМ изготавливали образцы для определения следующих свойств материала: антифрикционных (коэффициент трения покоя: образцы Ø15×5 мм), физико-механических (предел прочности при сжатии: образцы Ø6×9 мм, предел прочности при изгибе: образцы 5×5×35 мм) и теплофизических (теплоемкость: образцы Ø15×10 мм, теплопроводность: образцы Ø15×5 мм).

Механическую обработку выполняли на электроэрозионном станке ДК 7732 (компания «Доминик», г. Челябинск) (молибденовая проволока МО-1 диаметром 0,18 мм) с последующим шлифованием алмазным кругом с подачей СОЖ.

Определение коэффициента трения покоя проводили на установке собственной разработки. Принцип работы установки показан на рис. 1.

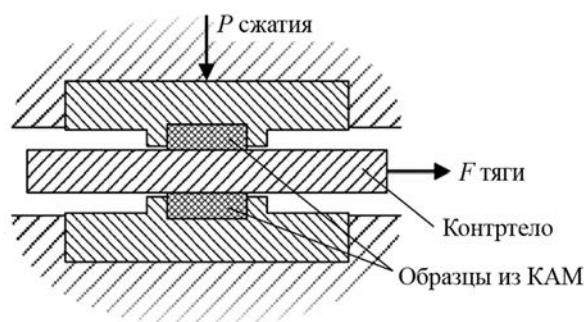


Рис. 1. Принципиальная схема работы установки для определения коэффициента трения покоя

Fig. 1. Process functional diagram of the unit for static friction coefficient measurement

Испытания проводили при комнатной температуре при удельных давлениях сжатия на контактирующую пару $\sigma = 0,5$ и $1,0$ МПа. В ходе испытаний к контактирующей паре нормально прикладывается усилие сжатия $P_{сж}$ (контролируется динамометром сжатия ДОСМ-3-0,05 (Точприбор, г. Новосибирск)). Тяговое усилие (контролируется динамометром растяжения ДОР-3-0,1 (ПетВес, г. Санкт-Петербург)) вызывает сдвиг подвижного образца (контртела) относительно неподвижных образцов из КАМ. Момент сдвига определяется по показаниям индикатора с одновременной фиксацией на динамометре растяжения усилия сдвига (силы трения f).

Подвижные образцы в виде плоских плиток с размерами $60 \times 30 \times 9$ мм (по 5 шт.) были изготовлены трех видов — из стали У8, стали 12Х18Н10Т и молибденового сплава ТСМ-7 (Мо + 0,1 % Та). В качестве неподвижных образцов (всего испытаны 10 шт.) служила пара образцов из КАМ.

Коэффициент трения покоя рассчитывался по формуле

$$\mu = f / (2P_{сж}), \quad (1)$$

где f — сила трения покоя, $P_{сж}$ — нормальное усилие сжатия образцов.

Испытания по определению предела прочности при поперечном изгибе проводили по ГОСТ 20019-74 на разрывной машине ИР 5047-50 (Завод испытательных приборов, г. Иваново) со скоростью перемещения подвижного захвата машины 2 мм/мин и расстоянием между опорами 30 мм. Испытывалось по 4 образца при каждой из трех температур: 20, 150 и 300 °С.

Испытания на сжатие выполняли при $t = 20$,

500 и 1000 °С (по 5 образцов на каждой температуре) на испытательной машине «Instron 5984» (Instron, США) со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин, что соответствует скорости относительной деформации $\epsilon \approx 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Нагрев образцов при испытаниях на сжатие проводили в печи модели SF-16 2230.

Испытания по определению удельной теплоемкости КАМ проводили в соответствии с ГОСТ 23630.1-79 на измерителе теплоемкости ИТ-с-400 (приборостроительный завод, г. Актюбинск, Казахстан), а коэффициент теплопроводности определяли в соответствии с ГОСТ 23630.2-79 на измерителе теплопроводности ИТ-λ-400 (тот же производитель).

Микроструктуру КАМ изучали на оптическом микроскопе «Axiovert 200 MAT» (Carl Zeiss, Германия).

Микрошлифы были изготовлены по методике Struers на шлифовально-полировальном станке «LaboPol-5» (Struers, Дания) с использованием оригинальных расходных материалов. Травление шлифов не производилось.

Исследование пористости осуществляли на оптическом микроскопе «Axio Observer.Alm» (Carl Zeiss, Германия) с применением системы анализа изображений «ВидеоТест-Металл 1.2» по ГОСТ 8233-56.

Твердость материалов контртел по Виккерсу (HV) определяли на твердометре ИТ 5010 (завод испытательных приборов, г. Иваново) по ГОСТ 2999-75 при нагрузке 49,03 Н (5 кгс).

Результаты и их обсуждение

Из шихты 90 % MoSi_2 + 10 % MoS_2 горячим прессованием были получены заготовки в виде цилиндров $\varnothing 40 \times 12$ мм (1 шт.), $\varnothing 40 \times 18$ мм (2 шт.) и пластина $80 \times 50 \times 5,5$ мм (1 шт.), из которых методом электроэрозионной резки с последующим алмазным шлифованием изготовили образцы для определения триботехнических, физико-механических и теплофизических свойств КАМ. Плотность заготовок составляла 6,11–6,41 г/см³.

Металлографические исследования показали, что КАМ имеет однородную двухфазную структуру с равномерно распределенной пористостью (рис. 2), что полностью отвечает требованиям к структуре антифрикционного материала с сухой смазкой. Следы химического взаимодействия между основой и твердой смазкой в виде посто-

ронных фаз или включений в ходе исследований не выявлены.

Пористость КАМ составляет 13,5 %.

Установлена зависимость триботехнических свойств КАМ от нагрузки и материала контртела в паре трения (табл. 1).

Как видно из табл. 1, разработанный КАМ удовлетворяет требованиям к антифрикционным материалам (коэффициент сухого трения $\mu \leq 0,3$ [2]).

Показано, что с увеличением усилия сжатия в паре трения коэффициент трения уменьшается. Он также уменьшается с повышением твердости контртела в паре трения. Особенно положительно влияет MoS_2 на процесс трения сталей и сплавов, в состав которых входит молибден [4, 5, 8].

Помимо хороших триботехнических свойств композиционный антифрикционный материал должен обладать физико-механическими и теплофизическими характеристиками, достаточными для обеспечения высоких эксплуатационных свойств материала во всем диапазоне рабочих температур.

Результаты испытаний образцов из КАМ при сжатии и на поперечный изгиб при различных температурах приведены в табл. 2. В ходе испытаний выявлено, что для данного материала характерно хрупкое разрушение.

Установлено, что с повышением температуры прочность КАМ снижается. Практически, прочность данного материала при сжатии на порядок выше прочности при изгибе.

Главным недостатком металлокерамических композиций являются хрупкость и низкая прочность при изгибе и растяжении, что не позволяет изготавливать из них детали в виде валов. Использование валов из высокотемпературных сплавов с металлокерамическим покрытием в сочетании с втулками из металлокерамики является одним из путей обеспечения нормальной работы подшипников скольжения при высоких температурах [5].

При работе пористых подшипников следует учитывать также различия в теплопроводности, прирабатываемости и других свойствах пористых

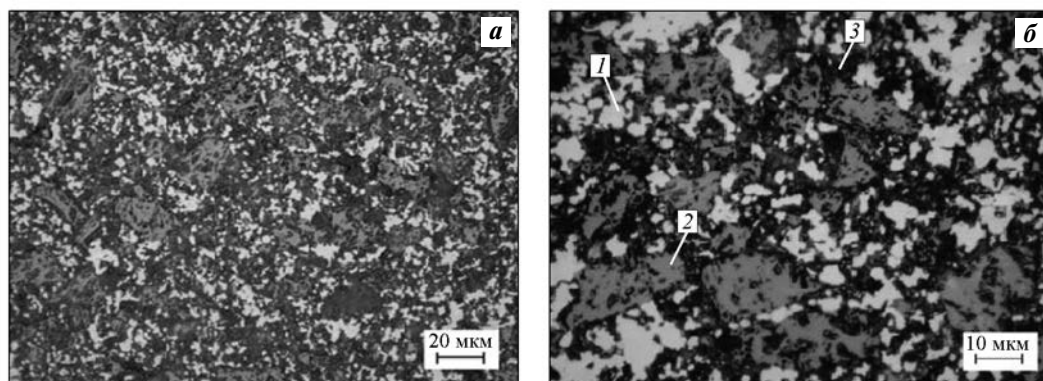


Рис. 2. Микроструктура материала 90% MoSi_2 –10 % MoS_2 при разных увеличениях

1 – основа MoSi_2 (светлая фаза); 2 – твердая смазка MoS_2 (фаза серого цвета); 3 – поры (темная составляющая)

Fig. 2. 90% MoSi_2 –10 % MoS_2 material microstructure at different magnifications

1 – MoSi_2 base (light phase); 2 – MoS_2 solid lubricant (grey phase); 3 – pores (dark component)

Таблица 1. Коэффициент трения покоя для разных пар трения в зависимости от усилия сжатия и материала контртела (среднее из 5 измерений)

Table 1. Static friction coefficient for different friction pairs depending on compression force and counterbody material (average of 5 measurements)

Характеристики подвижной пластины (контртело)		Коэффициент трения покоя при удельных давлениях сжатия	
Материал	Твердость по Виккерсу, МПа	0,5 МПа	1,0 МПа
Сталь 12X18H10T	1736	0,297	0,297
Сталь У8	2022	0,292	0,289
Молибден ТСМ-7	2322	0,279	0,257

Таблица 2. Прочность КАМ при сжатии и поперечном изгибе при различных температурах

Table 2. Compression strength and cross bending strength of antifriction composite material at different temperatures

Прочность КАМ, МПа					
при сжатии (среднее из 5 испытаний)			при поперечном изгибе (среднее из 4 испытаний)		
20 °С	500 °С	1000 °С	20 °С	150 °С	300 °С
1388	1264	739	145	136	126

и литых материалов. Отвод тепла имеет важное значение, особенно при больших скоростях вращения вала. Теплопроводность у пористых материалов меньше, чем у литых, что приводит к снижению для них предельных нагрузок при больших скоростях [2].

В результате проведенных исследований в диапазоне температур 25—400 °С для КАМ установлено, что значения удельной теплоемкости (C) и коэффициента теплопроводности (λ) изменяются по линейным законам ($C = 0,451t + 415,74$, $\lambda = 0,0029t + 2,27$, где t — температура, °С) от 427 до 596 Дж/(кг·К) и от 2,35 до 3,41 Вт/(м·К) соответственно.

Разработанный композиционный антифрикционный материал 90%MoSi₂—10%MoS₂ был использован в качестве материала подшипников скольжения в составе устройства, обеспечивающего возвратно-поступательное движение изделия в направляющей трубе из молибденового сплава ТСМ-7 при температуре 1270 °С в среде инертного газа. Подшипники скольжения в составе макетов успешно прошли ресурсные и реакторные испытания.

Заключение

В результате проведенных исследований разработан высокотемпературный композиционный антифрикционный самосмазывающийся материал 90%MoSi₂—10%MoS₂. Он работоспособен при температурах до 1500 °С в среде инертных газов в условиях нейтронного облучения.

Показано, что данный материал имеет однородную двухфазную структуру с равномерно распределенной пористостью. Его триботехнические свойства удовлетворяют требованиям к антифрикционным материалам ($\mu \leq 0,3$).

Установлена зависимость коэффициента трения от усилия сжатия в паре трения и от твердости материала контртела в паре трения. Чем выше усилие сжатия и тверже материал в паре трения, тем меньше коэффициент трения.

Прочность материала при нагреве снижается: от 1388 до 739 МПа при нагреве от 20 до 1000 °С при сжатии и от 145 до 126 МПа при нагреве от 20 до 300 °С при поперечном изгибе.

В интервале температур 25—400 °С значения удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности материала увеличиваются по линейным законам ($C = 0,451t + 415,74$, $\lambda = 0,0029t + 2,27$, где t — температура, °С) от 427 до 596 Дж/(кг·К) и от 2,35 до 3,41 Вт/(м·К) соответственно.

Разработанный материал использован в качестве подшипников скольжения в составе устройства, работающего при $t = 1270$ °С в среде инертного газа. В составе макетов и опытных образцов подшипники скольжения успешно прошли ресурсные и реакторные испытания.

По результатам работы получены патенты на высокотемпературный антифрикционный материал [21] и способ его изготовления [22].

Литература/References

1. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980.
Fedorchenko I.M., Pugina L.I. Composite sintering anti-friction materials. Kiev: Naukova Dumka, 1980 (In Russ.).
2. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий. М.: Металлургия, 1990.
Libenson G.A. Manufacturing powder parts. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
3. Майорова Л.А. Твердые неорганические вещества в качестве высокотемпературных смазок. М.: Наука, 1971.
Maierova L.A. Solid inorganic materials as a high-temperature lubricants. Moscow: Nauka, 1971 (In Russ.).
4. Брейтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. Пер. с англ. под ред. В.В. Синицина. М.: Химия, 1967.
Braithwaite E.R. Solid lubricants materials and antifriction surfaces. Ed. V.V. Sinitsin (transl. engl.). Moscow: Khimiya, 1967 (In Russ.).

5. Вайнштейн В.Э., Трояновская Г.И. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы. М.: Машиностроение, 1968.
Vainshtein V.E., Troyanovskaya G.I. Dry lubricants and self-lubricating materials. Moscow: Mashinostroenie, 1968 (In Russ.).
6. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства: Справочник. Пер. с англ. под ред. В.М. Школьников. СПб.: Профессия, 2010.
Mang T., Dresel W. Lubricants. Manufacturing, use, properties: Hand book. Ed. V.M. Shkol'nikov (transl. engl.). Saint-Petersburg: Professiya, 2010 (In Russ.).
7. Витязь П.А., Жорник В.И., Ковалева С.А., Кукаренко В.А. Изменение структуры и свойств спеченных сплавов под влиянием наноразмерных углеродных добавок. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. No. 4. С. 12—18.
Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovalyova S.A., Kukarenko V.A. Change of structure and properties of sintered alloys under the influence nanosized carbon additives. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2014. No. 4 P. 12—18 (In Russ.).
8. Пугина Л.И., Синявская М.Д., Максимчук И.М. Дисульфид молибдена. Киев: Наук. думка, 1968.
Pugina L.I., Sinyavskaya M.D., Maksimchuk I.M. Molybdenum disulphur. Kiev: Naukova Dumka, 1968 (In Russ.).
9. Сентюрихина Л.Н., Опарина Е.М. Твердые дисульфид-молибденовые смазки. М.: Химия, 1966.
Sentyurikhina L.N., Oparina E.M. Solid molybdenum disulphur lubricants. Moscow: Khimiya, 1966 (In Russ.).
10. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. Киев: Наук. думка, 1987.
Bondarenko V.P. Tribotechnical compositions with high-modules additives. Kiev: Naukova Dumka, 1987 (In Russ.).
11. Watanabe S., Miyake S., Murakawa M. Friction behavior of amorphous —BN-cubic-BN dual-layered film. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 76—77. Pt. 2. P. 600—603.
12. Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Terminological behavior of Si₃N₄-BN ceramic materials for dry sliding applications. *Wear*. 2002. Vol. 253. P. 1070—1076.
13. Gutierrez-Mora F., Erdemir A., Goretta K.C., Dominguez-Rodriguez A., Routbort J.L. Dry and oil-lubricated sliding wear of Si₃N₄ and Si₃N₄/BN fibrous monoliths. *J. Tribol. Lett.* 2005. Vol. 18. No. 2. P. 231—237.
14. Julthongpiput D., Ahn H.S., Siolorenko A., Doo-In Kim, Tsukruk V.V. Towards self-lubricated nanocoatings. *Tribol. Int.* 2001. Vol. 35. P. 829—836.
15. Jianxin D., Tonykun C. Self-lubricant mechanisms Via the in situ formed tribofilm of sintered ceramics with CaF₂ additions when sliding against hardened steel. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. Iss. 2. P. 189—197.
16. Roik T.A., Kholyavko V.V., Vitsuk Yu.Yu., Melnyk O.O. Influence of mechanism tribosynthesis structures for properties of antifriction composites materials based on nickel. *Metallphys. Newest Techn.* 2009. Vol. 31. P. 1001—1016.
17. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. No. 4. С. 50—70.
Astapov A.N., Terentieva V.S. Review of home-grown technologies in the field of protection of carbon-bearing materials from gaseous corrosion and erosion in plasma's high-speed flow. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2014. No. 4. P. 50—70 (In Russ.).
18. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979.
Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud' B.M. Silicides. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
19. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
Properties, reception and application of refractory compounds: Hand book. Ed. T.Ya. Kosolapova. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
20. Knittels S., Mathieu S., Vilasi M. The oxidation behavior of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. Iss. 8. P. 1207—1215.
21. Сморочков Г.Ю., Рачковский А.И., Кондрохин Д.Н. Высокотемпературный антифрикционный материал: Пат. 2535419 (РФ). 2013.
Smorchkov G.Yu., Rachkovskij A.I., Kondrokhin D.N. High-temperature antifriction material: Pat. 2535419 (RF). 2013 (In Russ.).
22. Сморочков Г.Ю., Рачковский А.И., Кондрохин Д.Н. Способ изготовления высокотемпературного антифрикционного материала: Пат. 2542039 (РФ). 2013.
Smorchkov G.Yu., Rachkovskij A.I., Kondrokhin D.N. A method of manufacture an high-temperature antifriction material: Pat. 2542039 (RF). 2013 (In Russ.).

УДК 621.762.04

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-43-48

Влияние добавок хрома на структуру, свойства и адгезию медной связки к алмазу

© 2022 г. П.А. Логинов, Г.М. Марков, С.И. Рупасов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.01.22 г., доработана 20.01.22 г., подписана в печать 24.01.22 г.

Аннотация: Исследовано влияние добавок хрома на структуру, механические свойства и адгезию сплавов, предназначенных для использования в качестве связки металлоалмазных композитов. Порошковые смеси Cu–Cr были получены методом высокоэнергетической механической обработки в планетарной центробежной мельнице. Такая обработка позволила получить двухфазные порошки в системе Cu–Cr с равномерно распределенными субмикронными частицами Cr. Компактные образцы состава Cu–X%Cr (где X = 10, 30 и 50 %) были получены методом горячего прессования. Установлено, что максимальными механическими свойствами обладали компактные образцы состава Cu–30%Cr (в 9 раз выше, чем у чистой меди). В этих сплавах реализуется упрочнение по механизму Холла–Петча. Полученные сплавы имеют однородную ультрамелкодисперсную структуру, за счет чего достигаются высокие значения предела прочности при изгибе (2330 МПа). Введение хрома в медную связку позволяет существенно повысить ее адгезию к алмазу в металлоалмазных композитах за счет химического взаимодействия хрома, находящегося в составе связки, с углеродом алмаза с образованием карбида Cr_3C_2 .

Ключевые слова: композиционный материал, синтетический алмаз, порошковая металлургия, прочность.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НИТУ «МИСИС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Марков Г.М. – мл. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НИТУ «МИСИС». E-mail: markov.sci@gmail.com.

Рупасов С.И. – вед. эксперт научного проекта Научно-учебного центра СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: vosapur@mail.ru.

Для цитирования: Логинов П.А., Марков Г.М., Рупасов С.И. Влияние добавок хрома на структуру, свойства и адгезию медной связки к алмазу. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 1. С. 43–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-43-48.

Effect of chromium addition on the copper binder structure, properties and adhesion to diamond

P.A. Loginov, G.M. Markov, S.I. Rupasov

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

Received 14.01.2022, revised 20.01.2022, accepted for publication 24.01.2022

Abstract: The study covers the effect of chromium on the structure, mechanical properties, and adhesion of alloys used as a binder for metal-diamond composites. Cu–Cr powder mixtures were obtained by high-energy ball milling in a planetary centrifugal mill. This process was used to obtain two-phase Cu–Cr powders with uniformly distributed submicron Cr particles. Cu–X%Cr compact samples (where X = 10, 30 and 50 %) were obtained by hot pressing. It was found that Cu–30%Cr compact samples showed the best mechanical properties (9 times higher as compared to pure copper). These alloys feature a hardening mechanism based on the Hall–Petch law. The resulting alloys have a homogenous ultrafine structure, which results in high ultimate bending strength (2330 MPa). Chromium addition to the copper binder considerably increases its adhesion to diamond in metal-diamond composites due to chemical interaction between chromium included into the binder and diamond carbon with Cr_3C_2 carbide formation.

Keywords: composite material, synthetic diamond, powder metallurgy, strength.

Loginov P.A. – Cand. Sci. (Eng.), senior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).
E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Markov G.M. – junior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of NUST «MISIS».
E-mail: markov.sci@gmail.com.

Rupasov S.I. – leading expert of scientific project of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN.
E-mail: vosapur@mail.ru.

For citation: Loginov P.A., Markov G.M., Rupasov S.I. Effect of chromium addition on the copper binder structure, properties, and adhesion to diamond. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 43–48 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-43-48.

Введение

Развитие и повышение мощности современных устройств, применяемых в микроэлектронике, приводит к ужесточению требований к тепло-рассеивающим материалам и их свойствам. Даже металлы с самой высокой теплопроводностью – серебро (430 Вт/(м·К)), медь (400 Вт/(м·К)) и алюминий (230 Вт/(м·К)) – не способны обеспечить надежную работу приборов высокой мощности в экстремальных условиях. Начиная с середины 1990-х годов интерес ученых во всем мире стали привлекать композиционные материалы на основе Cu–C, где углерод мог быть представлен в виде алмаза, графита или в составе DLC-покрытий [1–5]. Помимо высокой теплопроводности обеих составляющих таких композитов, к их достоинствам можно отнести высокую технологичность и возможность получения различными методами – такими, как порошковая металлургия, инфльтрация, электролитическое осаждение и др. [6–11]. Отсутствие химического взаимодействия в системе медь–углерод, с одной стороны, очень благоприятно с точки зрения сохранения алмаза и недопущения его перехода в графитовую модификацию [12], а с другой – становится недостатком в адгезии между компонентами композита. Из-за отсутствия смачиваемости алмаза медью на границе раздела могут скапливаться микроскопические дефекты, поры, которые сильно ухудшают теплофизические характеристики композитов «медь–алмаз» [13–15].

Традиционным подходом, позволяющим повысить адгезию меди к алмазу, является легирование малыми концентрациями сильных карбидообразующих металлов [16–19]. Один из наиболее подходящих компонентов для решения данной задачи – хром, так как он имеет достаточно высокую теплопроводность: 90–95 Вт/(м·К).

К недостаткам хрома можно отнести крайне низкую взаимную растворимость с медью, что затрудняет получение сплавов Cu–Cr с высоким уровнем механических свойств и равномерностью распределения компонентов. Однако данная проблема может быть решена, если матричный сплав для потенциальных металлоалмазных композитов получать методом порошковой металлургии: высокоэнергетической механической обработкой (ВЭМО) элементарных порошков в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ).

Целью данной работы являлось исследование различных концентраций хрома на структуру и механические свойства сплавов системы Cu–Cr, а также качественное сравнение адгезии разработанного сплава и чистой меди к алмазу.

Исходные материалы и методики исследований

В качестве исходных материалов использовали порошки меди марки ПМС-1 (ОАО «Уралэлектро-медь», средний размер частиц 35 мкм), хрома марки ПМ-ЭРХ (АО «Полема», средний размер частиц 40 мкм) и монокристаллического алмаза марки SDB1000 («Element Six», крупность 40/45 меш).

Смешивание металлических порошков проводили в ПЦМ «Активатор-2s» (ЗАО «Активатор», Россия) с частотой вращения барабанов 694 об/мин, отношением массы размоленных тел к массе порошка 15 : 1 и продолжительностью 30 мин. Данный режим смешивания обеспечивает получение мелкозернистых порошковых смесей на основе Cu с однородной структурой [20]. Порошок алмаза вводили в полученную смесь с помощью лабораторного смесителя «Turbula» (ООО «Вибротехник», Россия).

Горячее прессование (ГП) порошковых смесей проводили на установке DSP 515 SA (Dr. Fritsch, Германия). Температура ГП составляла 950 °С, давление при максимальной температуре – 35 МПа, время выдержки – 3 мин.

Предел прочности при изгибе измеряли на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC). Определение значений предела прочности осуществляли с использованием программного обеспечения, позволяющего выполнять автоматическую регистрацию и статистическую обработку результатов испытания (программа «DIONPro»).

Микроструктуру порошковых и ГП-образцов исследовали на сканирующем электронном мик-

роскопе S-3400N (Hitachi, Япония). Для определения фазового состава с помощью дифрактометра «Bruker B8 Phaser» (Bruker, США) были сняты рентгенограммы образцов в Cu-излучении. Обработку рентгенограмм и идентификацию фаз проводили с помощью программы «Diffraс.Eva» (Bruker, США).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для оценки распределения легирующих компонентов исследовали структуру и фазовый состав порошковых смесей после обработки в ПЦМ.

При ВЭМО порошковых смесей происходило деформирование исходных частиц меди и хрома с формированием композиционных гранул

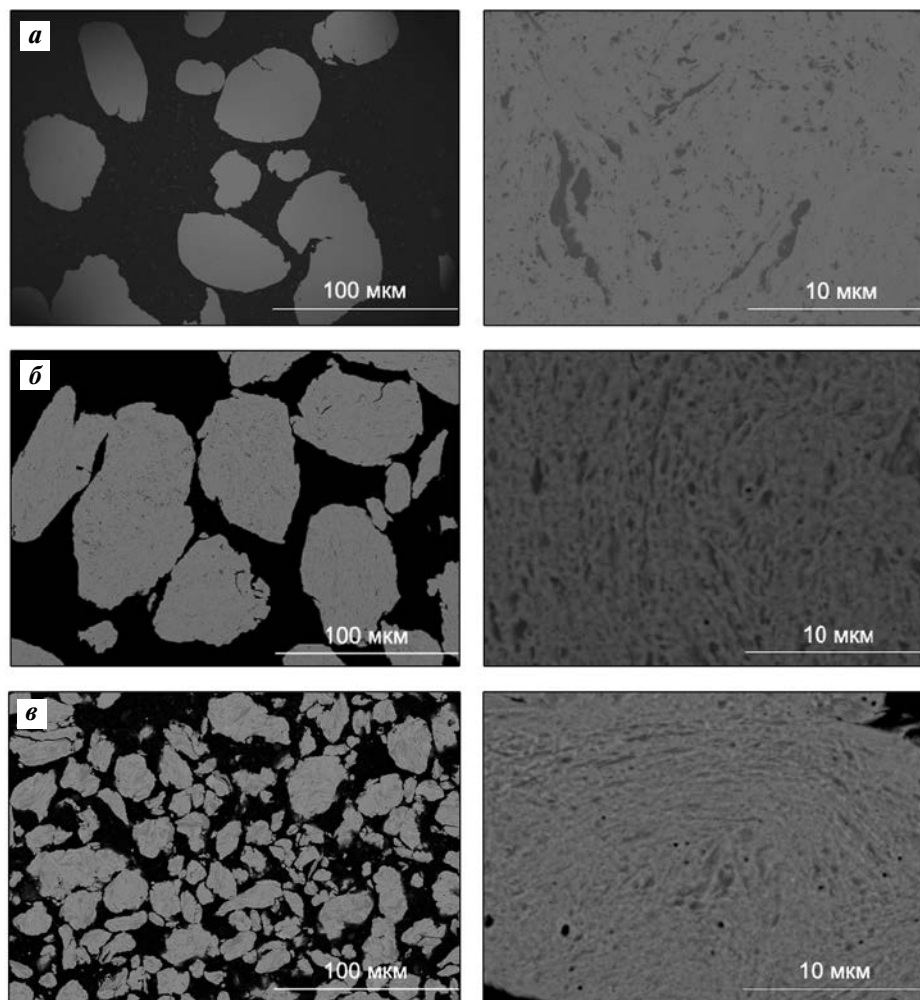


Рис. 1. Структуры порошковых смесей Cu–Cr после ВЭМО
Содержание Cr, % – 10 (а), 30 (б) и 50 (в)

Fig. 1. Structures of Cu–Cr powder mixtures after high-energy ball milling
Cr content, % – 10 (а), 30 (б) and 50 (в)

размером 30–100 мкм в результате протекания процессов холодной сварки, что характерно для пластичных металлов [21]. Частицы порошковой смеси Cu–10%Cr характеризовались большим количеством равномерно распределенных хромовых прослоек толщиной 1–10 мкм (рис. 1, а). С увеличением концентрации хрома композиционные гранулы приобретали более однородную мелкозернистую структуру (рис. 1, б, в). При анализе фазового состава (рис. 2) было установлено, что взаимного растворения компонентов при ВЭМО не было. Интенсивности пиков, соответствующих фазам Cu и Cr, зависели от концентрации компонентов в смеси.

Из полученных порошковых смесей методом ГП были изготовлены компактные образцы и определены значения прочности при изгибе (см. таблицу). Сравнение прочности проводили с чи-

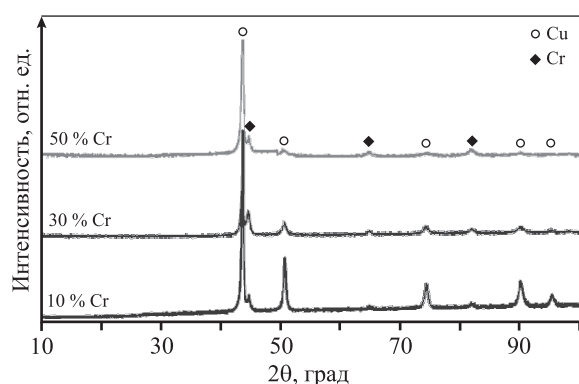


Рис. 2. Рентгенограммы порошковых смесей Cu–X%Cr после ВЭМО

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cu–X%Cr powder mixtures after high-energy ball milling

Прочность при изгибе ГП-образцов Cu–X%Cr Bending strength of Cu–X%Cr hot-pressed compacts

Состав	$\sigma_{изг}$, МПа
Cu [20]	250 ± 90
Cu–10%Cr	2150 ± 90
Cu–30%Cr	2330 ± 20
Cu–50%Cr	1640 ± 80

стой медью, полученной по аналогичной методике (ВЭМО + ГП) [20].

Добавка хрома приводит к значительному росту прочности. Зависимость предела прочности от концентрации хрома имеет экстремальный характер с максимумом при 30 % Cr.

На рис. 3 приведены микроструктуры ГП-образцов сплавов Cu–Cr. Области светло-серого цвета на них соответствуют медной фазе, темно-серые – хромовой фазе. В целом, при ГП наследуется микроструктура порошковых гранул, что связано с отсутствием взаимной растворимости компонентов при $t = 950^\circ\text{C}$ и блокировкой диффузионных процессов на границах раздела Cu–Cr. Данная особенность сплавов, судя по всему, приводит к сохранению мелкозернистой структуры и многократному повышению прочности по сравнению с чистой медью по механизму Холла–Петча. В образце Cu–10%Cr зерна Cr размером 0,5–10 мкм расположены в медной матрице (см. рис. 3, а). В образцах Cu–30%Cr и Cu–50%Cr не наблюдается преобладание какой-либо структурной составляющей. Данные сплавы имеют ультрамел-

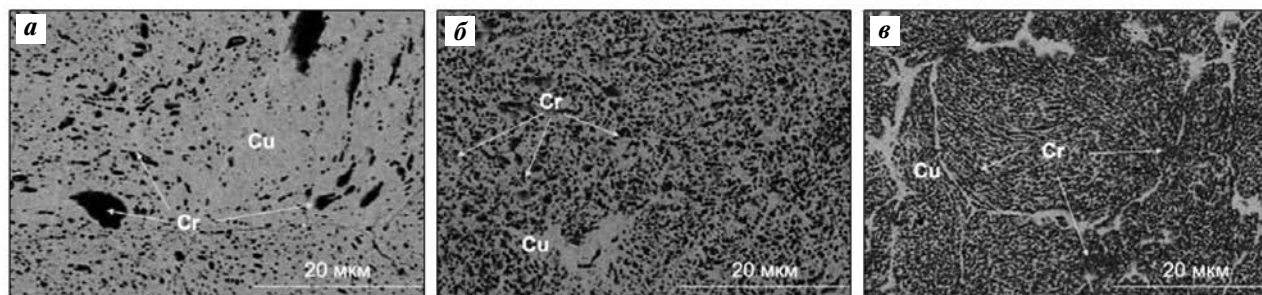


Рис. 3. Изображения микроструктуры ГП-образцов сплавов Cu–Cr
Содержание Cr, % – 10 (а), 30 (б) и 50 (в)

Fig. 3. Microstructure images of hot-pressed compacts made of Cu–Cr alloys
Cr content, % – 10 (а), 30 (б) and 50 (в)

кодисперсное строение (500–600 нм) и содержат отдельные прослойки медной фазы (см. рис. 3, б, в).

Исследование фазового состава ГП-образцов методом РФА показало наличие фаз Cu и Cr в тех

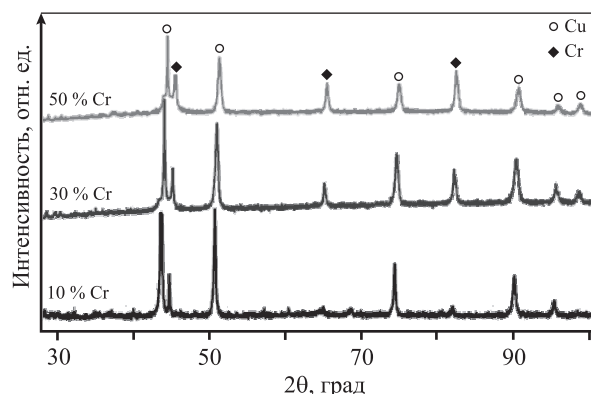


Рис. 4. Рентгенограммы ГП-образцов Cu–X%Cr

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Cu–X%Cr hot-pressed compacts

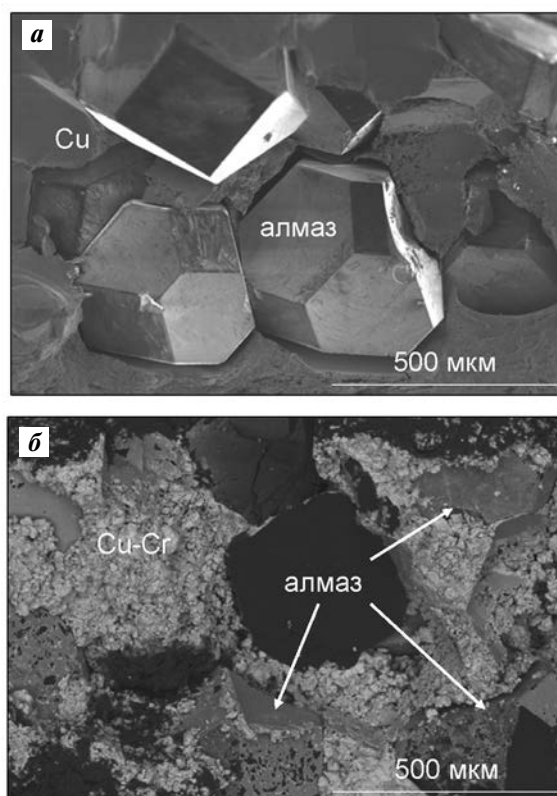


Рис. 5. Микроструктуры изломов алмазосодержащих образцов со связкой из меди (а) и сплава Cu–30%Cr (б)

Fig. 5. Fracture microstructures of diamond-containing samples with a binder composed of copper (a) and Cu–30%Cr alloy (б)

же соотношениях, что и в порошковых смесях после ВЭМО (рис. 4).

Для оценки влияния хрома на адгезию связки к алмазу были изготовлены алмазосодержащие ГП-образцы со связкой из меди и сплава Cu–30%Cr и исследованы микроструктуры их изломов (рис. 5). Алмазные монокристаллы в медной связке характеризовались гладкой поверхностью, что в совокупности с имеющимися трещинами на границе раздела со связкой свидетельствует о плохой адгезии. На изломе образцов со связкой Cu–30%Cr, напротив, большая часть поверхности алмазов покрыта металлическими компонентами. Благодаря высокой прочности металлической связки, ее отслоение от алмазных зерен не наблюдается. Плотное прилегание связки к алмазу обеспечивается за счет образования на границе раздела промежуточного слоя из карбида Cr_3C_2 [22].

Выводы

1. Методами ВЭМО и ГП были изготовлены компактные образцы связок Cu–X%Cr (где X = 10, 30, 50), исследованы их микроструктура и прочность. Установлено, что сплав Cu–30%Cr характеризуется однородной ультрамелкодисперсной структурой и значением предела прочности при изгибе 2330 МПа, что почти на порядок выше, чем у образцов чистой меди, изготовленных по аналогичной технологии.

2. Введение хрома в медную связку позволяет существенно повысить ее адгезию к алмазу в металлоалмазных композитах. Это достигается благодаря химическому взаимодействию хрома, находящегося в составе связки, с углеродом алмаза с образованием карбида Cr_3C_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 17-79-20384.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation as part of Project № 17-79-20384.

Литература/References

1. Stoessel C.H., Withers J.C., Pan C., Wallace D., Loutfy R.O. Improved hollow cathode magnetron deposition for producing high thermal conductivity graphite-copper composite. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 76–77. P. 640–644.
2. Chung D.D.L. Materials for thermal conduction. *Appl. Therm. Eng.* 2001. Vol. 21. Iss. 16. P. 1593–1605.

3. Yoshida K., Morigami H., Awaji T., Nakai T. Thermal properties of new composites of diamond and copper. *P. Soc. Photo-Opt. Ins.* 2002. Vol. 4931. P. 721–726.
4. Medeliene V., Stankevič V., Bikulčius G. The influence of artificial diamond additions on the formation and properties of an electroplated copper metal matrix coating. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 168. Iss. 2–3. P. 161–168.
5. Yoshida K., Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material. *Microelectron. Reliab.* 2004. Vol. 44. Iss. 2. P. 303–308.
6. Schubert Th., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2008. Vol. 475. Iss. 1–2. P. 39–44.
7. Schubert T., Ciupiński Ł., Zieliński W., Michalski A., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. Iss. 4. P. 263–266.
8. Abyzov A.M., Shakhov F.M., Averkin A.I., Nikolaev V.I. Mechanical properties of a diamond–copper composite with high thermal conductivity. *Mater. Design.* 2015. Vol. 87. P. 527–539.
9. Ukhina A.V., Dudina D.V., Esikov M.A., Samoshkin D.A., Stankus S.V., Skovorodin I.N., Galashov E.N., Bokhonov B.B. The influence of morphology and composition of metal–carbide coatings deposited on the diamond surface on the properties of copper–diamond composites. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 401. Paper 126272.
10. Ukhina A.V., Dudina D.V., Samoshkin D.A., Galashov E.N., Skovorodin I.N., Bokhonov B.B. Effect of the surface modification of synthetic diamond with nickel or tungsten on the properties of copper–diamond composites. *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54. Iss. 5. P. 426–433.
11. Wu Y., Luo J., Wang Y., Wang G., Wang H., Yang Z., Ding G. Critical effect and enhanced thermal conductivity of Cu-diamond composites reinforced with various diamond prepared by composite electroplating. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 10. P. 13225–13234.
12. Cho H.J., Yan D., Tam J., Erb U. Effects of diamond particle size on the formation of copper matrix and the thermal transport properties in electrodeposited copper-diamond composite materials. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 791. P. 1128–1137.
13. Jia S.Q., Yang F. High thermal conductive copper/diamond composites: state of the art. *J. Mater. Sci.* 2021. Vol. 56. P. 2241–2274.
14. Cho H.J., Kim Y.-J., Erb U. Thermal conductivity of copper-diamond composite materials produced by electrodeposition and the effect of TiC coatings on diamond particles. *Compos. Part B. Eng.* 2018. Vol. 155. P. 197–203.
15. Vincent C., Silvain J.F., Heintz J.M., Chandra N. Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy. *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. Vol. 73. Iss. 3. P. 499–504.
16. Zhong Y.-S., Hsieh M.-C., Lin S.-J. Effect of Ag/Cu matrix composition on thermal properties of diamond/Ag/Cu–Ti composites fabricated by pressureless sintering. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 254. P. 316–319.
17. Xie Z., Guo H., Zhang X., Huang S., Xie H., Mi X. Tailoring the thermal and mechanical properties of diamond/Cu composites by interface regulation of Cr alloying. *Diam. Relat. Mater.* 2021. Vol. 114. Paper 108309.
18. Wang L., Li J., Bai G., Li N., Wang X., Zhang H., Wang J., Kim M.J. Interfacial structure evolution and thermal conductivity of Cu–Zr/diamond composites prepared by gas pressure infiltration. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 781. P. 800–809.
19. Ekimov E.A., Suetin N.V., Popovich A.F., Ralchenko V.G. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17. Iss. 4–5. P. 838–843.
20. Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Y.V., Okubayev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Influence of Ti and TiH₂ additives on the structure and properties of copper alloys for diamond cutting tools. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. Iss. 4. P. 429–435.
21. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. Iss. 1–2. P. 1–184.
22. Loginov P.A., Zhassay U.A., Bychkova M.Y., Petrzhik M.I., Mukanov S.K., Sidorenko D.A., Orekhov A.S., Rupasov S.I., Levashov E.A. Chromium-doped Fe–Co–Ni binders for diamond cutting tools: The features of the structure, mechanical properties, and adhesion to diamond. *Int. J. Refract. Met. H.* 2020. Vol. 92. Paper 105289.

УДК 661.666

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-49-56

Особенности пористой структуры углеродных материалов с развитой поверхностью

© 2022 г. В.А. Горина, Е.Г. Чеблакова

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита»
(АО «НИИГрафит»), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 13.05.21 г., доработана 12.07.21 г., подписана в печать 14.07.21 г.

Аннотация: Приведен общий обзор способов получения и областей применения углеродных материалов с большой удельной поверхностью. В качестве объектов для исследования были взяты следующие материалы: гранулированный активированный уголь марки СК-АГ-3 (производства ОАО «Сорбенты Кузбасса»); активированное целлюлозное волокно (Красноярский завод химических волокон), прошедшее карбонизацию и графитацию, подвергнутое газовой активации при температуре 900 °С в токе диоксида углерода; ткань углеродная марки «Бусофит-Т» (ОАО «СветлогорскХимволокно»); терморасширенный фторированный графит (ОАО «Сибирский химический комбинат»). Проведены исследования пористой структуры этих материалов волюмометрическим методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020. Изотермы адсорбции–десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,05 \div 1,0$ при температуре 77 К. Величину удельной поверхности оценивали методом БЭТ исходя из изотермы адсорбции при $p/p_0 = 0,05 \div 0,30$. Для активированного угля, активированных углеродных волокон, ткани «Бусофит-Т» и терморасширенного графита удельная поверхность составила соответственно 485, 1241, 1156 и 290,5 м²/г. Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали по методу Баррета, Джойнера и Халенды (BJH) в интервале давлений $p/p_0 = 0,35 \div 0,95$, а объем микропор и их распределение по размерам – методом Хорвата–Кавазое по изотерме адсорбции–десорбции азота в диапазоне $p/p_0 = 0,00 \div 0,01$. Данными методами также определен средний диаметр мезопор и микропор. Проведен сравнительный анализ полученных результатов. Прослежена связь между внутренним строением исследованных материалов и характеристиками пористой структуры. Показано, что активированный уголь, волокна и углеродная ткань являются микропористыми материалами, а терморасширенный графит обладает мезопористой структурой.

Ключевые слова: активированный уголь, углеродное волокно, углеродная ткань, терморасширенный графит, удельная поверхность, пористая структура, микропоры, мезопоры.

Горина В.А. – науч. сотр. Испытательного центра АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита» (АО «НИИГрафит») (111524, г. Москва, Электродная ул., 2).
E-mail: labchim76@yandex.ru.

Чеблакова Е.Г. – канд. техн. наук, начальник Испытательного центра АО «НИИГрафит».
E-mail: elcheblakova@yandex.ru.

Для цитирования: Горина В.А., Чеблакова Е.Г. Особенности пористой структуры углеродных материалов с развитой поверхностью. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 1. С. 49–56.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-49-56.

Porous structure features of carbon materials with extended-surface

V.A. Gorina, E.G. Cheblakova

JS «Research Institute of Graphite-Based Structural Materials» (JS «NIIGraphit»), Moscow, Russia

Received 13.05.2021, revised 12.07.2021, accepted for publication 14.07.2021

Abstract: The article provides a general overview of the production methods and applications of carbon materials with a large specific surface area. The following materials were taken as objects for the study: SK-AG-3 granular activated carbon produced by OJSC «Sorbents of Kuzbass», Kemerovo, activated cellulose fiber produced by the Krasnoyarsk Chemical Fiber Plant after carbonation, graphitization, and gas-phase activation at 900 °C in carbon dioxide current, Busofit-T carbon fabric produced by OJSC «SvetlogorskKhimvolokno», thermally expanded fluorinated graphite produced by OJSC «Siberian Chemical Combine». The porous structure of these materials was investigated by low-temperature volumetric nitrogen adsorption at the ASAP 2020 unit. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded in a relative pressure range of $p/p_0 = 0.05 \div 1.0$ at 77 K. The specific sur-

face area was estimated by the BET method based on the adsorption isotherm at $p/p_0 = 0.05 \div 0.30$. The specific surface area was 485, 1241, 1156 and 290.5 m^2/g for activated carbon, activated carbon fibers, Busofit-T fabric and thermally expanded graphite, respectively. The volume of mesopores and their size distribution were calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method in a pressure range of $p/p_0 = 0.35 \div 0.95$. The volume of micropores and their size distribution were calculated by the Horvath-Kawazoe method using the nitrogen adsorption-desorption isotherm in a relative pressure range of $p/p_0 = 0.00 \div 0.01$. These methods were also used to determine the average diameter of mesopores and micropores. A comparative analysis of the results obtained was carried out. A relationship between the internal structure of the investigated materials and the porous structure properties was traced. It was shown that activated carbon, fibers, and carbon fabrics are microporous materials, and thermally expanded graphite has a mesoporous structure.

Keywords: activated carbon, carbon fiber, carbon fabric, thermally expanded graphite, specific surface area, porous structure, micropores, mesopores.

Gorina V.A. – researcher of the Testing Centre JS «Research Institute of Graphite-Based Structural Materials» (JS «Nilgraphit») (111524, Russia, Moscow, Elektrodnyaya str., 2). E-mail: labchim76@yandex.ru.

Cheblakova E.G. – Cand. Sci. (Eng.), superior of Testing Centre JS «Nilgraphit». E-mail: elcheblakova@yandex.ru.

For citation: Gorina V.A., Cheblakova E.G. Porous structure features of carbon materials with extended-surface. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 49–56 (In Russ.). DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-49-56](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-49-56).

Введение

Углерод образует обширную группу материалов, как природных, так и искусственно созданных, включающую графиты, алмазы, сажи, коксы, ядерные графиты, активированные угли и материалы с молекулярно-ситовыми свойствами, пироуглерод, углеродные волокна и композиты, терморасширенные графиты, стеклоуглерод, фуллерены и нанотрубки. Все эти материалы, хотя и являются однокомпонентными системами, состоящими из углерода, обладают разными свойствами, которые и обуславливают различные области их применения.

Одной из групп углеродных материалов, широко используемых в промышленности и медицине, являются материалы с развитой поверхностью. В первую очередь это активированные угли (АУ), давно и успешно применяемые в качестве адсорбентов. Адсорбция с использованием активированных углей представляет интерес во многих областях — таких, как пищевая, фармацевтическая, химическая, нефтяная, атомная и автомобильная промышленности. Из-за высокой степени микропористости и поверхностной активности активированные угли применяются в таких процессах, как очистка газов и разделение различных смесей [1]. Также, благодаря своим адсорбционным свойствам, широко востребованы и активированные углеродные волокна (АУВ) [2]. Они могут быть изготовлены с очень большой площадью поверхности (до 2000 $\text{m}^2/\text{г}$) и малым диаметром волокна (обычно 10–20 мкм), что обеспечивает быстрое

протекание процессов адсорбции или каталитических процессов. Из-за высокой химической стойкости АУВ и углеродные ткани используют для фильтрации агрессивных сред, очистки технологических газов и жидкостей, выделения из последних ценных компонентов, изготовления защитных костюмов и средств индивидуальной защиты органов дыхания [3, 4]. Кроме того, АУВ и углеродные ткани с успехом применяют в медицине в виде повязок, тампонов и дренажей при лечении открытых ран и ожогов (в том числе и химических); для очистки крови и других биологических жидкостей [5]. АУВ используют также в накопителях электроэнергии, аккумуляторах, батареях, где требуются новые, в частности, токопроводящие углеродные волокна-сорбенты.

Еще один известный материал, также обладающий большой удельной поверхностью, — это терморасширенный графит (ТРГ) [6]. Как и природный графит, ТРГ химически инертен, а его электропроводность и теплопроводность определяются пористой структурой материала и могут варьироваться в широких пределах. В настоящее время большую часть производимого ТРГ перерабатывают в гибкую графитовую фольгу и прессованные изделия. Спектр применения фольги и прессованных изделий из ТРГ чрезвычайно широк. Благодаря высокой инертности к агрессивным средам, термостабильности в сочетании с упругостью и пластичностью, углеродные материалы на основе ТРГ вытесняют традиционные

уплотнительные и прокладочные материалы в химическом, нефтегазовом машиностроении, в топливно-энергетическом комплексе, коммунальном хозяйстве.

Важными характеристиками для всех перечисленных материалов являются величина удельной поверхности, распределение пор по размерам, относительный объем мезо- и микропор. Разумеется, подобные данные присутствуют в литературе, но нам кажется интересным объединить эти сведения в одной статье, показать схожесть и различия в пористой структуре этих углеродных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов для исследования были взяты следующие материалы: гранулированный активированный уголь марки СК-АГ-3 (производства ОАО «Сорбенты Кузбасса», г. Кемерово), активированное целлюлозное волокно, ткань углеродная марки «Бусофит-Т» (ОАО «Светлогорск-Химволокно», Беларусь), терморасширенный фторированный графит (ТРФГ) (ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск).

Немного остановимся на особенностях получения этих материалов. Упрощенно процесс получения активированного угля можно свести к двум стадиям: карбонизация и активация [7, 8]. На первой стадии исходное сырье, в данном случае коксовая пыль, подвергается термической обработке без доступа воздуха. Получается достаточно прочный, но крупнопористый материал, который подвергается активации для получения развитой микропористой структуры [9]. Активация заключается в окислении карбонизата водяным паром при температуре от 800 до 1000 °С с использованием специального оборудования.

Для получения АУВ волокно на основе гидратцеллюлозы (вискозы), производства Красноярского завода химических волокон, прошедшее карбонизацию и графитацию с конечной температурой обработки 1600 °С, было подвергнуто газофазной активации при $t = 900$ °С в токе диоксида углерода в течение 50 мин [10, 11].

Ткань углеродная марки «Бусофит-Т» произведена на основе ткани из вискозной технической нити, которая была подвергнута карбонизации, а затем активации водяным паром при $t = 850 \div 950$ °С, что намного увеличивает ее удельную поверхность и позволяет применять ее в качестве сорбционно-фильтрующего материала [3, 4].

Общий принцип, заложенный в основу различных методов получения ТРГ, заключается во внедрении в межслоевые пространства графита веществ или соединений, которые при быстром нагреве либо сами переходят в газообразное состояние, либо продукты их распада являются газами [6, 12]. При получении данного ТРГ была проведена обработка графитсодержащего материала фторгалогенидом для получения интеркалированного соединения фторированного графита (ИСФГ). Затем его быстро нагрели до $t = 500$ °С, при термударе произошло термическое разложение ИСФГ с образованием расширенного графита в виде ваты с увеличением пористости и объема графитового материала в 1000 раз.

Для изучения характеристик этих пористых материалов был использован волюмометрический метод, основанный на физической адсорбции газов, в частности азота.

Удельную поверхность и пористую структуру образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (фирма «Micromeritics», США). Изотермы адсорбции—десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,05 \div 1,0$ при температуре 77 К. Образцы предварительно проходили дегазацию при $t = 200$ °С под вакуумом в течение не менее 2 ч.

Величину удельной поверхности оценивали методом БЭТ, исходя из изотермы адсорбции при $p/p_0 = 0,05 \div 0,30$. Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали по методу Баррета, Джойнера и Халенды (BJH) [13] в интервале давлений $p/p_0 = 0,35 \div 0,95$. Объем микропор и их распределение по размерам рассчитывали методом Хорвата—Кавазое [14] по изотерме адсорбции—десорбции азота в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,00 \div 0,01$.

Исследование структуры поверхности УВ проводили на сканирующем электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при увеличении в 5000 раз. Фотографии для АУ и ТРГФ взяты из открытых источников.

Результаты и их обсуждение

Априори было известно, что исследуемые материалы обладают большой удельной поверхностью, и, поскольку их химический состав практически идентичен, можно было предположить, что характеристики пористой структуры для них будут

похожими. Действительно, изотермы адсорбции азота для АУ, АУВ и углеродной ткани «Бусофит» имеют вид (рис. 1), характерный для физической адсорбции микропористыми телами (1-й тип изотермы по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ)) [15], и отличаются друг от друга количеством адсорбированного вещества. На изотермах наблюдаются крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом. Но совсем другой вид изотермы показывает адсорбция азота на ТРФГ. Она относится к 4-му типу вышеуказанной классификации и скорее характерна для мезопористых тел. На адсорбционной ветви наблюдается медленный рост значений удельной сорбции ($V_{\text{адс}}$) с увеличением относительного показателя p/p_0 , а в области давлений азота, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие мезопор

(поры размером 20–500 Å), в которых происходит необратимая капиллярная конденсация [16]. В рассматриваемой изотерме петля гистерезиса соответствует типу В и характерна для материалов с щелевидной формой пор. Числовые данные представлены в табл. 1.

На рис. 2 показано распределение мезопор по размерам для исследованных материалов. Заметно, что максимумы на кривых распределения для АУ, АУВ и ткани «Бусофит» смещены в сторону пор меньшего диаметра (рис. 2, а), тогда как распределение мезопор для ТРФГ более однородно и показывает большое содержание пор размером более 100 Å (рис. 2, б).

На рис. 3 представлено распределение микропор по размерам. При этом только ультрамикропоры (эффективный диаметр которых допускает размещение всего 2–3 молекул N_2) рассматриваются как «истинные микропоры» [1, 17, 18]. В нашем случае можно говорить о том, что мы имеем дело именно с ультрамикропорами и, следова-

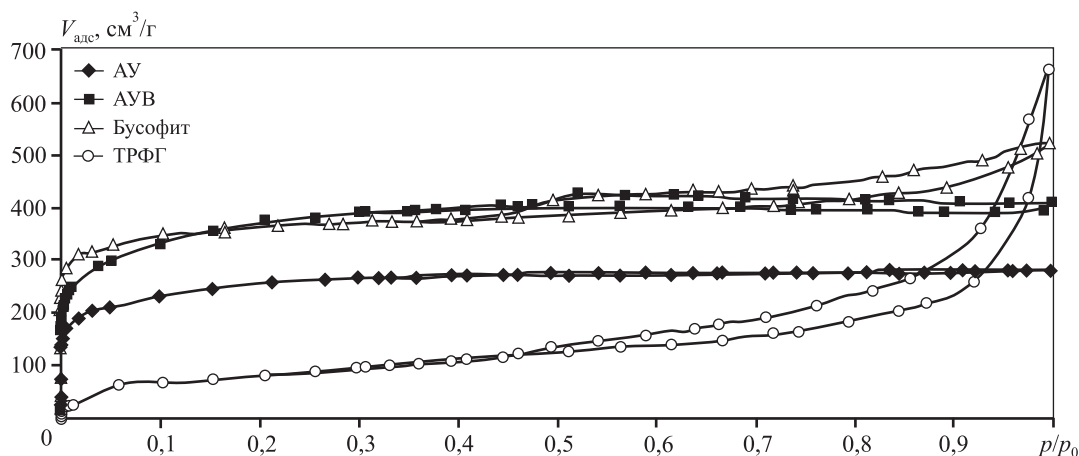


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms

Таблица 1. Удельная поверхность и удельная адсорбция

Table 1. Specific surface area and specific adsorption

Материал	Удельная адсорбции азота, см³/г, при p/p_0				Удельная поверхность, м²/г
	0,10	0,30	0,80	0,99	
АУ	231,28	266,19	277,25	282,90	485
АУВ	333,24	391,08	394,22	409,82	1241
«Бусофит»	346,12	372,46	416,52	524,66	1156
ТРФГ	71,26	98,40	184,81	664,54	290

тельно, можем применить объемную модель заполнения в последующих расчетах [14, 19]. Кривые распределения имеют четкие максимумы, соответствующие наличию в материалах групп пор одного размера.

В табл. 2 приведены числовые значения характеристик пористой структуры.

Доля микропор в общем объеме пор для активированного угля и активированного углеродного волокна составляет порядка 77–80 %, для ткани «Бусофит» — 51 %, тогда как для ТРФГ — всего 7 %. Такие существенные различия в данных объясняются особенностями строения рассмотренных материалов. В АУ микропоры составляют наиболь-

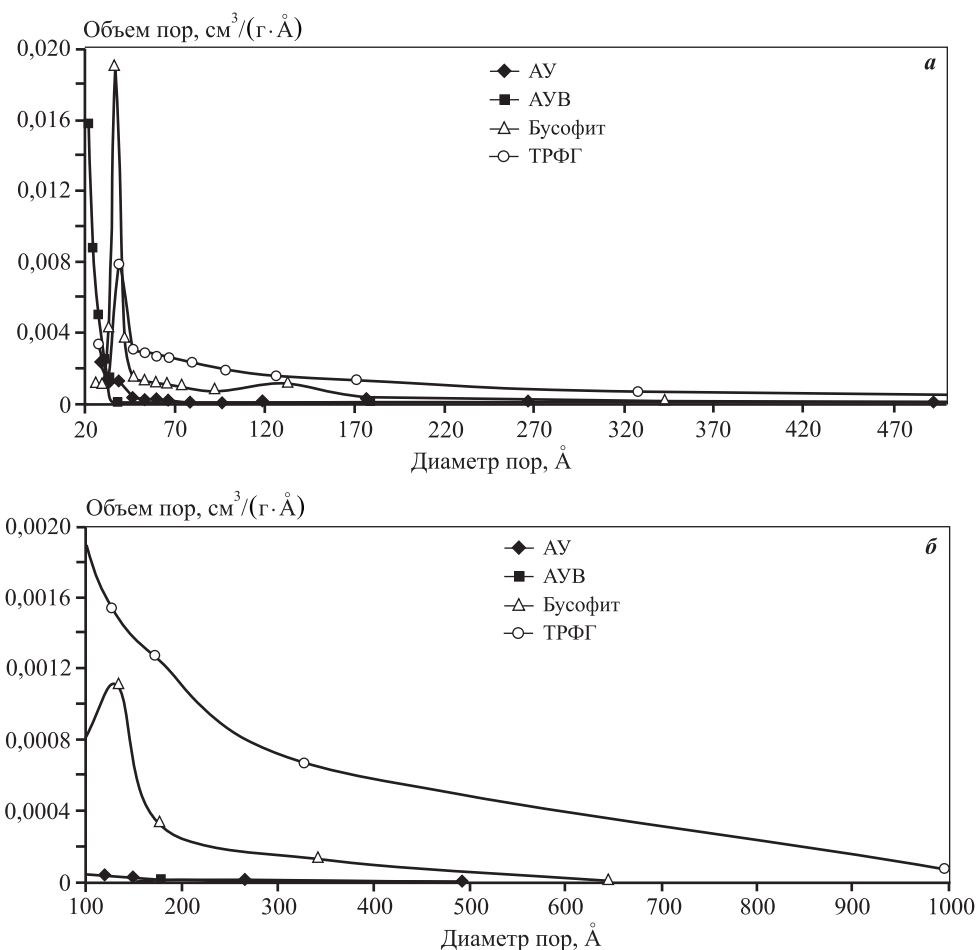


Рис. 2. Распределение мезопор по размерам

Fig. 2. Size distribution of mesopores

Таблица 2. Характеристики пористой структуры

Table 2. Porous structure properties

Материал	Суммарный объем мезо- и микропор менее 900 Å, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, Å	Общий объем микропор менее 20 Å, см ³ /г	Средний диаметр микропор, Å
АУ	0,261	32	0,201	3,60
АУВ	0,829	33	0,805	6,65
«Бусофит»	0,782	64	0,404	3,34
ТРФГ	0,620	83	0,044	3,55

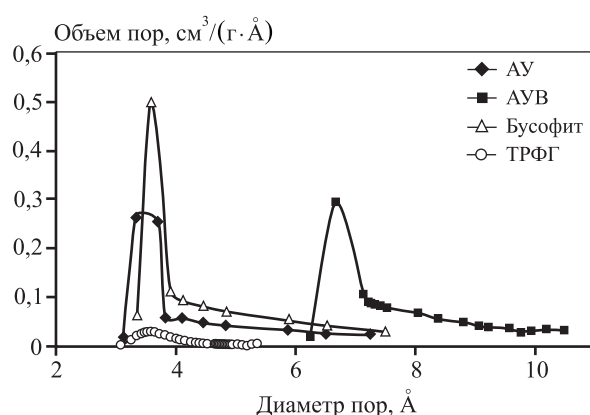


Рис. 3. Распределение микропор по размерам

Fig. 3. Size distribution of micropores

шую часть поверхности (рис. 4, а), внося наибольший вклад в адсорбционные свойства АУ. Определяющее влияние на структуру пор АУ оказывает исходное сырье, из которого их получают [20, 21]. Благодаря упорядоченности структуры АУВ в единице объема, в их активированных формах содержится большое количество мезо- и микропор. Углеродным волокном и углеродной ткани свойственна сложная структурная организация (рис. 4, б, в), включающая в себя фибриллы, состоящие из нескольких пачек слоев, а также специфические вытянутые поры межфибриллярного пространства длиной 200—300 Å и диаметром 10—20 Å, и все они ориентированы вдоль оси волокна [22, 23]. Кроме того, УВ и «Бусофит» активирова-

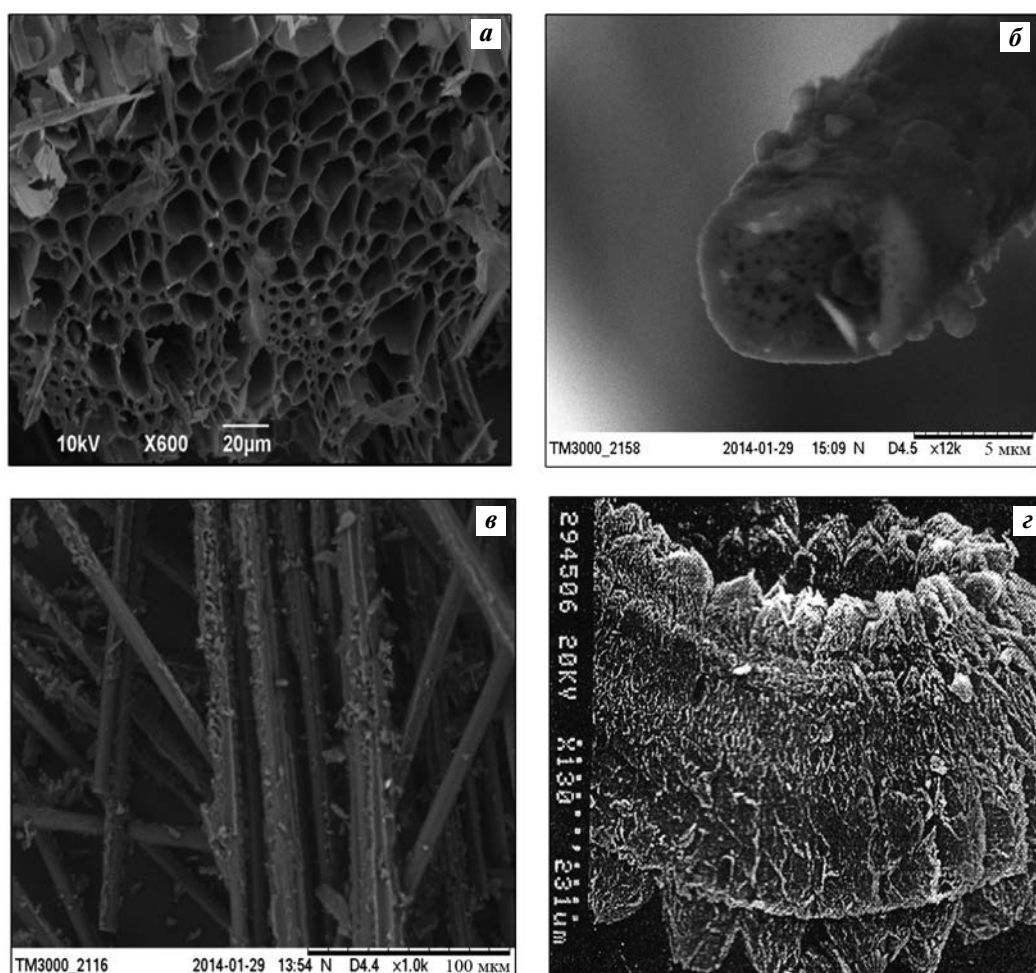


Рис. 4. Структура углеродных материалов

а — активированный уголь [7]; б — активированное углеродное волокно; в — углеродная ткань «Бусофит»; з — терморасширенный графит [20]

Fig. 4. Structure of carbon materials

а — activated carbon [7]; б — activated carbon fiber; в — BusoFit carbon fabric; з — thermally expanded graphite [20]

ны, а активация значительно увеличивает количество микропор [24–27].

Строение ТРФГ определяется способом его получения. Согласно [12], первоначально происходит расщепление кристаллитов на тонкие пачки-ленты из небольшого числа атомных плоскостей с одновременной их деформацией, в результате чего образуется объемная складчатая структура (рис. 4, з). Возникающие при этом червеобразные и цилиндрические формы частиц представляют собой закрытую поверхность, внутри которой могут содержаться остаточные продукты разложения. В ТРГ выделяют следующие виды пористости: межчастичную пористость — пористое пространство между изогнутыми «червячками» — и пористость между разориентированными пластинами углерода [6, 28]. Результаты наших исследований показывают, что, несмотря на большую удельную поверхность, в структуре ТРФГ преобладают мезопоры.

Выводы

В результате сравнительных исследований пористой структуры углеродных материалов (АУ, АУВ, ткани «Бусофит» и ТРФГ) было установлено следующее:

1. Все исследованные материалы обладают большой удельной поверхностью и сложной пористой структурой.
2. Для активированного угля, активированного волокна и углеродной ткани «Бусофит» наибольший вклад в значение измеряемой удельной поверхности вносят микропоры, имеющие высокое соотношение удельной поверхности и объема.
3. Во внутренней структуре терморасширенного фторированного графита, несмотря на его большую удельную поверхность, преобладают мезопоры.
4. Особенности внутреннего строения углеродных материалов, а также способы их получения оказывают определяющее влияние на характеристики пористой структуры.

Литература/References

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.
Fenelonov V.B. The porous carbon. Novosibirsk: IK SO RAN, 1995 (In Russ.).
2. Phan N.H., Rio S., Faur C., Coq L.L., Cloirec P.L., Nguyen T.H. Production of fibrous activated carbons from

natural (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 2569–2577. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.05.048.

3. Фридман Л.И. Углеволкнистые адсорбенты, теоретические основы получения. *Хим. волокна*. 2010. No. 5. С. 30–32.
Fridman L.I. Carbon fiber adsorbents, theoretical bases of reception. *Khimicheskie volokna*. 2010. No. 5. P. 30–32 (In Russ.).
4. Кузнецов Б.Х. Синтез и применение углеродных сорбентов. М.: Химия, 1999.
Kuznetsov B.H. Synthesis and use of carbon adsorbents. Moscow. Khimiya, 1999 (In Russ.).
5. Золкин П.И., Островский В.С. Углеродные материалы в медицине. М.: Металлургиздат, 2014.
Zolkin P.I., Ostrovskii V.S. Carbon materials in medicine. Moscow: Metallurgizdat, 2014 (In Russ.).
6. Афанасов И.М., Шорникова О.Н., Власов И.И., Коган Е.В. Пористые углеродные материалы на основе терморасширенного графита. *Вестн. ДВО РАН*. 2009. No. 2. С. 171–175.
Afanasov I.M., Shornikova O.N., Vlasov I.I., Kogan E.V. Porous carbon materials based on thermally expanded graphite. *Vestnik DVO RAN*. 2009. Vol. 2. P. 171–175 (In Russ.).
7. Мухин В.М., Уганов П.В. Получение активированного угля на основе антрацита. Исследование его пористости и адсорбционных свойств. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2013. No. 5. С. 35–42.
Mukhin V.M., Uganov P.V. Getting activated carbon based on anthracite. Investigation of its porosity and adsorption properties. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2013. Vol. 5. P. 35–42 (In Russ.).
8. Чеснокова Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецова Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. 2014. No. 7. С. 42–53.
Chesnokova N.V., Mikovab N.M., Ivanov I.P., Kuznetsova B.N. Obtaining carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo Universiteta. Khimiya*. 2014. Vol. 7. P. 42–53 (In Russ.).
9. Олонцев В.Ф., Фарберова Е.А., Минькова А.Л., Генералова К.Н., Белоусов К.С. Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологии производства. *Вестн. ПНИПУ*. 2015. No. 4. С. 9–20.
Olontsev V.F., Farberova E.F., Min'kova A.L., Generalova K.N., Belousov R.S. Optimisation of porous structure of absorbent carbon in the of technological production. *Vestnik PNIPU*. 2015. Vol. 4. P. 9–20 (In Russ.).

10. Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Золкин П.И. Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы. *Порошковая металлургия*. 2012. No. 4. С. 62—65.
Gorina V.A., Cheblakova E.G., Zolkin P.I. Effect of heat treatment on the specific surface area and pore structure of the carbon fibers based on viscose. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2012. No. 4. P. 62—65 (In Russ.).
11. Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A. Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption. *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 531—540.
12. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. *Progr. Mater. Sci.* 2005. Vol. 50. No. 1. P. 93—179.
13. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. No. 1. P. 373—380.
14. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1983. No. 16. P. 470—475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>.
15. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
Greg S., Sing K. Adsorption, surface area and porosity. Moscow: Mir, 1984 (In Russ.).
16. Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87. P. 1051—1070.
17. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. В сб.: *Современные проблемы теории адсорбции*. М.: Наука, 1995. С. 34—42.
Dubinin M.M. Adsorption and porosity. In: *Modern problems of the theory of adsorption*. Moscow: Nauka, 1995. P. 34—42 (In Russ.).
18. Everett D.H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part 1. Colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1972. Vol. 31. P. 577—638.
19. Cychosz K.A., Guillet-Nicolas R., Gracia-Martínez J., Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* 2000. Vol. 46. P. 389—414.
20. Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Нальгиева А.М. Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти. *Фундам. исследования*. 2012. No. 6 (ч. 2). С. 471—475.
Temirkhanov B.A., Sultygova Z.Kh., Salamov A.Kh., Nalgieva A.M. New carbon materials for oil spill response. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2012. No. 6 (part 2). P. 471—475 (In Russ.).
21. Phadungbut P., Herrera L.F., Do D.D., Tangsathikulchai C., Nicholson D., Junpirom S. Computational methodology for determining textural properties of simulated porous carbons. *Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 503. P. 28—38.
22. Hakan Demiral, İlknur Demiral, Fatma Tümsük, Belgin Karabacakoglu. Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation. 2008. 04 February. <https://doi.org/10.1002/sia.2631>. Cited by: 29 ePDFPDFTOOLS SHARE.
23. Ho C., Qian K.K., Bismarck H.A. Carbon fiber: Surface properties. In: *Wiley Encyclopedia of Composites*. 2011. P. 1—11.
24. Goodhew P.J., Clarke A.J., Bailey J.E. Review of fabrication and properties of carbon-fibers. *Mater. Sci. Eng.* 1975. Vol. 17. P. 3—30.
25. Martinez-Alonzo A. Microporous texture of activated carbon fibers prepared from aramid fiber pulp. *Microporous Mater.* 1997. No. 11. P. 303—311.
26. Uraki Y., Nakatani A., Kubo S., Sano Y. Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin. *J. Wood. Sci.* 2001. Vol. 47. P. 465—469. DOI: 10.1007/BF00767899.
27. Shibagaki K., Motojima S., Umemoto Y., Nishitanib Y. Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils. *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 1337—1342.
28. Ханов А.М., Макарова Л.Е., Дегтярев А.И., Каравачев Д.М., Смирнов Д.В., Исаев О.Ю. Особенности строения терморасширенного графита. *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. No. 4. С. 372—376
Khanov A.M., Makarova L.E., Degtyarev A.I., Karavaev D.M., Smirnov D.V., Isaev O.Yu. Features of the structure of thermally expanded graphite. *Neorganicheskie materialy*. 2014. Vol. 50. No. 4. P. 372—376 (In Russ.).

УДК 620.172.22 : 677.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-57-65

Трещиностойкость, прочность и динамическая усталость кварцевых волокон с медными покрытиями

© 2022 г. М.И. Булатов¹, А.А. Шацов¹, Н.С. Григорьев¹, Н.А. Мальков²¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия² Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

Статья поступила в редакцию 04.08.21 г., доработана 08.12.21 г., подписана в печать 14.12.21 г.

Аннотация: Металлизированные покрытия позволяют существенно улучшить эксплуатационные свойства кварцевых волокон. Целью работы было определение трещиностойкости, прочности и динамической усталости оптических волокон без покрытия и с медными покрытиями. Микротвердость кварцевых волокон измеряли методом алмазного индентирования торцевых поверхностей. Параметр интенсивности напряжений K_{1c} был найден из полуэмпирической зависимости А. Ниихари, геометрию отпечатка и радиальных трещин исследовали на сканирующем электронном микроскопе. Трещиностойкость кварца без покрытия оказалась почти в 3 раза меньше, чем у волокна в медном покрытии, что, полагаем, связано с аддитивным вкладом сжимающих напряжений на поверхности волокон и смачиванием кварца медью. Вытяжка оптического волокна с медным покрытием повышает предел прочности, трещиностойкость и параметр динамической усталости и является главным ресурсом сохранения эксплуатации волокна в условиях статистического подхода к конструкционной прочности. Проведены сравнительные испытания на прочность оптических волокон методами двухточечного изгиба и осевого растяжения. Результаты экспериментальных испытаний предела механической прочности кварцевых оптических волокон показали значительный разброс данных, что свидетельствует о наличии в хрупком теле трещин различного размера и является характерной особенностью хрупкого разрушения, как и предполагала теория А. Гриффитса. Кроме того, принималось, что хаотичное распределение дефектов и микротрещин распространяется по всей длине хрупкого тела, в данном случае кварцевого оптического волокна. Для описания поверхностных микротрещин в зависимости от длины волокна использована статистическая модель, основанная на распределении В. Вейбулла. Построены графики В. Вейбулла в координатах, связывающих вероятность разрушения с прочностью, длиной волокна и параметром, описывающим предельную прочность.

Ключевые слова: трещиностойкость, прочность, оптическое волокно, медное покрытие, двухточечный изгиб, осевое растяжение.

Булатов М.И. – аспирант кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: BylatovMI@gmail.com, maksimka.bulatov.95@mail.ru.

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

Григорьев Н.С. – магистрант кафедры «Общая физика», ПНИПУ. E-mail: super.nikitaperm@yandex.ru.

Мальков Н.А. – магистрант кафедры «Нанотехнологии и микросистемная техника» Пермского государственного национального исследовательского университета (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15). E-mail: nikitaandreich0@gmail.com.

Для цитирования: Булатов М.И., Шацов А.А., Григорьев Н.С., Мальков Н.А. Трещиностойкость, прочность и динамическая усталость кварцевых волокон с медными покрытиями. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 57–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-57-65.

Crack resistance, strength and dynamic fatigue of quartz fibers with copper coatings

M.I. Bulatov¹, A.A. Shatsov¹, N.S. Grigoryev¹, N.A. Malkov²¹ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia² Perm State National Research University, Perm, Russia

Received 04.08.2021, revised 08.12.2021, accepted for publication 14.12.2021

Abstract: Metallized coatings can significantly improve the operational properties of quartz fibers. The research was conducted to determine the crack resistance, strength and dynamic fatigue of optical fibers without any coating and with copper coatings.

The microhardness of quartz fibers was measured by the diamond indentation of end surfaces. The stress intensity parameter K_{Ic} was found from the A. Niihara semi-empirical dependence. The geometry of indentation and radial cracks was studied using a scanning electron microscope. The crack resistance of uncoated quartz turned out to be almost 3 times less as compared to the copper coating fiber, which is presumably due to the additive contribution of compressive stresses on fiber surfaces and quartz wetting with copper. Copper-coated optical fiber drawing increases the tensile strength, crack resistance and dynamic fatigue parameter, and it is the main resource for maintaining operation in the conditions of a statistical approach to structural strength. Comparative tests were conducted to check the optical fiber strength by two-point bending and axial tension methods. Experimental tests conducted to check the ultimate mechanical strength of quartz optical fibers showed a significant spread of data, which indicates the presence of cracks of various sizes in a brittle solid and is a characteristic feature of brittle fracture as suggested by the A. Griffiths theory. In addition, it was assumed that the chaotic distribution of defects and microcracks extends along the entire length of a brittle solid, a quartz optical fiber in this case. A statistical model based on the Weibull distribution was used to describe surface microcracks depending on the fiber length. As a result, Weibull graphs were plotted in coordinates connecting the probability of failure with the strength, fiber length and parameter describing the ultimate strength.

Keywords: crack resistance, strength, optical fiber, copper coating, two-point bending, axial tension.

Bulatov M.I. – postgraduate student of the Department «Metal science, heat and laser treatment of metals», Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29).
E-mail: BylatovMI@gmail.ru, maksimka.bulatov.95@mail.ru.

Shatsov A.A. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department «Metal science, heat and laser treatment of metals», PNRPU.
E-mail: shatsov@pstu.ru.

Grigoriev N.S. – undergraduate student of the Department of general physics, PNRPU.
Email: super.nikitaperm@yandex.ru.

Malkov N.A. – undergraduate student of the Department of nanotechnology and microsystem technology, Perm State National Research University (614068, Russia, Perm, Bukireva str., 15).
E-mail: nikitaandreich0@gmail.com.

For citation: Bulatov M.I., Shatsov A.A., Grigoryev N.S., Malkov N.A. Crack resistance, strength and dynamic fatigue of quartz fibers with copper coatings. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 57–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-57-65.

Введение

В последние годы оптические волокна (ОВ) получили массовое распространение в разных областях науки и техники — системах телеметрии, лазерной технике, приборостроении и др. К числу важных применений оптических волокон относятся также термоядерные реакторы [1] и медицинские лазеры [2], в которых ключевую роль играют изменения температурных и механических характеристик. Для кварцевых световодов используются органические и металлические покрытия. Органические покрытия — например, акрилат или полиимид — способны защитить световод при температурах 85 и 300 °С соответственно [3, 4]. Металлы расширяют температурные интервалы функционирования волокон и обеспечивают другие полезные свойства [5].

Теоретическая предельная прочность ОВ находится в диапазоне 20–25 ГПа, что сопоставимо с предельной прочностью стальной проволоки аналогичного диаметра [6]. Однако в реальности имеющиеся в ОВ микротрещины при воздействии растягивающей нагрузки способны ускоренно расти, тем самым быстро уменьшая прочность ОВ,

поэтому экспериментальная прочность кварцевых оптических волокон составляет лишь 10^{-3} – 10^{-2} от теоретической величины. Технология производства волокон и агрессивная внешняя среда (высокая температура, давление, радиация и пр.) приводят к образованию дефектов (микротрещин) на поверхности ОВ и покрытия.

Для описания параметров прочности кварцевых ОВ в процессе их разрушения при воздействии динамических нагрузок используют теорию, основанную А. Гриффитсом [7], который в начале прошлого века предполагал, что каждое абсолютно хрупкое твердое тело содержит маленькие трещины, эллиптические в своем сечении. Пусть такая трещина длиной $2a$ имеется в тонком волокне, подвергнутом простому растяжению (рис. 1). В вершине трещины возникает концентрация напряжений, характеризующаяся максимальным напряжением [7]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}}, \quad (1)$$

где σ — растягивающее напряжение, необходимое для распространения трещины (предел прочно-

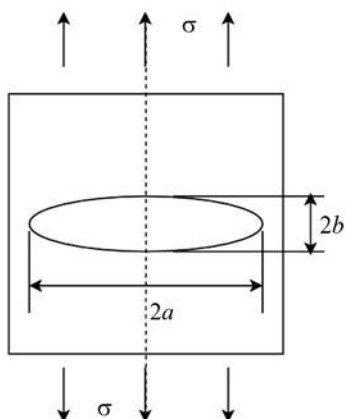


Рис. 1. Эллиптическая трещина на поверхности кварцевого стекла

Fig. 1. Elliptical crack on the surface of quartz glass

сти); E — модуль Юнга; γ — поверхностная энергия стенок трещины, отнесенная к единице ее площади; a — половина длины трещины.

В 1957 г. Г. Ирвин ввел коэффициент интенсивности напряжений K_I , зависящий от размера трещины и точно характеризующий локальное повышение растягивающего напряжения у переднего ее края [8]:

$$K_I = Y\sigma\sqrt{a}, \quad (2)$$

где a — длина большой полуоси трещины (см. рис. 1);

σ — номинальное растягивающее напряжение вдали от трещины; Y — параметр, учитывающий форму образца и размер трещины (для полуэллиптической трещины $Y = 1,24$) [9]. При разрушении, происходящем перпендикулярно плоскости трещины, коэффициент интенсивности напряжений обозначают K_{Ic} . Так, для коротких трещин в монографии [10] предложено:

$$K_{Ic} = 2\sigma\sqrt{a}. \quad (3)$$

Объектом исследования в настоящей работе являлось оптическое волокно без покрытия и с медным покрытием (рис. 2). Цель работы — прогнозирование трещиностойкости, определение твердости, прочности и динамической усталости оптических волокон без покрытия и с медными покрытиями.

Материалы и методики исследования

Исследуемые образцы ОВ по структуре имели сердцевину из чистого кварца и оболочку, легированную фтором. Диаметры составляли 125 ± 1 мкм по кварцу ОВ и 160 ± 1 мкм по медному покрытию.

Нанесение медного покрытия на волокно производилось в течение вытяжки с применением метода «намораживания». Суть этого метода описана в работах [11, 12] и заключается в следующем: во

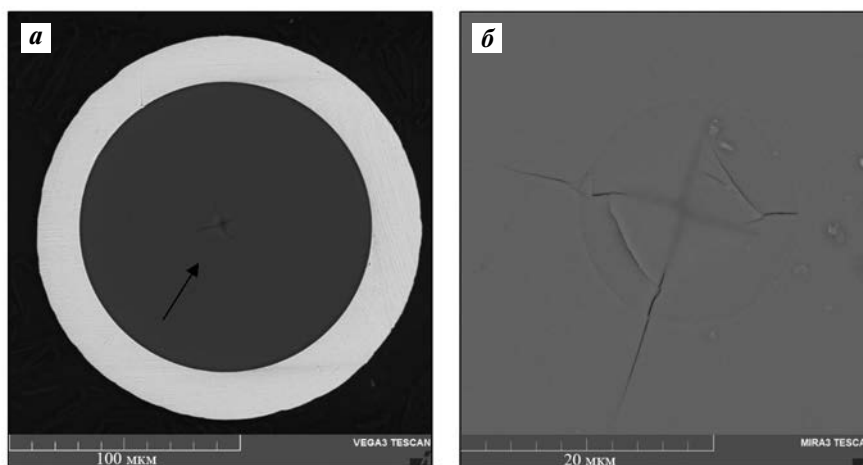


Рис. 2. Торцев оптического волокна с медным покрытием (*a*) и внешний вид отпечатка индентора с радиальными трещинами (*б*)

Стрелкой указано место индентирования

a — увеличение $1000\times$, *б* — $8000\times$

Fig. 2. Copper-coated optical fiber end (*a*) and appearance of indentation with radial cracks (*б*)

Arrow indicates indentation point

a — $1000\times$ magnification, *б* — $8000\times$ magnification

время вытяжки волокно проходит через отверстие, заполненное расплавленным металлом. При этом если температура металла близка к температуре плавления, а ОВ имеет более низкую температуру, то слой металла может «намерзнуть» на поверхности оптического волокна. В результате на волокне образуется гладкое и тонкое металлическое покрытие. Современные технологии предполагают нанесение барьерного слоя графита толщиной порядка 50 нм [13], которое расположено между волокном и металлом.

Преимуществами метода «намораживания» являются достаточная толщина покрытия (10–50 мкм), позволяющая обойтись во многих случаях без дополнительного покрытия, защищающего от механических контактов, сравнительно высокая скорость нанесения и относительная простота. Основным недостатком металлических покрытий, полученных данным способом, заключается в росте оптических потерь в ОВ вследствие микроизгибов, возникающих при намораживании относительно толстой металлической оболочки. Причиной микроизгибных оптических потерь является усадка металлического покрытия при его охлаждении от точки плавления до комнатной температуры, поскольку коэффициент линейного температурного расширения металлов значительно больше, чем у кварцевого стекла (медь — $16,70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, стекло — $0,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Твердость ОВ определяли методом индентирования алмазной пирамидки по А. Виккерсу с помощью твердомера КВ 30 S (фирма «KB Pruftechnik GmbH», Германия). Величина нагрузки составляла 100 г, время выдержки — 15 с. Отпечатки алмазной пирамидки исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Mira 3» (Tescan, Чехия). Коэффициент интенсивности напряжений рассчитывали по полуэмпирической зависимости А. Ниихары [14]:

$$K_{Ic} = 0,203a^2H_v c^{-3/2}, \quad (4)$$

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

Предел прочности ОВ измеряли методом двухточечного изгиба согласно схеме, изображенной на рис. 3, а. Оптическое волокно размещали между двумя металлическими плоскопараллельными пластинами с V-образными канавками, при этом одна из пластин находилась в неподвижном состоянии, а вторую перемещал шаговый мотор с постоянной скоростью (10, 85, 630, 3000 мкм/с) на каждые 15 образцов. При уменьшении радиуса изгиба ОВ и расстояния между канавками напряжение в вершине кварцевого волокна возрастает. При достижении его критического значения волокно разрушается — момент разрушения фиксируется акустическим датчиком. Далее измеряется расстояние

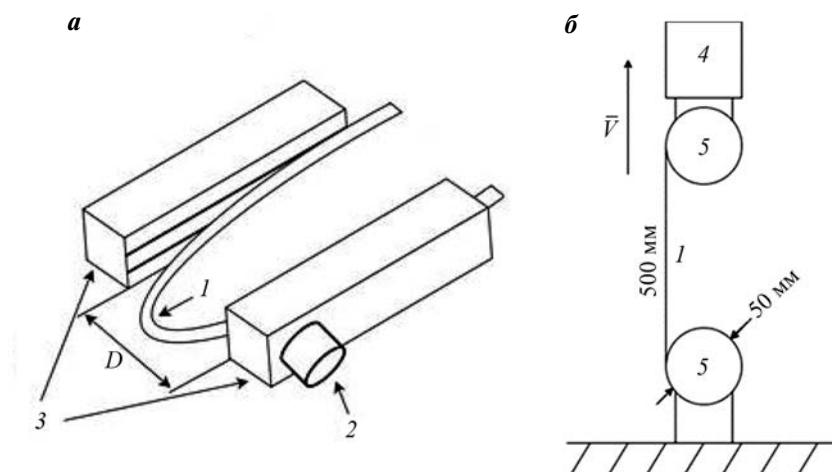


Рис. 3. Схемы двухточечного изгиба оптического волокна (а) и его осевого растяжения (б)

1 — оптическое волокно, 2 — акустический датчик, 3 — металлические плоскопараллельные пластины, 4 — динамометрический датчик, 5 — нагрузочные барабаны, D — расстояние между плоскопараллельными пластинами

Fig. 3. Diagram of two-point optical fiber bending (а) and axial tension of optical fiber (б)

1 — optical fiber, 2 — acoustic sensor, 3 — metal plane-parallel plates, 4 — load cell, 5 — load drums
D — distance between plane-parallel plates

яние между пластинами и рассчитывается предел прочности.

Предел прочности (σ) оптического волокна и относительное удлинение (ε) определяли следующим образом [15]:

$$\sigma = \varepsilon E_0(1 + \lambda \varepsilon), \quad (5)$$

$$\varepsilon = 1,198 \frac{d_f}{D - d_c}, \quad (6)$$

где E_0 — модуль Юнга кварца (72 ГПа); λ — параметр, корректирующий нелинейность зависимости растяжения от прикладываемой нагрузки ($\lambda = 2,125$ [16]); d_f — диаметр сердцевины волокна, мкм; d_c — наружный диаметр волокна по кварцевой оболочке, мкм; D — расстояние между плоскопараллельными пластинами при разрушении волокна, мкм.

Основным преимуществом двухточечного изгиба считается малая длина волокна для одного измерения (около 30 мм). К недостаткам можно отнести завышенные данные предела прочности из-за того, что дефекты расположены хаотично, а способ нагружения влияет только на небольшую длину волокна.

Схематически на рис. 3, б показана установка для определения прочности ОВ методом осевого растяжения. Она состоит из двух натяжных барабанов, шагового двигателя и тензометра. В отличие от метода двухточечного изгиба, в котором область нагрузки ОВ составляет от 10 до 30 мм, в данном методе область нагрузки равна 500 мм. Скорость нагрузочных барабанов составляла 10, 50, 100, 500 мм/мин на каждые 15 образцов оптических волокон. Это позволяет определять различные дефекты и неоднородности, распределенные по всей области нагружения. Предел прочности (σ) оптического волокна рассчитывался по формуле [17]:

$$\sigma = H/(\pi r^2), \quad (7)$$

где H — нагрузка при разрыве, r — радиус кварцевой сердцевины.

Предел прочности в медной оболочке считали исходя из того, что сначала происходило разрушение кварца.

Результаты экспериментальных испытаний механической прочности оптических волокон показывают значительный разброс значений [18], что свидетельствует о наличии в волокнах микротрещин различного размера и является характерной чертой хрупкого разрушения. Теория разруше-

ния кварцевых волокон строится на предположении о хаотичном распределении микротрещин по длине ОВ. Для описания вида распространения поверхностных микротрещин по длине волокна используется статистическая модель, основанная на распределении В. Вейбулла [19]. В распределении предполагается, что вероятность разрушения равна

$$P(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m, \quad (8)$$

где m и σ — экспериментально определяемые параметры.

На основании (8) закон распределения В. Вейбулла обычно записывается в виде [19]:

$$\ln\{\ln[(1 - P(\sigma, L))^{-1}]\} = m \ln(\sigma) + \ln(L) + \text{const}, \quad (9)$$

следовательно, в координатах $\ln\{\ln[(1 - P(\sigma, L))^{-1}]\}$ и $\ln(\sigma)$ функция $P(\sigma, L)$ представляет собой прямую с углом наклона m . Чем меньше разброс прочности, тем круче наклон прямой и, соответственно, больше параметр В. Вейбулла. Для построения графика В. Вейбулла нужно провести i одинаковых испытаний отрезков ОВ и расположить их результаты в порядке возрастания. Далее каждому результату (в зависимости от номера k) нужно присвоить вероятность $P(\sigma_k) = k/(i + 1)$.

Обсуждение результатов

На рис. 2, б представлен типичный отпечаток индентора в ОВ с медным покрытием. Твердость ОВ без покрытия и с медным покрытием по А. Виккерсу составила 812 и 1020 НВ соответственно. Средняя длина радиальных трещин для ОВ без покрытия и с медным покрытием была 10,36 и 5,80 мкм соответственно. Доверительные интервалы значений K_{Ic} составили $1,31 \pm 0,18$ МПа·м^{1/2} для ОВ без покрытия и $3,74 \pm 0,40$ МПа·м^{1/2} для ОВ с медным покрытием. Аналогично результатам [20] подтверждается тот факт, что покрытие оказывает благоприятное влияние на трещиностойкость за счет сжимающих напряжений на поверхности при охлаждении кварца с медным покрытием.

По формуле (7) рассчитана предельная прочность ОВ без покрытия и с медным покрытием. Построены графики В. Вейбулла из выражений (8) и (9), а также найден параметр динамической усталости n_d . По физическому смыслу $1/(1 + n_d)$ есть тангенс угла наклона в координатах $\ln(\sigma)$ и скорости изменения напряжения. В таблице приведены

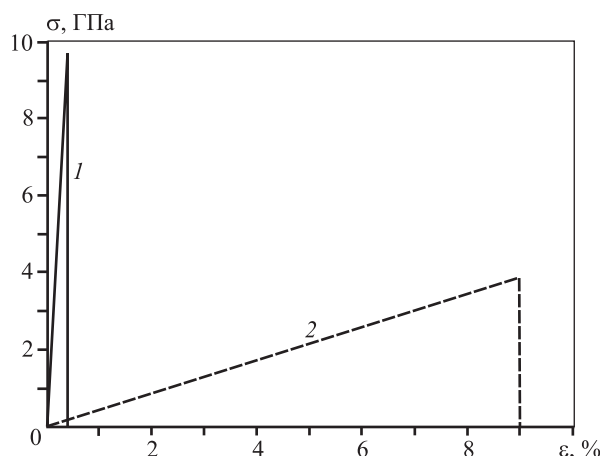


Рис. 4. Типичный график зависимости напряжения от деформации ОВ с медным покрытием

1 – метод двухточечного изгиба, 2 – метод осевого растяжения

Fig. 4. Standard stress-strain plot for copper-coated optical fiber

1 – two-point bending method, 2 – axial tension method

значения трещиностойкости, динамической усталости и прочности ОВ без покрытия и с медным покрытием при различных скоростях нагружения, измеренные двумя различными методами. На рис. 4 показан типичный график зависимости напряжения от деформации, полученный разными методами.

Несмотря на существенную разницу напряжений и деформаций, полученные измерения коррелируют с литературными данными [21, 22].

На рис. 5, а представлены графики В. Вейбулла для ОВ без покрытия и с медным покрытием, построенные с помощью метода двухточечного изгиба. Наблюдаются резкое ухудшение прочности и уменьшение угла наклона (m) у ОВ без покрытия по сравнению с волокном в медном покрытии. Медианная прочность волокна (соответствующая вероятности разрушения $P = 50\%$) без покрытия и с медным покрытием составила около 3 и 10 ГПа соответственно, что в 2 раза меньше теоретического предела прочности [6].

На рис. 5, б представлены графики В. Вейбулла для ОВ без покрытия и с медным покрытием, полученные методом одноосного растяжения. У ОВ без покрытия наблюдается уменьшение предела прочности и параметра m . Медианная прочность волокна без покрытия и с медным покрытием составила около 1 и 4 ГПа соответственно. Такая низкая прочность обусловлена хаотичным распределением дефектов по длине ОВ. Сравнивая два

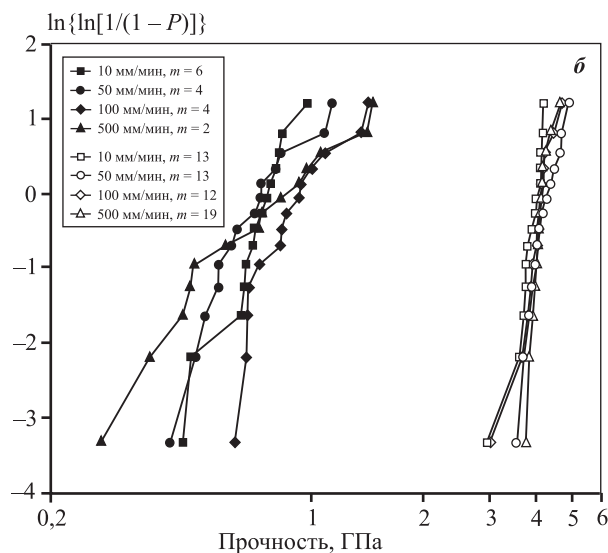
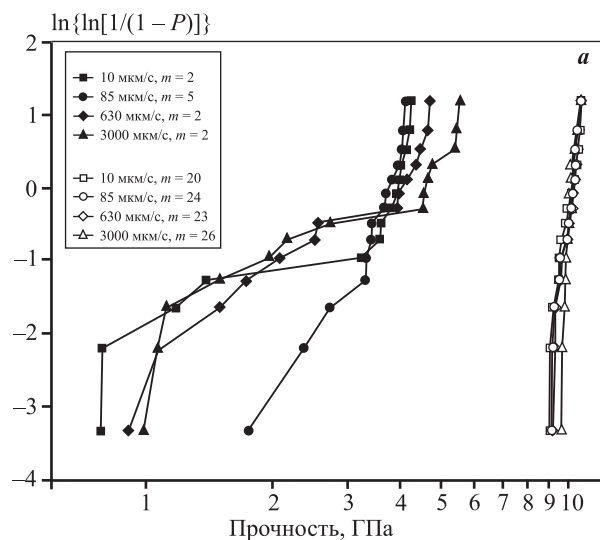


Рис. 5. Распределение В. Вейбулла для оптического волокна, полученное методом двухточечного изгиба (а) и методом одноосного растяжения (б)

Темные значки – ОВ без покрытия, светлые – с медным покрытием

Fig. 5. Weibull distribution for optical fiber obtained by two-point bending method (а) and uniaxial tension method (б)

Dark signs – uncoated optical fiber, light signs – copper-coated optical fiber

метода измерения предела прочности ОВ, следует отметить, что параметр В. Вейбулла m значительно изменяется.

В таблице представлены результаты по трещиностойкости и прочности ОВ без покрытия и с медным покрытием. Видно, что предел прочности у ОВ без покрытия меньше, чем в случае с медным

покрытием, — вероятно, это связано с высокими сжимающими напряжениями, возникающими на поверхности кварца при охлаждении. При увеличении скорости растяжения предел прочности повышается в пределах погрешности, такой же результат был получен ранее [20]. Предел прочности ОВ без покрытия, измеренный методом осевого растяжения, согласуется с литературными данными [23]. Параметр динамической усталости (n_d) у волокон с металлическими покрытиями, по литературным данным [24, 25], превышает значение 100,

измеренное методом двухточечного изгиба. Благодаря нанесению медного покрытия параметр n_d у волокон увеличивается. В дальнейшем это играет огромную роль в прогнозировании их срока службы.

На рис. 6 показана структура медного покрытия после вытяжки из расплава и охлаждения на воздухе, а также после закалки до 300 °С с последующим быстрым охлаждением в воде.

После вытяжки из расплава и охлаждения на воздухе средний размер зерна составил 330 мкм,

Трещиностойкость, прочность и параметр динамической усталости оптических волокон без покрытия и с медным покрытием, определенные разными методами

Crack resistance, strength and dynamic fatigue parameter of uncoated and copper-coated optical fibers measured by different methods

Вид ОВ	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	σ , ГПа		n_d	
		Изгиб*	Растяжение**	Изгиб	Растяжение
Без покрытия	1,31 ± 0,18	3,18 ± 0,83	0,71 ± 0,08	11	10
		3,47 ± 0,43	0,68 ± 0,12		
		3,20 ± 0,89	0,86 ± 0,15		
		3,46 ± 1,10	0,75 ± 0,20		
С медным покрытием	3,73 ± 0,40	9,81 ± 0,38	3,89 ± 0,19	235	85
		9,87 ± 0,32	4,27 ± 0,26		
		9,92 ± 0,32	4,02 ± 0,22		
		9,98 ± 0,22	4,17 ± 0,19		

* При скорости 10, 85, 630, 3000 мкм/с.

** При скорости 10, 50, 100, 500 мм/мин.

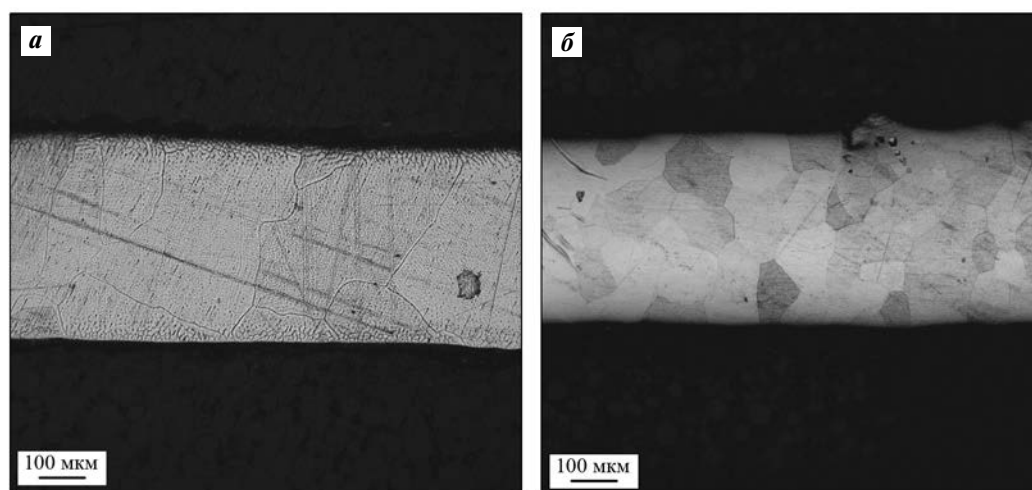


Рис. 6. Структура продольного сечения оптического волокна с медным покрытием после вытяжки (а) и закалки до 300 °С (б)

Fig. 6. Longitudinal section structure of copper-coated optical fiber after drawing (a) and quenching up to 300 °C (b)

при закалке до 300 °С с быстрым охлаждением средний размер зерна был 125 мкм. Дальнейшее понижение до температуры 180 °С оказывало слабое влияние на размер зерна. Таким образом, температура завершения рекристаллизации составляет 300 °С.

Медное покрытие не изменяет структуру кварца, но создает сжимающие напряжения [26], которые, исходя из принципа суперпозиции, понижают растягивающие напряжения в вершине дефектов:

$$\Delta\sigma = E\alpha\Delta t = 12 \cdot 10^{10} \cdot 16,7 \cdot 10^{-6} \cdot 300 = 0,60 \text{ ГПа}, \quad (10)$$

где E — модуль упругости меди; α — разность коэффициентов линейного теплового расширения; температурный интервал $\Delta t = 300$ °С выбран исходя из того, что при данной температуре завершается рекристаллизация меди (рис. 6) [27].

Разницу ($\Delta\sigma_{12}$) между разрушающим напряжением до ($\Delta\sigma_1$) и после ($\Delta\sigma_2$) покрытия медью нашли из предположения, что половина длины дефекта в среднем составила 10 нм [20]. Тогда по формуле (3), выразив из [10] разрушающее напряжение и подставляя измеренные значения трещиностойкости, получили

$$\Delta\sigma_{12} = \Delta\sigma_2 - \Delta\sigma_1 = \frac{K_{1c}^*}{2\sqrt{10}} - \frac{K_{1c}}{2\sqrt{10}} = 0,70 - 0,18 = 0,52 \text{ ГПа}. \quad (11)$$

Хорошее совпадение значений $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma_{12}$ доказывает, что рост трещиностойкости при нанесении медного покрытия на кварцевые волокна обусловлен созданием напряжений сжатия.

Заключение

Нанесение медного покрытия на оптическое волокно повышает предел прочности, трещиностойкость и параметр динамической усталости, что является важнейшим фактором улучшения конструкционной прочности. Проведены сравнительные испытания оптических волокон без покрытия и с медным покрытием. Трещиностойкость кварца без покрытия составила $K_{1c} = 1,31 \pm 0,18 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, с медным покрытием — $K_{1c} = 3,74 \pm 0,40 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Рост трещиностойкости определяют сжимающие напряжения на поверхности при нанесении меди на кварцевые волокна. Определен предел прочности оптического волокна без покрытия и с медным покрытием методами двухточечного изгиба и осевого растяжения. Медианная прочность волокна

без покрытия и с медным покрытием, полученная методом двухточечного изгиба, составила около 3 и 10 ГПа соответственно, что в 2 раза меньше теоретического предела прочности. Медианная прочность волокна без покрытия и с медным покрытием, полученная методом осевого растяжения, составила около 1 и 4 ГПа соответственно. Метод двухточечного изгиба дает завышенные результаты по сравнению с одноосным растяжением. Изменения предела прочности, характерные для волокон с покрытиями, у обоих методов одинаковы. Параметр динамической усталости составил $n_d = 11$ и 235 у волокон без покрытия и с медным покрытием соответственно в случае использования метода двухточечного изгиба, тогда как при определении его методом одноосного растяжения он был равен 10 и 85 соответственно. Высокие значения параметра n_d у волокон с медным покрытием в дальнейшем сыграют главную роль в определении срока службы.

Авторы выражают свою благодарность А.А. Мальковой и Е.А. Ладыжец за содействие в исследовании на сканирующем электронном микроскопе.

Acknowledgments: *The authors thank A.A. Malkova and E.A. Ladyzhets for their assistance in the study on the scanning electron microscope.*

Литература/References

1. Wuilpart M., Gusarov A., Leysen W., Batistoni P., Moreau P., Dandu P., Megret P. Polarimetric optical fibre sensing for plasma current measurement in thermonuclear fusion reactors. In: *Proc. 22-nd Intern. conf. on transparent optical networks (ICTON)*. Bari, Italie, 2020. P. 1—4. DOI: 10.1109/ICTON51198.2020.9203467.
2. Li Bo, Zhao J., Pan A., Mirzazadeh M., Ekici M., Zhou Q., Liu W. Stable propagation of optical solitons in fiber lasers by using symbolic computation. *Int. J. Light Electr. Optics*. 2019. Vol. 178. P. 142—145. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.09.135.
3. Stolov A.A., Simoff D.A., Jie Li. Thermal stability of specialty optical fibers. *J. Lightwave Technol.* 2008. Vol. 26. P. 3443—3451. DOI:10.1109/jlt.2008.925698.
4. Булатов М.И., Азанова И.С., Косолапов А.Ф., Смирнова А.Н., Саранова И.Д. Исследование влияния отрицательных температур на оптические потери волоконного световода в защитно-упрочняющем покрытии на основе полиамидокислоты. *Кр. сообщ. по физике ФИАН*. 2019. No. 9. С. 9—13. Bulatov M.I., Azanova I.S., Kosolapov A.F., Smirnova A.N., Saranova I.D. Effect of below-freezing temperature on

- optical loss of polyimide-coated optical fibers. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2019. Vol. 46. No. 9. P. 9–13. DOI: 10.3103/S1068335619090021.
5. Alexis Mendez, Morse T.F. Specialty optical fibres handbook. Acad. Press, Elsevier, 2007.
6. DiMarcello F.V., Hart A.C., Williams J.C., Kurkjian C.R. High strength furnace-drawn optical fibers. In: *Fiber optics: Advances in research and development*. N.Y.: Plenum Publ. Corp., 1979. P. 125–135. DOI: 10.1007/978-1-4684-3492-7_7.
7. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A*. 1920. Vol. 221. P. 163–198.
8. Irwin G.R. Analysis of Stresses and Strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.* 1957. Vol. 24. P. 361–364.
9. Muraoka M., Abe H. Subcritical crack growth in silica optical fibers in wide range of crack velocities. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79(1). P. 51–57. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb07879.x.
10. Колесников Ю.В., Морозов Е.М. Механика контактного разрушения. М.: Наука, 1989. Kolesnikov Yu.V., Morozov E.M. Contact fracture mechanics. Moscow: Nauka, 1989 (In Russ.).
11. Arridge R.G.C., Heywood D. The freeze-coating of filaments. *Brit. J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 18. P. 447–457.
12. Pinnow D.A., Robertson G.D., Wysocki J.A. Reductions in static fatigue of silica fibers by hermetic jacketing. *Appl. Phys. Lett.* 1979. Vol. 34 (1). P. 17–19.
13. Severin I., Rochdi El Abdi. Mechanical and chemical characteristics of hermetically coated silica optical fibre. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 2494–2499.
14. Гогоци Г.А., Бахта А.В. Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса. *Пробл. прочности*. 1990. No. 9. С. 49–54. Gogotsi G.A., Bashta A.V. The study of ceramics with the Vickers diamond pyramid. *Problemy prochnosti*. 1990. No. 9. P. 49–54 (In Russ.).
15. Matthewson M.J., Kurkjian C.R., Gulati S.T. Strength measurement of optical fibers by bending. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. Vol. 69 (11). P. 815–821. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07366.x
16. Griffioen W. Effect of nonlinear elasticity on measured fatigue data and lifetime estimations of optical fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75 (10). P. 2692–2696.
17. Wiederhorn S.M. Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50 (8). P. 407–414. DOI: 10.1111/j.11512916.1967.tb15145.x
18. Biriukov A.S., Bogatyrvov V.A., Lebedev V.F., Sysolyatin A.A., Khitun A.G. Strength and reliability of metal-coated optical fibers at high temperatures. *MRS Online Proceeding Library*. 1998. Vol. 531. P. 297–300. DOI: 10.1557/PROC-531-297.
19. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.* 1951. Vol. 18. P. 293–297.
20. Булатов М.И., Шацов А.А. Прочность и трещиностойкость кварцевых волокон с полиимидными покрытиями. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 2. С. 22–30. Bulatov M.I., Shatsov A.A. Strength and crack resistance of quartz fibers with polyimide coatings. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 22–30 (In Russ.).
21. Байкова Л.Г., Песина Т.И., Kurkjian C.R., Tang Zh., Куреенко М.Ф., Тихонова Л.В. О методике определения истинной прочности неорганических стекол. *Журн. техн. физики*. 2003. Т. 83. С. 55–60. Baikova L.G., Pesina T.I., Kurkjian C.R., Tang Zh., Kireenko M.F., Tikhonova L.V. On the method for determining the true strength of inorganic glasses. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki (Technical Physics Journal)*. 2003. Vol. 83. P. 55–60 (In Russ.).
22. Kurkjian C.R., Gupta P.K., Brow R.K., Lower N. The intrinsic strength and fatigue of oxide glasses. *J. Non-Crystal. Solids*. 2003. Vol. 316. P. 114–124.
23. Zhangwei Ma., Zhifeng W., Huanhuan Liu, Fufei P., Zhenyi C., Tianxing W. Tensile strength and failure behavior of bare mode fibers. *Opt. Fiber Technol.* 2019. Vol. 52. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.yofte.2019.101966.
24. Bogatyrvov V.A., Bubnov M.M., Dianov E.M., Makarenko A.Y., Rumyantsev S.D., Semjonov S.L., Sysolyatin A.A. High-strength hermetically tin-coated optical fibers. *Opt. Fiber Commun.* 1991. Vol. 4. Paper WL9. P. 115. DOI: 10.1364/ofc.1991.wl9.
25. Tuzzolo M.R., Allegretto A.E., Urruti E.H. Hermetic product performance: ensuring the uniformity of the carbon layer. *Proc. Int. Wire Cable Symp.* 1993. P. 381–385.
26. Иоффе М.А. Теория литейных процессов: Учеб. пос. в 2 т. Т. 1. СПб.: Изд-во СЗТУ. 2009. Ioffe M.A. The theory of foundry processes: an educational and methodological complex. Vol. 1. St. Petersburg: Izd-vo SZTU, 2009 (In Russ.).
27. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. Kolachev B.A., Livanov V.A., Elagin V.I. Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).

УДК 621.762.04

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-66-75

Механические свойства и износостойкость металломатричных композитов на основе сплава Fe–Ni–Cu с полыми корундовыми микросферами

© 2022 г. **М.Я. Бычкова, О.С. Манакова, А.С. Ахметов, А. Кайсинов,
Е.Н. Авдеенко, П.А. Логинов, С. Воротыло**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.01.22 г., доработана 01.02.22 г., подписана в печать 03.02.22 г.

Аннотация: Данная работа посвящена разработке композиционных материалов на основе сплава Fe–Ni–Cu с добавкой полых корундовых микросфер (ПКМ). Композиты были получены методом порошковой металлургии: смешиванием исходных металлических порошков в смесителях различных типов с последующим горячим прессованием. Компактные образцы композитов Fe–Ni–Cu + ПКМ характеризовались высокой относительной плотностью и однородностью микроструктуры. Введение ПКМ приводит к снижению прочности до 30 % (с 1125 до 800 МПа при концентрации ПКМ 15 об.%), однако полученные композиционные материалы сохраняли высокую пластичность. Методом микромеханического моделирования было установлено, что в таких композитах области концентрации напряжений возникают не на границе между ПКМ и матрицей, а на внутренней поверхности самих микросфер. В объеме матрицы вокруг ПКМ, напротив, происходят релаксация напряжений и формирование «разгруженных» областей. Введение ПКМ в матрицу на основе сплава Fe–Ni–Cu позволяет увеличить износ при трении о бетон марки М300 на 50–170 % при использовании фракции 70–100 мкм и на 160–325 % в случае фракции 100–140 мкм. При трении ПКМ выполняют роль резервуара для продуктов износа (частиц бетона), благодаря чему трущаяся поверхность материала матрицы остается свободной от продуктов износа и напрямую контактирует с обрабатываемым материалом. Интенсивный износ композитов с ПКМ делает их перспективными для использования в качестве связки алмазного инструмента, предназначенного для сухой резки бетона и железобетона.

Ключевые слова: алмазный инструмент, металломатричный композит, полые корундовые микросферы, износ, прочность.

Бычкова М.Я. – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВБ МИСИС–ИСМАН, науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», ст. препод. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСИС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: bychkova@shs.misis.ru.

Манакова О.С. – канд. техн. наук, зав. лабораторией НУЦ СВБ МИСИС–ИСМАН. E-mail: manakova_ol@mail.ru.

Ахметов А.С. – учеб. мастер кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСИС». E-mail: aman1aotero@gmail.com.

Кайсинов А. – магистрант кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСИС». E-mail: k_aslan97@mail.com.

Авдеенко Е.Н. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НИТУ «МИСИС». E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», ст. препод. кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСИС». E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Воротыло С. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НИТУ «МИСИС». E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Для цитирования: Бычкова М.Я., Манакова О.С., Ахметов А.С., Кайсинов А., Авдеенко Е.Н., Логинов П.А., Воротыло С. Механические свойства и износостойкость металломатричных композитов на основе сплава Fe–Ni–Cu с полыми корундовыми микросферами. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 66–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-66-75.

Mechanical properties and wear resistance of Fe–Ni–Cu-based metal matrix composites reinforced with hollow corundum microspheres

M.Ya. Bychkova, O.S. Manakova, A.S. Akhmetov, A. Kaysinov, E.N. Avdeenko, P.A. Loginov, S. Vorotilo

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

Received 14.01.2022, revised 01.02.2022, accepted for publication 03.02.2022

Abstract: This paper focuses on the development of composite materials based on the Fe–Ni–Cu alloy with hollow corundum microspheres (HCM). The composites were produced by means of powder metallurgy: by mixing initial metallic powders in various

types of mixers followed by hot pressing. Compact samples of Fe–Ni–Cu + HCM composites featured high relative density and microstructure homogeneity. The introduction of HCM leads to a decrease in strength to 30 % (from 1125 MPa to 800 MPa at a HCM concentration of 15 vol.%). However, resulting composite materials retained high plasticity. It was established by the micromechanical modeling method that such composites have stress concentration regions not at the interface between HCM and the matrix, but on the inner surface of microspheres. On the contrary, the adjacent matrix volume around HCM features stress relaxation and «unloaded» regions formed. HCM introduction into the matrix based on the Fe–Ni–Cu alloy increases wear resulting from friction on M300 concrete by 50–170 % with a grain size of 70–100 µm and by 160–325 % with a grain size of 100–140 µm. During friction, HCMs act as a reservoir for debris (concrete particles), so the matrix surface remains free of wear products and directly contacts the material processed. The heavy wear of composites with HCM makes them promising for use as a binder in diamond tools designed for the dry cutting of concrete and reinforced concrete.

Keywords: diamond tool, metal matrix composite, hollow corundum microspheres, wear, strength.

Bychkova M.Ya. – Cand. Sci. (Eng.), research scientist of Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN, research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», senior lecturer of the Department of powder metallurgy and functional coatings of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: bychkova@shs.misis.ru.

Manakova O.S. – Cand. Sci. (Eng.), head of laboratory of Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: manakova_ol@mail.ru

Akhmetov A.S. – department assistant of the Department of powder metallurgy and functional coatings of NUST «MISIS». E-mail: aman1aotero@gmail.com.

Kaisinov A. – master's student of the Department of powder metallurgy and functional coatings of NUST «MISIS». E-mail: k_aslan97@mail.com.

Avdeenko E.N. – Cand. Sci. (Eng.), junior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of NUST «MISIS». E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Loginov P.A. – Cand. Sci. (Eng.), senior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», senior lecturer of the Department of powder metallurgy and functional coatings of NUST «MISIS». E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Vorotilo S. – Cand. Sci. (Eng.), junior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of NUST «MISIS». E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

For citation: Bychkova M.Ya., Manakova O.S., Akhmetov A.S., Kaisinov A., Avdeenko E.N., Loginov P.A., Vorotilo S. Mechanical properties and wear resistance of Fe–Ni–Cu-based metal matrix composites reinforced with hollow corundum microspheres. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 66–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-66-75.

Введение

Алмазные режущие и шлифовальные инструменты представляют собой большой класс материалов, применяемых в строительстве и горнодобывающей индустрии. Существует большое количество типов инструмента: отрезные сегментные диски, кольцевые сверла, канатные пилы, фрезы, шлифовальные план-шайбы и т.п. Все они производятся методом порошковой металлургии и представляют собой композиционный материал — сочетание алмазных монокристаллов и окружающей их матрицы — связки [1, 2]. Одно из главных достоинств алмазного инструмента — постоянство служебных характеристик: производительности, скорости резания. Это достигается благодаря эффекту самозатачивания [3–5]. Он заключается в циклическом обновлении рабочего слоя в процессе износа при эксплуатации.

При обработке большинства абразивных материалов (бетона, асфальта, природного камня)

алмазный инструмент работает в режиме самозатачивания. Одно из важнейших условий для этого — наличие воды в зоне резания. Смесь воды с пылеобразными продуктами износа формирует абразивный шлам, который постепенно изнашивает связку и приводит к экспозиции нового слоя алмазных зерен. Тем не менее «мокрое» резание в ряде случаев является нежелательным или невозможным — например, при демонтаже и утилизации объектов химических, радиационно-опасных производств, при работе внутри зданий, где закончены интерьерные работы, при сверлении снизу вверх и т.д. Поэтому адаптация существующих видов алмазного инструмента к условиям «сухой» резки, особенно труднообрабатываемых материалов — таких, как железобетон, является актуальной задачей.

Логичным решением данной проблемы является применение в качестве связок материалов

с относительно невысокой прочностью. Связки на основе меди и бронзы удовлетворяют данному требованию. Однако их использование в условиях высоких нагрузок и температур, развивающихся в зоне контакта, может привести к существенной пластической деформации рабочей области и, в результате, к выводу инструмента из строя. Поэтому наиболее перспективным направлением является применение связок на основе железных сплавов (они имеют достаточно высокую температуру плавления, родство к углероду, прочность и технологичность [6–8]) с введением порообразующих агентов. Наличие в связках пор позволит разупрочнить связку и изменить механизм износа при трении.

В качестве порообразователя в связках алмазного инструмента могут быть использованы различные летучие материалы, нагрев которых при спекании сопровождается выделением большого объема газа. К таким добавкам относятся TiH_2 [9], полиметилметакрилат (ПММА) [10], гранулированный сахар [11] и т.д. Принципиально другой вид порообразователя — полые микросферы из различных соединений, химически и термически устойчивых в условиях компактирования алмазных сегментов. Известны работы, где в различные связки (чаще в керамические и полимерные) вводили микросферы из Al_2O_3 [12–14], SiO_2 [15], зольные микросферы [16, 17]. Такой вид модификатора связок имеет ряд преимуществ перед летучими соединениями. Во-первых, применяя микросферы определенного гранулометрического состава, можно контролировать размер пор. Во-вторых, поры, создаваемые микросферами, всегда будут иметь правильную сферическую форму и не приведут к локализации напряжений на границе с матрицей. Среди всех порообразователей наиболее привлекательным является корунд Al_2O_3 благодаря высокому модулю упругости, низкому коэффициенту теплового расширения, химической инертности по отношению к большинству металлов, используемых в качестве связок алмазного инструмента. Применение полых корундовых микросфер (ПКМ) в настоящее время ограничено шлифовальным инструментом, предназначенным для обработки твердых материалов, например корунда, карбида кремния и т.д. Однако такой подход к модифицированию металлической связки является перспективным и для инструмента, предназначенного для сухой резки бетона и железобетона.

В данной работе исследовано влияние ПКМ на структуру и механические свойства связки Fe—Ni—Cu, на ее износостойкость при трении в паре с обрабатываемым материалом (бетоном).

Исходные материалы и методики исследований

В качестве исходных материалов были использованы порошки карбонильного железа марки ВК-3 (средний размер частиц $d = 9$ мкм, ООО «Синтез-ПКЖ», г. Дзержинск), карбонильного никеля марки ПНК-УТЗ ($d = 10$ мкм, АО «Кольская ГМК»), электролитической меди марки ПМС-1 ($d = 35$ мкм, «Уралэлектромедь», г. В. Пышма), корундовые микросферы (фракции 70–100 и 100–140 мкм, АО «КитСтрой», г. С.-Петербург).

Смешивание порошков Fe, Ni и Cu в массовом соотношении 50 : 45 : 5 проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) МПП-1 (Россия) в следующем режиме: скорость вращения барабанов — 300 об/мин, центробежный фактор — 28 g, продолжительность смешивания — 3 мин. Микросферы вводили в смесь с помощью лабораторного смесителя «Turbula» (2 ч, с добавлением 10 % гексана).

Компактирование полученных порошковых смесей осуществляли методом горячего прессования (ГП) на установке Dr. Fritsch (Германия). Температура ГП составляла 950 °С, давление при максимальной температуре — 35 МПа, время выдержки — 3 мин. Таким образом были получены компактные образцы размером 100×100×3 мм, из которых далее вырезали образцы для механических и трибологических испытаний.

Построение и обработку конечно-элементной модели проводили с использованием следующих программных комплексов: ABAQUS CAE 6.14, Intel (R) Fortran Compiler 17.0. Расчеты выполняли в рамках приближения малых деформаций для линейной теории упругости. Для автоматического построения трехмерных расчетных ячеек нанокompозита применялся программный код, реализованный в среде Compaq Visual Fortran.

Измерения предела прочности при изгибе проводили на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC). Определение значений предела прочности осуществляли с использованием программного обеспечения, позволяющего выполнять автоматическую реги-

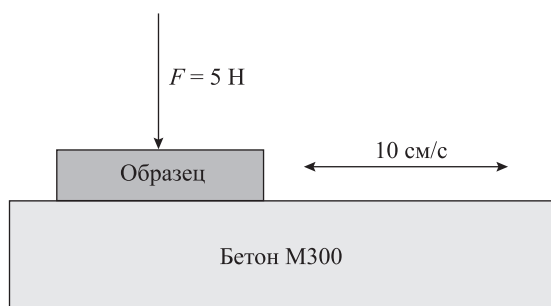


Рис. 1. Схема проведения трибологических испытаний

Fig. 1. Tribological test setup

страцию и статистическую обработку результатов испытания (программа «DIONPro»).

Трибологические испытания образцов связок с добавкой ПКМ выполняли по схеме «стержень—пластина» при возвратно-поступательном движении (рис. 1) на машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария) при условиях, аналогичных приведенным в работах [18—20]. В качестве неподвижного контртела выступали призматические образцы базовой и модифицированной ПКМ-связки Fe—Ni—Cu. Подвижной частью пары трения был шлифованный образец из бетона марки М300. Испытания проводили под нагрузкой 5 Н со скоростью 10 см/с. Суммарный пробег составил 1 км. Износ фиксировали по убыли массы контртела на весах AND (Япония) с точностью до 10—5 г.

Исследование структуры компактных образцов, а также поверхности образцов после трибологических испытаний осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN (Thermo Scientific, США).

Результаты и их обсуждение

Получение композитов с ПКМ

Характер распределения структурных составляющих в композитах Fe—Ni—Cu, модифицированных ПКМ, оценивали методом СЭМ на полированных ГП-образцах. Как видно на рис. 2, ПКМ распределены равномерно в объеме материала и не образуют агломератов. Используемые ПКМ имели достаточно толстые стенки, что позволяло им выдерживать нагрузки при ГП без разрушения. Средний диаметр полости ПКМ составлял 60 мкм.

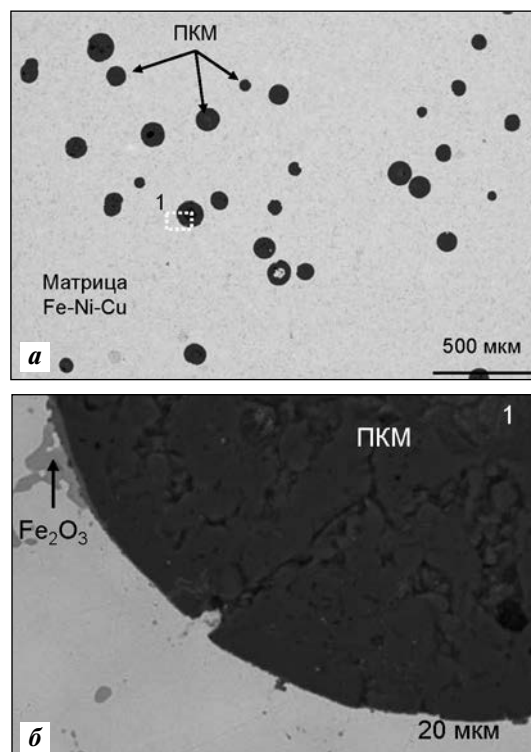


Рис. 2. Микроструктура полированного образца связки Fe—Ni—Cu—5%ПКМ (а)

и изображение границы раздела «матрица—ПКМ» (б)

Fig. 2. Microstructure of polished Fe—Ni—Cu—5%HCM binder sample (а) and image of «matrix—HCM» interface (б)

Прилегание матрицы к ПКМ было идеальным: на границе раздела отсутствовали крупные поры и трещины, которые могли бы повлиять на удержание сфер в материале и, таким образом, на механические свойства композита. Компоненты связки имеют низкую смачиваемость по отношению к Al_2O_3 [21]. Однако важную роль при взаимодействии связки с ПКМ мог играть оксид железа Fe_2O_3 , присутствующий в малых концентрациях (менее 1 %) в качестве примеси в порошковой смеси Fe—Ni—Cu после ее обработки в ПЦМ. Оксиды железа и алюминия обладают частичной растворимостью при температуре 950 °С (5—7 мол.%) [22] и могут образовывать шпинель $FeAl_2O_4$, что положительно сказывается на адгезии компонентов.

Моделирование процессов деформации композитов с ПКМ

Для понимания механизмов деформации и разрушения композитов, содержащих ПКМ, была разработана компьютерная модель, связывающая концентрацию и характер распределения поро-

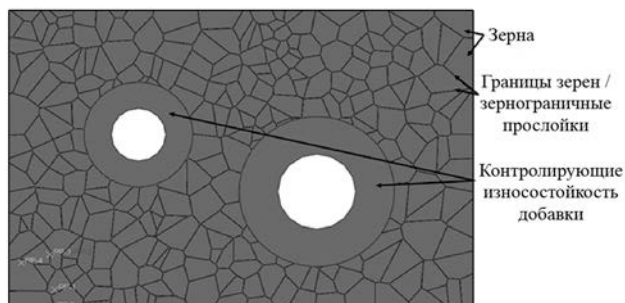


Рис. 3. Модель первого уровня (макромодель), содержащая зерна матрицы размером 5–10 мкм и 3 % контролирующих износостойкость добавок — сфер оксида алюминия диаметром 70–150 мкм

Fig. 3. First-level model (macromodel) containing 5–10 μm matrix grains and 3 % of wear resistance control additives — aluminum oxide spheres 70–150 μm in diameter

образующей добавки с механическими свойствами композитов. Моделируемые композиты представлены следующими структурными составляющими: однофазная твердорастворная матрица + ПКМ.

Контролирующие износостойкость добавки принимались в виде полых сфер диаметром 70–100 мкм с толщиной стенки, составляющей 0,25 % от диаметра.

Для разбиения построенной модели на тетрагональные конечно-элементные сетки применялся подход «встраиваемых разбиений» (embedded elements meshing approach) [23]. Зеренная структура генерировалась с использованием тесселяции Пуассона—Вороного [24]. По результатам исследования микроструктуры композитов на основе сплава Fe—Ni—Cu [25] была построена двухуровневая модель. Модель первого уровня (макромодель) включала в себя зерна размером от 350 нм до 12 мкм, разделенные прослойками зернограницной фазы шириной 70–100 нм, а также контролирующие износостойкость добавки (рис. 3).

Механические свойства металлических матриц, наночастиц и регулирующих износостойкость добавок, использованные для расчета, приведены в табл. 1.

Для анализа распределения напряжений и деформаций в материале при одноосном растягивающем нагружении к одной из поверхностей модельной ячейки прикладывали растягивающее напряжение вдоль оси Y ; при этом противоположная поверхность модельной ячейки была зафиксиро-

Таблица 1. Механические свойства связки Fe—Ni—Cu и ПКМ

Table 1. Mechanical properties of Fe—Ni—Cu binder and HCM

Материал	E , ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
50%Fe—45%Ni—5%Cu [25]	104	256
Al_2O_3 [24]	400	—

рована граничным условием YSUMM (движение вдоль оси Y ограничено). Затем проводился анализ возникающих напряжений и деформаций в различных сечениях модели. Перемещение «верхней» плоскости модельной ячейки вдоль оси Y принимали равным линейной деформации материала, а возникающие силы противодействия (RF — reaction force) в «нижней» плоскости использовали для расчета напряжений в данном сечении материала:

$$S = RF/A, \quad (1)$$

где S — напряжение материала, Па; RF — сила противодействия растяжению, Н; A — площадь сечения модельной ячейки, м^2 .

Известно, что в большинстве случаев добавление армирующих фаз приводит к росту твердости и модуля упругости, но значительному снижению пластичности. Однако, согласно полученным экспериментальным данным, при добавлении контролирующих износостойкость добавок (микросфер) даже в значительно больших количествах (до 15 %) снижения пластичности композита не происходило. Для анализа такого аномального поведения была построена конечно-элементная модель (рис. 4), включающая в себя зеренную структуру матрицы и полые микросферы.

Компьютерные эксперименты показали, что в таких композитах области концентрации напряжений возникают не на границе между частицей и матрицей, а на внутренней поверхности полых микросфер. В объеме матрицы вокруг ПКМ, напротив, происходят релаксация напряжений и формирование «разгруженных» областей (рис. 4, б—г). В случае ПКМ модуль упругости сферы значительно выше модуля упругости матрицы (табл. 1), что позволяет сфере выдерживать высокие нагрузки и обеспечивать делокализацию напряжений вплоть до разрушения сферы.

Результаты, полученные при компьютерном моделировании процессов деформации компози-

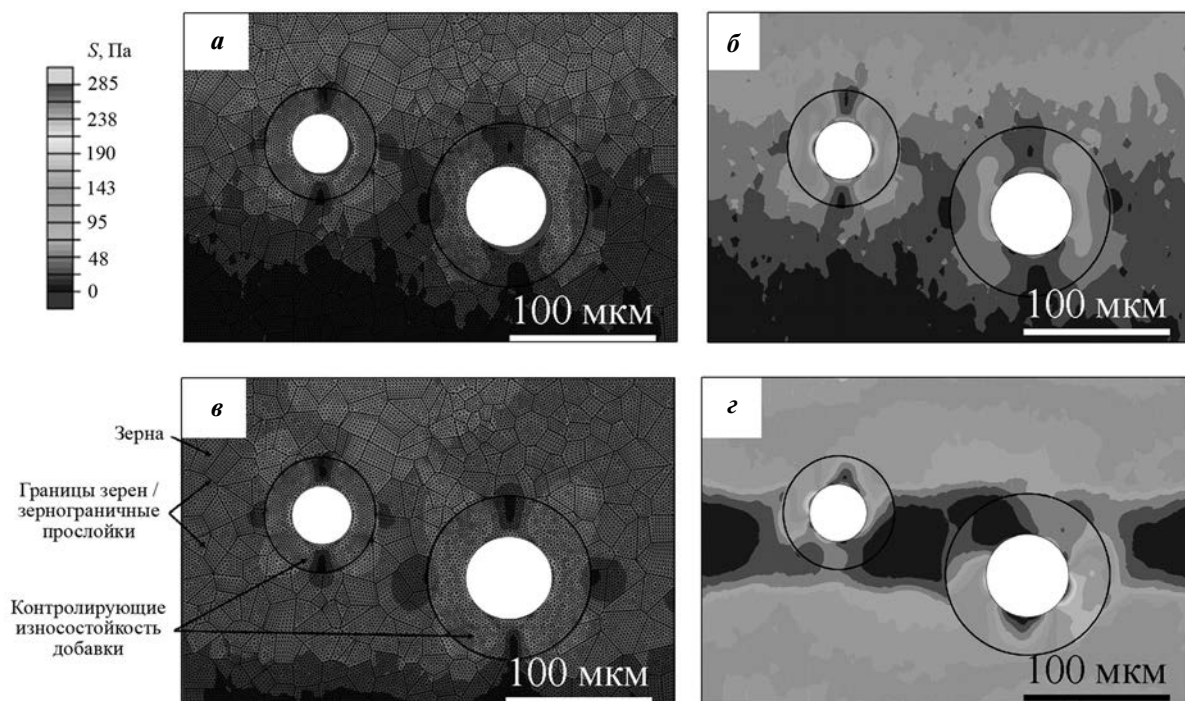


Рис. 4. Микроструктура композита Fe–Ni–Cu + ПКМ при степени деформации $\Delta = 0,30\%$ (а), $0,50\%$ (б), $0,69\%$ (в) и $0,84\%$ (г)

Fig. 4. Microstructure of Fe–Ni–Cu + HCM binder at the degree of strain $\Delta = 0.30\%$ (a), 0.50% (б), 0.69% (в) and 0.84% (г)

тов со связкой Fe–Ni–Cu, позволяют утверждать, что армирование добавками ПКМ представляется перспективным с точки зрения сохранения пластичности.

Исследование механических свойств композиционных материалов Fe–Ni–Cu–ПКМ

С целью исследования прочности композитов с ПКМ методом ГП было изготовлено 2 серии образцов (фракции ПКМ 70–100 мкм и 100–140 мкм). Содержание порообразующей добавки варьировали в диапазоне 3–15 об. %.

Установлено, что самым высоким значением предела прочности при изгибе характеризовались образцы, не содержащие ПКМ, — 1125 МПа (рис. 5). Введение ПКМ приводит к разупрочнению композита. Тем не менее наблюдаемое снижение прочности не является критичным и при максимальных концентрациях порообразующей добавки не превышает 33 % (770–800 МПа).

На рис. 6 представлены деформационные кривые композитов с ПКМ. Самым высоким значением стрелы прогиба $f = 8$ мм в момент разрушения характеризовался базовый сплав Fe–Ni–Cu. С увеличением концентрации ПКМ пластичность

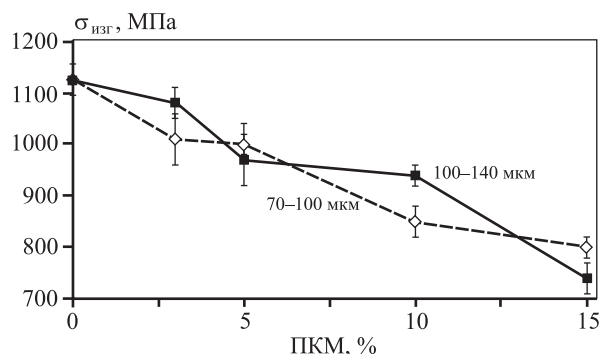


Рис. 5. Графики зависимостей предела прочности при изгибе композитов с матрицей Fe–Ni–Cu от концентрации ПКМ

Fig. 5. Plots of bending strength versus HCM concentration for Fe–Ni–Cu matrix composites

композитов уменьшается. Однако, как видно по характеру кривых, разрушение всех образцов происходит после существенной пластической деформации.

С целью определения механизмов разрушения композитов и выявления роли ПКМ в этих процессах были исследованы микроструктуры изломов после испытаний на изгиб.

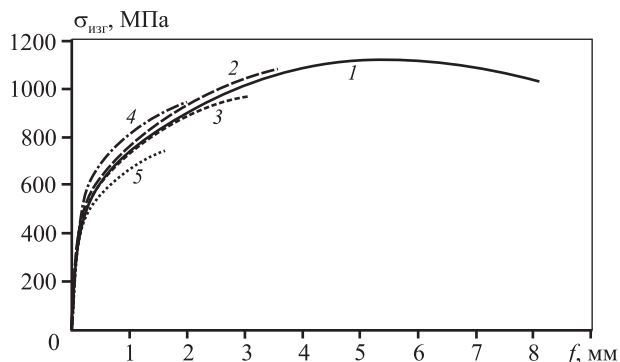


Рис. 6. Кривые деформации композитов на основе сплава Fe–Ni–Cu с ПКМ при изгибе
1 – Fe–Ni–Cu, 2 – 3 % ПКМ, 3 – 5 % ПКМ, 4 – 10 % ПКМ, 5 – 15 % ПКМ

Fig. 6. Flexural strain curves for composites based on Fe–Ni–Cu alloy with HCM

1 – Fe–Ni–Cu, 2 – 3 % HCM, 3 – 5 % HCM, 4 – 10 % HCM, 5 – 15 % HCM

На рис. 7 приведены снимки излома образца Fe–Ni–Cu + X % ПКМ. Большая часть поверхности изломов имеет фасеточное строение, типичное для вязкого разрушения материалов. У незначительной части поверхности излома наблюдаются следы гладких сколов — углублений в

форме полусфер, повторяющих геометрию ПКМ. В этих областях разрушение проходило по границе раздела «матрица–ПКМ» и имело хрупкий характер. Также на изломе можно заметить ПКМ правильной сферической формы, выступающие над поверхностью матрицы. Очевидно, наличие неповрежденных ПКМ указывает на аналогичный характер разрушения (отслоение матрицы от ПКМ).

Большая доля от общего количества ПКМ на изломе была повреждена (см. рис. 7). Как правило, это были сферы, разрушенные в плоскости максимального радиуса. В центральной части таких ПКМ видны полости, а стенки имеют многочисленные радиальные трещины. В данном случае энергия, необходимая для создания микротрещины на границе раздела между матрицей и ПКМ, выше, чем энергия, необходимая для разрушения самой ПКМ. Такой характер разрушения согласуется с результатами микромеханического моделирования и свидетельствует о том, что напряжения при деформации композита преимущественно локализуются внутри микросфер.

Следует отметить, что концентрация ПКМ не влияет на вязкий характер разрушения композита при деформации.

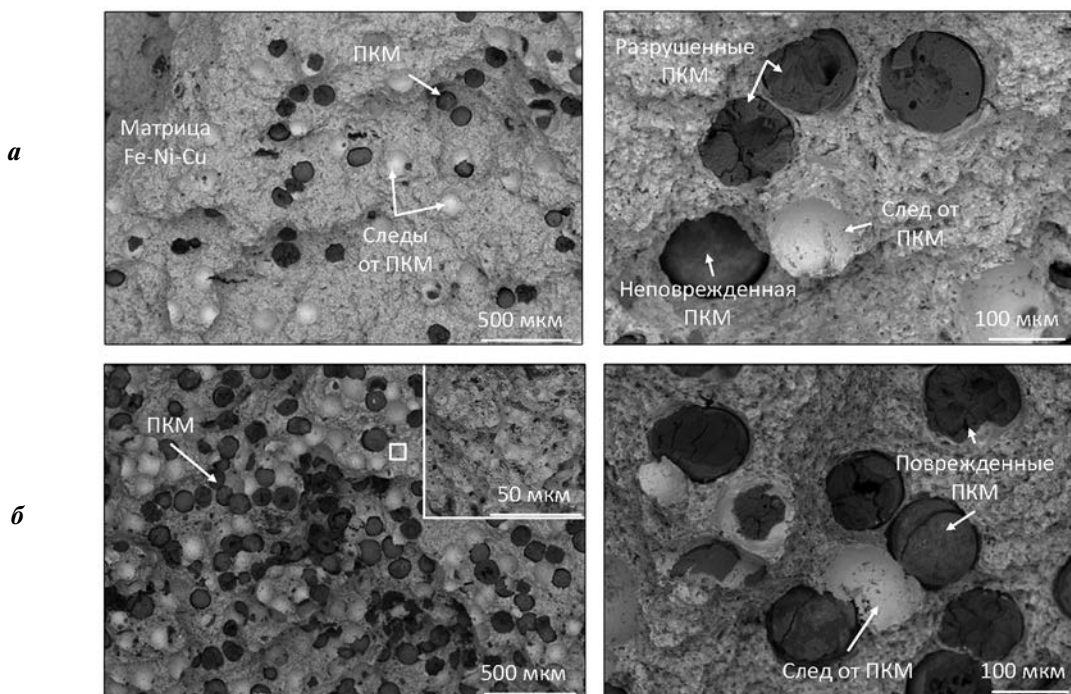


Рис. 7. Структуры изломов композитов Fe–Ni–Cu + 3 % ПКМ (а) и Fe–Ni–Cu + 15 % ПКМ (б)

Fig. 7. Fracture images for Fe–Ni–Cu + 3 % HCM (а) and Fe–Ni–Cu + 15 % HCM (б) composites

Влияние ПКМ на износостойкость связок Fe—Ni—Cu

Результаты трибологических испытаний композитов с ПКМ представлены в табл. 2. Добавка ПКМ, в зависимости от ее концентрации, приводила к увеличению износа на 50—170 % при использовании фракции 70—100 мкм и на 160—325 % — в случае фракции 100—140 мкм.

Для изучения особенностей износа образцы после испытаний были исследованы методом СЭМ. Большая часть поверхности базового образца Fe—Ni—Cu была покрыта продуктами износа контртела и бетонной пластины (рис. 8, *а*). Это свидетельствует о том, что на начальной стадии происходят трение и взаимный абразивный износ пары трения. Появление продуктов износа в месте контакта в процессе испытаний обуславливает формирование промежуточного трибослоя и изменение механизма износа. При увеличении продолжительности процесса трения продукты износа (преимущественно частицы бетона) налипают на контртело, что приводит к изменению состава тру-

Таблица 2. Износ (Δm) композитов Fe—Ni—Cu + X%ПКМ после трибологических испытаний

Table 2. Wear (Δm) of Fe—Ni—Cu + X%HCM composites after tribological tests

Доля ПКМ X, %	Фракция ПКМ, мкм	Δm , 10^{-4} г
0	—	2,0
3	70—100	3,0
5	70—100	3,2
10	70—100	3,0
15	70—100	5,4
3	100—140	5,2
5	100—140	5,4
10	100—140	8,4
15	100—140	8,5

щихся поверхностей на «бетон/бетон» (рис. 9, *а*). В этих условиях износ контртела из сплава Fe—Ni—Cu останавливается.

На рис. 8, *б* представлен снимок образца Fe—

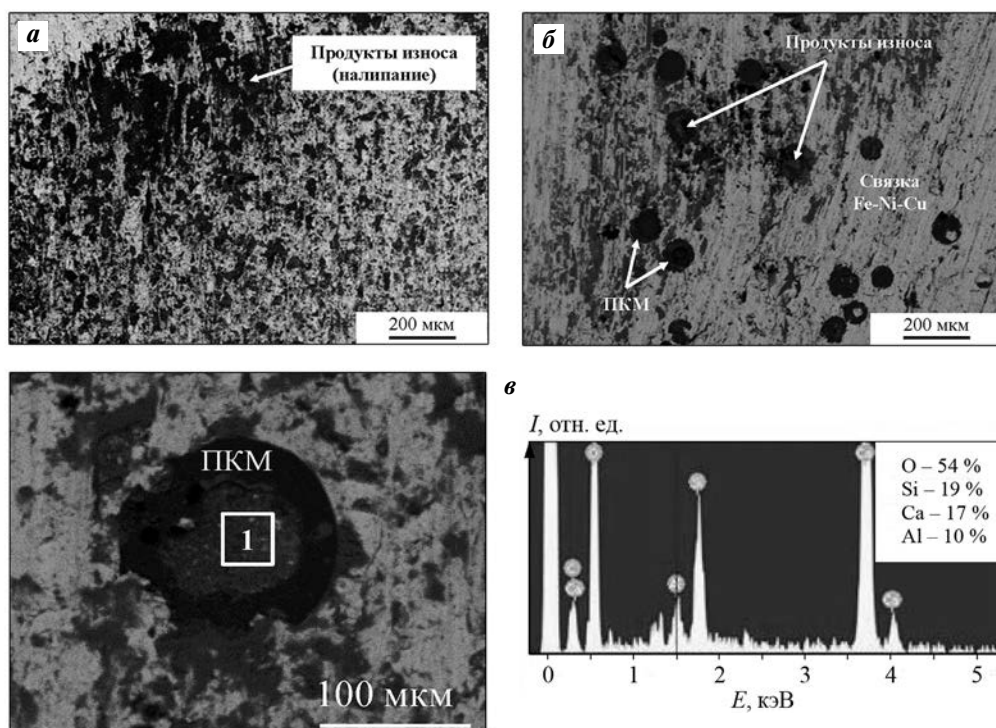


Рис. 8. Изображения поверхностей образцов Fe—Ni—Cu (*а*) и Fe—Ni—Cu + 5 % ПКМ (*б*) после трибологических испытаний и крупное изображение ПКМ, заполненной продуктами износа, со спектром ЭДС из выделенной области (*в*)

Fig. 8. Surface images of Fe—Ni—Cu (*a*) and Fe—Ni—Cu + 5 % HCM (*b*) samples after tribological tests and close-up image of HCM filled with debris, with EDX spectrum from highlighted area (*в*)

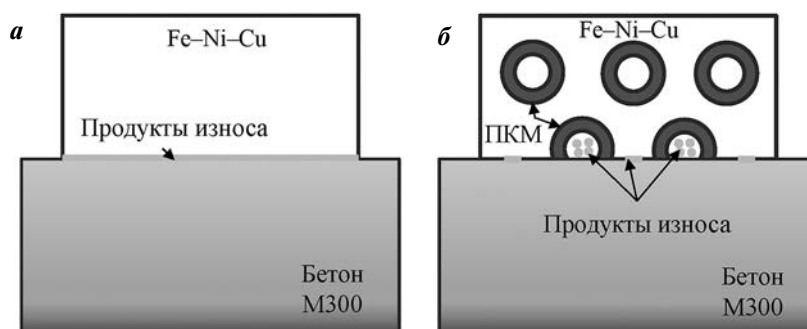


Рис. 9. Схематическое изображение пар трения «Fe–Ni–Cu/бетон М300» (а) и «Fe–Ni–Cu + 15 % ПКМ/бетон М300» (б)

Fig. 9. Schematic image of «Fe–Ni–Cu/M300 concrete» (а) and «Fe–Ni–Cu + 15 % HCM/M300 concrete» (б) friction pairs

Ni–Cu + 5 % ПКМ после трибологических испытаний. Большая часть поверхности матрицы не покрыта продуктами износа. Образовавшиеся борозды, направленные параллельно направлению движения в паре трения, свидетельствуют об абразивном износе контртела. Полости всех ПКМ заполнены продуктами износа (частицами бетона), что подтверждается результатами ЭДС (рис. 8, в).

Изменение механизма и количественное увеличение износа (см. табл. 2) при введении ПКМ связаны с их ролью резервуара для продуктов износа. Частицы бетона выводятся из области контакта и заполняют полости ПКМ (рис. 9). За счет этого значительная часть поверхности материала матрицы остается свободной от продуктов износа и продолжает контактировать с абразивным материалом. Это приводит к интенсивному изнашиванию данных композитов, что является важным условием для их использования в качестве связок алмазного инструмента, предназначенного для сухой резки бетона и железобетона.

Указанное представление о механизмах износа в исследованных парах трения подтверждается количественными данными (см. табл. 2), согласно которым увеличение содержания ПКМ и их среднего размера, а следовательно, и общего объема пустот для заполнения продуктами износа, приводит к более интенсивному изнашиванию.

Другим возможным объяснением повышения износа образцов с добавками ПКМ является рост абразивности шлама, который происходит за счет хрупкого разрушения ПКМ и попадания их осколков в контактную зону. Однако учитывая отсутствие выкрашивания ПКМ на поверхности композита и их надежное закрепление в матрице, реализация такого механизма будет более вероят-

ной при значении износа композита, соизмеримом с диаметром ПКМ.

Выводы

1. Методами порошковой металлургии были получены компактные образцы композиционных материалов на основе сплава Fe–Ni–Cu с добавками 3–15 % ПКМ различного фракционного состава.

2. Добавка ПКМ в матрицу на основе сплава Fe–Ni–Cu обуславливает снижение прочности (до 33 % при концентрации ПКМ 15 об.%), но не приводит к изменению вязкого характера разрушения. Методом микромеханического моделирования установлено, что при деформации композитов Fe–Ni–Cu–X%ПКМ локализация напряжений происходит на внутренних стенках микросфер, что было подтверждено при исследованиях микроструктур изломов образцов после механических испытаний.

3. Введение ПКМ в матрицу на основе сплава Fe–Ni–Cu позволяет увеличить износ при трении о бетон марки М300 на 50–170 % и 160–325 % при использовании соответственно фракций 70–100 мкм и 100–140 мкм. При трении ПКМ выполняют роль резервуара для продуктов износа (частиц бетона), благодаря чему трущаяся поверхность материала матрицы остается свободной от продуктов износа и напрямую контактирует с обрабатываемым материалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 17-79-20384.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИТУ «МИСиС» докт. техн. наук М.И. Петржику и канд. техн. наук С.К. Муканову за помощь в обсуждении полученных результатов.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation as part of Project № 17-79-20384.

The authors thank NUST «MISIS» staff, M.I. Petrzhik, Doctor of Engineering, and S.K. Mukanov, PhD in Engineering, for their assistance in the discussion of findings.

Литература/References

1. Loginov P.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Petrzhik M.I., Bychkova M.Ya., Mishnaevsky Jr.L. Hybrid metallic nanocomposites for extra wear-resistant diamond machining tools. *Int. J. Refract. Met. H.* 2018. Vol. 71. P. 36–44.
2. Konstanty J. Powder metallurgy diamond tools. Oxford: Elsevier, 2006.
3. Konstanty J.S., Tyrula D. Wear mechanism of iron-base diamond-impregnated tool composites. *Wear.* 2013. Vol. 303. Iss. 1–2. P. 533–540.
4. Malevich N., Müller C.H., Dreier J., Kansteiner M., Biermann D., De Pinho Ferreira M., Tillmann W. Experimental and statistical analysis of the wear of diamond impregnated tools. *Wear.* 2021. Vol. 468–469. Paper 203574.
5. Liu W., Gao D. Study on the anti-wear performance of diamond impregnated drill bits. *Int. J. Refract. Met. H.* 2021. Vol. 99. Paper 105577.
6. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Yutskevych S.S. Mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn materials with different amounts of CrB₂ used as matrices for diamond-containing composites. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 4. P. 251–263.
7. Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Kuzin M., Gevorkyan E.S. Influence of diamond–matrix transition zone structure on mechanical properties and wear of sintered diamond-containing composites based on Fe–Cu–Ni–Sn matrix with varying CrB₂ content. *Int. J. Refract. Met. H.* 2021. Vol. 100. Paper 105655.
8. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Dub S.N., Kolodnitskyi V.M., Nesterenko Yu.V., Kuzin N.O., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN metal matrix for diamond containing composites. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
9. Loginov P.A., Sidorenko D.A., Shvyndina N.V., Sviridova T.A., Churyumov A.Yu., Levashov E.A. Effect of Ti and TiH₂ doping on mechanical and adhesive properties of Fe–Co–Ni binder to diamond in cutting tools. *Int. J. Refract. Met. H.* 2019. Vol. 79. P. 69–78.
10. Lv X., Lin Z., Zhu Y., Zhao J., Zhao G. Effect of PMMA pore former on microstructure and mechanical properties of vitrified bond CBN grinding wheels. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 1893–1899.
11. Mao J.B., Zhang F.L., Liao G.C., Zhou Y.M., Huang H.P., Wang C.Y., Wu S.H. Effect of granulated sugar as pore former on the microstructure and mechanical properties of the vitrified bond cubic boron nitride grinding wheels. *Mater. Design.* 2014. Vol. 60. P. 328–333.
12. Ding W.F., Xu J.H., Chen Z.Z., Yang C.Y., Song C.J., Fu Y.C. Fabrication and performance of porous metal-bonded CBN grinding wheels using alumina bubble particles as pore-forming agents. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. Vol. 67. P. 1309–1315.
13. Zhao B., Yu T., Ding W., Li X. Effects of pore structure and distribution on strength of porous Cu–Sn–Ti alumina composites. *Chinese J. Aeronaut.* 2017. Vol. 30 (6). P. 2004–2015.
14. Wang C.C., Zhang F.L., Pan J.S., Mao J.B., Long Y., Huang H.P., Wang C.Y., Lin H.T., Deng X., Wu S.H. An experimental study on preparation of vitrified bond diamond grinding wheel with hollow spherical corundum granules as pore former. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. Vol. 93. P. 595–603.
15. Wu Y., Yan Q., Zhang X. Wear behavior of metal bond diamond composite with hollow spherical silica particles as pore former. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2019. Vol. 104. P. 4757–4767.
16. Yin Y., Fang J., Xue Q. Effect of fly ash cenosphere pore formers on the microstructure and mechanical properties of vitrified diamond grinding wheels. *Int. J. Refract. Met. H.* 2017. Vol. 67. P. 82–89.
17. Yin Y., Xu P., Fang J., Yang J. Effect of fly ash cenosphere–SiO₂ core-shell microspheres on physical properties and microstructures of vitrified bond diamond tools. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 103. Paper 107703.
18. Перегудов А.Б., Ешидоржиев В.Д., Петржик М.И., Климова А.И. Оценка износостойкости искусственных гарнитурных зубов in vitro при модельном возвратно-поступательном движении. *Стоматология для всех: International Dental Review.* 2013. No. 4. С. 20–25.
19. Перегудов А.Б., Ешидоржиев В.Д., Петржик М.И., Климова А.И. Evaluation of the wear resistance of artificial garniture teeth in vitro during model reciprocating motion. *Stomatologiya dlya vseh (International Dental Review).* 2013. No. 4. P. 20–25 (In Russ.).
20. Петржик М.И., Левашов Е.А. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. *Crystallogr. Rep.* 2007. Vol. 52. Iss. 6. P. 966–974.
21. Петржик М.И., Филонов М.Р., Печеркин К.А., Левашов Е.А., Олесова В.Н., Поздеев А.И. Износостойкость и механические свойства сплавов медицинского назначения. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2005. No. 6. С. 62–69.
22. Петржик М.И., Филонов М.Р., Печеркин К.А., Левашов Е.А., Олесова В.Н., Поздеев А.И. Wear resistance and mechanical properties of medical alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2005. Vol. 6. P. 62–69 (In Russ.).
23. Xuan C., Shibata H., Sukenaga S., Jonsson P.G., Nakajima K. Wettability of Al₂O₃, MgO and Ti₂O₃ by liquid iron and steel. *ISIJ Int.* 2015. Vol. 55. No. 9. P. 1882–1890.
24. Raghavan V. Al–Fe–O (aluminum-iron-oxygen). *J. Phase Equilib. Diff.* 2010. Vol. 31. P. 367.
25. Puso M.A., Sanders J., Settgastr R., Liu B. An embedded mesh method in a multiple material ALE. *Comput. Method. Appl. M.* 2012. Vol. 245–246. P. 273–289.
26. Zhang P., Karimpour M., Balint D., Lin J., Farrugia D. A controlled Poisson Voronoi tessellation for grain and cohesive boundary generation applied to crystal plasticity analysis. *Comp. Mater. Sci.* 2012. Vol. 64. P. 84–89.
27. Loginov P.A., Avdeenko E.N., Zaitsev A.A., Levashov E.A. Structure and properties of powder alloys Fe–(45–15)%Ni–(10–5)%Cu, obtained via mechanical alloying. *CIS Iron Steel Rev.* 2021. Vol. 22. P. 82–87.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-76-87

Влияние добавки железа на структуру и свойства фрикционного порошкового материала на основе меди, работающего в условиях трения со смазкой

© 2022 г. А.Ф. Ильющенко¹, А.В. Лешок¹, Л.Н. Дьячкова¹, В.П. Бирюков²

¹ Институт порошковой металлургии (ИПМ) им. акад. О.В. Романа НАН Беларуси, г. Минск, Респ. Беларусь

² Институт машиноведения (ИМАШ) им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 16.09.21 г., доработана 14.12.21 г., подписана в печать 16.12.21 г.

Аннотация: Машины и механизмы содержат отвечающие за их движение и остановку узлы, использующие фрикционные материалы. К таким узлам относятся маслоохлаждаемые тормоза, гидромеханические коробки передач, муфты. В них применяются преимущественно фрикционные материалы на основе меди, обеспечивающие высокие значения коэффициента трения и износостойкости. Таким материалам присущ эффективный теплоотвод, так как в указанных зонах за незначительный промежуток времени выделяется большое количество тепла. В работе представлены результаты исследований влияния введения железа во фрикционный порошковый материал на основе бронзы БрО6 и БрО12 на его структуру, механические и триботехнические свойства. Показано, что введение железа способствует повышению коэффициента трения фрикционного материала на основе БрО6 с 0,034 до 0,055, а на основе БрО12 – с 0,042 до 0,073. Определено, что предел прочности при сжатии фрикционного материала на основе БрО12 без добавки железа составляет 340 МПа, при введении 10 об.% Fe – 310 МПа, а при 50 об.% Fe – 180 МПа. Это объясняется тем, что при содержании железа более 30 об.% структура материала из каркасной переходит в матричную, температура спекания которой выше температуры, применяемой в работе для спекания фрикционного материала. Установлено, что для фрикционного материала на основе БрО6 в медной фазе имеются как округлые, так и вытянутые включения размером до 2,5 мкм с содержанием в них железа 30–50 %. В материале на основе БрО12 наблюдается большее количество включений железа в медной фазе – их размер более значителен, длина достигает 20 мкм, а содержание железа в них составляет 49–73 %.

Ключевые слова: фрикционный порошковый материал на основе оловянистой бронзы, добавка железа, структура, прочность, коэффициент трения, износ.

Ильющенко А.Ф. – докт. техн. наук, проф., акад. НАН Беларуси, директор Института порошковой металлургии (ИПМ) им. акад. О.В. Романа НАНБ (220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: alexil@mail.belpak.by.

Лешок А.В. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. ИПМ НАНБ. E-mail: sdilav@tut.by.

Дьячкова Л.Н. – докт. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр., зав. лабораторией ИПМ НАНБ. E-mail: dyachkova@tut.by.

Бирюков В.П. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории «Физические методы упрочнения поверхностей трения» ИМАШ РАН (101000, г. Москва, М. Харитоньевский пер., 4). E-mail: laser-52@yandex.ru.

Для цитирования: Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Дьячкова Л.Н., Бирюков В.П. Влияние добавки железа на структуру и свойства фрикционного порошкового материала на основе меди, работающего в условиях трения со смазкой. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 1. С. 76–87. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-76-87.

Effect of iron addition on the structure and properties of copper-based friction powder material used under friction conditions with lubrication

A.Ph. Ilyushchanka¹, A.V. Liashok¹, L.N. Dyachkova¹, V.P. Biryukov²

¹ Institute of Powder Metallurgy (IPM) n.a. acad. O.V. Roman of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

² Institute of Mechanical Engineering n.a. A.A. Blagonravov of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received 16.09.2021, revised 14.12.2021, accepted for publication 16.12.2021

Abstract: Machines and mechanisms contain units responsible for their movement and stopping, and such units use friction materials. These units include oil-cooled brakes, hydromechanical transmissions, and clutches. They use mainly copper-

based friction materials providing the high coefficient of friction and wear resistance. These materials feature by effective heat dissipation since a large amount of heat is released in these areas for a short period of time. The paper presents the results of studies into the effect of iron addition into a frictional powder material based on BrO6 and BrO12 bronze on its structure, mechanical and tribotechnical properties. It was shown that the introduction of iron contributes to an increase in the coefficient of friction from 0.034 to 0.055 for the BrO6-based friction material and from 0.042 to 0.073 for the BrO12-based friction material. It was determined that the ultimate compression strength of the BrO12-based friction material is 340 MPa without iron addition, 310 MPa at 10 vol.% of iron, and 180 MPa at 50 vol.% of iron. This is due to the fact that the iron content of more than 30 vol.% results in the change of the frame structure of the material to the matrix one having a sintering temperature higher than the temperature used in the paper for friction material sintering. It was found that for the BrO6-based friction material there are both rounded and elongated inclusions in the copper phase up to 2.5 μm in size with the iron content of 30–50 %. In the BrO12-based material there are more iron inclusions in the copper phase and their size are much larger, the length of inclusions reaches 20 μm , and the iron content in them is 49–73 %.

Keywords: friction powder material based on tin bronze, iron addition, structure, strength, coefficient of friction, wear.

Ilyushchanka A.Ph. – Dr. Sci. (Eng.), prof., academician of National Academy of Sciences of Belarus (NASB), director of the Institute of Powder Metallurgy (IPM) n.a. acad. O.V. Roman of NASB (220005, Belarus, Minsk, Platonova str., 41). E-mail: alexil@mail.belpak.by.

Liashok A.V. – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of IPM NASB. E-mail: sdilav@tut.by.

Dyachkova L.N. – Dr. Sci. (Eng.), associate prof., leading researcher, head of Laboratory of IPM NASB. E-mail: dyachkova@tut.by.

Biryukov V.P. – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the Laboratory «Physical methods of friction surface hardening» of the Institute of Mechanical Engineering n.a. A.A. Blagonravov of the Russian Academy of Sciences (101000, Russia, Moscow, Malyi Khariton'evskii per., 4). E-mail: laser-52@yandex.ru.

For citation: Ilyushchanka A.Ph., Liashok A.V., Dyachkova L.N., Biryukov V.P. Effect of iron addition on the structure and properties of copper-based friction powder material used under friction conditions with lubrication. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 76–87 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-76-87.

Введение

Фрикционные узлы в машинах и механизмах отвечают за их движение и остановку. Такими узлами являются маслоохлаждаемые тормоза, гидромеханические коробки передач, муфты. Работают они преимущественно в условиях трения со смазкой, а необходимые функции им обеспечивают фрикционные материалы, из которых они изготавливаются. Наличие смазки приводит к снижению коэффициента трения и повышению износостойкости, тем самым увеличивая ресурс работы узла [1, 2].

Фрикционные материалы используются в узлах трения в виде сегментов для узлов сухого трения и в виде дисков для узлов, работающих со смазкой. В работе [3] приведены способы получения дисков и показано, что наиболее перспективным с точки зрения производительности, возможности варьирования свойств и получения дисков большого диаметра является способ, в котором фрикционный слой получают методом свободной насыпки материала с последующим предварительным его спеканием, уплотнением и окончательным спеканием с целью получения требуемой пористости и структуры.

Наиболее широко для работы в условиях трения со смазкой применяются фрикционные порошковые материалы на основе оловянистой бронзы. Они обладают высокой износостойкостью, теплопроводностью, коррозионной стойкостью [4, 5], однако в процессе эксплуатации не обеспечивают высокое и стабильное значение коэффициента трения, что необходимо для эффективной и стабильной работы фрикционного узла. Улучшение свойств возможно за счет создания гетерогенной структуры путем использования добавок различного состава.

Основной добавкой является порошок природного или искусственного графита различной дисперсности и строения в количестве 25–55 об.%. Графит существенно влияет на коэффициент трения порошковой бронзы, его стабильность и стойкость к формированию задира [6–8].

Для повышения коэффициента трения вводят добавки с твердостью, существенно превышающей твердость металлической основы, — порошки оксидов, карбидов, боридов различного гранулометрического состава [9–12].

Керамические порошки, в зависимости от твердости, оказывают различное влияние на механизм

контактного взаимодействия. Авторы работы [13] показали, что использованная в составе фрикционного материала добавка карбида кремния обеспечивает высокое значение коэффициента трения (до 0,65 при работе без смазки). А введение добавки SiO_2 , по данным [14], позволяет повысить значение коэффициента трения и износостойкость материала на основе меди.

Кроме твердых керамических добавок, в составе фрикционного материала могут применяться добавки, способные образовывать карбиды в процессе спекания. Авторы [15, 16] показали, что добавки титана и железохромистого сплава ПХ-30 в процессе спекания фрикционного медно-графитового материала образуют карбиды титана или хрома, благодаря чему повышается коэффициент трения фрикционного материала, работающего в условиях смазки, до 0,05—0,07.

Введение порошка железа оказывает положительное влияние на физико-механические и триботехнические свойства антифрикционных мате-

риалов на медной основе. Согласно [17], при этом можно повысить нагрузку на материал, рабочую температуру и давление на контактной поверхности [18], прочность, износостойкость и трещиностойкость [19].

Автор работы [20] отмечает, что добавка железа в количестве 4—6 % повышает износостойкость фрикционного материала на основе меди, а в случае использования 6—8 % Fe износостойкость снижается, однако этот эффект не объясняется.

Цель работы — исследование влияния добавки железа на структуру и свойства порошкового фрикционного материала на основе оловянистой бронзы с 6 и 12 % олова, работающего в условиях трения со смазкой.

Методика исследований

Объектом исследования служил фрикционный материал на основе оловянистой бронзы с 6 и 12 мас.% олова с добавкой 30 об.% порошка графита

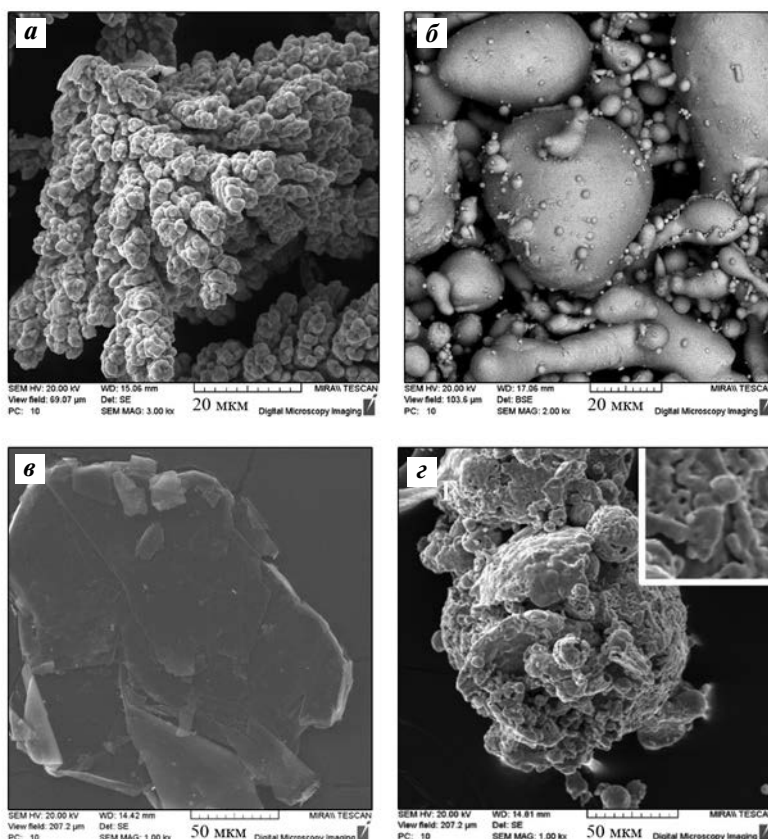


Рис. 1. Форма частиц исходных порошков, используемых для получения фрикционного материала
а — ПМС-1; б — ПО-1; в — ГЭ-1; з — ПЖРВ 3.200

Fig. 1. Particle shape of initial powders used for friction material production
а — PMS-1; б — PO-1; в — GE-1; з — PZhrV 3.200

та элементного (ГОСТ 7478-75). Железо вводили в виде порошка марки ПЖРВ 3.200 в количестве 10—40 об.% с интервалом варьирования 5 %.

Шихту материала получали смешиванием порошков меди марки ПМС-1 (средний размер частиц 80 мкм, рис. 1, а), олова марки ПО-1 ($d = 30$ мкм, рис. 1, б), графита марки ГЭ-1 (с частицами чешуйчатой формы диаметром 100 мкм и толщиной 30—70 мкм, рис. 1, в) и железа марки ПЖРВ 3.200 ($d = 100$ мкм, рис. 1, г) в лопастном смесителе в течение 45 мин.

Для испытаний свойств фрикционных материалов изготавливали образцы дисков по следующей схеме:

- нанесение методом свободной насыпки смеси исходных порошков на поверхность диска из стали 65Г с помощью специальной технологической оснастки;

- предварительное спекание в защитно-восстановительной атмосфере диссоциированного аммиака при температуре 840 °С в течение 50 мин;

- чеканка заготовки фрикционного диска на механическом прессе пуансоном, имеющим профиль в виде сетки, для формования маслоотводящих каналов и пазов и получения необходимой пористости 12—18 % [21];

- спекание под давлением 0,1 МПа при температуре 840 °С в течение 3 ч в атмосфере диссоциированного аммиака.

Полученный образец фрикционного диска представлен на рис. 2.

Исследование триботехнических свойств образцов фрикционного диска проводили на машине трения ИМ-58 (ООО «НПО Точприбор»,

г. Санкт-Петербург) по следующим режимам: начальная скорость торможения — 10 м/с; удельная нагрузка — 4,0 МПа; момент инерции маховых масс — 0,56 Н·м·с²; работа трения — 27,5 кДж. В качестве контртела использовали диск из стали 65Г с твердостью 260—320 НВ, шероховатостью рабочей поверхности $R_a = 0,7 \pm 0,8$ и размерами, идентичными размерам фрикционного слоя.

Изучение структуры осуществляли с помощью оптического микроскопа МЕФ-3 (Австрия) и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA (Tescan, Чехия), который применялся также для исследования морфологии поверхности трения. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили с помощью приставки INCA 350 (Oxford Instruments, Великобритания), фазовый состав — на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku, Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Результаты и их обсуждение

Структура фрикционного материала

Металлографический анализ показал, что формирование структуры при введении железа зависит от содержания олова в медной основе, железо влияет также на степень однородности медной фазы по олову. Если в материале на основе БрОб без добавки железа содержание олова в медной фазе составляет 5,8—6,9 % (табл. к рис. 3, а), а в случае БрО12 — 12,5—13,1 % (табл. к рис. 3, б), то при введении железа доля олова составляет соответственно 6,4—8,8 % (табл. к рис. 3, в) и 12,8—14,2 % (табл. к рис. 3, г). Отмечается также перераспределение олова в медной фазе: в местах с повышенным содержанием железа количество олова меньше (см. табл. к рис. 3, в и г). Это объясняется замедлением диффузии олова в медь при введении железа.

При содержании олова 6 мас.% частицы железа в материале преимущественно обособлены, внутри их сохраняется пористость, характерная для исходного порошка железа, имеющего губчатую форму (рис. 3, в). В материале с 12 мас.% Sn температура плавления медной основы ниже, чем с 6 % Sn, соответственно скорость диффузии выше и железо диффундирует в медную основу на большую глубину (рис. 3, г). Содержание меди в железной фазе при этом составляет 2—3 %, а в медной основе железо находится в пределах 1,5—2,0 %. При большем содержании добавки количество включений железа в медной фазе выше. Такое же явление наблюдали авторы [22].



Рис. 2. Образец фрикционного диска для проведения испытаний

Fig. 2. Friction disk sample for tests

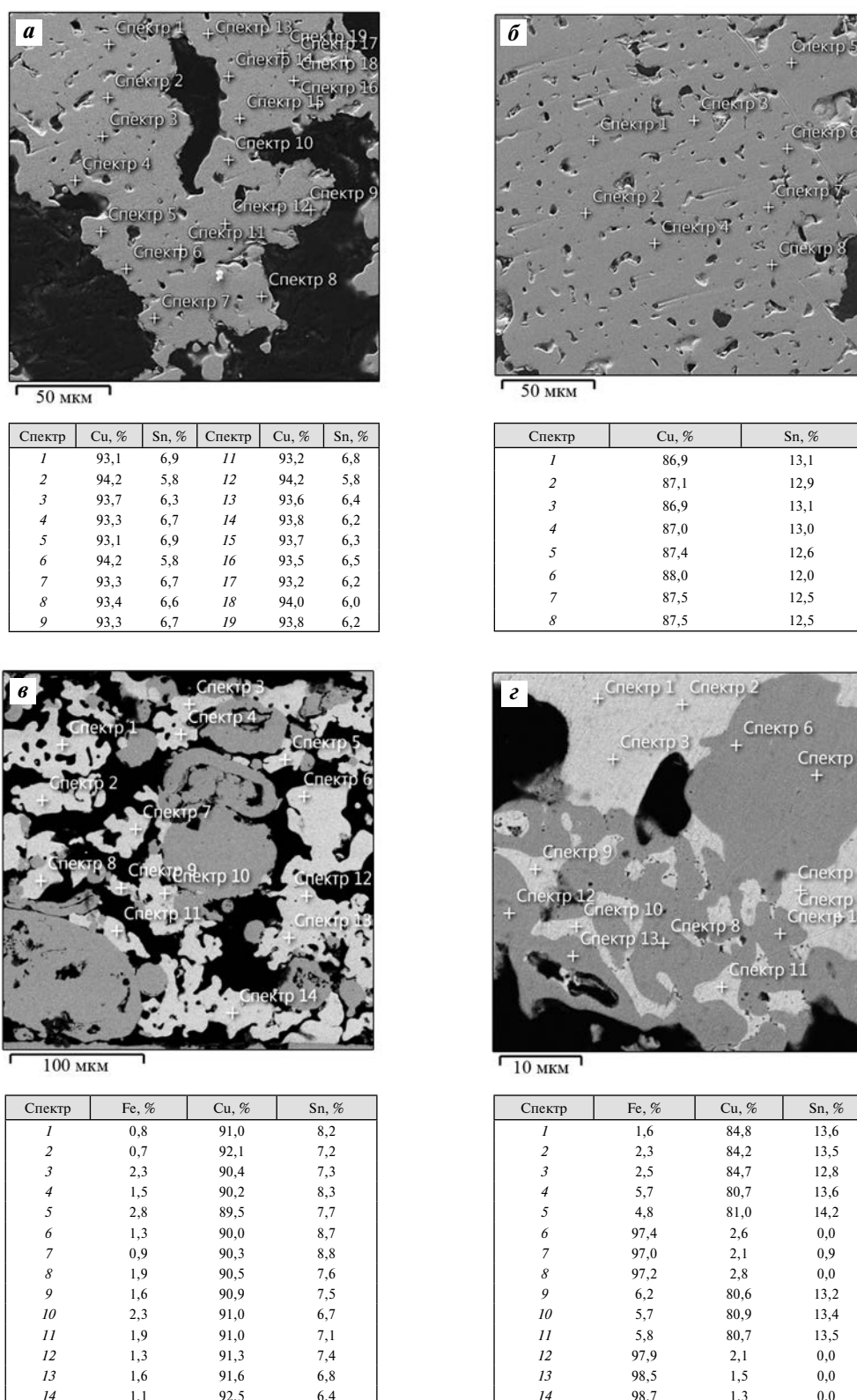


Рис. 3. Распределение олова во фрикционном материале на основе бронзы

а, б – без добавки железа; **в, г** – 30 об.% Fe; **а, в** – BrO6; **б, г** – BrO12

Fig. 3. Tin distribution in bronze-based friction material

а, б – without iron addition; **в, г** – 30 vol.% Fe; **а, в** – BrO6; **б, г** – BrO12

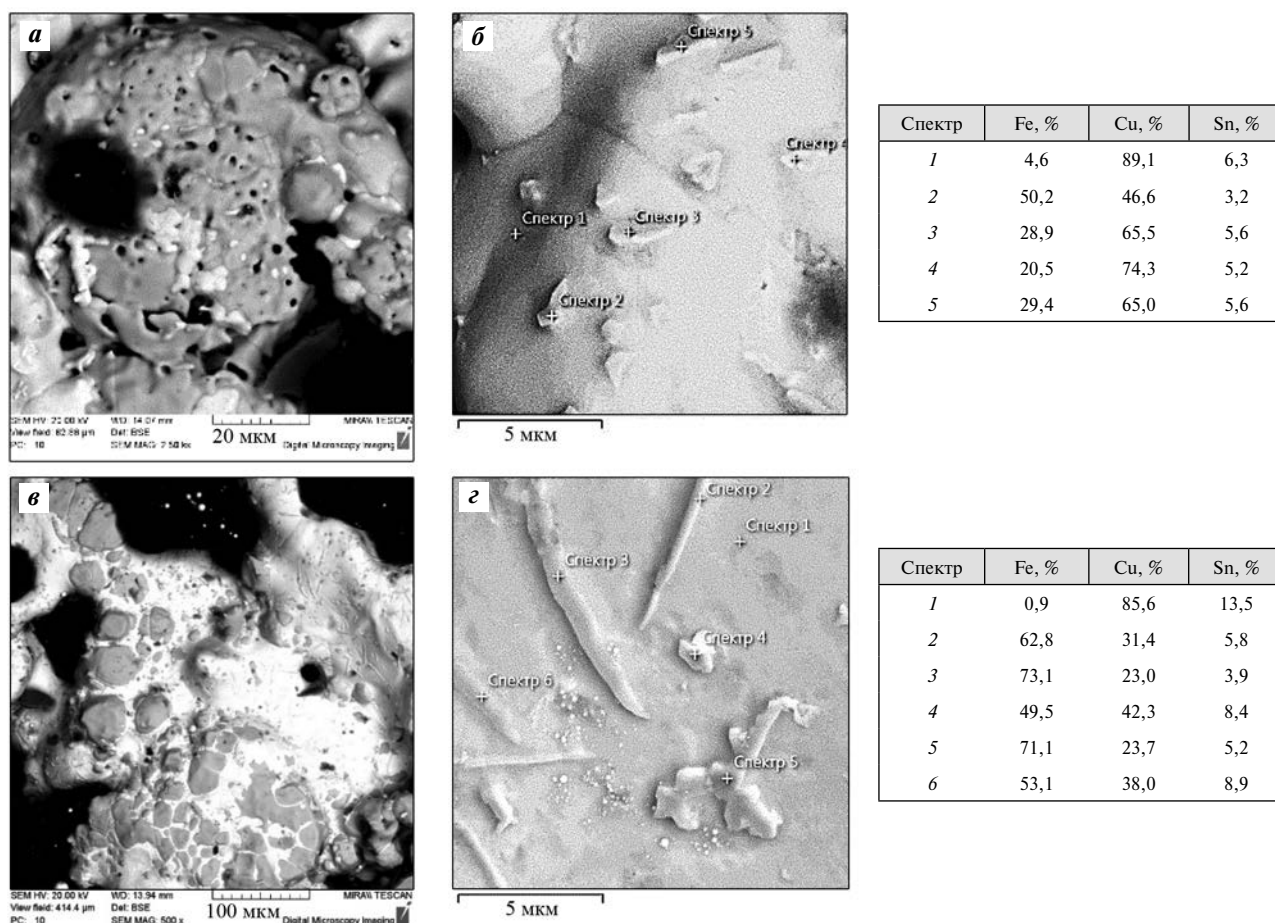


Рис. 4. Фрактограммы изломов фрикционного слоя диска из материала на основе бронзы с 40 об.% железа
а, б – BrO6; в, г – BrO12; а, в – структура; б, г – точечный анализ

Fig. 4. XRD patterns of friction layer fractures for a disk made of bronze-based material with 40 vol.% of iron
а, б – BrO6; в, г – BrO12; а, в – structure; б, г – spot analysis

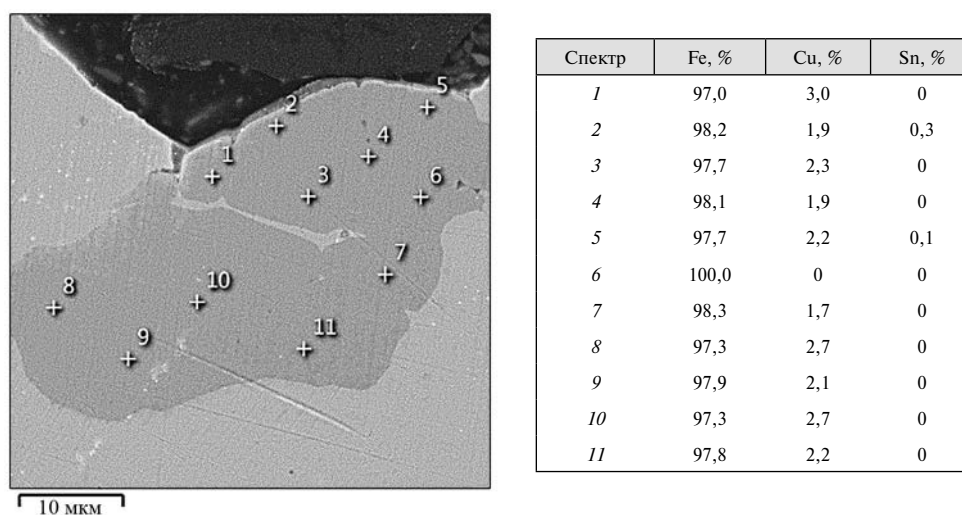


Рис. 5. Точечный анализ железного включения в медной фазе фрикционного материала на основе BrO12 с добавкой 40 об.% железа

Fig. 5. Spot analysis of iron inclusion in the copper phase of BrO12-based friction material with 40 vol.% of iron added

Железо оказывает влияние и на степень однородности медной фазы по олову. Если без добавки железа в материале на основе БрО6 содержание олова в медной фазе изменяется от 5,8 до 6,9 % (табл. к рис. 3, а), а в случае БрО12 — от 12,5 до 13,1 % (табл. к рис. 3, б), то при введении железа изменение содержания олова составляет соответственно 6,4–8,8 % (табл. к рис. 3, в) и 12,8–14,2 % (табл. к рис. 3, г). Это объясняется замедлением диффузии олова в медь при введении железа.

Исследование фрактограмм разрушения фрикционного материала на основе БрО6 выявило, что в медной фазе имеются как округлые, так и вытянутые включения размером до 2,5 мкм (рис. 4, а). Вследствие незначительной толщины включений корректно определить их состав не представляется возможным, но, по данным МРСА, содержание железа в них составляет 30–50 %.

В материале на основе БрО12 количество включений железа в медной фазе и их размер значительно больше (рис. 4, б). Длина включений достигает 20 мкм, а содержание железа в них составляет 49–73 %.

Включения железа неоднородны по составу. На границе с медной фазой в них содержится до 3,0 % меди и 0,3 % олова, в центре — до 2 % меди, а олово отсутствует (рис. 5).

Свойства фрикционного материала

Увеличение содержания железа приводит к снижению прочности фрикционного материала (рис. 6). Так, предел прочности при сжатии фрикционного материала на основе БрО12 без добавки

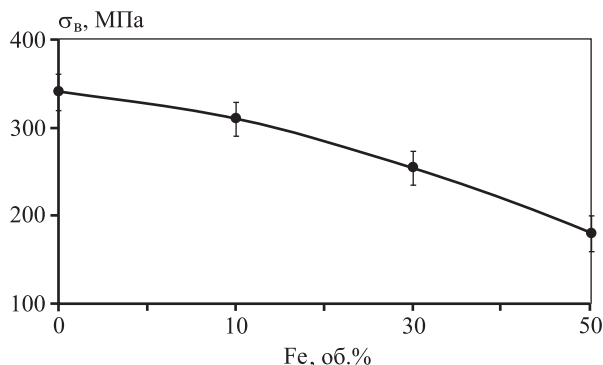


Рис. 6. Влияние содержания железа на предел прочности при сжатии фрикционного материала на основе БрО12

Fig. 6. Effect of iron content on strength limit at BrO12-based friction material compression

железа составляет 340 МПа, при введении 10 об.% Fe — 310 МПа, а при 50 об.% Fe — 180 МПа. Это объясняется тем, что при наличии более 30 об.% железа структура материала из каркасной переходит в матричную, температура спекания которой выше температуры, применяемой в работе для спекания фрикционного материала. Этот эффект приводит к снижению не только прочности фрикционного материала, но и износостойкости, так как при трении меняется характер износа, что будет показано далее.

Введение железа влияет и на триботехнические свойства фрикционного материала (рис. 7). Коэффициент трения фрикционного материала на основе БрО12 с увеличением содержания железа от 10 до 50 об.% возрастает с 0,042 до 0,073, на основе БрО6 — с 0,034 (10 об.% Fe) до 0,055 (40 об.% Fe). Снижение износостойкости материала на основе бронзы происходит при повышении содержания железа, независимо от количества

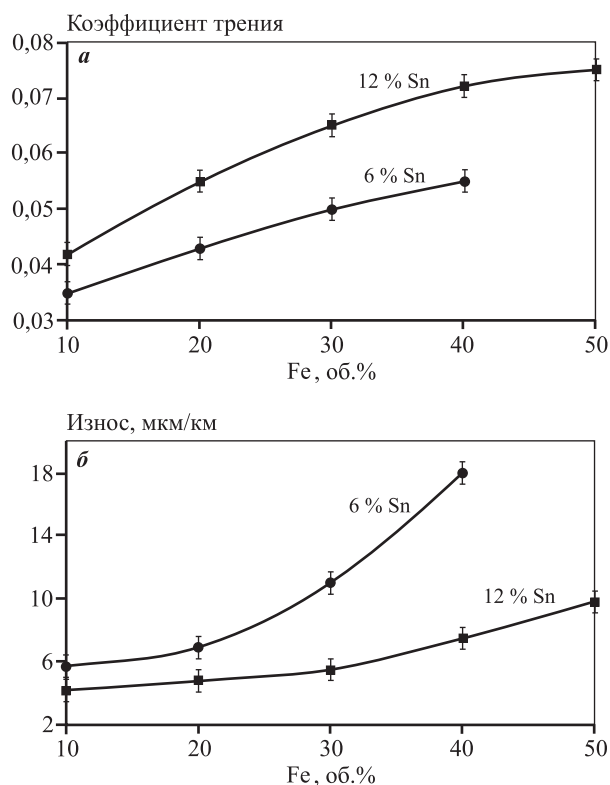


Рис. 7. Влияние содержания железа на коэффициент трения (а) и износ (б) фрикционного материала на основе БрО6 и БрО12

Fig. 7. Effect of iron content on the coefficient of friction (а) and wear (б) of BrO6- and BrO12-based friction material

олова в медной основе. Особенно значительный рост износа наблюдается в материале на основе БрО6. Так, при увеличении доли железа с 20 до 40 об.% износ возрастает с 2 до 6 мкм/км в материале на основе БрО12 и с 6 до 18 мкм/км (практически в 3 раза) в материале на основе БрО6. При 50 об.% железа износ материала на основе БрО12 составил 8 мкм/км, а на основе БрО6 — более 25 мкм/км, т.е. наблюдался катастрофический износ. Это обусловлено, как и в случае прочности, структурой материала — отсутствием прочного межчастичного контакта.

При введении железа во фрикционный материал на основе оловянистой бронзы меняются характер зависимости коэффициента трения от времени фрикционного контакта и механизм изнашивания фрикционного материала и контртела.

В материале без добавки железа в начальный момент фрикционного контакта наблюдается резкое увеличение коэффициента трения, а затем стремительное его снижение (рис. 8, кр. 1), а в случае введения 30 об.% Fe происходит плавное снижение этого показателя (рис. 8, кр. 2). Данный эффект выявляет преимущества материала с добавкой железа, так как обеспечивается плавность работы узла трения, поскольку исключается формирование динамических нагрузок в момент

замыкания и фрикционного контакта и устанавливается стабильность значения коэффициента трения во всем интервале процесса фрикционного взаимодействия.

Колебания коэффициента трения, наблюдаемые на кривых 1 и 2 на рис. 8, вызваны особенностями используемого тензометрического датчика давления и создаваемыми возмущениями в процессе работы стенда. Разница в амплитудах колебания кривых 1 и 2 находится в пределах погрешности измерительного датчика.

Особенности изнашивания

Исследование поверхности износа исследуемых материалов показало, что характер износа медной фазы во фрикционном материале при введении железа в количестве менее 30 об.% не изменяется, имеет место адгезионный износ (рис. 9). Повышенный износ при увеличении добавки железа более 30 об.% объясняется эффектом не только адгезионного характера износа, но и абразивного, возникающего вследствие выкрашивания частиц железа, недостаточно спеченных и не имеющих прочного межчастичного контакта с медной основой, что и подтвердило нецелесообразность введения железа во фрикционный материал в количестве более 30 об.%. Кроме того, в этом случае наблюдается и повышенный износ контртела.

На поверхности контртела, работающего в паре с материалом без добавки железа, отмечается образование зон с различной морфологией. Области на наружном и внутреннем диаметрах поверхности контртела имеют одинаковую морфологию, характерную для абразивного и адгезионного изнашиваний (рис. 10, а, поз. 1). В центральной части контртела (рис. 10, а, поз. 2) характер изнашивания существенно отличается — формируются нанодисперсная пористость и лакуны, являющиеся дополнительными объемами для смазки, что характерно для изнашивания высокоизносостойких материалов [20, 23].

Введение железа более 30 об.% приводит к преобладанию структурных элементов, характерных для абразивного изнашивания (рис. 10, б).

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности трения контртела, работающего в паре с фрикционным материалом с добавкой 40 об.% Fe, выявил отсутствие следов переноса меди и олова из фрикционного материала (рис. 11).

В работе [22] показано, что при работе в паре с

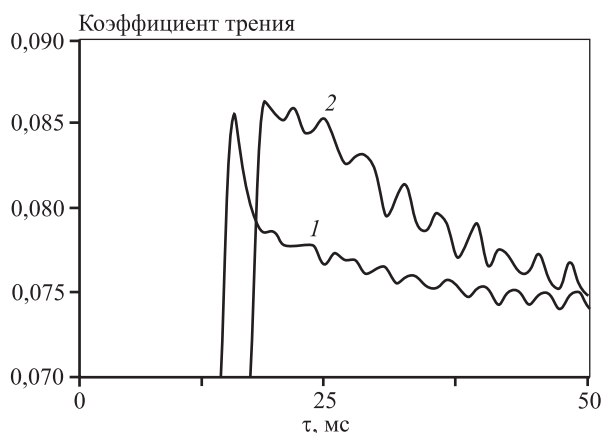


Рис. 8. Влияние введения железа во фрикционный материал на основе БрО12 на характер изменения коэффициента трения во времени в начальный момент фрикционного контакта

1 — без добавки железа; 2 — 30 об.% Fe

Fig. 8. Effect of iron addition to BrO12-based friction material on the coefficient of friction behavior in time at the beginning of frictional contact

1 — without iron addition; 2 — 30 vol.% Fe

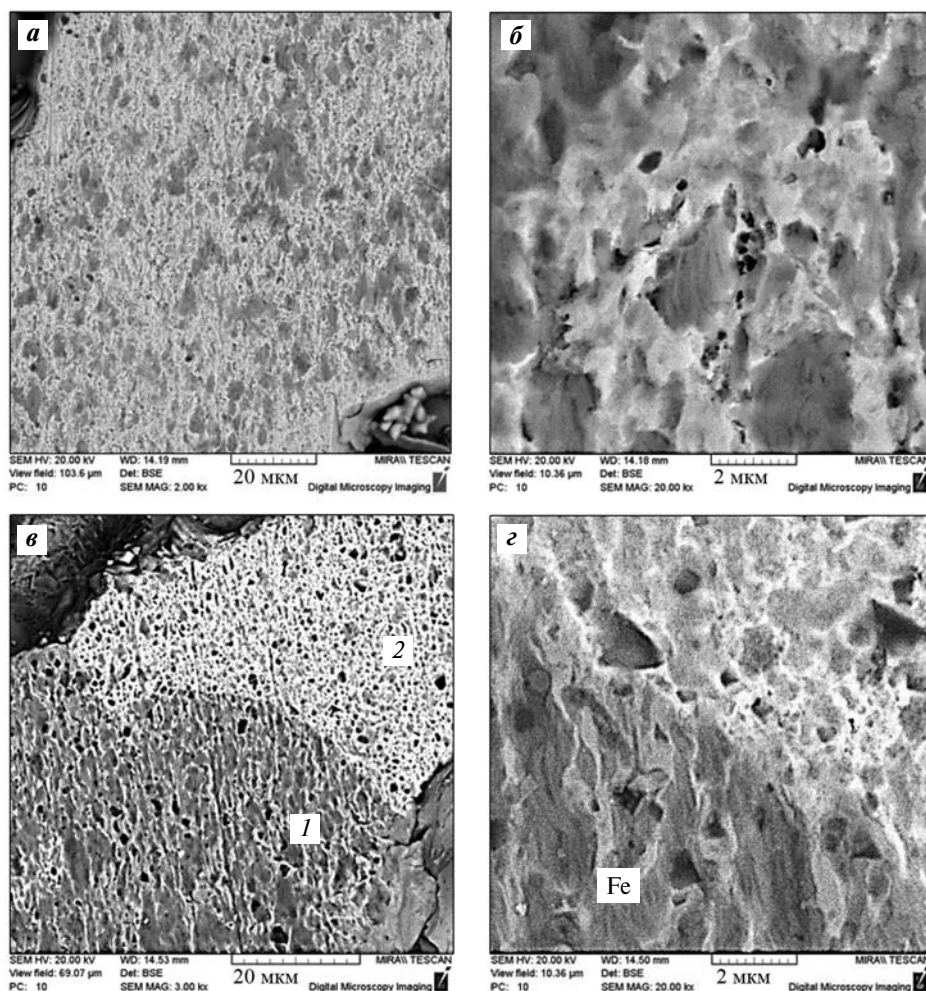


Рис. 9. Морфология поверхности трения фрикционного материала на основе BrO12

a, б – без добавки железа; *в, з* – 30 об.% Fe

1 – область с повышенным содержанием железа, граничащая с железной частицей; *2* – область бронзы BrO12

a, в – увеличение 3000 $\times$; *б, з* – 20000 $\times$

Fig. 9. Friction surface morphology of BrO12-based friction material

a, б – without iron addition; *в, з* – 30 vol.% Fe

1 – area with increased iron content adjacent to iron particle; *2* – BrO12 bronze area

a, в – 3000 $\times$ magnification; *б, з* – 20000 $\times$ magnification

фрикционным материалом на основе бронзы без добавки железа на контртело переносится слой меди и олова.

Наличие слоя меди и олова на контртеле приводит к увеличению количества участков схватывания, а следовательно, к снижению износостойкости фрикционного материала и повышению давления на фрикционную пару до момента заклинивания. Так, введение 20 об.% Fe во фрикционный материал на основе BrO12 с 30 об.% графита ГЭ-1 позволило увеличить давление заедания в 1,2 раза (рис. 12).

Закключение

В результате проведенных исследований влияния добавки железа на структуру и свойства порошкового фрикционного материала на основе оловянистой бронзы с 6 и 12 % олова, работающего в условиях трения со смазкой, установлено, что введение железа влияет на однородность распределения олова в медной фазе. Так, при содержании олова 6 мас.% его доля в медной фазе изменяется от 5,8–6,9 % без железа до 6,4–8,8 % при его введении, а при 12 мас.% Sn – соответственно

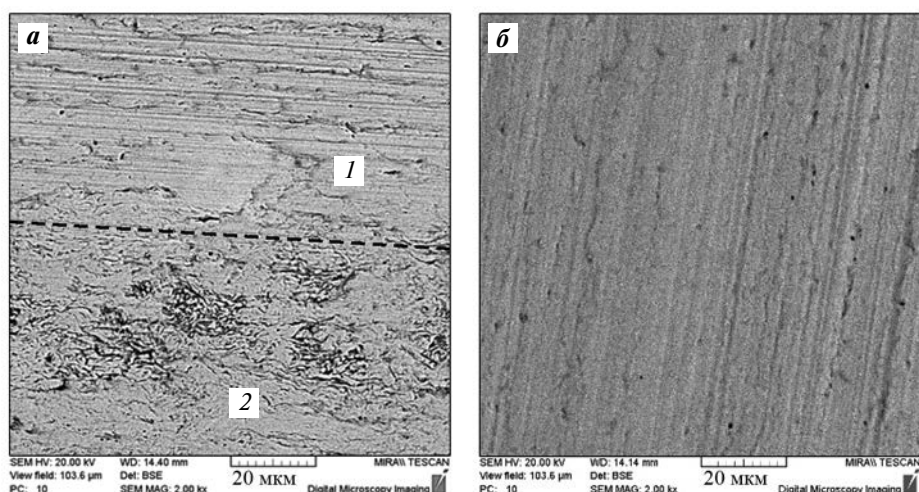


Рис. 10. Морфология поверхности износа контртела, работающего с фрикционным материалом на основе BrO12

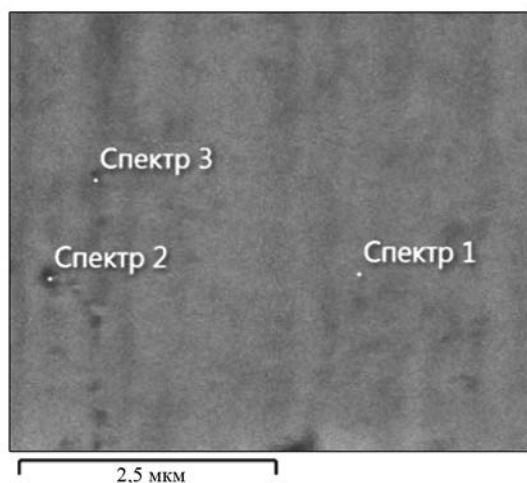
a – без добавки железа; *б* – 40 об.% Fe

1 – зона абразивного изнашивания; *2* – зона адгезионного изнашивания

Fig. 10. Wear surface morphology of the counterbody running in contact with BrO12-based friction material

a – without iron addition; *б* – 40 vol.% Fe

1 – abrasive wear area; *2* – adhesion wear area



Спектр	C, %	Fe, %
1	17,7	82,3
2	20,3	79,7
3	11,5	88,5

Рис. 11. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности износа контртела, работающего с фрикционным материалом на основе BrO12 с добавкой 30 об.% Fe

Fig. 11. Electron microprobe analysis of the wear surface of the counterbody running in contact with BrO12-based friction material with 30 vol.% Fe addition

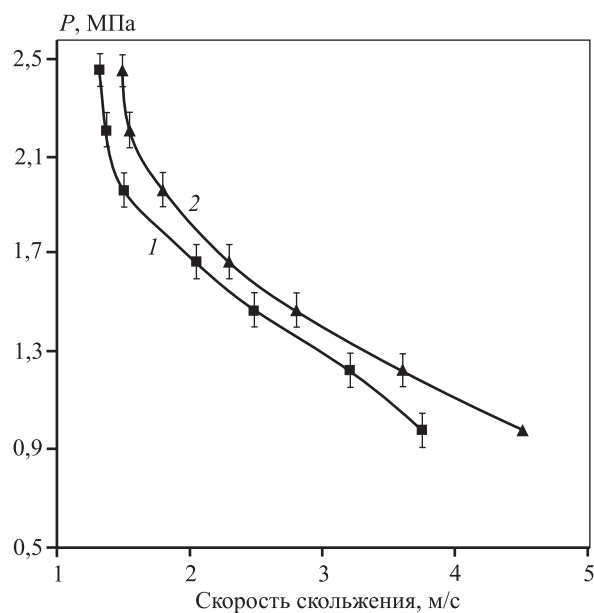


Рис. 12. Влияние введения железа во фрикционный материал на основе BrO12 с 30 об.% графита на процесс схватывания в условиях смазки

1 – без добавки железа; *2* – 20 об.% Fe

Fig. 12. Effect of iron addition to BrO12-based friction material with 30 vol.% of graphite on binding process under lubrication conditions

1 – without iron addition; *2* – 20 vol.% Fe

от 12,5—13,1 до 12,8—14,2 %. Включения железа неоднородны по составу, форме и размерам. На границе с медной фазой содержание меди составляет 3,0 %, олова — 0,3 %, а в центре фиксируется до 2 % меди при отсутствии олова, при этом включения имеют как округлую, так и вытянутую форму размером до 2,5 мкм в БрО6 и 20 мкм в БрО12 при содержании железа в них 30—50 и 51—73 % соответственно.

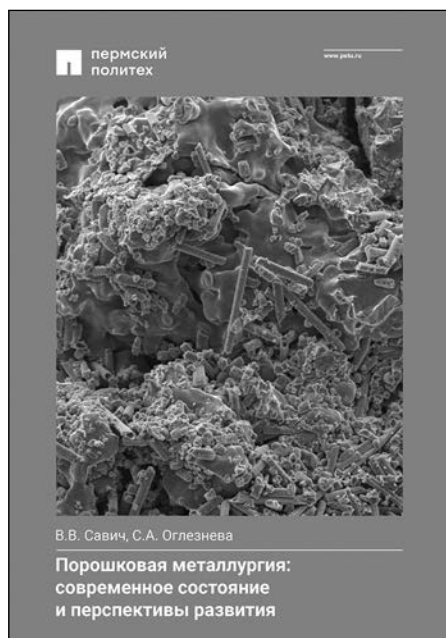
Коэффициент трения фрикционного материала на основе БрО12 с увеличением содержания железа от 10 до 50 об.% возрастает с 0,042 до 0,073, а на основе БрО6 — с 0,034 (10 об.% Fe) до 0,055 (40 об.% Fe). При повышении содержания железа наблюдается снижение износостойкости материала. Так, в материале на основе БрО6 при увеличении содержания железа с 20 до 40 об.% износ увеличивается практически в 3 раза (с 6 до 18 мкм/км), а при его количестве более 40 об.% происходит катастрофический износ (>18 мкм/км); в материале на основе БрО12 износ увеличивается с 2 до 6 и 8 мкм/км соответственно.

Установлено, что поверхности изнашивания контртела, работающего в паре с фрикционным материалом, содержащим до 30 об.% добавки железа, по наружному и внутреннему диаметрам имеют одинаковую морфологию, характерную для абразивного и адгезионного изнашиваний. В центральной области контртела характер изнашивания существенно отличается — формируются нанодисперсная пористость и лакуны, являющиеся дополнительными объемами для смазки, что характерно для изнашивания высокоизносостойких материалов. Введение железа более 40 об.% приводит к преобладанию абразивного изнашивания.

Литература/References

1. Шарипов В.М. Проектирование механических, гидромеханических и гидрообъемных передач тракторов. М.: МГТУ МАМИ, 2002.
Sharipov V.M. Design of mechanical, hydromechanical and hydrostatic tractors' transmissions. Moscow: MGTU MAMI, 2002 (In Russ.).
2. Шарипов В.М. Конструирование и расчет тракторов. М.: Машиностроение, 2004.
Sharipov V.M. Design and calculation of tractors. Moscow: Mashinostroenie, 2004 (In Russ.).
3. Jen T.-C., Nemecek D.J. Thermal analysis of a wet-disk clutch subjected to a constant energy engagement. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2008. Vol. 51. P. 1757—1769.
4. Ost W., Baets P. De, Degrieck J. The tribological behaviour of paper friction plates for wet clutch application investigated on SAE and pin-on-disk test rigs. *Wear*. 2001. Vol. 249. P. 361—371.
5. Ma W.L., Lu J.J. Effect of sliding speed on surface modification and tribological behavior of copper—graphite composite. *Tribol. Lett.* 2011. Vol. 41. P. 363—370.
6. Kato H., Takama M., Iwai Y., Washida K., Sasaki Y. Wear and mechanical properties of sintered copper—tin composites containing graphite or molybdenum disulfide. *Wear*. 2003. Vol. 255. P. 573—578.
7. Ghorbani M., Mazaheri M., Afshar A. Wear and friction characteristics of electrodeposited graphite—bronze composite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 190. P. 32—38.
8. Kestursatya M., Kim J.K., Rohatgi P.K. Wear performance of copper—graphite composite and a leaded copper alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. Vol. 339. P. 150—158.
9. Katsuyoshi K. Wet sintered friction material, manufacture therefor, and wet friction engagement plate: Pat. JPH0861406A (JP). 1996.
10. Wet copper-sintered friction material, its production, and friction plate using the same: Pat. JP2000096037A (JP). 2000.
11. Katsuyoshi K., Yoshie K. Sintered friction material, composite copper alloy powder used therefor and their production: Pat. JPH08253826A (JP). 1996.
12. Fumio I., Tadashi K., Asabe K., Osamu K. Sintered friction material for high-speed rail: Pat. WO2012133513A1 (JP). 2012.
13. Si Lina, Liu Cheng, Hongjuan Yan, Yanjie Wang, Ye Yang, Shuting Zhang, Yuyan Zhang. The influences of high temperature on tribological properties of Cu-based friction materials with a friction phase of SiO₂/SiC/Al₂O₃. *AIP Advances*. 2021. Vol. 11. Iss. 2. Paper 025335. P. 1—9. <https://doi.org/10.1063/5.0040220>.
14. Haohao Z., Xu R., Weiwei Z., Yong W., Siqi Z., Zhikang H. Tribological behavior of copper—graphite composites reinforced with cu-coated or uncoated SiO₂ particles. *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 2—12. DOI: 10.3390/ma11122414.
15. Лешок А.В., Ильющенко А.Ф., Дьячкова Л.Н., Пинчук Т.И. Триботехнические свойства порошкового фрикционного материала на основе меди с добавкой порошка железо-хромистого сплава. *Трение и износ*. 2021. Т. 42. № 1. С. 5—12.
Liashok A.V., Ilyushchanka A.Ph., Dyachkova L.N., Pinchuk T.I. Tribotechnical properties of powder friction material based on copper with the addition of iron-chromium alloy powder. *Trenie i iznos*. 2021. Vol. 42. No. 1. P. 5—12 (In Russ.).

16. Лешок А.В., Ильющенко А.Ф., Дьячкова Л.Н., Пинчук Т.И. Триботехнические свойства порошкового фрикционного материала на основе меди с добавкой порошка титана. *Трение и износ*. 2021. Т. 42. No. 2. С. 128—135.
Liashok A.V., Ilyushchanka A.Ph., Dyachkova L.N., Pinchuk T.I. Tribotechnical properties of powder friction material based on copper with the addition of titanium powder. *Trenie i iznos*. 2021. Vol. 42. No. 2. P. 128—135 (In Russ.).
17. Федорченко И.М. Современные фрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1975.
Fedorchenko I.M. Modern friction materials. Kiev: Naukova Dumka, 1975 (In Russ.).
18. Материалы антифрикционные порошковые на основе меди. Марки. ГОСТ 26719-85. М.: Госстандарт СССР, 1985.
Antifriction powder materials based on copper. Marks. GOST 26719-85. Moscow: Gosstandart SSSR, 1985 (In Russ.).
19. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980.
Fedorchenko I.M., Pugina L.I. Sintered composite antifriction materials. Kiev: Naukova Dumka, 1980 (In Russ.).
20. Дьячкова Л.Н. Получение антифрикционных композиционных порошковых инфильтрованных материалов на основе железа для тяжело нагруженных узлов трения: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Минск: НПО порошковой металлургии, 2013.
Dyachkova L.N. Production antifriction composite powder infiltrated materials based on iron for heavily loaded friction units: Abstract of a thesis of the dissertation of Dr. Sci. (Eng.). Minsk: Sci. Ind. Association of Powder Metallurgy, 2013 (In Russ.).
21. Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Дьячкова Л.Н., Алексеенко Н.А. Особенности изнашивания порошкового фрикционного материала на основе меди в условиях граничного трения. *Трение и износ*. 2019. No. 6. С. 654—660.
Ilyushchanka A.Ph., Liashok A.V., Dyachkova L.N., Alekseenko N.A. Features of powder friction material wear based on copper under conditions of boundary friction. *Trenie i iznos*. 2019. No. 6. P. 654—660 (In Russ.).
22. Ильющенко А.Ф., Дмитрович А.А., Лешок А.В. Исследование микропрофиля поверхности диска стального, работающего в различных узлах трения в паре с металлокерамическим фрикционным материалом МК-5. *Материалы, технологии, инструменты*. 2014. Т. 19. No. 1. С. 26—31.
Ilyushchanka A.Ph., Dmitrovich A.A., Liashok A.V. Research of the microprofile of the surface of a steel disk operating in various friction units paired with a cermet friction material MK-5. *Materialy, tekhnologii, instrumenty*. 2014. Vol. 19. No. 1. P. 26—31 (In Russ.).
23. Дьячкова Л.Н., Фельдштейн Е.Э., Витязь П.А. Влияние содержания железа на трибологические характеристики спеченных оловянисто-железистых бронз. *Трение и износ*. 2018. No. 3. С. 173—178.
Dyachkova L.N., Feldshtein E.E., Vityaz P.A. On the effect the iron content on the tribological properties of sintered tin-iron bronze. *Trenie i iznos*. 2018. No. 3. P. 173—178 (In Russ.).



В.В. Савич, С.А. Оглезнева

Порошковая металлургия: современное состояние и перспективы развития

Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2021. 695 с.

Вышла в свет монография «Порошковая металлургия: современное состояние и перспективы развития». Данное издание — коллективный труд авторов из двух признанных в СССР и на постсоветском пространстве научных центров, специализирующихся на исследованиях в области материаловедения дисперсных систем и консолидированных из них сред: Научного центра порошкового материаловедения им. акад. РАН В.Н. Анциферова Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия) и Института порошковой металлургии НАНБ им. акад. О.В. Романа (Минск, Беларусь).

В книге впервые комплексно, с различной степенью глубины, охватывается практически вся тематика порошковой металлургии — от ее истории до современного состояния. Показан вклад крупнейших ученых в развитие науки о порошковых материалах,

дано решение актуальных, в определенные исторические моменты, вопросов развития порошковой металлургии; рассмотрены свойства и технологии производства современных изделий для приборо- и машиностроения, авиастроения, автомобилестроения и тракторостроения, строительства, медицины и других сфер применения.

Представлены принципы создания и методы получения порошковых конструкционных материалов для общего машиностроения, а также функциональных порошковых материалов и изделий — пористых, электро-технических, композиционных триботехнических материалов, твердых сплавов, псевдосплавов.

Значительное внимание в книге уделено порошковым материалам для нанесения функциональных газотермических покрытий, рассмотрены их основные виды, методы и оборудование для нанесения, особенности технологии. Логично вписался раздел о композиционных порошковых мишенях для получения функциональных покрытий методами PVD и CVD, особенностях создания функциональных покрытий данными методами и применяемом для этого оборудовании.

Большой объем в издании посвящен современным материалам и технологиям порошковых материалов; он базируется на анализе материалов европейских и всемирных конгрессов порошковой металлургии за 2010–2019 гг., научных и научно-технических публикаций в ведущих специализированных журналах и сборниках докладов, монографий отечественных и зарубежных ученых и специалистов производства. Так, один из разделов авторы посвятили перспективным процессам и оборудованию консолидации дисперсных компонентов аддитивными технологиями (SLS, SLM, SBM, 3D-Printing), особенностям исходного сырья для них. Значимое место занимает и описание современного смесительного, прессового и печного оборудования, оборудования для специальных методов формования (импульсное формование, MIM и CIM, EIS и PSS, прокатка).

Авторами не только представлены мировые тенденции совершенствования материалов и технологий порошковой металлургии, но и проведен подробный анализ современного состояния и перспектив развития порошковой металлургии в России, Украине и Беларуси.

Достаточное внимание в книге уделено общим и специальным методам контроля и испытаний порошковых материалов, а также изделий из них.

Каждая глава снабжена внушительным списком литературы, содержащим основополагающие источники для более углубленного изучения представленной информации.

Книга предназначена как для ученых и специалистов производств, так и для преподавателей вузов, магистрантов и аспирантов по направлениям подготовки «Технологии материалов» и «Машиностроение».

Заказать монографию можно по адресу:

614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29, к. 113, издательство ПНИПУ

Данные авторов:

Савич Вадим Викторович — канд. техн. наук, ИПМ НАНБ, e-mail: savich.vadim@gmail.com

Оглезнева Светлана Аркадьевна — докт. техн. наук, ПНИПУ, e-mail: ogleznevasa@pstu.ru



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. Издаётся 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