

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2022
Том 16, № 4

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



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 4

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

Том 16 - № 4 - 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.

Учредитель

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

Издатель

ООО «Калвис»

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)
Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

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
Зайцев А.А. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва
Ильющенко А.Ф. – докт. техн. наук, акад. НАН Беларуси, проф., ГНПО ПМ НАН Беларуси, Минск
Ковалев Д.Ю. – докт. физ.-мат. наук, ИСМАН, Черноголовка
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
Костилов В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Кузнецов В.П. – докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург
Кузьмин С.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ВолгГТУ, Волгоград
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
Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь
Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург
Пантелеев И.Б. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

Петржиц М.И. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент, 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
Порозова С.Е. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь
Ремпель А.А. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург
Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск
Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва
Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Chen Pengwan – Prof., Dr., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria
Derin Bora – Assoc. Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
Feng Peizhong – Prof., Dr., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
Fu Zhengyi – Prof., Dr., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA
Orrù Roberto – Prof., Dr., University of Cagliari, Cagliari, Italy
Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marche, Ancona, Italy
Zheng YongTing – Prof., Dr., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, 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»

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 11,75. Подписано в печать 2.12.2022 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

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.

©  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 - № 4 - 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).

Founder

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskiy pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

Publisher

LLC «Kalvis»

Actual address: off. 405, Leninskiy pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 Russia

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

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RANS, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings, and Head of SHS Center, ational University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia
Amosov A.P. – Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia
Bagliuk G.A. – Prof., Dr.Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
Blinkov I.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
Chen Pengwan – Prof., Dr., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
Chukin M.V. – Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia
Danninger H. – Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria
Derin Bora – Assoc. Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Dorofeyev V.Yu. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Estrin Yu.Z. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
Feng Peizhong – Prof., Dr., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
Fu Zhengyi – Prof., Dr., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China
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
Kovalev D.Yu. – Dr. Sci., Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Chernogolovka, Russia
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Kuzmin S.V. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
Kuznetsov V.P. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
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
Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA
Oglezneva S.A. – Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
Ordanian S.S. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
Orrù Roberto – Prof., Dr., University of Cagliari, Cagliari, Italy
Panteleev I.B. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
Petrzhik M.I. – Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
Polyakov V.V. – Prof., Dr. Sci., Altai State University, Barnaul, Russia
Popovich A.A. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
Porozova S.E. – Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
Rempel A.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia
Rusticelli F. – Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy
Shlyapin S.D. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia
Shitansky 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
Zaitsev A.A. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
Zheng YongTing – Prof., Dr., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, NUST «MISIS», Leninskiy pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya» (box 164), NUST «MISIS», Leninskiy pr., 4, Moscow, 119049 Russia

Phone: (495) 638-45-35. **E-mail:** izv.vuz@misis.ru. **Internet address:** <http://powder.misis.ru>

Leading editor: Kudinova A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription: Ural-Press Agency

Format 60×88 1/8. Quires 11,75

Signed print 2.12.2022

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

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

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

©  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

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Лебедев В.А., Поляков В.В.

Электродные процессы при получении микродисперсного порошка титана объемным электролитическим восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$, в отсутствие галогенидов титана в исходном расплаве 4

Черезов Н.П., Алымов М.И.

Структура и свойства порошка гидрида титана, полученного из титановой губки методом СВС-гидрирования 15

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

**Линде А.В., Кондаков А.А., Студеникин И.А.,
Кондакова Н.А., Грачев В.В.**

Синтез MAX-фазы Ti_2AlN реакционным спеканием в вакууме 25

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

**Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С.,
Майдан Д.А., Минеханова А.Ф.**

СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор 34

Кочетов Н.А., Ковалев И.Д.

Особенности СВС многокомпонентных карбидов 58

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И.

Термоокисление на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза 67

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Каясова А.О., Левашов Е.А.

Особенности влияния горячего изостатического прессования и термообработки на структуру и свойства мартенситно-стареющей стали, полученной методом селективного лазерного сплавления 84

Хроника

Памяти Юрия Михайловича Максимова 92

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Lebedev V.A., Polyakov V.V.

Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt in the absence of titanium halides in the initial melt 4

Cherezov N.P., Alymov M.I.

Structure and properties of titanium hydride powder obtained from titanium sponge by SHS hydrogenation 15

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

**Linde A.V., Kondakov A.A., Studenikin I.A.,
Kondakova N.A., Grachev V.V.**

MAX phase Ti_2AlN synthesis by reactive sintering in vacuum 25

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

**Amosov A.P., Titova Yu.V., Belova G.S.,
Maidan D.A., Minekhanova A.F.**

SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review 34

Kochetov N.A., Kovalev I.D.

Features of SHS of multicomponent carbides 58

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Sharin P.P., Sivtseva A.V., Popov V.I.

Air-thermal oxidation of diamond nanopowders obtained by the methods of mechanical grinding and detonation synthesis 67

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

Kayasova A.O., Levashov E.A.

Features of the impact of hot isostatic pressing and heat treatment on the structure and properties of maraging steel obtained by selective laser melting method 84

Chronicle

In memory of Yuri Mikhailovich Maksimov 92

УДК 541.135.3 : 669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14

Электродные процессы при получении микродисперсного порошка титана объемным электролитическим восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$, в отсутствие галогенидов титана в исходном расплаве

© 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 01.03.2022 г., доработана 17.06.2022 г., подписана в печать 21.06.2022 г.

Аннотация: Работа посвящена детальному изучению катодных процессов, их влиянию на анодный процесс и показатели электролиза. Измерена поляризация стального катода в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--BaCl}_2\text{--NaCl}$ при температуре $t = 610^\circ\text{C}$. На поляризационной кривой отчетливо выделяются потенциалы ($E_{\text{нас}} = -2,97\text{ В}$) и плотности тока ($i_k = 0,04\text{ А/см}^2$, $\lg i_k = -1,4$) образования насыщенного раствора натрия в электролите и появления металлического натрия на катоде ($E_{\text{Na}} = -3,22\text{ В}$, $i_{\text{Na}} = 0,12\text{ А/см}^2$, $\lg i_{\text{Na}} = -0,92$). По величине $E_{\text{нас}}$ рассчитана концентрация натрия в электролите при $t = 610^\circ\text{C}$ ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.). Величины $E_{\text{нас}}$, E_{Na} и их разность ($\Delta E = 0,25\text{ В}$) подтверждены при длительном электролизе. Эти фундаментальные характеристики являются основой для контроля и управления процессом. При длительном электролизе на кривой в координатах $E\text{ (В)} - \lg Q\text{ (А·мин)}$ выявлены 3 близких к прямолинейным участка: разряд ионов натрия из пересыщенных растворов при E отрицательнее $E_{\text{нас}}$ (от E_{Na} до $E_{\text{нас}}$), из смеси пересыщенных и насыщенных растворов (при постоянном E , равном $E_{\text{нас}}$), из разбавленных растворов (при E положительнее $E_{\text{нас}}$). Коэффициенты активности натрия в пересыщенных растворах близки к 1, что обеспечивает их повышенную восстановительную способность. Максимальные степени пересыщения (>100) создаются при образовании и распаде на катоде зародышей металлического натрия, которые достаточны для того, чтобы интенсифицировать и продлить электролиз, понизить нижний предел температур его реализации с 600 до 350 $^\circ\text{C}$. Образование металлического титана в прианодном слое объяснено диспропорционированием ионов Ti^{2+} , поступающих в прианодный электролит от поверхности анода и из прикатодного расплава.

Ключевые слова: электролитическое объемное восстановление титана, аддитивные технологии, гранулометрия, потенциалы и плотности тока образования на катоде насыщенных растворов и металлического натрия, параметры зарождения и распада зародышей натрия, необходимые степени пересыщения для их появления на катоде.

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. – учебный мастер, аспирант кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: aheon@mail.ru.

Для цитирования: Лебедев В.А., Поляков В.В. Электродные процессы при получении микродисперсного порошка титана объемным электролитическим восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$, в отсутствие галогенидов титана в исходном расплаве. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 4. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14.

Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt in the absence of titanium halides in the initial melt

V.A. Lebedev, V.V. Polyakov

Ural Federal University n.a. the first President of Russia B.N. Eltsin, Ekaterinburg, Russia

Received 01.03.2022, revised 17.06.2022, accepted for publication 21.06.2022

Abstract: The paper is devoted to a detailed study of cathodic processes, their influence on the anode process, and electrolysis performance. The polarization of a steel cathode in a $\text{CaCl}_2\text{--BaCl}_2\text{--NaCl}$ melt at $t = 610^\circ\text{C}$ was measured. The polarization curve

clearly shows the potentials and current densities of the formation of a saturated sodium solution in the electrolyte ($E_{\text{sat}} = -2.97$ V, $i_c = 0.04$ A/cm², $\lg i_c = -1.4$), and the occurrence of sodium metal on the cathode ($E_{\text{Na}} = -3.22$ V, $i_{\text{Na}} = 0.12$ A/cm², $\lg i_{\text{Na}} = -0.92$). The value of E_{sat} was used to calculate the concentration of sodium in the electrolyte at $t = 610$ °C ($1.3 \cdot 10^{-4}$ mol. fr.). The values of E_{sat} , E_{Na} , and their difference ($\Delta E = 0.25$ B) were confirmed by long-term electrolysis. These fundamental characteristics are the basis for process control and management. During long-term electrolysis, on the curve in the coordinates E (V) – $\lg Q$ (A·min), 3 regions close to rectilinear ones were revealed: the discharge of sodium ions from supersaturated solutions at E more negative than E_{sat} (from E_{Na} to E_{sat}), from mixtures of supersaturated and saturated solutions (at a constant E equal to E_{sat}), from diluted solutions (with E more positive than E_{sat}). The activity coefficients of sodium in supersaturated solutions are close to 1, which ensures their increased reducing ability. Maximum degrees of supersaturation (>100) are created at formation and decomposition on the cathode of metallic sodium nuclei, which are sufficient to intensify and prolong electrolysis, to lower the lower temperature limit of its realization from 600 to 350 °C. The formation of metallic titanium in the near-anode layer is explained by the disproportionation of Ti^{2+} ions entering the near-anode electrolyte from the anode surface and from the near-cathode melt.

Keywords: electrolytic bulk reduction of titanium, additive technologies, granulometry, potentials and current densities of formation of saturated solutions and metallic sodium on the cathode, nucleation and decay parameters of sodium nuclei, required degrees of supersaturation for their appearance on the cathode.

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

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

For citation: Lebedev V.A., Polyakov V.V. Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the BaCl_2 – CaCl_2 – NaCl melt in the absence of titanium halides in the initial melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14.

Введение

Постоянный рост производства и применения титановых сплавов обусловлен их уникальными свойствами — такими, как коррозионная стойкость, малый удельный вес, механическая прочность при высоких температурах, биосовместимость. Сплавы на основе титана широко используются в авиа- и космостроении, ракетостроении, автомобилестроении, судостроении, медицине [1–3], химической промышленности.

Теоретические основы процесса объемного электролитического приготовления микроструктурных порошков металлов для современной техники разработаны под руководством проф. М.В. Смирнова [4], показавшего высокую реакционную активность [5] и скорость [6] данного процесса.

Целью данной работы являлось научное обоснование возможности реализации развиваемого авторами процесса объемного интенсивного электрохимического способа получения микродисперсных порошков титана для 3D-технологий и порошковой металлургии [7, 8]. Уникальность процесса заключается в том, что он осуществляется при отсутствии растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах (в отличие от работы [9]) при ступенчатом повы-

шении тока электролиза и потенциометрическом контроле процесса [10].

Для решения этой задачи была предложена и применена на практике оригинальная методика контроля разрабатываемого процесса и управления им 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.

Показано, что в первые 12 мин электролиза в прианодном слое увеличивается 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 электролиза, по мере накопления 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 снижается доля натрия, расходуемого на восстановление ионов Ti^{3+} до Ti^{2+} . Это способствует повышению выхода по току и стабилизации на 30 мин потенциала катода при $E_k = -2,963 \pm 0,01$ В. После 50-й мин электролиза начинает уменьшаться реакционная активность солевого расплава, связанная с малой растворимостью в нем натрия. Потенциал катода резко

снижается в сторону положительных значений. Стабильно растет концентрация ионов Ti^{3+} в прианодном слое до выравнивания ее на 85-й мин с концентрацией ионов Ti^{2+} . Это резко увеличивает затраты тока на перезаряд ионов и приводит к необходимости прекратить электролиз после кратковременного (на 40 с) включения тока 12 А. Через 10 с, судя по изменению потенциала катода, практически весь натрий, растворенный в электролите, израсходован на восстановление ионов титана. Через 6 мин потенциалы электродов вернулись к первоначальному значению потенциала анода, свидетельствуя о возвращении системы к исходному состоянию с отсутствием солей титана и растворенного натрия. Более 95 % порошка получено в объеме электролита. Выход по току составил 84,0 % и оказался близким к рассчитанному по средней валентности ионов титана в прианодном слое и убыли массы анода (87,0 %).

Настоящая работа посвящена детальному анализу механизма катодного процесса, его влиянию на анодный процесс и результаты электролиза.

Методика проведения эксперимента

Опыты проводили при $t = 610\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве эвтектического состава, мол. дол.: $BaCl_2$ — 0,16; $CaCl_2$ — 0,47; $NaCl$ — 0,37, с $t_{пл} = 452 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Близкие по составу легкоплавкие электролиты используются в промышленности для получения натрия с высокими выходами по току. Электролит готовили из предварительно обезвоженных солей по методике [11]. В исходный электролит соли титана и металлический натрий не добавляли.

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 — 100 см^2 . Для полной просушки электролита ячейку нагревали под вакуумом до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего запускали аргон, очищенный пропусканием его через титановую стружку, нагретую до $820\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

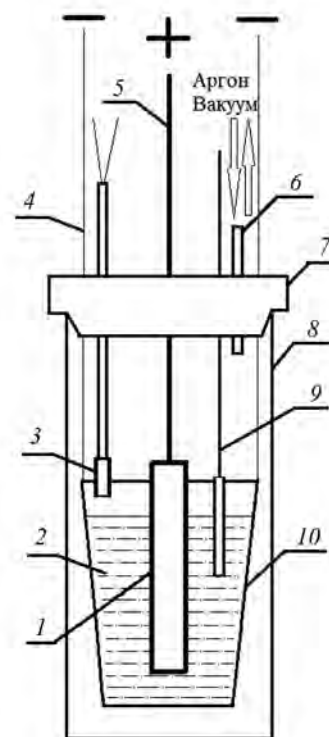


Рис. 1. Устройство электролитической ячейки

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. Design of an electrolytic cell

1 — titanium plate (VT1-0); 2 — electrolyte; 3 — chromel-alumel thermocouple in BeO sheath; 4 — crucible steel suspension (cathode); 5 — titanium rod (current conductor); 6 — branch pipe for evacuating air and supplying argon; 7 — vacuum rubber stopper; 8 — quartz cell; 9 — reference electrode in BeO sheath; 10 — steel crucible

LabVIEW 10. Продолжительность импульса тока составляла 10 с, далее происходило 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 $KCl-NaCl + 10\text{ мас. \% } PbCl_2$.

$$E, \text{ В} = -1,79 + 0,42 \cdot 10^{-3} T, \quad E_{883 \text{ К}} = -1,42 \text{ В.} \quad (1)$$

Результаты пересчитывали на хлорный электрод.

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения поляризации катода приведены на рис. 2 в координатах $E_k - \lg i_k$.

При токе $I_k = 4$ А (катодная плотность тока $i_k = 0,04$ А/см², $\lg 0,04 = -0,92$) достигается насыщение натрием прикатодного электролита при $E_{\text{нас}} = -2,97$ В.

При $I_k = 12$ А ($i_k = 0,12$ А/см², $\lg 0,12 = -1,4$) потенциал катода $-3,22$ В близок к условному стандартному потенциалу выделения натрия $-3,32$ В, но не достигает его на $0,10$ В. Потенциал выделения натрия (E^*) рассчитывали по методике [12], используя значения стандартного потенциала системы Na^+/Na в NaCl [4]:

$$\begin{aligned} E^0 &= -3,903 + 0,60 \cdot 10^{-3} T, \\ E_{883 \text{ К}}^0 &= -3,373 \text{ В}, \end{aligned} \quad (2)$$

а также молярные доли и ионные моменты катионов, нм⁻¹: $\text{Na}^+ - 10,2$, $\text{Ca}^{2+} - 19,23$ и $\text{Ba}^{2+} - 14,5$ в используемом электролите:

$$\begin{aligned} E^* &= -3,829 + 0,58 \cdot 10^{-3} T, \\ E_{883 \text{ К}}^* &= -3,32 \text{ В}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} E^* - E^0 &= 0,074 - 0,02 \cdot 10^{-3} T, \\ \Delta E_{883 \text{ К}} &= 0,0563 \text{ В}. \end{aligned} \quad (4)$$

Разделив приведенные в уравнении (4) величины на значение предлогарифмического коэффициента ($2,3RT/F = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 883/96485 = 0,175$, где R — универсальная газовая постоянная, F — постоянная Фарадея, T — температура, К), получены уравнение для расчета величины коэффициента активности ионов натрия в солевом расплаве (γ) и его значение при $T = 883$ К:

$$\begin{aligned} \lg \gamma &= 0,423 - 0,114 \cdot 10^{-3} T, \\ \lg \gamma &= 0,322, \quad \gamma_{883 \text{ К}} = 2,1. \end{aligned} \quad (5)$$

Активность натрия в используемом расплаве ($0,37 \cdot 2,1 = 0,78$) близка к 1, а значит, и к активности переохлажденного NaCl .

Информация о последовательности прохождения и тенденциях развития электродных процессов получена при измерении изменения потенциалов электродов во времени после отключения тока электролиза.

Для катодного процесса (рис. 3) при $I = 2, 4$ и 6 А наблюдаются относительно стабильные (в

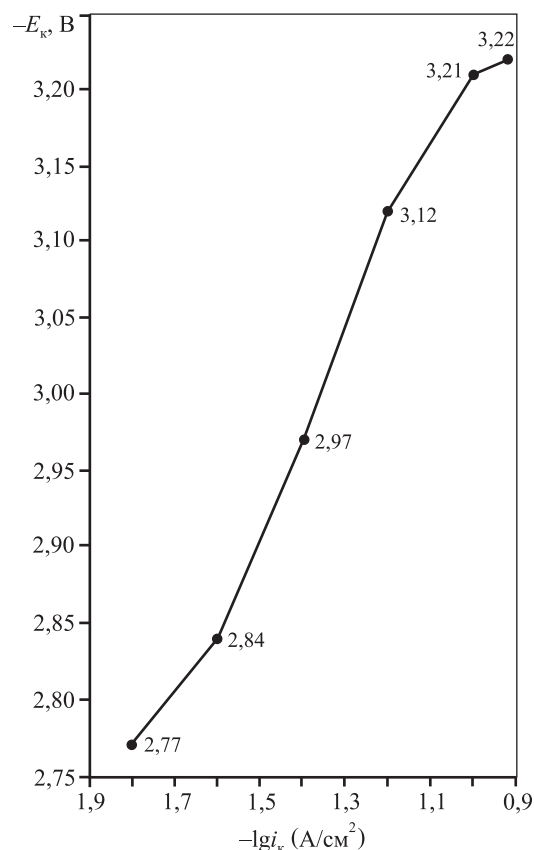


Рис. 2. Результаты изучения поляризации катода

Fig. 2. Results of the cathode polarization study

течение 20 с) значения потенциалов катодов. При этом на них происходят два процесса: спад концентрационной поляризации, смещающий потенциал катода в сторону положительных значений, и поступление натрия, растворенного в соли, из объема электролита к поверхности катода, сдвигающее его потенциал в противоположную сторону. Для первого и второго периодов электролиза током 2 А превалирует первый процесс. После электролиза токами 4 и 6 А скорости процессов выравниваются, потенциал катода стабилизируется при $-2,97$ В. С такого же значения начинается смещение потенциала катода в сторону положительных значений после отключения тока 8 А.

Исследования, выполненные разными методами, дают основание считать, что потенциал катода $-2,97 \pm 0,01$ В является фундаментальной характеристикой, отвечающей насыщенному раствору натрия в используемом электролите при $t = 610$ °С ($E_{\text{нас}}$). Активность натрия в насыщенном растворе ($a_{\text{нас}}$) рассчитывали из предположения, что изменение потенциала катода от $-3,22$ до

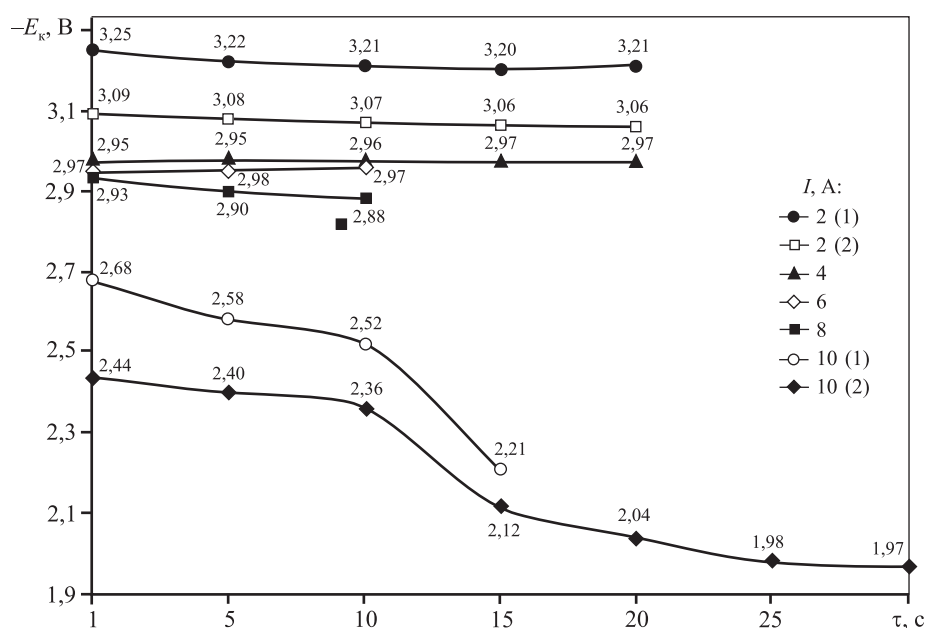


Рис. 3. Изменение во времени потенциала катода после отключения тока электролиза

Fig. 3. Change in time of the cathode potential after the electrolysis current is switched off

–2,97 В (т.е. на 0,25 В) связано с изменением активности растворенного натрия. Подставив соответствующие значения для используемого электролита, получаем $\lg a_{\text{нас}} = -0,25/0,175 = -1,486$, $a_{\text{нас}} = 0,0373$. Разделив эту величину на коэффициент активности натрия (288), получаем концентрацию натрия в насыщенном растворе ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.).

Начиная с $I = 8$ А наблюдается более резкое смещение потенциалов катода в сторону положительных значений (см. рис. 3), нарастающее при $I = 10$ А. После первого отключения тока 10 А (см. рис. 5, пер. б) потенциал –2,68 В отвечал концентрации растворенного натрия $5 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., которой хватило, чтобы через 5 с снизить концентрацию ионов Ti^{2+} до $2,5 \cdot 10^{-7}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,58$ В), а через 10 с — до $6 \cdot 10^{-6}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,52$ В). После второго отключения тока 10 А концентрация натрия уменьшается до $1 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,44$ В). Через 5 с концентрация ионов Ti^{2+} снижена до $2 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,48$ В), через 10 с — до $1 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,36$ В). При дальнейшем уменьшении потенциала катода рассматриваемая система переходит в область сосуществования ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} . Установившемуся потенциалу –1,97 В отвечает отношение концентраций ионов $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$, равное 100. Вид кривых изменения потенциала катода со временем, наблюдающийся при отключении тока 10 А, аналогичен и при меньших токах электролиза. Всегда следует дожидаться

перехода системы в область сосуществования ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} , чтобы исключить наличие щелочного металла и заметных количеств ионов титана в конечном электролите.

Изменение во времени потенциалов анода после отключения тока электролиза показано на рис. 4.

При отключении токов 2, 4 и 6 А потенциалы анодов закономерно смещаются в сторону отрицательных значений под воздействием более богатого ионами Ti^{2+} расплава в прикатодном пространстве. Для $I = 8$ А RedOx-потенциал не превышает –1,75 В, что отвечает 5-кратному превышению доли ионов Ti^{2+} . При отключении тока 10 А кратковременно, через 5–10 с, достигаются максимальные значения потенциала (–1,835 В, –1,831 В), отвечающие отношению ионов $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+} = 20/17$. Через $\tau = 5$ с они снижаются до –1,8 В, отношение ионов $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+} = 10$. Наличие двух потоков ионов Ti^{2+} со стороны катода и поверхности анода приводит не к ожидаемому увеличению, а к быстрому уменьшению концентрации ионов Ti^{2+} за счет реализации реакции диспропорционирования:



С развитием этой реакции мы связываем образование мелкодисперсных зерен металлического титана, находящихся в виде линейных и объемных сростков в прианодном электролите. Это обус-

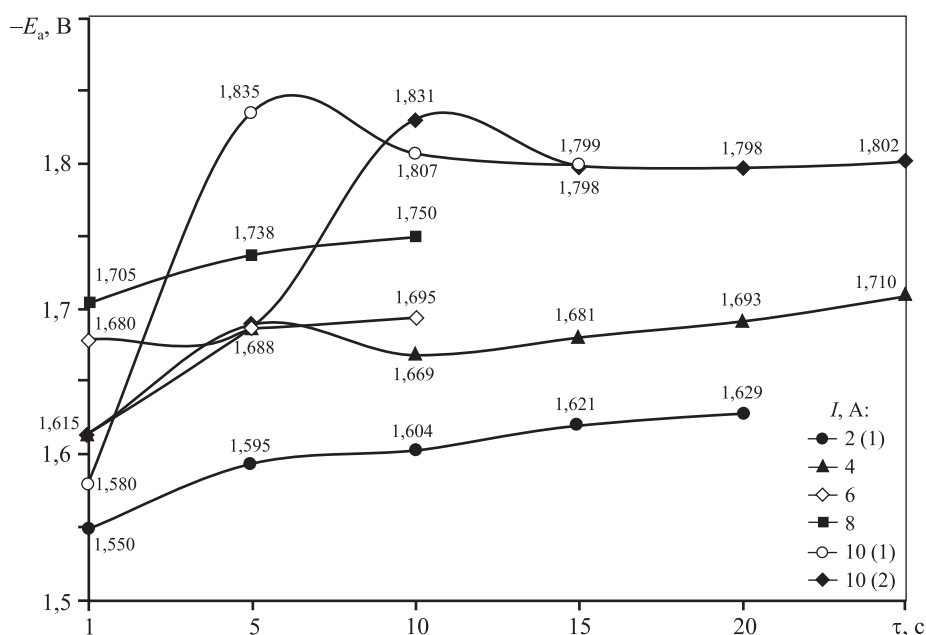


Рис. 4. Изменение потенциала анода во времени после отключения тока электролиза

Fig. 4. Change of the anode potential in time after the electrolysis current is switched off

ловлено прохождением реакции на расстоянии от анода меньшем, чем толщина диффузионного слоя [13, 14].

Длительный электролиз вели при ступенчатом повышении тока. На рис. 5 приведены рабочее напряжение, потенциалы катода и анода, обратная ЭДС, величины тока и продолжительность электролиза в каждом из 7 периодов.

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

слое и изменением RedOx-потенциала в прикатодном слое электролита.

Условные стандартные потенциалы систем Ti^{3+}/Ti , Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} для $CaCl_2$, $BaCl_2$, $NaCl$ взяты из монографии [4]. 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. 1.

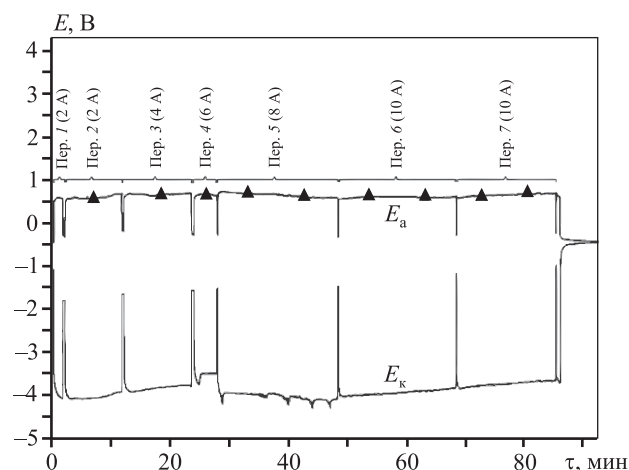


Рис. 5. Схема реализации длительного электролиза

Fig. 5. Scheme of implementation of long-term electrolysis

Таблица 1. Результаты расчета величин условных стандартных потенциалов систем Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} в используемом электролите

Table 1. Results of calculating the values of conditional standard potentials of the systems Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} in the electrolyte used

Соль	$E^*_{Ti^{2+}/Ti}$, В		$E^*_{Ti^{3+}/Ti}$, В		$E^*_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}$, 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
$E^*_{883 K}$, В	-1,93		-1,82		-1,62	

По исходным (до электролиза) потенциалам катода ($-2,48$ В) и анода ($-1,87$ В), рассчитаны концентрации соответствующих ионов в приэлектродных слоях. Для катода они равны, мол. дол.: $Ti^{2+} = 5,2 \cdot 10^{-7}$, $Ti^{3+} = 4,8 \cdot 10^{-12}$. 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 электродах процессы при электролизе.

Реакционная активность натрия, растворенного в электролите, закономерно снижается с ростом пропущенного электричества, а значит, и количества порошка титана, накапливающегося в солевом расплаве (рис. 6).

Не случайно продолжительность наших экспериментов и авторов работы [15] была приблизительно одинакова и составляла ~ 2 ч, что связано с необходимостью ограничивать накопление порошка титана в электролите. Авторы [15] отмечали, что при накоплении в электролите 8—10 % титана повышение тока не приводит к увеличению количества нарабатываемого металла, а при 20 % Ti зафиксировано падение рабочего напряжения до 0 при коротком замыкании анода на дно тигля. Это может быть связано с появлением заметной электронной проводимости в таких расплавах.

На зависимости потенциала катода от логарифма пропущенного электричества (см. рис. 6) наблюдаются три близких к прямолинейным участка.

Уравнение прямой на участке от $-3,225$ до $-2,951$ В имеет вид

$$E [\text{В}] = -3,32 + 0,185 \lg Q \pm 0,011. \quad (7)$$

Значение $-3,32$ совпадает с величиной условного стандартного потенциала натрия в используемом электролите (3). Величина предлогарифмического коэффициента $0,185$ близка к его значению для одноэлектронного процесса ($2,3 \cdot 8,314 \cdot 883 / 96484 = 0,175$), что свидетельствует о постоянстве и близости к 1 коэффициента активности натрия в пересыщенных растворах. О существовании вышеуказанного участка на поляризационной кривой упоминали авторы работы [5] без пояснения того, с какими процессами он связан. По нашему мнению, это могут быть образование (при пропуске тока) и распад (при его отключении на 10 с) пересыщенных растворов, появление

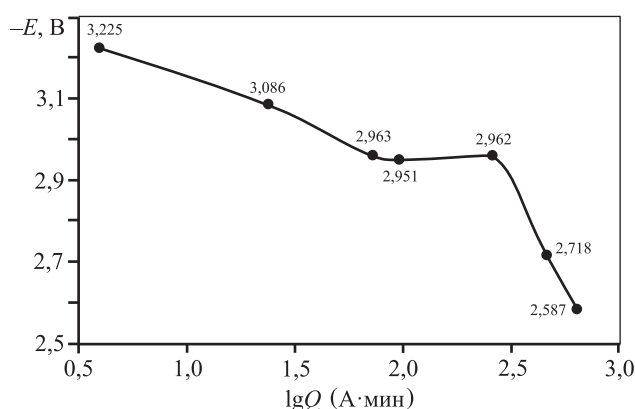


Рис. 6. Зависимость потенциала катода при отключении тока электролиза от количества пропущенного электричества

Fig. 6. The dependence of the cathode potential when the electrolysis current is switched off on the amount of electricity passed

и рост электронной проводимости с накоплением порошкообразного титана в солевом расплаве. Отклонение предлогарифмического коэффициента от $0,175$ можно рассматривать как появление и накопление в электролите ионов с валентностью меньше 1, например Na_2^+ . Наиболее вероятной на рассматриваемом участке кривой $E-\lg Q$ нам представляется первая версия.

Продолжительная область постоянства потенциала при $E_k = -2,97 \pm 0,01$ В, по нашему мнению, связана с сосуществованием в прикатодном слое насыщенных и пересыщенных растворов натрия в электролите. Распад последних позволяет стабилизировать потенциал катода. При потенциалах отрицательнее $-2,97$ В существуют только пересыщенные растворы. При потенциале $-2,951$ В появляется насыщенный раствор, доля которого при дальнейшем пропуске количества электричества увеличивается. При $\lg Q = 2,41$ ($E_k = -2,962$ В), что хорошо согласуется с ранее приведенной величиной $2,97 \pm 0,01$ В, расходуется весь пересыщенный раствор. Реакционная активность натрия уменьшается в сотни раз, что проявляется в резком смещении потенциала катода в сторону положительных значений.

Необходимо отметить, что характерные точки: $E_{\text{нас}} = -2,97$ В (образование насыщенных растворов) и $E_{\text{Na}} = -3,22$ В (появление фазы металлического натрия) — отчетливо проявились при изучении катодной поляризации при нарастающем токе электролиза и длительном электролизе, когда восстановительная способность расплава умень-

шалась с ростом количества пропущенного электричества, а значит, и количества накопленного в электролите порошка титана.

Наиболее эффективным путем для интенсификации и продления электролиза являются зарождение и распад на катоде фазы металлического натрия. Его наблюдали при $I = 6$ и 8 А (см. рис. 5). Увеличенный фрагмент рис. 5 приведен на рис. 7. Пульсирующий характер изменения потенциала катода мы связываем с поляризацией, сопровождающей зарождение и распад фазы жидкого металлического натрия на поверхности стального катода.

При включении тока 6 А ($i_k = 0,06$ А/см² в расчете на всю поверхность катода, граничащую с расплавом) наблюдается типичный для фазовой поляризации всплеск напряжения на $0,25$ В. Время достижения максимума — 34 с, время распада — 16 с, время жизни зародыша — 50 с. Эти параметры существенно отличаются от соответствующих величин при осаждении твердых фаз на твердом катоде, где величина максимального перенапряжения изменяется от 20 — 30 до 70 — 100 мВ, время его достижения — от 10^{-2} до 10^{-4} с при изменении плотности тока от 10^{-3} до 10^{-1} А·см² [16]. Особенностью этих кривых являются медленное достижение максимума и быстрый распад. После распада рассматриваемого зародыша потенциал катода оставался стабильным во времени, а разность между ним и максимальным значением сохраняла величину $0,25$ В.

При включении тока 8 А ($i_k = 0,08$ А/см²) величина максимального перенапряжения ($0,25$ В) сохранилась, время жизни зародыша составило 36 с, время достижения максимального перенапряжения — 27 с, время распада — 9 с. Быстрый и ускоряющийся распад связан с высокой подвижностью образующихся продуктов распада, которые

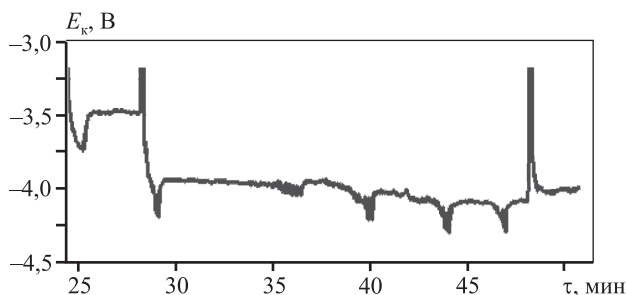


Рис. 7. Увеличенный фрагмент рисунка 5

Fig. 7. Enlarged fragment of Fig. 5

распространяются по всему объему электролита. После распада этого зародыша потенциал катода начал смещаться в сторону отрицательных значений со скоростью $0,10$ — $0,15$ мВ/с из-за поступления растворенного натрия в межэлектродное пространство из объема электролита. Нарастающее пересыщение катодного расплава должно было способствовать образованию следующих зародышей. Действительно, через 7 мин наблюдалась попытка зарождения следующего зародыша, но она не состоялась из-за недостаточной реакционной активности расплава и малой степени пересыщения в прикатодном пространстве. Для появления следующего зародыша пересыщение расплава возросло до 35 мВ (степень пересыщения — $1,6$), для третьего — 70 мВ (степень пересыщения — $2,5$), четвертого — 120 мВ (степень пересыщения — $5,0$). Максимальные степени пересыщения наблюдаются при образовании и распаде зародышей металлического натрия. В этом случае степени пересыщения увеличиваются более чем в 20 раз ($10^{0,25/0,175} \approx 27$).

В результате прохождения стадий распада пересыщенных растворов, зарождения и распада зародышей металлического натрия в объеме электролита накоплена концентрация растворенного натрия, которой хватило для того, чтобы провести электролиз током 10 А в течение 35 мин и вернуть состав электролита к исходному состоянию.

В работе [5] приведены значения растворимости Na в NaCl: при $t = 816$ °С — $2,42$ мол.%, при $t = 864$ °С — $4,06$ мол.%. По этим данным рассчитаны температурная зависимость растворимости Na (N , мол. дол.) и значения N при $T = 1173$ К и для переохлажденного расплава при $T = 883$ К:

$$\lg N = 3,817 - (5920/T), \quad (8)$$

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

В той же работе дано уравнение для расчета коэффициента активности натрия (γ), растворенного в расплаве Na—NaCl:

$$\lg \gamma = (-0,823 + 2899/T)/(1 + 6,06(N_{\text{Na}}/(1 - N_{\text{Na}}))). \quad (9)$$

Максимальные значения коэффициентов активности Na в NaCl (γ) рассчитаны при $N_{\text{Na}} = 0$: $\gamma = 44,5$ ($T = 1173$ К) и 288 ($T = 883$ К).

В табл. 2 систематизированы результаты расчета активности натрия (a) в расплаве NaCl в зависимости от температуры и концентрации растворенного натрия (N).

Таблица 2. Результаты расчета активности натрия в расплаве NaCl и необходимой степени пересыщения для получения на катоде металлического натрия

Table 2. The results of calculating the sodium activity in the NaCl melt and the required degree of supersaturation to obtain metallic sodium on the cathode

T, K	N , мол. дол.	$\lg N$	$\lg \gamma$	γ	$\lg a$	a	Необходимая степень пересыщения
1173	0,059	-1,23	1,194	15,6	-0,04	0,92	1,09
1073	0,020	-1,700	1,879	75,7	-0,029	0,935	1,51
973	0,0055	-2,267	2,196	143	-0,123	0,79	1,27
873	0,0011	-2,962	2,498	315	-0,464	0,343	2,9
823	0,00042	-3,376	2,700	501	-0,68	0,211	4,8
773	0,00014	-3,841	2,927	845	-0,924	0,127	8,2
723	0,000043	-4,371	3,187	1540	-1,184	0,065	15
673	0,0000105	-4,979	3,486	3060	-1,49	0,032	31
623	0,0000021	-5,685	3,830	6761	-1,854	0,014	71

При температурах выше 973 К необходимые степени пересыщения незначительны, ниже 873 К они заметно возрастают, но даже при $T = 623$ К (71) они уступают максимальным степеням пересыщения при образовании и распаде зародышей металлического натрия (в 100–123 раза). Это позволяет понизить нижний предел температур реализации процесса с 600 до 350 °С.

Согласно гранулометрическому анализу (рис. 8) (ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург) 95 % полученного порошка титана находится в объеме расплава в виде сrostков, легко измельчаемых на отдельные

кристаллы. Более 80 % этих кристаллов находятся в диапазоне 10–100 мкм со средним размером 36 мкм, что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий.

Заключение

Предварительным изучением поляризации катода выявлены потенциалы и плотности тока насыщения натрием солевого расплава ($E_{\text{нас}} = -2,97$ В, $i = 0,04$ А/см²) и появления на катоде металлического натрия ($E_{\text{Na}} = -3,22$ В, $i_k = 0,12$ А/см²). По величине $E_{\text{нас}}$ рассчитана концентрация натрия в насыщенном растворе при $t = 610$ °С ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.). Значения $E_{\text{нас}}$, E_{Na} и разности между ними ($\Delta E = 0,25$ В) подтверждены при длительном электролизе и являются основой для контроля и управления процессом.

При длительном электролизе на кривой в координатах E (В) — $\lg Q$ (А·мин) выявлены три близких к прямолинейным участка. В уравнении прямой $E = A + B \lg Q$ на участке от $-3,22$ до $-2,963$ В значение A ($-3,32$ В) совпадает с величиной условного стандартного потенциала натрия в используемом электролите. Величина B (0,185 В) близка к его значению для одноэлектронного процесса (0,175), что свидетельствует о постоянстве и близости к 1 коэффициента активности натрия в пересыщенных растворах. Разряд ионов натрия из пересыщенных растворов осуществляется при E отрицательнее $E_{\text{нас}}$ до E_{Na} . При распаде пересыщенных растворов достигается 5-кратная степень пересыщения элек-

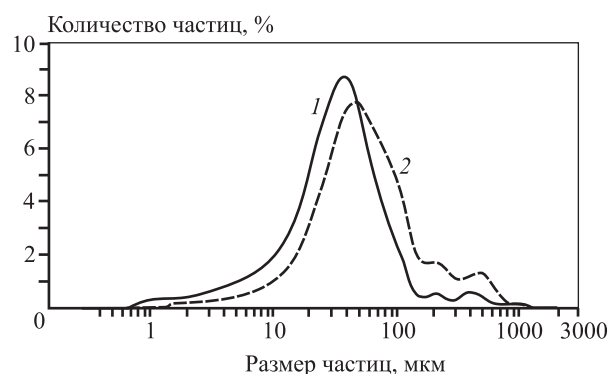


Рис. 8. Гранулометрический анализ титанового порошка

1 — после ультразвукового измельчения
2 — до ультразвукового измельчения

Fig. 8. Particle size distribution analysis of titanium powder

1 — after ultrasonic grinding; 2 — before ultrasonic grinding

тролита по натрию. При образовании и распаде зародышей металлического натрия она увеличивается более чем в 20 раз и становится достаточной, чтобы интенсифицировать и продлить процесс электролиза, снизить нижний предел температуры его реализации с 600 [17] до 350 °С.

Продолжительная область постоянства потенциала при $E_k = -2,97 \pm 0,01$ В связана с сосуществованием в прикатодном слое насыщенного и перенасыщенных растворов натрия в электролите. Распад последних стабилизирует потенциал катода. При $\lg Q = 2,41$ расходится весь пересыщенный раствор, реакционная активность натрия и потенциал катода резко падают, начинается разряд ионов натрия из разбавленных растворов при потенциалах от $E_{\text{нас}}$ до значений, на 0,25–0,35 В более положительных.

Видно, что восстановительная способность расплава уменьшается с ростом количества пропущенного электричества, а значит, и с увеличением количества накопленного в электролите порошка титана.

Образование металлического титана в прианодном пространстве объяснено диспропорционированием ионов Ti^{2+} , поступающих в анодный электролит из прианодного слоя и прикатодного расплава.

Полученный продукт аналогичен порошку [17], и после проведения классификации и сфероидизации методами газовой атомизации [18–24] он может использоваться для 3D-печати в качестве исходного материала.

Литература/References

1. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2012. Vol. 11. P. 3888–3903. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.06.037.
2. Vaezi M., Yang S. Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications. *Virtual Phys. Prototyp.* 2015. Vol. 10. No. 3. P. 123–135. DOI: 10.1080/17452759.2015.1097053.
3. Hiroyasu K., Yoshimasa T., Hideyuki I., Tatsushi K., Takayuki Y. Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses. *J. Prosthodontic Res.* 2019. Vol. 565. P. 266–270. DOI: 10.1016/j.jpor.2019.04.011.
4. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
Smirnov M.V. Electrode potentials in molten chlorides. Moscow: Nauka, 1973 (In Russ.).
5. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiolkina 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. DOI: 10.1016/0013-4686(81)85111-0.
6. Ковалевский П.А., Чебыкин В.В. Транспортные характеристики восстановленных форм катионов растворителя в расплавах хлоридов щелочных металлов. *Расплавы.* 1992. No. 3. С. 36–42.
Kovalevskii P.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.).
7. Fang Z.Z., Paramore J.D., Sun P., Ravi Chandran K.S., Zhang Y., Xia Y., Cao F., Koopman M., Free M. Powder metallurgy of titanium — past, present, and future. *Int. Mater. Rev.* 2018. Vol. 63. No. 7. P. 407–459. DOI: 10.1080/09506608.2017.1366003.
8. Dutta B., Froes F.H. Additive manufacturing of titanium alloys. Butterworth-Heinemann, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-804782-8.00002-1.
9. 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.
10. 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.).
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., Bezdogly 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. 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.).
13. 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. DOI: 10.31857/S0424857020090054.

- Khramov A.P., Chernyshev A.A., Isakov A.V., Zaykov 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. *Russ. J. Electrochem.* 2020. Vol. 56. P. 699–708. DOI: 10.1134/S1023193520090050.
14. *Храмов А.П., Чернышев А.А., Исаков А.В., Зайков Ю.П.* Вторичное восстановление тугоплавкого металла у гладкого катода при электролизе солевого расплава. 2. Расчеты для некоторых гипотетических экспериментов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. No. 9. С. 782–787. DOI: 10.31857/S0424857020090066.
Khramov A.P., Chernyshev A.A., Isakov A.V., Zaykov Yu.P. Secondary reduction of a refractory metal near a smooth cathode during electrolysis of molten salt. 2. Calculations for some hypothetical experiments. *Russ. J. Electrochem.* 2020. Vol. 56. P. 709–714. DOI: 10.1134/S1023193520090062.
15. *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.).
16. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts. Moscow: Nauka, 1976 (In Russ.).
17. *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. No. 1. С. 4–16.
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.).
18. *Boulos M.* Plasma power can make better powders. *Met. Powder Report*. 2004. Vol. 59. No. 5. P. 16–21. DOI: 10.1016/S0026-0657(04)00153-5.
19. *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.
20. *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. DOI: 10.1007/s11837-010-0075-x.
21. *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>.
22. *Dion C.A.D., Krekewetz 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>.
23. *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. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.06.022.
24. *Chen G., Zhao S., Tan P., Wang J., Xiang C., Tang H.* A comparative study of Ti–6Al–4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization. *Powder Technol.* 2018. Vol. 333. P. 38–46. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.04.013.

УДК 621.762.242

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24

Структура и свойства порошка гидрида титана, полученного из титановой губки методом СВС-гидрирования

© 2022 г. Н.П. Черезов, М.И. Алымов

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

Статья поступила в редакцию 14.03.2022 г., доработана 07.06.2022 г., подписана в печать 10.06.2022 г.

Аннотация: Представлены результаты исследования структуры и свойств порошков гидрида титана, полученных из титановой губки СВС-гидрированием и механическим измельчением. Гидрирование осуществляли в реакторе при постоянном давлении водорода 3 МПа. После прохождения волны горения горячую титановую губку охлаждали до комнатной температуры в среде водорода. В результате были получены губчатые гранулы гидрида титана с содержанием водорода 4,2 мас.%. Их измельчали в шаровой мельнице и разделяли на 4 фракции, соответствующие фракционному составу порошка титана: ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ. Анализ размера частиц показал, что образцы порошков ПТК и ПТОМ имеют более узкое распределение частиц в сравнении с ПТС и ПТМ. Далее для полученных порошков были проведены исследования химического состава, морфологии поверхности и определены насыпная плотность, уплотняемость, пикнометрическая плотность и удельная поверхность. Из результатов химического анализа было установлено, что в ходе СВС-гидрирования происходит снижение содержания примеси углерода и кислорода, а при механическом измельчении, в зависимости от его времени, незначительно увеличивается содержание железа. Исследование морфологии показало, что частицы гидрида титана имеют неправильную осколочную форму, – такая морфология характерна для порошков, полученных по данной технологии. Структура поверхности частично сохранила структуру исходной титановой губки и состоит из вытянутых ориентированных зерен. Установлено, что с уменьшением размера частиц насыпная плотность снижается, а уплотняемость возрастает. Значения пикнометрической плотности и удельной поверхности приблизительно равны для всех образцов порошка.

Ключевые слова: гидрид титана, порошковая металлургия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), гидрирование, морфология, технологические свойства.

Черезов Н.П. – мл. науч. сотр. лаборатории высокоэнергетических методов синтеза сверхвысокотемпературных керамических материалов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: cherezovnikita@gmail.com.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, директор ИСМАН. E-mail: alymov.mi@gmail.com.

Для цитирования: Черезов Н.П., Алымов М.И. Структура и свойства порошка гидрида титана, полученного из титановой губки методом СВС-гидрирования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 4. С. 15–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24.

Structure and properties of titanium hydride powder obtained from titanium sponge by SHS hydrogenation

N.P. Cherezov, M.I. Alymov

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

Received 14.03.2022, revised 07.06.2022, accepted for publication 10.06.2022

Abstract: The results of the study of the structure and properties of titanium hydride powders obtained from titanium sponge by SHS hydrogenation and mechanical grinding are presented. Hydrogenation was carried out in a reactor at a constant hydrogen pressure of 3 MPa. After passing the combustion wave, the hot titanium sponge was cooled to room temperature in a hydrogen atmosphere. As a result, titanium hydride spongy granules with a hydrogen content of 4.2 wt.% were obtained. Titanium hydride was ground in a ball mill and divided into 4 fractions corresponding to the fractional composition of titanium powder PTK, PTS, PTM and PTOM. Particle size analysis showed that the samples of the PTK and PTOM powders have a narrower particle distribution

in comparison with the PTS and PTM ones. Further, obtained powders chemical composition and surface morphology studies were carried out and bulk density, compaction, pycnometric density and specific surface area were determined. According to the chemical analysis results the content of carbon and oxygen impurities decreases during SHS-hydrogenation and the iron content slightly increases during mechanical grinding depending on the grinding time. The study of morphology showed that the hydride titanium particles have an irregular fragmentary shape, such morphology is characteristic of powders obtained by this technology. The surface structure has partially preserved structure of the initial titanium sponge and consists of elongated oriented grains. It is established that with a decrease in the particle size, the bulk density decreases, and the compaction increases. Pycnometric density and specific surface area values are approximately equal for all powder samples.

Keywords: titanium hydride, powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), hydrogenation, morphology, technological properties.

Cherezov N.P. – junior researcher of the Laboratory of high-energy methods of synthesis of ultrahigh-temperature ceramic materials of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Akademian Osip'yan str., 8).
E-mail: cherezovnikita@gmail.com.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, director of the ISMAN.
E-mail: alymov.mi@gmail.com.

For citation: Cherezov N.P., Alymov M.I. Structure and properties of titanium hydride powder obtained from titanium sponge by SHS hydrogenation. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 15–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24.

Введение

Титан является одним из металлов, способных активно поглощать водород и образовывать гидриды. Известно, что гидрид титана (TiH_2) представляет собой химическое соединение титана с водородом, где атомы водорода случайным образом распределены в пустотах тетраэдрической решетки титана [1, 2]. Гидрид титана имеет довольно широкое практическое применение в космической, авиационной, химической сфере и в ядерной энергетике. Гидрид титана используется для получения пористого титана, титановых фильтров и в качестве пенообразователя для производства пеноалюминия. В последнее время, благодаря высокой водородной емкости (4,04 мас.%), гидриды титана применяются в качестве материала для хранения водорода [3–9].

Известно, что водород вызывает охрупчивание металлов и сплавов. Хрупкость гидрида титана обусловлена тем, что водород снижает напряжение, необходимое для начала движения дислокаций, повышает скорость их перемещения, способствует зарождению микротрещин, их росту и лавинному распространению. Также при гидрировании титана происходит увеличение объема элементарной ячейки — приблизительно в 2,5 раза [10].

Это свойство используется для производства порошков титана из титановой губки или лома методом гидрирования-дегидрирования. В процессе гидрирования исходный титан насыщают водородом методом изотермического нагрева в атмосфе-

ре водорода. Полученный гидрид титана весьма хрупок и может быть измельчен до микроразмеров путем механического измельчения в течение короткого периода времени. Затем гидрид титана можно дегидрировать с получением мелкодисперсного порошка титана, который используется для создания коррозионно-стойких фильтров, медицинских имплантов и изготовления изделий методами порошковой металлургии [11–14]. Частицы порошков, полученные этим способом, имеют неправильную осколочную форму, а содержание примесей зависит от содержания примесей в исходном сырье. Получаемый порошок титана имеет тот же гранулометрический состав, что и исходный гидрид титана. Процесс является относительно недорогим, процессы гидрирования и дегидрирования незначительно повышают стоимость конечного порошка. Мелкодисперсный порошок гидрида титана также применяется для синтеза бинарных и многокомпонентных сплавов и интерметаллидов [15, 16].

Гидрид титана может быть получен в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Сущность метода заключается в использовании тепла экзотермической реакции, протекающей после локального инициирования реакции горения. Во фронте горения развиваются высокие температуры, фронт горения перемещается по исходному титану благодаря теплопередаче от слоя к слою. Процесс протекает без внешних

энергозатрат, лишь за счет тепла химической реакции $\text{Ti} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiH}_2 + Q$ (39 ккал/моль) [17].

Получение порошка титана методом СВС-гидрирования губки и последующего дегидрирования экономически выгодно. Применение таких порошков в качестве исходного компонента позволяет значительно снизить себестоимость титановой продукции [18].

Важное значение для изделий, изготавливаемых методами порошковой металлургии титана, имеют технологические свойства (насыпная плотность, прессуемость) исходных порошков [19, 20]. В соответствии с требованиями потребителя они должны обладать определенными характеристиками и особенностями. Поэтому изучение свойств и структуры частиц порошков, применяемых при изготовлении изделий путем твердофазного спекания, является актуальной задачей для развития технологий порошковой металлургии титана. Параметры качества порошков должны быть стабильными и не изменяться в течение времени хранения [21–23].

Цель данной работы — изучение структуры и определение технологических и химических свойств порошков гидрида титана, полученных СВС-гидрированием титановой губки в реакторе с последующим механическим измельчением.

Материалы и методы исследования

Порошки гидрида титана с фракционным составом, соответствующим гранулометрическому составу порошков марок ПТК, ПТС, ПТМ, ПТОМ (ТУ 14-22-57-92), были получены гидрированием титановой губки марки ТГ-100 (ГОСТ 17746-96). Размер частиц исходной титановой губки составлял от 5 до 20 мм. В качестве источника водорода использовали газообразный водород марки «А» (ГОСТ 3022-80).

Гидрирование губки проводили в герметичном реакторе объемом 2 л (рис 1, а). Титановую губку массой 0,5 кг загружали в газопроницаемый стакан, устанавливаемый в реакторе. Для поджига титановой губки применяли мелкодис-

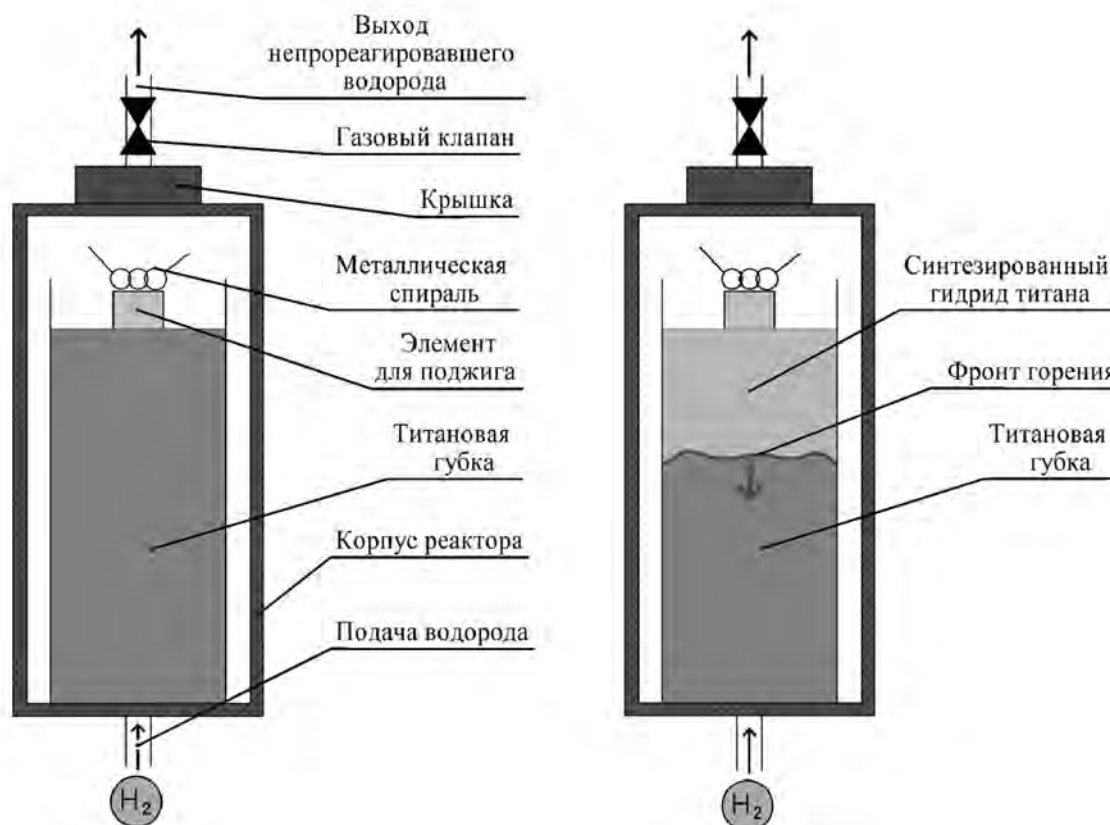


Рис. 1. Схематическое изображение реактора высокого давления (а) и процесса СВС-гидрирования (б)

Fig. 1. High-pressure reactor schematic illustration (а) and SHS hydrogenation process (б)

Таблица 1. Режимы измельчения гидрированной титановой губки

Table 1. Hydrogenated titanium sponge grinding modes

Режим измельчения	Масса измельчаемой губки, кг	Скорость вращения барабана, об/мин	Время измельчения, мин	Соотношение масс мелющих тел и титановой губки
1	0,5	90	15	5 : 1
2	0,5	90	20	5 : 1
3	0,5	90	25	5 : 1

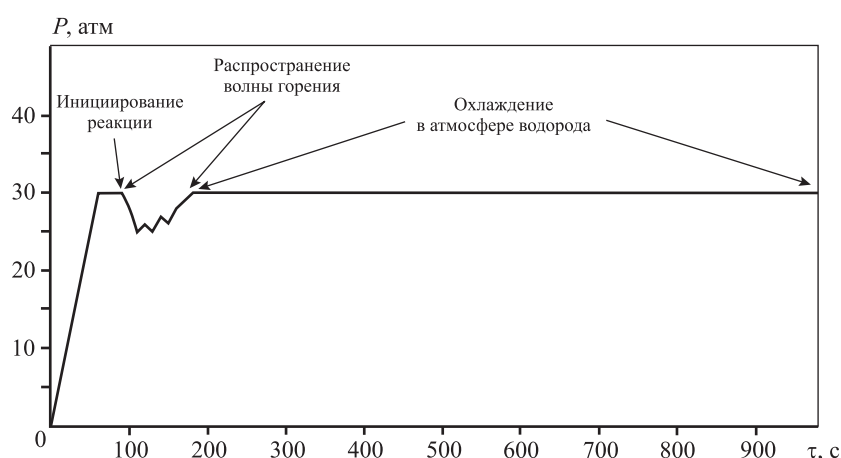


Рис. 2. Изменение давления водорода в реакторе в процессе СВС-гидрирования

Fig. 2. Hydrogen pressure variation in the reactor during SHS hydrogenation

персный порошок титана, размещенный в бумажном конверте сверху титановой губки. Инициирование реакции осуществляли за счет нагрева нихромовой спирали путем пропускания электрического тока. Перед синтезом реактор герметизировали и продували водородом для удаления воздуха. Далее его заполняли водородом до давления водорода 30 атм. В процессе горения давление поддерживали путем периодической подачи водорода во встречном направлении по отношению к распространению фронта горения (рис 1, б). Время синтеза составило порядка 75 с. Затем нагретая титановая губка охлаждалась в атмосфере водорода в течение 1 ч до комнатной температуры (рис. 2).

Полученную губку гидрида титана механически измельчали в стальной барабанно-шаровой мельнице со стальными мелющими телами по режимам, представленным в табл. 1.

За счет варьирования времени измельчения были получены порошки гидрида титана с распределением частиц, показанным на рис. 3.

Для дальнейших исследований измельченные

порошки подвергали ситовому просеиванию (по ГОСТ 18318-94) для получения порошков гидрида титана с фракционным составом, соответствующим маркам порошков ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ. В результате были получены порошки 4 фракций: ПТК (<40 мкм — 10 мас.%; 40—280 мкм — ост.), ПТС (40—100 мкм — 35 мас.%; <40 мкм — ост.), ПТМ (40—100 мкм — 25 мас.%; <40 мкм — ост.), ПТОМ (40—100 мкм — 5 мас.%; <40 мкм — ост.).

Для этих фракций определяли следующие технологические характеристики порошков: насыпная плотность, прессуемость, пикнометрическая плотность, удельная поверхность. Также для полученных порошков изучена морфология, проведено распределение частиц по размерам методом лазерной дифракции, установлено содержание основных примесей.

Насыпную плотность порошков определяли по ГОСТ 19440-94, их прессуемость (уплотняемость) — по ГОСТ 25280-90. Пикнометрическую плотность порошка устанавливали по ГОСТ 2211-2020: метод основан на определении массы аналитической пробы и ее истинного объема с по-

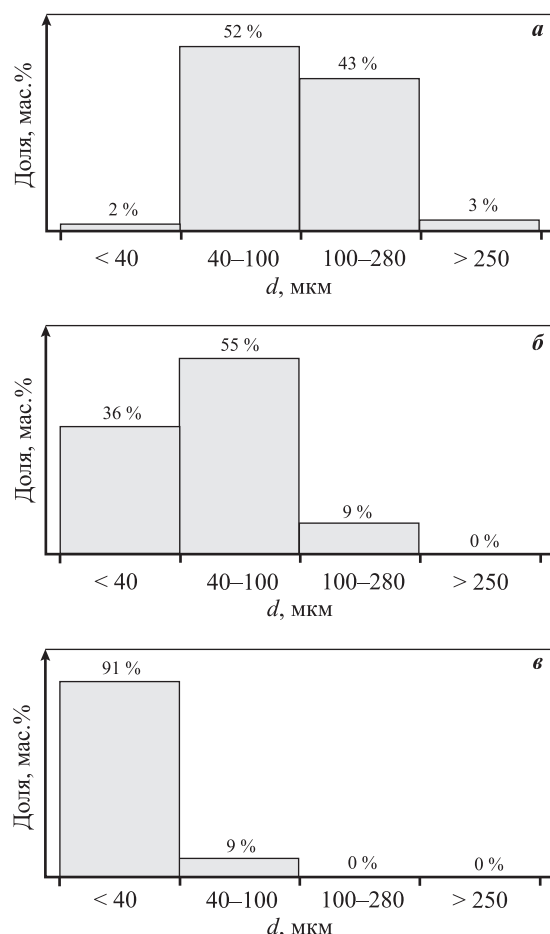


Рис. 3. Распределение частиц гидрида титана при режимах измельчения 1 (а), 2 (б), 3 (в)

Fig. 3. Particles titanium hydride distribution at grinding modes 1 (a), 2 (б), 3 (в)

следующим вычислением плотности. Истинный объем пробы оценивали с помощью пикнометра с использованием насыщающей жидкости (толуол). Удельную поверхность измеряли по методике низкотемпературной адсорбции азота на приборе для определения удельной поверхности пористых материалов «Sorbi-M».

Морфологию частиц полученного порошка гидрида титана изучали на растровом электронном микроскопе LEO 1450. Размер частиц исследовали на лазерном анализаторе частиц «MicroSizer 201». Содержание примесных элементов углерода, кислорода, азота и водорода определяли на анализаторе «Лесо» CS-600, АК-7716П, «Лесо» TC-600 и «Лесо» RHEN-602 соответственно. Для оценки содержания железа в порошке использовали фотометр КФК-3-01.

Результаты и их обсуждение

В результате СВС-гидрирования титановой губки был получен гидрид титана с содержанием водорода 4,2 мас.%. Предполагается, что повышенное содержание водорода связано с концентрационной диффузией, обусловленной высоким давлением водорода (30 атм) в реакторе при синтезе. Наличие большого количества растворенного водорода в кристаллической решетке титана вызывает хрупкость последнего, что позволяет измельчить крупную губку с размером частиц >20 мкм до частиц <40 мкм.

После измельчения порошки были разделены на 4 фракционных состава, которые соответствуют гранулометрическому составу марок ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ. На рис. 4 представлены гистограммы распределения частиц исследуемых порошков гидрида титана. Порошки образцов ПТК и ПТОМ имеют более узкое распределение частиц в сравнении с ПТС и ПТМ.

Важную роль в качестве изделий, изготавливаемых из порошков титана, играют примеси. Присутствие небольшого количества металлических примесей, например железа или алюминия, не оказывает существенного влияния на свойства конечного продукта. Содержание неметаллических примесей, например кислорода, азота, углерода, должно быть строго ограничено, поскольку они образуют с титаном твердые растворы внедрения и химические соединения, существенно снижающие пластичность титана. В связи с этим был проведен химический анализ исходного материала и синтезируемого порошка (табл. 2). В результате установлено, что в процессе СВС-гидрирования уменьшилось содержание углерода и кислорода, что свидетельствует о самоочистке титановой губки. Предположительно, снижение примесей происходит в процессе горения, когда идет резкое разогревание исходной титановой губки. Это приводит к значительному увеличению коэффициента диффузии и способствует диффузионному массопереносу атомов примесей к поверхности частиц. Уже на поверхности атомы примесей азота и углерода могут образовывать молекулы, которые впоследствии десорбируются в газовую фазу [24]. Содержание железа из-за намола от мелющих тел при механическом измельчении ввиду малого времени измельчения повышается незначительно.

Форма частиц порошка титана в большей мере определяет его поведение на всех этапах техноло-

Таблица 2. Содержание примесей, мас.%, в синтезированном порошке гидрида титана

Table 2. Impurity content, wt.%, in the synthesized titanium hydride powder

Образец	C	N	O	Fe
Исходная титановая губка ТГ-100	$0,52 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,001$
ПТК	$0,18 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,001$
ПТС	$0,11 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,001$
ПТМ	$0,13 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,001$
ПТОМ	$0,17 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,001$

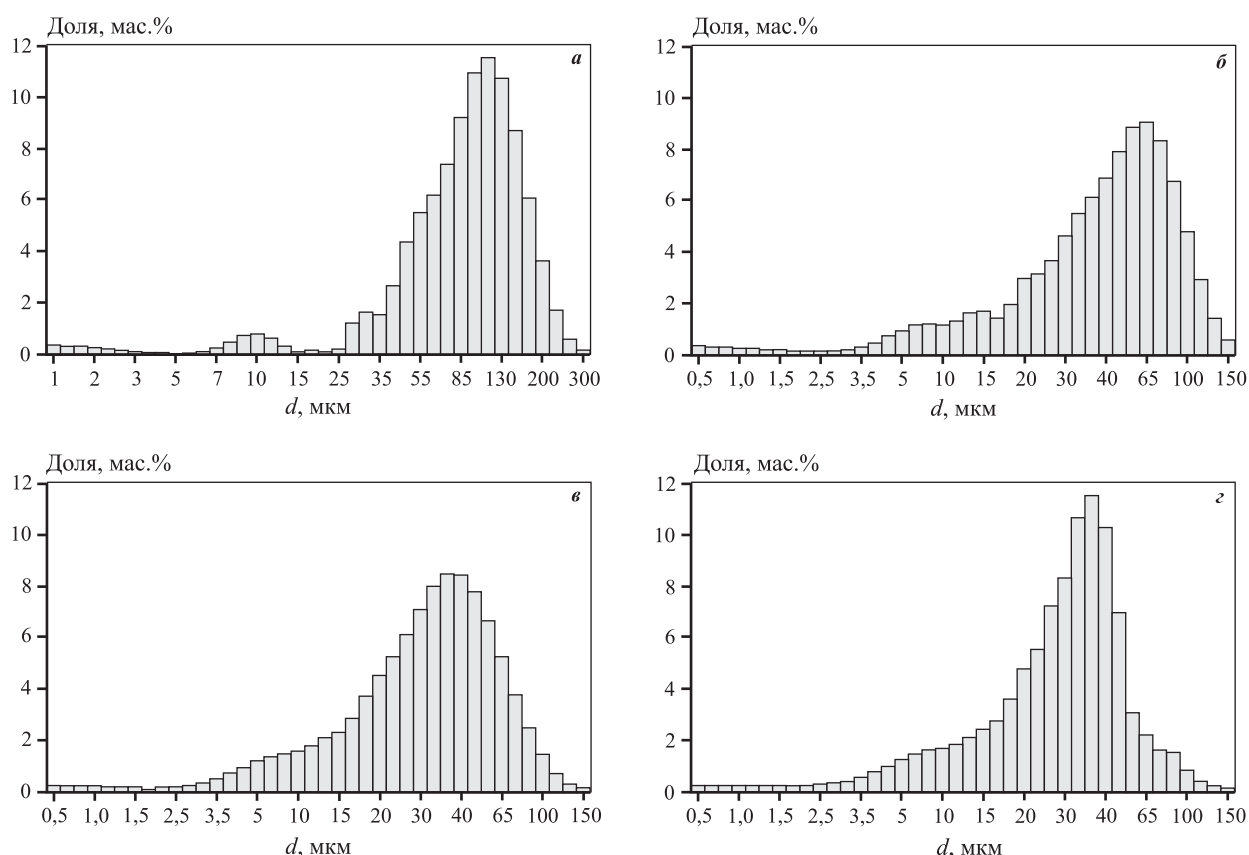


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц синтезированного порошка гидрида титана по размерам
Изучены образцы ПТК (а), ПТС (б), ПТМ (в), ПТОМ (г)

Fig. 4. Histograms of the synthesized titanium hydride powder particle distribution by size
PTK (a), PTS (б), PTM (в), PTOM (г)

гического процесса получения изделий. Она также существенно влияет на технологические свойства. На рис. 5 (СЭМ-изображения) представлен общий вид полученных порошков гидрида титана. На фотографиях хорошо видно, что частицы гидрида имеют неправильную осколочную форму. Данная морфология характерна для порошков, получаемых по данной технологии [14].

Микроструктура поверхности гидрида титана (рис. 6) частично сохраняет пластинчатую структуру титановой губки. Как видно (рис. 6, а, в), структура поверхности похожа на структуру после отжига и состоит из крупных вытянутых ориентированных зерен. В поверхностных слоях гидрида титана (рис. 6, б) просматриваются следы растрескивания из-за напряжений, возникающих

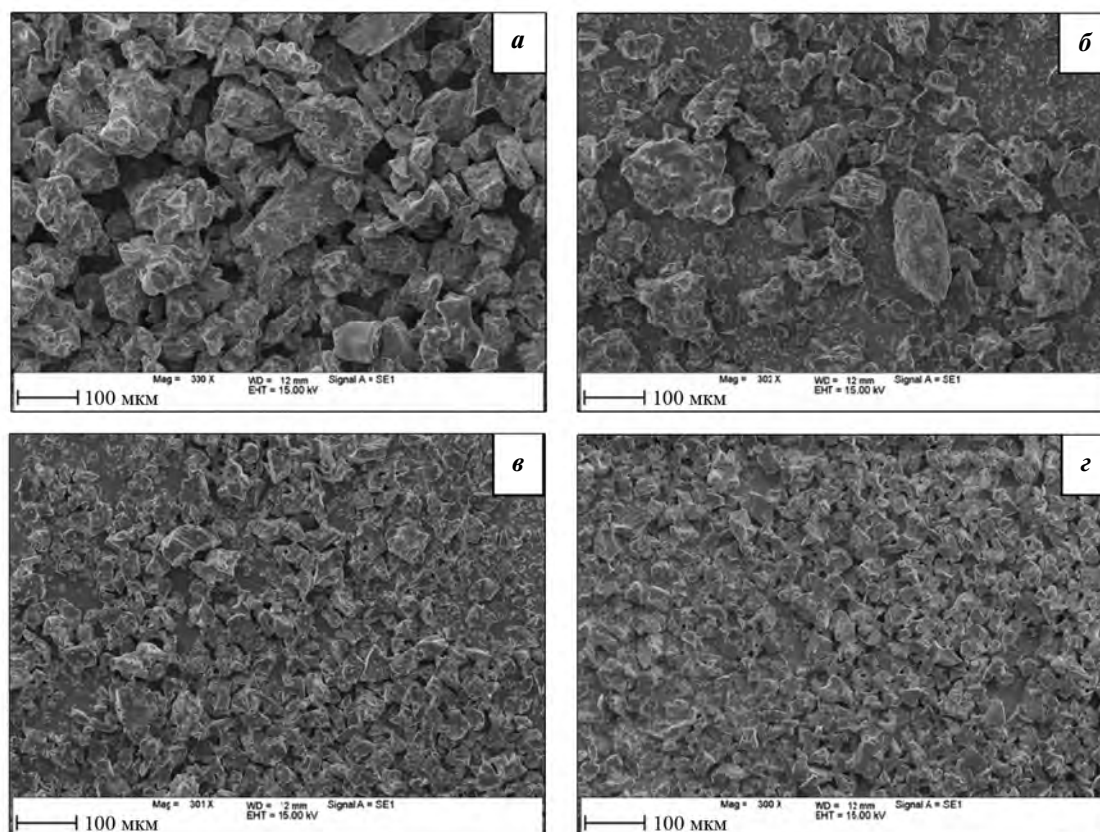


Рис. 5. Общий внешний вид синтезированного порошка гидрида титана

a – ПТК, *б* – ПТС, *в* – ПТМ, *г* – ПТОМ

Fig. 5. Synthesized titanium hydride powder general appearance

a – PTK, *б* – PTS, *в* – PTM, *г* – PTOM

вследствие различных удельных объемов титана и гидрида титана. На рис. 6, *г* представлена поверхность межзеренного хрупкого излома, для внешнего вида которого характерно наличие относительно гладких поверхностей.

Порошки одного и того же химического состава, но с разными физическими характеристиками могут обладать различными технологическими свойствами, что влияет на условия дальнейшего превращения порошков в готовые изделия.

Технологические свойства синтезированного порошка гидрида титана представлены в табл. 3.

Насыпная плотность — объемная характеристика порошка, которая представляет собой отношение массы порошка к его объему при свободной насыпке. Ее величина зависит от плотности упаковки частиц порошка при свободном заполнении определенного объема. Плотность упаковки тем больше, чем крупнее и более правильной формы частицы порошка и чем больше их пикнометри-

ческая плотность. Значение насыпной плотности полученных порошков гидрида титана снижается с уменьшением размера частиц. Образец ПТК имеет более широкий фракционный состав, что приводит к более плотной упаковке частиц: мелкие частицы заполняют пустоты, образующиеся при упаковке более крупных. Образец ПТОМ обладает большей удельной поверхностью из-за уменьшения размера частиц, что повышает трение между частицами, затрудняя их перемещение относительно друг друга, приводя к снижению насыпной плотности.

Уплотняемость порошка — это способность порошка под влиянием внешнего усилия приобретать и удерживать определенную форму и размеры. Хорошая прессуемость облегчает и удешевляет процесс формования порошка. Измеренные значения уплотняемости полученных порошков почти одинаковы — это связано с тем, что частицы гидрида титана обладают высокой хрупкостью

Таблица 3. Технологические свойства синтезированного порошка гидрида титана

Table 3. Titanium hydride synthesized powder technological properties

Образец	Насыпная плотность, г/см ³	Уплотняемость, г/см ³ , при давлении 200 МПа	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
ПТК	1,38 ± 0,04	2,83 ± 0,04	3,79 ± 0,01	0,6 ± 0,01
ПТС	1,31 ± 0,03	2,85 ± 0,03	3,81 ± 0,01	0,6 ± 0,01
ПТМ	1,30 ± 0,02	2,86 ± 0,03	3,80 ± 0,01	0,6 ± 0,01
ПТОМ	1,16 ± 0,02	2,88 ± 0,03	3,72 ± 0,01	0,7 ± 0,01

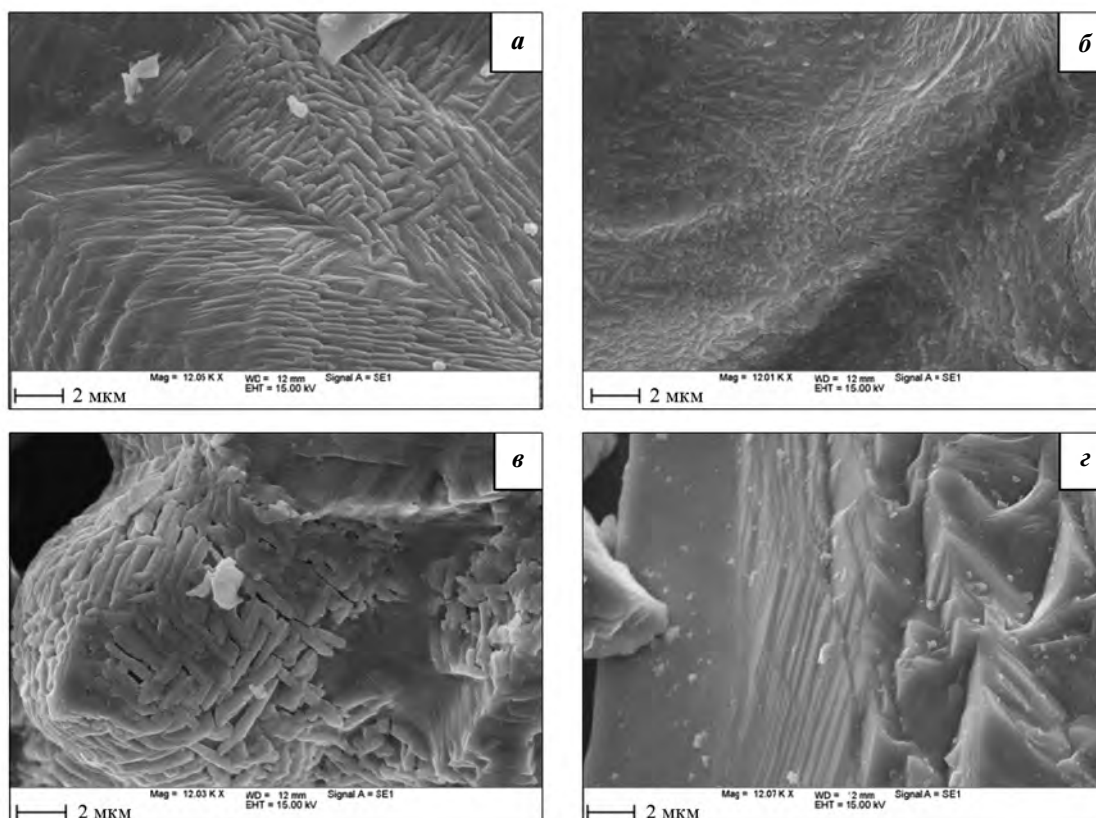


Рис. 6. Микроструктура синтезированного порошка гидрида титана

а – ПТК, б – ПТС, в – ПТМ, г – ПТОМ

Fig. 6. Synthesized titanium hydride powder micro structure

а – РТК, б – РТС, в – РТМ, г – РТОМ

и во время прессования разрушаются, заполняя пустоты.

В силу особенностей процесса изготовления частицы металлических порошков могут характеризоваться значительной внутренней пористостью и наличием большого количества вакантных мест в узлах кристаллической решетки. В результате этого фактическая плотность частиц может значительно отличаться от плотности, вычисля-

емой из данных рентгенографического определения параметров решетки. Плотность полученных частиц гидрида титана коррелирует с теоретической плотностью 3,75 г/см³, что свидетельствует о практически полном отсутствии пор в материале частиц.

За удельную поверхность дисперсных тел принимают площадь поверхности единицы массы или объема порошка. Удельная поверхность зависит не

только от размера частиц, но и от степени развитости их поверхности, которая определяется условиями получения порошков. Удельная поверхность является весьма важной характеристикой порошков: от нее зависят содержание адсорбированных газов в порошках, их коррозионная стойкость, спекаемость и ряд других характеристик. Значения удельной поверхности полученного порошка гидрида титана близки к таковым у сферических порошков ($0,14 \text{ м}^2/\text{г}$), следовательно, полученный порошок гидрида не обладает развитой пористой поверхностью, что согласуется с полученными данными о морфологии частиц.

Заключение

Проведены экспериментальные исследования структуры и свойств порошков гидрида титана, полученных из титановой губки методом СВС в реакторе высокого давления.

Установлено, что гидрированная титановая губка быстро и легко измельчается до размеров частиц менее 40 мкм благодаря высокой хрупкости гидрида титана. Содержание примеси железа во время механического измельчения увеличивается незначительно. В процессе СВС-гидрирования происходит самоочистка конечного продукта, снижается содержание примесей углерода и кислорода.

Частицы гидрида титана имеют неправильную осколочную форму. В целом, форма и дефекты частиц являются характерными для порошков, полученных данным методом. Структура поверхности частиц состоит из вытянутых ориентированных зерен. В поверхностных слоях гидрида титана просматриваются следы растрескивания из-за напряжений, возникающих вследствие различных удельных объемов титана и гидрида титана.

Исследования технологических свойств показали, что полученные порошки обладают необходимыми параметрами для применения в порошковой металлургии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН.

Acknowledgments: *The work was performed within the state assignment of ISMAN.*

Литература/References

1. Xu J.J., Cheung H.Y., Shi S.Q. Mechanical properties of titanium hydride. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 436. Iss. 1—2. P. 82—85. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.06.107.
2. Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М. Водород в металлах и интерметаллидах. М.: Научный мир, 2017.
Levinskii Yu.V., Patrikeev Yu.B., Filyand Yu.M. Hydrogen in metals and intermetallics. Moscow: Nauchnyi mir, 2017 (In Russ.).
3. Ma M., Liang L., Wang L., Wang Y., Cheng Y., Tang B., Xiang W., Tan X. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. Vol. 40. Iss. 29. P. 8926—8934. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.083.
4. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. Iss. 9. P. 1121—1140. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
5. Liu H., He P., Feng J.C., Cao J. Kinetic study on nonisothermal dehydrogenation of TiH_2 powders. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34. Iss. 7. P. 3018—3025. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.095.
6. Erk K.A., Dunand D.C., Shull K.R. Titanium with controllable pore fractions by thermoreversible gelcasting of TiH_2 . *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. Iss. 18. P. 5147—5157. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.06.035.
7. Lehmhus D., Rausch G. Tailoring titanium hydride decomposition kinetics by annealing in various atmospheres. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. Iss. 5. P. 1438—1656. DOI: 10.1002/adem.200300572.
8. Yang C.C., Nakae H. Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam. *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 313. Iss. 1—2. P. 188—191. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01136-1.
9. Kennedy A.R., Lopez V.H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH_2 foaming-agent powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 357. Iss. 1—2. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00211-9.
10. Жарков А.Ю., Рудских В.В., Левченкова О.Н., Волкова Т.С., Светлаков С.В. Исследование процесса гидрирования дробы титана при пониженном давлении водорода. В сб. 2-й отрасл. конф.: *Титан в атомной промышленности*. Глазов: ОАО ЧМЗ, 2014.
Zharkov A.Yu., Rudskikh V.V., Levchenkova O.N., Volkova T.S., Svetlakov S.V. Investigation of the process of titanium shot hydrogenation at reduced hydrogen pressure. In: *Titanium in the nuclear industry: 2-nd Industry Conf.* Glazov: OAO ChMZ, 2014 (In Russ.).
11. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH_2 . *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 356. Iss. 1—2. P. 190—199. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00117-5.
12. Zheng Y., Zhang J., Liu Y., Jia S., Tang R., Zhang D. Dehydrogenation and spheroidization of titanium hydride powder based on fluidization principle. *Heat*

- Treat. Surf. Eng.* 2020. Vol. 2. No. 1. P. 22–29. DOI: 10.1080/25787616.2020.1845443.
13. Yanko T., Brener V., Ovchinnikov O. Production of spherical titanium alloy powders used in additive manufacturing from titanium scrap. In: *MATEC Web Conf*: 14th World Conf. on Titanium (Ti-2019). 2020. Vol. 321. DOI: 10.1051/mateconf/202032107008.
14. Goso X., Kale A. Production of titanium metal powder by the HDH process. In: *Advanced Metals Initiative: Light Metals Conf.* 2010. Vol. 111. No. 3. P. 203–210.
15. Huiping S., Zhi W., Tao L., Zhimeng G., Qing Y., Jun W., Sen S., Shaoyuan L. Method for preparing TiAl inter-metallic compound powder by using titanium hydride powder: Pat. 102825259A (China). 2012.
16. Ivasishin O., Moxson V. Low-cost titanium hydride powder metallurgy. *Titanium Powder Metallurgy*. 2015. P. 117–148. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00008-3.
17. Долуханян С.К. СВС-метод получения аккумуляторов водорода. *Альтерн. энергетика и экология*. 2005. No. 11. С. 13–16.
Dolukhanyan S.K. SHS method for obtaining hydrogen batteries. *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2005. No. 11. P. 13–16 (In Russ.).
18. Ратников В.И., Прокудина В.К., Беликова А.Ф., Сачкова Н.В. Получение порошка титана из титановой губки СВС-гидрированием и дегидрированием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2009. No. 4. С. 25–30.
Ratnikov V.I., Prokudina V.K., Belikova A.F., Sachkova N.V. Obtaining titanium powder from a titanium sponge by SHS hydrogenation and dehydrogenation. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsionalnyye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2009. No. 4. P. 25–30 (In Russ.).
19. Chen W., Yamamoto Y., Peter W.H., Gorti S.B., Sabau A.S., Clark M.B., Nunn S.D., Kiggans J.O., Blue C.A., Williams J.C., Fuller B., Akhtar K. Cold compaction study of Armstrong Process Ti–6Al–4V powders. 2011. *Powder Technol.* Vol. 214. Iss. 2. P. 194–199. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.08.007.
20. Machaka R., Chikwanda H.K. Analysis of the cold compaction behavior of titanium powders: A comprehensive Inter-model comparison study of compaction equations. *Metall. Mater. Trans. A*. 2015. Vol. 46. P. 4286–4297. DOI: 10.1007/s11661-015-3038-6.
21. Павленко Д.В. Влияние параметров порошков титана на прочность спеченных полуфабрикатов. *Нові матеріали і технології в металургії і машинобудуванні*. 2014. No. 2. С. 87–92.
Pavlenko D.V. Influence of parameters of titanium powders on the strength of sintered semi-finished products. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii i mashinostroenii*. 2014. No. 2. P. 87–92 (In Ukr.).
22. Князев А.Е., Неруш С.В., Алишин М.И., Куко И.С. Исследования технологических свойств металлургических композиций титановых сплавов ВТ6 и ВТ20, полученных методом индукционной плавки и газовой атомизации. *Тр. ВИАМ*. 2017. Vol. 59. No. 11. С. 44–53. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6.
Knyazev A.E., Nerush S.V., Alishin M.I., Kuko I.S. Studies of technological properties of metal-powder compositions of titanium alloys VT-6 and VT-20 obtained by induction melting and gas atomization. *Trudy VIAM*. 2017. Vol. 59. No. 11. P. 44–53. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6 (In Russ.).
23. Chen B., Shen J., Ye X., Umeda J., Kondoh K. Advanced mechanical properties of powder metallurgy commercially pure titanium with a high oxygen concentration. *J. Mater. Res.* 2017. Vol. 32. P. 3769–3776. DOI: 10.1557/jmr.2017.338.
24. Потехин А.А., Горькаев Д.А., Постников А.Ю., Тарасова А.И., Малышев А.Я. Изучение самоочистки реакционной системы в процессе СВС. *Тр. РФЯЦ–ВНИИЭФ*. 2015. Т. 20. Ч. 2. С. 618–619.
Potekhin A.A., Gorkaev D.A., Postnikov A.Y., Tarasova A.I., Malyshev A.Y. Self-purification from impurities during SHS of titanium hydride. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 1. P. 58–61.

УДК 621.762.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-25-33

Синтез МАХ-фазы Ti_2AlN реакционным спеканием в вакууме

© 2022 г. А.В. Линде, А.А. Кондаков, И.А. Студеникин, Н.А. Кондакова, В.В. Грачев

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

Статья поступила в редакцию 10.02.2022 г., доработана 01.06.2022 г., подписана в печать 06.06.2022 г.

Аннотация: Проведены исследования процесса синтеза МАХ-фазы Ti_2AlN спеканием в вакууме различных смесей порошков в зависимости от фазового состава исходных реагентов и режимов их термической обработки в вакуумной электропечи. На примере смеси порошков титана и нитрида алюминия в мольном соотношении $Ti : AlN = 2 : 1$ (состав 1) прослежена последовательность изменения фазового состава смеси при увеличении температуры изотермической выдержки длительностью 60 мин при $t = 1100\div 1500$ °С с шагом 100 °С и определено значение температуры 1400 °С, при которой в продуктах спекания достигается максимальное значение содержания МАХ-фазы Ti_2AlN – 94 мас.%. При этой температуре изотермической выдержки для исходной смеси $TiAl : TiN = 1 : 1$ (состав 2) содержание МАХ-фазы составило 93 мас.%. Наилучший результат по синтезу МАХ-фазы (100 мас.% Ti_2AlN) был получен для смеси $Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$ (состав 3). На примере смеси данного состава массой 500 г при определенном режиме термовакuumной обработки экспериментально показана принципиальная возможность масштабирования процесса получения однофазного продукта состава Ti_2AlN спеканием в вакууме. Эксперименты проводились с двумя типами образцов: с закрытой и открытой боковой поверхностью. К образцам с закрытой боковой поверхностью относились образцы в кварцевых трубках, заполненных исходной смесью порошков с насыпной плотностью, и образец массой 500 г, помещенный в молибденовый тигель с крышкой. Образцы с открытой боковой поверхностью – это цилиндрические таблетки, спрессованные из исходной порошковой смеси. Было показано, что закрытие боковой поверхности образца из смеси $Ti : Al : TiN$ (состав 3) блокирует выход паров алюминия из порового пространства образца при нагреве, благодаря чему образуется только Ti_2AlN .

Ключевые слова: МАХ-фаза, спекание, фазовые превращения, рентгенофазовый анализ.

Линде А.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, ул. Академика Осипяна, 8).
E-mail: alex-linde@mail.ru.

Кондаков А.А. – науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН.
E-mail: kondakov_aleks@list.ru.

Студеникин И.А. – науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН.
E-mail: stivan@bk.ru.

Кондакова Н.А. – мл. науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН.
E-mail: natik1985@bk.ru.

Грачев В.В. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., зав. науч.-иссл. лабораторией «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН. E-mail: grachev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Линде А.В., Кондаков А.А., Студеникин И.А., Кондакова Н.А., Грачев В.В. Синтез МАХ-фазы Ti_2AlN реакционным спеканием в вакууме. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 4. С. 25–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-25-33.

MAX phase Ti_2AlN synthesis by reactive sintering in vacuum

A.V. Linde, A.A. Kondakov, I.A. Studenikin, N.A. Kondakova, V.V. Grachev

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

Received 10.02.2022, revised 01.06.2022, accepted for publication 06.06.2022

Abstract: The synthesis of MAX phase Ti_2AlN from several mixtures of Ti, Al, TiN, and AlN powders by vacuum sintering of green samples in the form of dense compacts, bulk powder in silica tubes, and plain layer in a closed rectangular molybdenum boat was studied upon variation in charge composition and sintering temperature T_s . The sintering of 2 : 1 Ti–AlN mixture was carried out

at 1100, 1200, 1300, 1400, and 1500 °C with exposure time of 60 min. The largest MAX phase content (94 wt.%) was reached at $T_s = 1400$ °C. The sintering of 1 : 1 TiAl : TiN composition at the same temperature gave 93 wt.% Ti_2AlN . The best result (single-phase Ti_2AlN in a 100-% yield) was achieved upon the sintering of 1 : 1 : 1 Ti–Al–TiN composition at $T_s = 1400$ °C. The scalability of our process was checked by the fabrication of a large (0.5 kg) and uniform cake of single-phase Ti_2AlN . In experiments we used green samples with shielded lateral surface (bulk powder in silica tubes, plain layer in a closed molybdenum boat) and without shield (dense compacts). It has been shown that shielding of Ti–Al–TiN samples restricts the escape of Al vapor from a sintered mixture, thus providing more favorable conditions for the synthesis of single-phase Ti_2AlN . Our process can be readily recommended for practical implementation.

Keywords: MAX phase, sintering, phase transitions, X-ray diffraction.

Linde A.V. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow Region, Noginsk district, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: alex-linde@mail.ru.

Kondakov A.A. – researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: kondakov_aleks@list.ru.

Studenikin I.A. – researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: stivan@bk.ru.

Kondakova N.A. – junior researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: natik1985@bk.ru.

Grachev V.V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher, head of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: grachev@ism.ac.ru.

For citation: Linde A.V., Kondakov A.A., Studenikin I.A., Kondakova N.A., Grachev V.V. MAX phase Ti_2AlN synthesis by reactive sintering in vacuum. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 25–33 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-25-33.

Введение

Соединение Ti_2AlN относится к семейству МАХ-фаз, описываемых общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где М — переходный металл, А — элемент из IIIA и IVA групп, X — углерод или азот, $n = 1\div3$ [1]. В последнее время изучением материалов на основе МАХ-фаз занимается большое количество исследователей, поскольку эти материалы обладают уникальным сочетанием свойств металлов и керамики одновременно и имеют слоистую структуру. Материалы на основе Ti_2AlN также показывают исключительное сочетание свойств: высокий модуль упругости, высокая тепло- и электропроводность, низкая плотность, легкая обрабатываемость и превосходная стойкость к тепловому удару [2–4]. Это предопределяет использование материалов на основе Ti_2AlN в качестве упрочняющих агентов в сплавах, переходных слоев в полупроводниках и т.д. [5–7].

Соединение Ti_2AlN было открыто в 1963 г. Джейчко (Jeitschko) [8]. С тех пор исследователями было предпринято много попыток получить это соединение различными методами.

В 2000 г. Барсоум (Barsoum) и др. [4, 5] получили Ti_2AlN горячим изостатическим прессованием смеси порошков Ti и AlN (параметры процесса были следующими: давление 40 МПа, температура

1400 °C и выдержка в течение 48 ч). Однако им не удалось добиться чистоты конечного продукта, содержание других фаз составляло 10–15 об.%.

Авторы работ [9, 10] синтезировали Ti_2AlN из смеси порошков Ti и AlN (в молярном соотношении 2 : 1) при изотермическом отжиге в течение 2 ч при температуре 1300 °C в среде аргона и давлении 0,3 МПа. При этом доля примеси TiN составила не более 1 мас.%. В ходе исследований было также установлено, что предварительная механическая активация порошков вызывает увеличение содержания вторичной фазы TiN, а синтез в вакууме не приводит к формированию однофазного продукта.

Авторы [11] получили однофазный материал Ti_2AlN горячим прессованием смеси, состоящей из порошков Ti, TiN и Al, в среде аргона при давлении 25 МПа и температуре 1400 °C. При этом характеристики полученного материала были максимально приближены к теоретическим данным — это позволило сделать вывод, что горячее прессование является перспективным способом получения чистого Ti_2AlN вследствие короткой продолжительности процесса, малой прикладываемой нагрузки и высокой чистоты конечного продукта.

В работе [12] Ti_2AlN был получен искровым плазменным спеканием порошков титана (2 мол.) и нитрида алюминия (1 мол.) с выдержкой в течение 5 мин. При этом в конечном продукте при температуре $t = 1400^\circ C$ была получена МАХ-фаза Ti_2AlN с примесью нитрида титана, а при повышении температуры спекания до $1450^\circ C$ Ti_2AlN был получен практически в чистом виде — присутствовали лишь следы нитрида титана. Тем же методом, но уже при $t = 1200^\circ C$ [13] был получен материал, состоящий из одной МАХ-фазы.

Авторы [14] описывают получение Ti_2AlN при микроволновом спекании смеси порошков титана, алюминия и нитрида титана (в приблизительном молярном соотношении 1 : 1,03 : 1) в атмосфере аргона при $t = 1200^\circ C$ в течение 30 мин. При дальнейшем увеличении температуры спекания до $1350^\circ C$ происходило разрушение МАХ-фазы и появление TiN (4 мас.%). Этот способ перспективен вследствие наиболее низкой температуры получения чистой МАХ-фазы и малой продолжительности процесса.

В работе [15] фаза Ti_2AlN была получена тепловым взрывом смеси порошков Ti , Al и TiN при $t = 700^\circ C$ и $\tau = 2$ мин. Однако содержание вторичной фазы TiN составило 4 мас.%. Порошок Ti_2AlN в работе [16] был синтезирован микроволновым спеканием при температуре $1250^\circ C$ из смеси порошков TiH_2 , Al и TiN с молярным соотношением 1 : 1,15 : 1. Образец с наибольшим содержанием МАХ-фазы состоял из 96,68 мас.% Ti_2AlN и 3,32 мас.% Ti_4AlN_3 .

Электроискровым спеканием в вакууме при $t = 1200^\circ C$ [17] из смеси исходных порошков Ti и AlN были получены прессованные таблетки диаметром 15 мм с содержанием Ti_2AlN около 98 мас.%. Ti_2AlN с примесью $TiAl$ был получен двухстадийным отжигом в атмосфере аргона [18] с температурами выдержки $600^\circ C$ ($\tau = 1$ ч) и $1100^\circ C$ ($\tau = 3$ ч) из механоактивированных порошков Ti , Al и AlN , смешанных в молярном соотношении 2 : 0,8 : 1 и спрессованных в таблетки диаметром 13 мм. В работе [19] Ti_2AlN (таблетки диаметром 20 мм) был получен электроискровым спеканием из смеси порошков Ti , Al и TiN с молярным соотношением 1 : 1,02 : 1.

Проведенный анализ литературных данных показывает, что практически все вышеперечисленные методы требуют дорогостоящего оборудования, при этом позволяют получать лишь незначительное количество вещества с содержанием

чистой МАХ-фазы, и зачастую в конечных продуктах присутствуют примесные фазы.

В данной работе исследовался процесс синтеза МАХ-фазы Ti_2AlN спеканием в вакууме различных смесей порошков в зависимости от фазового состава исходных реагентов и режимов их термической обработки в вакуумной электропечи. При этом конечной целью являлось определение оптимальных условий получения таким относительно простым способом однофазного продукта Ti_2AlN , а также возможности получения значительных партий продукта массой до 0,5 кг.

Предварительные результаты по данному исследованию были ранее опубликованы в краткой форме [20] — был представлен фазовый состав продуктов для образцов в кварцевых трубках, заполненных исходной смесью порошков с насыпной плотностью.

В настоящей статье более детально описана экспериментальная процедура с приведением точных параметров образцов и сравнением фазового состава образцов в кварцевых трубках и образцов с открытой боковой поверхностью в виде цилиндрических таблеток, спрессованных из исходной порошковой смеси. Выявлена причина различия фазового состава сравниваемых образцов и установлено, почему при одном и том же составе и одинаковых условиях нагрева в одном случае (образцы с закрытой боковой поверхностью) удается получить 100 % Ti_2AlN , а в другом (спрессованные образцы с открытой боковой поверхностью) — содержание МАХ-фазы не достигает 100 %. Проведен подробный анализ последовательности фазообразования при нагреве для образцов с открытой и закрытой боковой поверхностью, что ранее не исследовалось.

Экспериментальная часть

Исходные смеси реагентов готовили из порошков AlN [21] и TiN [22], полученных методом СВС в ИСМАН, а также порошков Al (марки АСД-1), Ti (ПТС-1) и $TiAl$ (ПТ65Ю35).

Дисперсность исходных компонентов представлена в таблице.

Из расчета получения однофазного продукта Ti_2AlN были приготовлены три смеси: $Ti : AlN = 2 : 1$ (состав 1); $TiAl : TiN = 1 : 1$ (состав 2) и $Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$ (состав 3). Исходные порошки смешивали в планетарной мельнице (соотношение масс шихты и шаров — 2 : 1) в течение 30 мин. Из

Дисперсность исходных порошков

Dispersity of initial powders

Реагент	Марка	Дисперсность d_{50} , мкм
Ti	ПТС-1	60,5
Al	АСД-1	16,3
AlN	СВС ИСМАН	2,05
TiN	СВС ИСМАН	29,7
TiAl	ПТ65Ю35	23,3

составов 1, 2 и 3 массой 15 г прессовали таблетки диаметром 15 мм с одинаковым усилием прессования 354 МПа, при этом конечная высота таблеток составила соответственно 32,5; 29,2 и 28,7 мм (пористость 36, 34 и 32 % соответственно).

С целью исключения стадии прессования таблеток были проведены эксперименты с образцами в кварцевых трубках. Для сопоставления с результатами, полученными на прессованных таблетках, смеси 2 и 3 с той же массой 15 г засыпали в кварцевые трубки с таким же внутренним диаметром 15 мм, как диаметр прессованных таблеток, насыпная пористость образцов составляла 59–61 %. По результатам экспериментов с образцами в кварцевых трубках и для проверки возможности масштабирования процесса образцы состава 3 спекали в прямоугольном молибденовом закрытом контейнере с размерами 88 × 88 × 70 мм с высотой засыпки 35 мм, массой 500 г и насыпной пористостью 57 %.

Спекание проводили в вакуумной электропечи сопротивления СНВЭ-16/16 (ООО «НПП МосЗЭТО», г. Москва) при следующих температурах выдержки, °С: 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500. Во всех экспериментах время выдержки образцов составляло 60 мин при минимальном давлении $7,73 \cdot 10^{-4}$ Па. Поскольку по результатам спекания прессованных таблеток при разных температурах выдержки была определена оптимальная температура 1400 °С, при которой наблюдалось максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN в конечном продукте (см. ниже), последующие эксперименты с образцами в кварцевых трубках и в молибденовом контейнере проводили при этой температуре выдержки.

Фазовый состав продуктов спекания исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Идентификацию фаз на

дифрактограммах осуществляли с использованием следующих стандартов: Ti (CAS № 5-672), Al (CAS № 4-787), TiN (CAS № 38-1420), AlN (CAS № 25-1133), TiAl (CAS № 5-678), Ti_3Al (CAS № 14-451), Ti_3AlN (PDF № 01-071-4029), Ti_2AlN (PDF № 00-055-0434). Количественное содержание фаз определяли методом корундовых чисел. Микроструктуру изломов спеченных образцов и локальный элементный состав изучали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra Plus» на базе «Ultra 55» (Carl Zeiss, Германия) с приставкой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты экспериментов

На рис. 1 показаны дифрактограммы прессованных образцов из смеси 1 (Ti : AlN), из которых видно, что при температурах от 1100 до 1200 °С продукт является многофазным и содержит следующие фазы: Ti_2AlN , TiN, AlN, Ti_3AlN , Ti_3Al .

С повышением температуры до 1200 °С количество МАХ-фазы Ti_2AlN увеличивается с 20 до 52 мас.% (см. рис. 2). При $t = 1300$ °С продукт содержит следующие фазы, мас.%: Ti_2AlN — 83, TiN — 12, AlN — 5. Дальнейший рост температуры до 1400 °С приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из Ti_2AlN (94 мас.%) и TiN (6 мас.%). При достижении $t = 1500$ °С продукт также остается двухфазным, но наблюдаются незначительное снижение содержания МАХ-фазы Ti_2AlN до 91 мас.% и повышение доли нитрида титана до 9 мас.%. Уменьшение количества Ti_2AlN вполне согласуется с данными работы [23], где показано, что при $t > 1550$ °С в условиях динамического вакуума происходит испарение алюминия из МАХ-фазы с образованием нестехиометрического нитрида титана: $Ti_2AlN_{(s)} \rightarrow 2TiN_{0,5} + Al_{(g)}$. Высокотемпературное испарение алюминия при получении МАХ-фазы спеканием также отмечено в работе [24].

Таким образом, для состава 1 ($2Ti + AlN$) максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN в 94 мас.% было получено при $t = 1400$ °С, что согласуется с результатами получения Ti_2AlN искровым плазменным спеканием [12], поэтому спекание образцов из смесей 2 и 3 проводили при этой температуре.

После спекания при $t = 1400$ °С прессованного образца из смеси состава 2 ($TiAl : TiN = 1 : 1$)

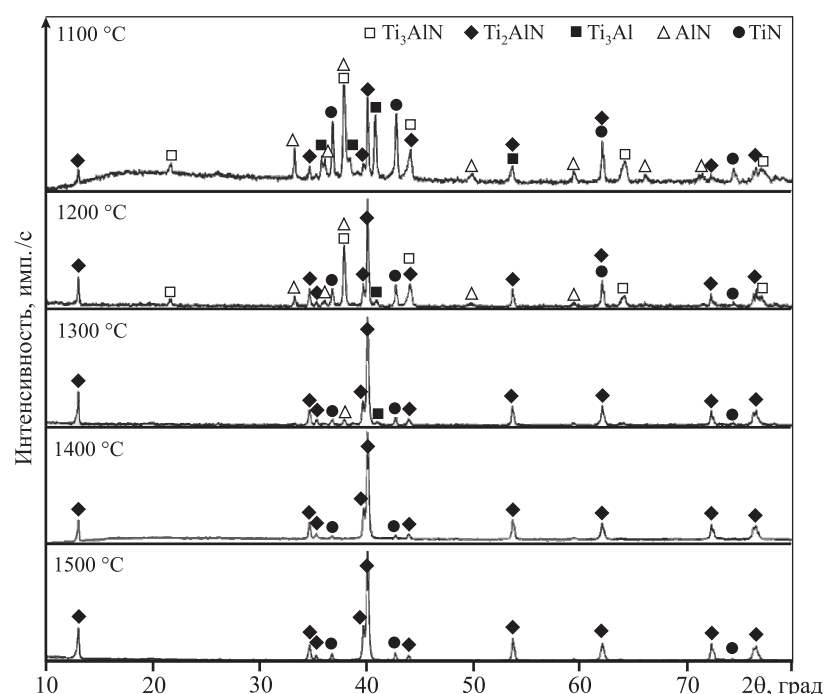


Рис. 1. Дифрактограммы прессованных образцов смеси 1 после спекания при различных температурах

Fig. 1. Mixture 1 pressed samples diffractograms after sintering at different temperatures

получили многофазный продукт (см. рис. 3, а) со следующим содержанием фаз, мас. %: Ti_2AlN — 93; TiN — 4; Ti_3AlN — 2; Ti_3Al — 1.

После спекания прессованного образца из смеси состава 3 ($Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$) фазовый состав

продукта был следующим, мас. %: Ti_2AlN — 89, TiN — 9, %; Ti_3Al — 2 (см. рис. 4, а).

Для предотвращения выхода паров алюминия из реакционного объема через поверхность прессованных образцов в процессе нагрева и вакуумирования были проведены эксперименты с образцами в кварцевых трубках. После спекания при $t = 1400$ °C образца состава 2 ($TiAl : TiN = 1 : 1$) получили многофазный продукт (см. рис. 3, б) со следующим содержанием фаз, мас. %: Ti_2AlN — 94, TiN — 4, Ti_3Al — 2. После спекания образца состава 3 ($Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$) был получен монофазный продукт Ti_2AlN — 100 %, о чем свидетельствует дифрактограмма на рис. 4, б. На микрофотографиях, представленных на рис. 5, видно, что образец состава 3 состоит из так называемых наноламинатов с толщиной слоев в несколько десятков нм.

Так как из смеси 3 был получен монофазный продукт Ti_2AlN , то интересно было проследить на этом составе влияние масштабного фактора. Исходную шихту состава 3 массой 500 г засыпали в молибденовый контейнер с размерами $88 \times 88 \times 70$ мм ровным слоем высотой 35 мм. Контейнер накрывали крышкой и помещали в вакуумную печь. Вид спека после извлечения из печи представлен

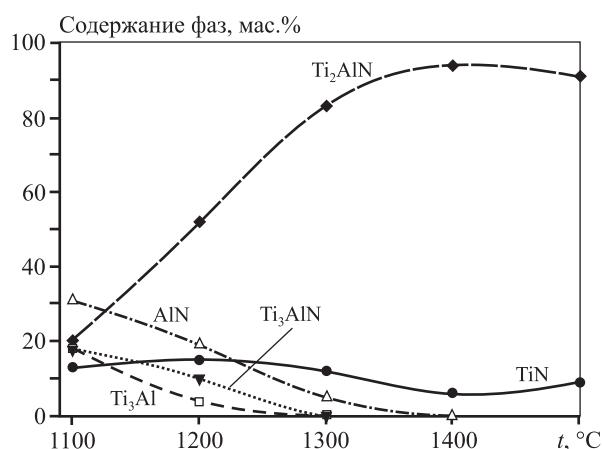


Рис. 2. Содержание фаз при различных температурах спекания прессованных образцов состава 1 ($2Ti + AlN$)

Fig. 2. Phases contents at composition 1 pressed samples various sintering temperatures ($2Ti + AlN$)

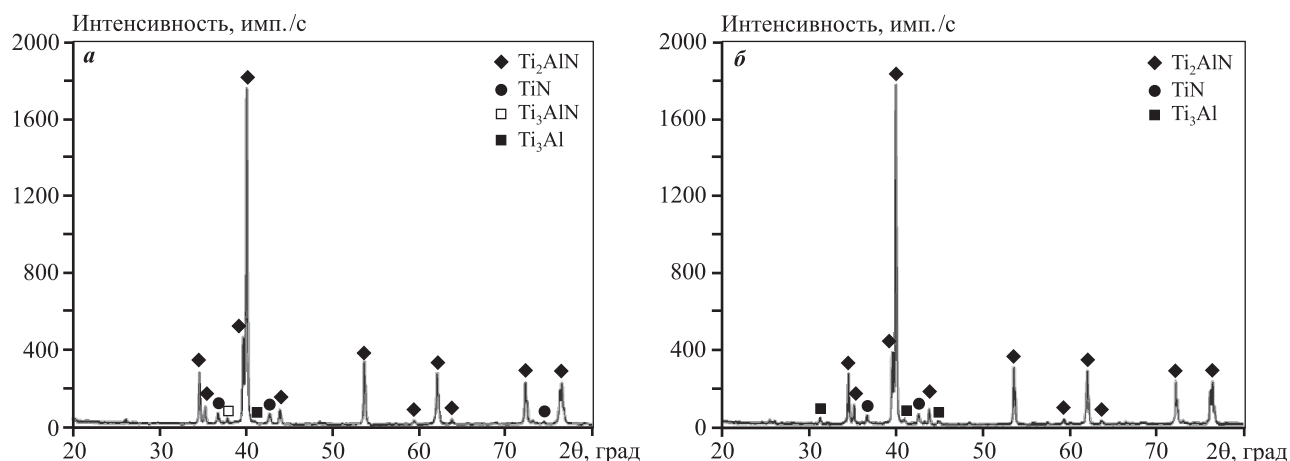


Рис. 3. Дифрактограмма продукта после реакционного спекания прессованного образца (а) и образца в кварцевой трубке (б) состава 2 (TiAl + TiN) при $t = 1400^\circ\text{C}$ в вакууме

Fig. 3. Product diffractogram after composition 2 (TiAl + TiN) pressed sample (a) and the quartz tube sample (b) reactive sintering at 1400°C in a vacuum

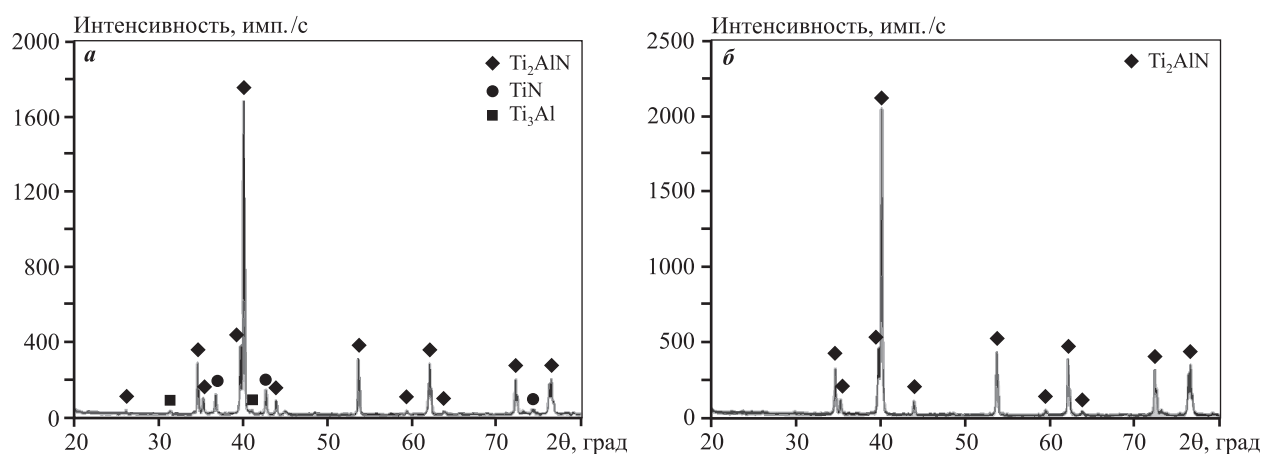


Рис. 4. Дифрактограмма продукта после реакционного спекания прессованного образца (а) и образца в кварцевой трубке (б) состава 3 (Ti + Al + TiN) при $t = 1400^\circ\text{C}$ в вакууме

Fig. 4. Product diffractogram after composition 3 (Ti + Al + TiN) pressed sample (a) and a quartz tube sample (b) reactive sintering at 1400°C in vacuum

на рис. 6. Состав материала спека получился однородным по всему сечению. Дифрактограмма получившегося продукта полностью идентична дифрактограмме на рис. 4, б — 100 % МАХ-фазы Ti_2AlN и отсутствие иных фаз.

На рис. 7, а представлена микрофотография излома полученного спека состава 3, на которой видна слоистая структура, характерная для МАХ-фаз. Данные локального элементного анализа с площади примерно 5 мкм^2 (выделенной на рис. 7, б линиями) излома спеченного продукта показали следующее содержание элементов, ат. %: N — 23,56,

Al — 25,68, Ti — 50,76, что хорошо согласуется с элементным составом МАХ-фазы Ti_2AlN .

Обсуждение результатов

Исходя из экспериментальных данных и фазовых диаграмм Ti—N и Al—N предложена следующая последовательность фазообразования при нагреве в динамическом вакууме образца состава 1:

1. Экстраполируя данные [25] по диссоциации нитрида алюминия в область низких давлений, получаем, что при давлении $7,73 \cdot 10^{-4}$ Па темпера-

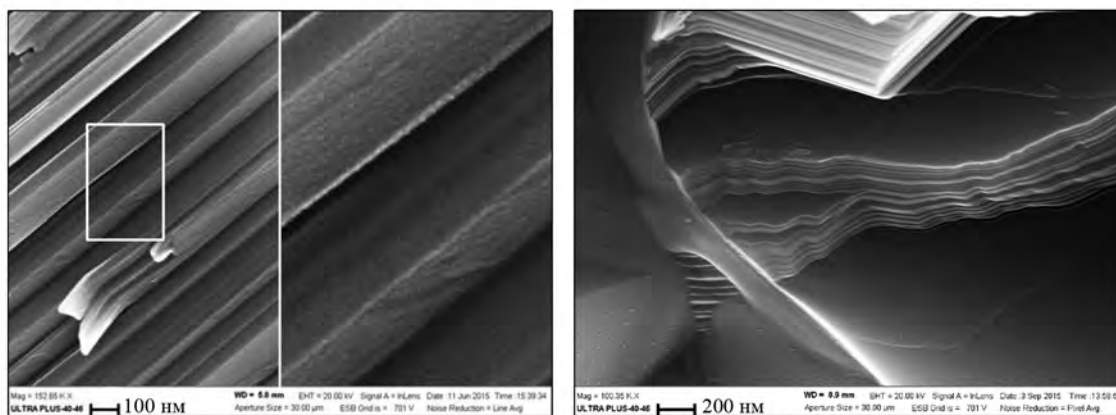


Рис. 5. Микрофотографии образца состава 3 с различным масштабом

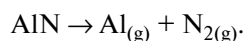
Fig. 5. Composition 3 sample photomicrograms at different scales



Рис. 6. Фотография полученного спека состава 3 массой 500 г

Fig. 6. 500 g in weight after-sintering composition 3 photograph

тура диссоциации будет 913 °С. Поэтому логично предположить, что на начальном этапе процесса происходит диссоциация на поверхности частиц нитрида алюминия:



2. Поток продуктов диссоциации AlN диффундирует в поровом пространстве образца к поверхности частиц титана. Поскольку как алюминий, так и азот имеют значительную растворимость в титане и являются α -стабилизаторами, то образуется твердый раствор $\text{Ti}(\text{Al}_x\text{N}_y)$. При $t = 1100 \div 1200$ °С это будет $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}_x\text{N}_y)$, а при повышении температуры до 1300–1500 °С — $\beta\text{-Ti}(\text{Al}_x\text{N}_y)$.

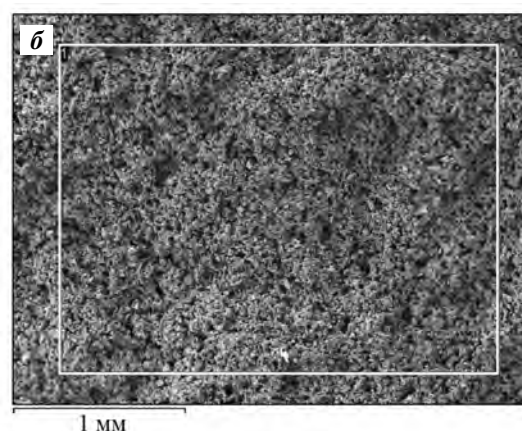
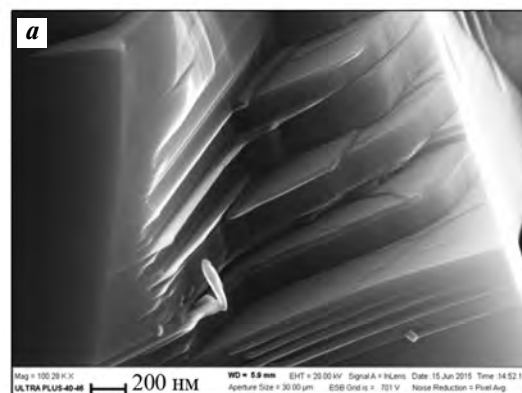


Рис. 7. Микрофотографии излома образца полученного спека состава 3 с различным масштабом

Спектр выделенной области, ат. %: N – 23,56; Al – 25,68; Ti – 50,76

Fig. 7. After-sintering composition 3 sample fracture local microanalysis and microphotographs at different scales
Spectrum, at. %: N – 23,56; Al – 25,68; Ti – 50,76

3. Из твердого раствора $\alpha\text{-Ti(Al}_x\text{N}_y\text{)}$, по мере насыщения его алюминием и азотом, при $t < 1200^\circ\text{C}$ выкристаллизовываются фазы TiN_x , Ti_3Al , тройной нитрид Ti_3AlN и МАХ-фаза — Ti_2AlN .

4. Из твердого раствора $\beta\text{-Ti(Al}_x\text{N}_y\text{)}$ при $t > 1300^\circ\text{C}$ выкристаллизовываются фазы TiN_x и МАХ-фаза — Ti_2AlN .

5. При $t = 1400^\circ\text{C}$ процесс образования Ti_2AlN полностью завершается и содержание МАХ-фазы в образце достигает максимальной величины.

6. При дальнейшем увеличении температуры до 1500°C в условиях динамического вакуума происходит частичный распад МАХ-фазы с образованием фазы нитрида титана и паров алюминия, которые покидают поровое пространство образца в объем печи.

Содержания МАХ-фазы Ti_2AlN в продуктах спекания прессованных образцов из составов 1 и 2 практически не отличаются (соответственно 94 и 93 мас.%), а из состава 3 — заметно ниже (89 мас.%). Можно предположить, что это различие связано с тем, что в исходных составах смесей 1 и 2 алюминий содержится в связанном состоянии в виде соединений (соответственно AlN и TiAl), а в смеси 3 — в свободном состоянии. Учитывая низкую температуру плавления алюминия (660°C), логично предположить, что при подъеме температуры в печи пары алюминия появляются раньше для смеси 3, чем для смесей 1 и 2, и в условиях открытой боковой поверхности образцов при вакуумировании покидают поровое пространство образцов через боковую поверхность в течение более длительного времени. Более низкое содержание МАХ-фазы Ti_2AlN в продуктах спекания прессованных образцов состава 3 объясняется образовавшимся дефицитом алюминия.

Закрытие боковой поверхности образцов состава 2 стенками кварцевой трубки оказало относительно слабое влияние с точки зрения получения МАХ-фазы Ti_2AlN , поскольку ее содержание в обоих образцах (93 % в прессованном и 94 % в кварцевой трубке) практически одинаковое. Общий фазовый состав продуктов также изменился незначительно. Видимо, при протекании реакций при температуре выдержки, близкой к температуре плавления TiAl ($\sim 1450^\circ\text{C}$), массоперенос алюминия в смеси 2 осуществляется преимущественно через жидкую фазу. В отсутствие паров алюминия закрытие боковой поверхности образца не приводит к существенному изменению фазового состава по сравнению с образцом с открытой боковой поверхностью.

Закрытие боковой поверхности образца состава 3 оказало существенное влияние на образование Ti_2AlN . Присутствующий в исходной смеси свободный алюминий, испаряясь при нагревании, не покидает зону реакции благодаря закрытой боковой поверхности и реагирует полностью с образованием Ti_2AlN .

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований процесса спекания в вакуумной печи была определена зависимость содержания в конечном продукте МАХ-фазы Ti_2AlN от температуры выдержки и состава исходной шихты. Для состава $\text{Ti} : \text{Al} : \text{TiN} = 1 : 1 : 1$ при температуре выдержки 1400°C , по данным рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, был получен однофазный продукт со 100 %-ным содержанием МАХ-фазы Ti_2AlN . Было показано, что закрытие боковой поверхности образца из смеси $\text{Ti} : \text{Al} : \text{TiN}$ блокирует выход паров алюминия из порового пространства образца, что приводит к образованию только Ti_2AlN . На примере спекания засыпки массой 500 г и получения однофазного продукта Ti_2AlN была продемонстрирована принципиальная возможность масштабирования процесса спекания в динамическом вакууме и перспективность этого способа получения для промышленного освоения.

Литература/References

1. Barsoum M., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scri. Mater.* 1997. Vol. 36. No. 5. P. 535—541. DOI: 10.1016/S1359-6462(96)00418-6.
2. Barsoum M. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2013. DOI: 10.1002/9783527654581.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195—227. DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
4. Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M. On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends Chem.* 2019. Vol. 1. P. 210—223. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
5. Barsoum M., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31. No. 7. P. 1857—1865. DOI: 10.1007/s11661-006-0243-3.
6. Zhou Y., Sun Z. Electronic structure and bonding pro-

- perties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. No. 12. P. 12570. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.12570.
7. Wang Z., Liu J., Wang L., Li X., Ke P., Wang A. Dense and high-stability Ti_2AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 396. P. 1435–1442. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.183.
 8. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Ti_2AlN , eine stickstoffhaltige H-Phase. *Monatsh. Chem.* 1963. Vol. 94. No. 6. P. 1198–2000.
 9. Luginina M.A., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E. Preparation of Ti_2AlN by reactive sintering. *Int. J. SHS*. 2016. Vol. 25. No. 1. P. 35–38. DOI: 10.3103/S1061386216010088/
 10. Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Sytshev A.E. Reaction synthesis of the Ti_2AlN MAX-phase. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 3. P. 303–307. DOI: 10.3103/S1067821217030087.
 11. Lin Z., Zhuo M., Li M., Wang J., Zhou Y. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti_2AlN ceramic. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 56. No. 12. P. 1115–1118. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.049.
 12. Liu Y., Shi Z., Wang J., Qiao G., Jin Z., Shen Z. Reactive consolidation of layered-ternary Ti_2AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. No. 5. P. 863–868. DOI: 10.3103/S1061386216010088.
 13. Yan M., Mei B., Zhu J., Tian C., Wang P. Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasma sintering (SPS). *Ceram. Int.* 2008. Vol. 34. No. 6. P. 1439–1442. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.04.009.
 14. Liu W., Qiu C., Zhou J., Ding Z., Zhou X., Du S., Han Y.-H., Huang Q. Fabrication of Ti_2AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1385–1391. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.020.
 15. Liu Y., Li Y., Li F., Cui H., Zhang L., Guo S. Synthesis and microstructure of Ti_2AlN ceramic by thermal explosion. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 16. P. 13618–13621.
 16. Chen W., Tang J., Lin X., Ai Y., Ye N. Formation mechanism of high-purity Ti_2AlN powders under microwave sintering. *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 23. P. 5356. DOI: 10.3390/ma13235356.
 17. Christopher S., Ernesto Ch., Cristina G.-G., Rosalía P., José A.J. Mangalaraja R.V. Study of the influence of sintering atmosphere and mechanical activation on the synthesis of bulk Ti_2AlN MAX phase obtained by spark plasma sintering. *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 16. P. 4574. DOI: 10.3390/ma14164574.
 18. Akhtar S., Roy Sh., Thu Tran T., Singh J., Anir S. Sharbirin, Kim J. Low temperature step annealing synthesis of the Ti_2AlN MAX phase to fabricate MXene quantum dots. *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12. No. 9. P. 4154. DOI: 10.3390/app12094154.
 19. Li X., Gonzalez-Julian J., Malzbender J. Fabrication and mechanical performance of Ti_2AlN prepared by FAST/SPS. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 4445–4453. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.017.
 20. Kondakov A.A., Studenikin I.A., Linde A.V., Kondakova N.A., Grachev V.V. Synthesis of Ti_2AlN MAX-phase by sintering in vacuum. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 558. P. 012017. DOI: 10.1088/1757-899X/558/1/012017.
 21. Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси $\text{Al} + \text{AlN}$. *Неорган. материалы*. 2002. Т. 38. No. 11. С. 1340–1350.
Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V. Combustion synthesis of aluminum nitride. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 11. P. 1131–1140. DOI: 10.1023/A:1020966500032.
 22. Zakorzhevskii V.V., Kovalev I.D., Barinov Y.N. Self-propagating high-temperature synthesis of titanium nitride with the participation of ammonium chloride. *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. P. 278–286. DOI: 10.1134/S002016851703013X.
 23. Low I.M., Pang W.K., Kennedy S.J., Smith R.I. High-temperature thermal stability of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 : A comparative diffraction study. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 159–166.
 24. Yang J., Liao C., Wang J., Jiang Y., He Y. Reactive synthesis for porous Ti_3AlC_2 ceramics through TiH_2 , Al and graphite powders. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 6739–6745. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.136.
 25. Zhou Z., Chen X., Yuan Y., Shi L., Jiang W., Yang B., Xu B., Liu D. A comparison of the thermal decomposition mechanism of wurtzite AlN and zinc blende AlN. *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53. P. 11216–11227. DOI: 10.1007/s10853-018-2400-7.

УДК 621.762.2 + 666.3 + 544.452

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57

СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор

© 2022 г. А.П. Амосов, Ю.В. Титова, Г.С. Белова, Д.А. Майдан, А.Ф. Минеханова

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 19.04.22 г., подписана в печать 22.04.22 г.

Аннотация: Рассмотрено применение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si_3N_4 , AlN , TiN) и карбидного (SiC) соединений с размером частиц менее 1 мкм. Изложены преимущества композиционной керамики перед однофазными керамическими материалами и такие тенденции ее развития, как переход к наноструктурной керамике и использование *in situ* процессов прямого химического синтеза наночастиц компонентов в объеме композита. Показана привлекательность процесса СВС как одного из перспективных *in situ* процессов, характеризующегося простотой и экономичностью, возможностью получения высокодисперсных керамических порошков при сжигании смесей недорогих реагентов. Значительное внимание уделено рассмотрению результатов применения азидного СВС, основанного на использовании азидов натрия и газифицирующихся галоидных солей в составе смесей исходных порошков азотируемых и карбидизируемых элементов при их сжигании в газообразном азоте. Представлен обзор публикаций, посвященных применению СВС для получения высокодисперсных композиционных порошков Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC , перспективных для использования при спекании соответствующих композиционных керамических материалов субмикронной и наноразмерной структуры с повышенными свойствами, меньшей хрупкостью, хорошей обрабатываемостью, меньшими температурами спекания по сравнению с однофазными керамическими материалами из нитридов или карбидов, а также для использования в других приложениях. Подробно представлены результаты применения азидного СВС как в виде показателей термодинамических расчетов, так и данных экспериментального исследования параметров горения, структуры и состава продуктов горения. Обсуждены достоинства и недостатки использования процесса горения для синтеза композиций нитридов с карбидом кремния, причины возникновения сдерживающих факторов и направления проведения дальнейших исследований по их устранению.

Ключевые слова: композиционная керамика, нитриды, карбид кремния, композиции порошков, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), продукты горения, состав, структура.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Титова Ю.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: titova600@mail.ru.

Белова Г.С. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: galya.belova.94@mail.ru.

Майдан Д.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Минеханова А.Ф. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: minekhanovaaf@mail.ru.

Для цитирования: Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 4. С. 34–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57.

SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide Review

A.P. Amosov, Yu.V. Titova, G.S. Belova, D.A. Maidan, A.F. Minekhanova

Samara State Technical University (SamSTU), Samara, Russia

Received 19.04.2022, accepted for publication 22.04.2022

Abstract: The application of the process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) to prepare highly dispersed powder nitride-carbide compositions from the most common refractory nitride (Si_3N_4 , AlN , TiN) and carbide (SiC) compounds with a particle size of less than 1 μm is considered. The advantages of composite ceramics over single-phase ceramic materials and such

trends of its development as the transition to nanostructured ceramics and the application of in situ processes of direct chemical synthesis of nanoparticles of components in the composite body are described. The attractiveness of the SHS process as one of the promising in situ processes characterized by simplicity and cost-effectiveness, the possibility of obtaining highly dispersed ceramic powders by burning mixtures of inexpensive reagents is shown. Considerable attention is paid to the consideration of the results of the application of azide SHS, based on the use of sodium azide and gasified halide salts as part of mixtures of initial powders of nitrided and carbided elements during their combustion in nitrogen gas. The review of publications devoted to the application of SHS to obtain highly dispersed composite powders Si_3N_4 –SiC, AlN–SiC and TiN–SiC, promising for use in sintering of the corresponding composite ceramic materials of submicron and nano-sized structure with improved properties, lower brittleness, good machinability, lower sintering temperatures compared with single-phase ceramic materials made of nitrides or carbides as well as for other applications, is presented. The results of the application of azide SHS are presented in detail both in the form of the results of thermodynamic calculations and the results of experimental research of combustion parameters, combustion product structure and composition. The advantages and disadvantages of using the combustion process for the synthesis of nitride compositions with silicon carbide, the causes of the disadvantages and the directions of further research to eliminate them are discussed.

Keywords: composite ceramics, nitrides, silicon carbide, powder compositions, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), combustion products, composition, structure.

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of physical metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Titova Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of MPMN, SamSTU. E-mail: titova600@mail.ru.

Belova G.S. – postgraduate student, Department of MPMN, SamSTU. E-mail: galya.belova.94@mail.ru.

Maidan D.A. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of MPMN, SamSTU. E-mail: mtn.samgtu@mail.ru.

Minekhanova A.F. – postgraduate student, Department of MPMN, SamSTU. E-mail: minekhanovaaf@mail.ru.

For citation: Amosov A.P., Titova Yu.V., Belova G.S., Maidan D.A., Minekhanova A.F. SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 34–57 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57.

Введение

Тугоплавкие нитридные (Si_3N_4 , AlN, TiN) и карбидное (SiC) соединения широко используются для изготовления соответствующих неоксидных керамических материалов как конструкционного назначения благодаря высоким значениям температур плавления, твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стабильности, так и функционального назначения ввиду своих электрических и каталитических свойств [1–5]. Традиционно такие керамические материалы изготавливают реакционным спеканием или горячим прессованием из соответствующих керамических порошков. В последнее время к ним добавились методы искрового плазменного спекания и спекания в микроволновых печах. Но однофазная керамика из отдельных тугоплавких соединений может плохо спекаться, трудно обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т.д. Для решения этих проблем используются несколько подходов.

Во-первых, применяется композиционная керамика из нескольких фаз (компонентов). Например, к неэлектропроводному нитриду кремния

добавляется электропроводный нитрид титана, что позволяет при изготовлении изделий из керамики использовать значительно менее дорогую технологию электроэрозионной обработки по сравнению с обработкой дорогим алмазным инструментом [6]. Нитрид титана TiN обладает не только высокой электропроводностью, но и высокой температурой плавления, твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, он совместим с Si_3N_4 , улучшает спекание и свойства керамики Si_3N_4 [7].

Во-вторых, используется переход к наноструктурной керамике, так как неоднократно показано, что уменьшение размера порошков, переход к нанопорошкам и изготовление наноструктурной керамики могут значительно улучшить свойства керамики [5, 8–10]. Если продолжить пример с композиционной керамикой Si_3N_4 –TiN, то керамика состава Si_3N_4 –30об.%TiN, спеченная методом искрового плазменного спекания из наночастиц Si_3N_4 и TiN, имеет износостойкость в 3 раза выше, чем композиционная керамика этого состава, спеченная методом горячего прессования из

промышленно выпускаемых порошков микронного размера [11]. Такая композиционная керамика с твердыми наночастицами TiN значительно меньше повреждает контртело при трении, чем керамика с частицами TiN микронного размера, что важно, например, для гибридных подшипников, в которых шарики изготавливаются из керамики, а кольца — из металла [12].

В-третьих, применяются *in situ* процессы получения композиционной керамики путем проведения химического синтеза наночастиц компонентов в объеме композита. Самый простой и наиболее распространенный подход к изготовлению композиционной нанокерамики заключается в смешивании готовых нанопорошков и их компактировании и спекании (*ex situ* процессы). Однако здесь сталкиваются с двумя проблемами: первая — дороговизна нанопорошков (например, цена предлагаемых на рынке нитридных и карбидных нанопорошков, изготавливаемых по технологии плазмохимического синтеза, составляет в среднем 3 тыс. евро за 1 кг [13]); вторая проблема — нанопорошки практически невозможно смешать механически однородно из-за большой склонности наночастиц к образованию достаточно прочных агломератов, которые очень трудно разрушить при смешивании [5, 9]. Наличие агломератов препятствует однородному распределению компонентов и уплотнению смеси порошков, требует более высоких температур для спекания, приводит к пористости спеченного композита, является местом дефектов, из которых развиваются трещины. В связи с этим в случае высокодисперсных порошков более предпочтительны не *ex situ* механические методы смешивания нужных композиций из приготовленных заранее керамических порошков, а *in situ* химические методы прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных, значительно более дешевых реагентов [4, 8].

Одним из перспективных *in situ* процессов является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) самых разнообразных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [14–17]. Другие известные методы получения нитридов Si, Al, Ti и карбида Si (печной способ, плазмохимический синтез, карботермический синтез, осаждение из газовой фазы и др.)

характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 , AlN, TiN, SiC и тем более нанопорошковых композиций. Процесс СВС привлекателен не только своей простотой и экономичностью, но он также предоставляет большие возможности по регулированию дисперсности и структуры синтезируемых керамических порошков, доведению их до наноразмерного уровня [18, 19]. Для этого применяются различные приемы: уменьшение температуры горения; использование газифицирующихся добавок галоидных солей, конденсированных и газообразных побочных продуктов реакций СВС, разделяющих синтезируемые частицы и препятствующих их росту; применение в качестве исходных реагентов не порошков чистых элементов, например металлов, а их химических соединений (прекурсоров) и т.д.

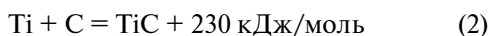
В частности, при синтезе нитридов такие возможности реализуются в азидном процессе СВС, обозначаемом как СВС-Аз, в котором в качестве азотирующего реагента используется не газообразный азот, а порошок азиды натрия NaN_3 , который разлагается в волне горения с выделением активного азота [20, 21]. В качестве азотируемого реагента применяются чистые элементные порошки кремния, титана, алюминия и др. К этим основным реагентам присоединяют в качестве вспомогательной добавки определенную галоидную соль, при разложении которой в процессе горения образуется большое количество паро- и газообразных продуктов реакций, разрыхляющих реакционную массу, не позволяя ей спекаться, в результате чего конечный продукт синтезируется в виде порошка, не требующего дополнительного измельчения после синтеза. Низкие температуры горения, образование побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых нитридов, являются отличительными особенностями азидного СВС и приводят к синтезу микропорошков нитридов. При замене чистых порошков азотируемых элементов (Si, Ti, Al) на их прекурсоры — галоидные соли этих элементов, которые разлагаются в волне горения с вступлением азотируемого элемента в реакцию в виде отдельных атомов, а не частиц микронных размеров конденсированного вещества, размер синтезируемых по азидному СВС нитридов удастся значительно уменьшить и довести до наноразмерного уровня. Кроме того, в случае синтеза нитридных компо-

зийский нахождение продуктов реакций в паро- и газообразном состоянии позволяет им быстро и однородно смешиваться, что недостижимо при механическом смешивании приготовленных заранее нанопорошков. Таким образом удается решить проблему дороговизны нанопорошков нитридов, получить значительно (практически на порядок) более дешевые нанопорошки (ведь самым дорогим компонентом в азидном СВС является азид натрия со стоимостью до 300 евро/кг) при минимальных затратах электроэнергии и простом малогабаритном оборудовании по сравнению с плазмохимическим синтезом. Кроме того, синтез нитридов непосредственно в объеме композиционного порошка (*in situ*), а не заранее с последующим механическим смешиванием (*ex situ*), позволяет достичь высокой однородности смеси нитридов, т.е. решить и вторую проблему — получение однородной смеси нанопорошков нитридов. Накоплен успешный опыт применения процесса азидного СВС для создания нанопорошков нитридных композиций TiN—BN, AlN—BN, Si₃N₄—TiN с использованием прекурсоров — галоидных солей обоих азотируемых элементов композиций [22, 23]. Однако получить такие результаты оказалось совсем не просто. Выяснилось, что замена элементных порошков азотируемых элементов на их прекурсоры — галоидные соли — затрудняет получение целевых нитридов, зачастую приводит к образованию нежелательных трудноудаляемых побочных продуктов и неполному реагированию, например, как в случае композиций, в составе которых содержатся побочный продукт криолит Na₃AlF₆ и примесь свободного кремния: AlN—BN—Na₃AlF₆, AlN—TiN—Na₃AlF₆, Si₃N₄—AlN—Na₃AlF₆—Si [23].

Известны также положительные результаты исследований по применению процесса СВС для получения нанопорошков карбида кремния (SiC) [24–26]. В случае синтеза SiC из элементов реакцию можно записать следующим образом:



Эта реакция имеет сравнительно небольшой тепловой эффект образования продукта по сравнению, например, с широко используемой в СВС реакцией образования карбида титана из элементов:



и, следовательно, имеет относительно низкую адiabатическую температуру горения 1860 К в сопо-

ставлении с 3290 К для реакции образования TiC. В связи с этим практически невозможно провести реакцию (1) в режиме горения, т.е. реализовать в этой системе самоподдерживающийся процесс СВС.

Для повышения реакционной способности системы Si—C разработано несколько подходов: предварительный подогрев реакционной среды; наложение электрического поля; механическая активация исходной смеси реагентов; химическая активация реакции (1), например с использованием порошкового фторопласта; проведение реакции (1) в среде газообразного азота или воздуха. Почти все эти подходы могут приводить к получению субмикронных, а некоторые — и наноразмерных порошков SiC в режиме горения [24]. Но надо учесть, что при сжигании смеси Si + C в атмосфере азота продукты горения наряду с карбидом кремния могут содержать до 3–7 мас.% примеси нитрида кремния Si₃N₄.

В настоящей статье представлены результаты обзора публикаций, посвященных применению процесса СВС для получения высокодисперсных (субмикронных и наноразмерных) порошковых нитридно-карбидных композиций с размером частиц менее 1 мкм из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si₃N₄, AlN, TiN) и карбидного (SiC) соединений. Значительное внимание уделяется методу азидного СВС, разрабатываемому авторами обзора. Синтезированные высокодисперсные композиционные порошки Si₃N₄—SiC, AlN—SiC и TiN—SiC перспективны для использования при спекании соответствующих композиционных керамических материалов субмикронной и наноразмерной структуры с повышенными свойствами, меньшей хрупкостью, хорошей обрабатываемостью, более низкими температурами спекания по сравнению с однофазными керамическими материалами из нитридов или карбидов, а также для применения в других приложениях.

Композиция Si₃N₄—SiC

Как уже отмечалось, нитрид кремния Si₃N₄ и карбид кремния SiC известны в качестве высокотемпературных керамических материалов конструкционного назначения [1–3, 5]. Наряду с этим диэлектрик Si₃N₄ применяется как изолятор в микроэлектронике, а также в качестве запоминающей среды в приборах флеш-памяти, а полу-

проводник SiC — в мощных высокотемпературных транзисторных устройствах и светодиодах, а также электрических нагревателях. Кроме того, карбид кремния используется в роли катализатора при окислении углеводородов, а нитрид кремния — в качестве носителя катализаторов.

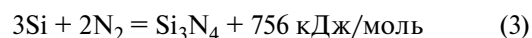
Однако эти керамические материалы заметно различаются по некоторым характеристикам (их конкретные значения сильно зависят от методов получения керамик, поэтому будем брать усредненные значения, определенные в основном при комнатной температуре). Например, керамика Si_3N_4 не такая хрупкая, как SiC, и демонстрирует высокую вязкость разрушения (в среднем $5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и хорошую прочность при изгибе (на уровне 750 МПа), но характеризуется низкой стойкостью к окислению при высоких температурах (увеличение массы $1,2 \text{ мг/см}^3$ при $T = 1573 \text{ К}$ за 100 ч) [1, 27]. Керамика SiC, напротив, имеет высокую стойкость к износу, ползучести и окислению при высоких температурах (увеличение массы $0,02 \text{ мг/см}^3$ в тех же условиях), но низкие значения прочности при изгибе (450 МПа) и вязкости разрушения ($2,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Карбид кремния является важнейшей составной частью (5–65 об.%) ультравысокотемпературных керамических материалов для достижения их максимальной окислительной стойкости [28, 29].

Результаты большого числа исследований показывают, что объединение нитрида и карбида кремния в композиционном материале Si_3N_4 —SiC позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами, в первую очередь для высокотемпературных применений [5, 27, 30–32]. Введение всего 5 об.% SiC в матрицу Si_3N_4 дает возможность получить при искровом плазменном спекании композит с повышенной вязкостью разрушения $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [32]. Изготовленный горячим изостатическим прессованием композит Si_3N_4 —20 об.% SiC имеет вязкость разрушения $9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при $T = 1673 \text{ К}$ (против $5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ у однофазной керамики Si_3N_4) и рассматривается в качестве перспективного материала для газотурбинных двигателей [31]. Этот вывод подтверждается и результатами более поздних исследований, согласно которым горячепрессованные нанокомпозиты Si_3N_4 —(20÷30 об.%) SiC имеют прочность при изгибе до 1500 МПа (вместо 850 МПа для обычной керамики Si_3N_4) и сохраняют высокую прочность до

$T = 1673 \text{ К}$ (вместо 1473 К для керамики Si_3N_4) [5]. Увеличение содержания SiC до 40 мас.% в горячепрессованном композите Si_3N_4 —SiC приводит к повышению вязкости разрушения до уровня 10,5–12,5 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [30]. Композиционная керамика Si_3N_4 —SiC имеет большой потенциал для своего дальнейшего развития и применения за счет совершенствования состава, структуры и свойств, разработки новых методов получения и снижения стоимости производства [9, 10].

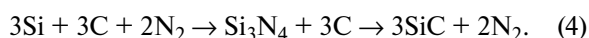
Выше было отмечено, что при изготовлении керамических композитов из высокодисперсных порошков более предпочтительны не *ex situ* механические методы смешивания заранее приготовленных порошков компонентов, а *in situ* химические методы прямого синтеза композиции керамических порошков из смеси исходных реагентов [5, 16]. Субмикронные и нанопорошковые композиции Si_3N_4 —SiC можно синтезировать разными химическими методами, включая покрытие частиц Si_3N_4 высокодисперсным углеродом в результате пиролиза метана [33], пиролиз органического кремнийсодержащего прекурсора [34], карботермическое восстановление диоксида кремния в присутствии газообразного азота [35], газозофазные реакции [36], плазмохимический синтез [37]. Перечисленные химические методы характеризуются большим энергопотреблением из-за необходимости нагрева до высоких температур и использования длительных выдержек, а также требуют применения дорогостоящего оборудования. В связи с этим перспективно использование простого энергосберегающего метода СВС, основанного на горении недорогих исходных компонентов.

Первые исследования по применению горения для синтеза порошковых композиций Si_3N_4 —SiC были основаны на сжигании смесей порошков кремния и технического углерода (сажи) в газообразном азоте при давлении от 1 до 10 МПа [38–41]. Реакция (1) синтеза карбида кремния из элементарных порошков обладает сравнительно небольшими значениями теплового эффекта и адиабатической температуры, что не обеспечивает самораспространяющегося режима горения. Однако реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте

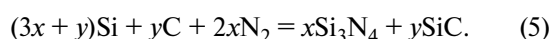


является сильно экзотермической с адиабатической температурой 2430 К и может протекать в режиме самораспространяющегося горения. Поэто-

му при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода в азоте сначала происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих 2273 К, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует, а затем возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC , более стабильный при высоких температурах. Таким образом, при проведении реакции (1) в газообразном азоте карбид кремния может быть получен в режиме горения в следующей последовательности [38]:



В этой системе реагентов сначала в режиме горения проходит синтез промежуточного продукта Si_3N_4 (1-я реакция) с подъемом температуры до высоких значений, при которых становится термодинамически выгодным последующее превращение нитрида кремния в карбид кремния за счет взаимодействия с углеродом (2-я реакция). Если в исходной системе реагентов (4) порошка кремния взять в избытке, т.е. в большем количестве, чем необходимо для полного превращения Si_3N_4 в SiC , то при давлении азота 3 МПа можно осуществить в режиме горения реакцию с образованием композиции порошков нитрида и карбида кремния [40]:



В этой реакции использовались значения коэффициентов x и y для получения в композиции от 36,8 до 100 об.% SiC , температуры горения составили при этом от 1440 до 1880 °С. Результаты экспериментов были объяснены наличием промежуточной стадии между 1-й и 2-й реакциями, на которой появляется расплавленный кремний (температура плавления 1414 °С), участвующий одновременно в реакциях азотирования и карбидизации и приводящий к появлению более мелких частиц SiC , чем при последующем превращении Si_3N_4 в SiC . Более детальное исследование системы $\text{Si}-n\text{C}-\text{N}_2$ с использованием порошков кремния марки Кр1 (размер частиц $d < 15$ мкм) и сажи марки П803 ($d < 1$ мкм) показало, что при давлении газообразного азота 1–7 МПа горение удастся инициировать при содержании сажи не более $n = 0,8$ [41]. Температуры горения при этом составляют 1500–2000 °С, а продукт горения представляет собой композицию порошков Si_3N_4 – SiC с содержанием 5–60 мас.% SiC , остальное — Si_3N_4 с доминирующим содержанием β -модификации и небольшое

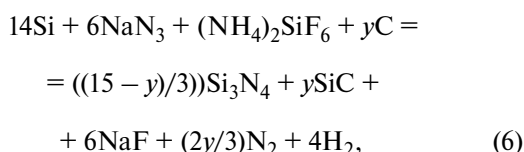
количество непрореагировавшего Si . Основную часть продукта горения составляют частицы с размером 2–3 мкм, хотя присутствуют и более крупные с размером до 15 мкм в виде столбчатых кристаллов или агломератов из мелких частиц. Применение активирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ в количестве 5–15 мас.% расширяет пределы горения системы $\text{Si}-\text{C}-\text{N}_2$ и дает возможность получить композиты с любым соотношением компонентов Si_3N_4 и SiC от 0 до 100 %. Подчеркнем, что это композиты порошков Si_3N_4 и SiC с микронными размерами частиц и малой долей α -модификации в нитриде кремния Si_3N_4 .

При сжигании смеси порошков ферросилиция $\text{Fe}-\text{Si}$ и сажи в атмосфере азота при давлении 4–6 МПа и последующем кислотном обогащении продукта горения в разбавленной соляной кислоте удастся получить композиционные субмикронные и наноразмерные порошки Si_3N_4 – SiC с содержанием 20 % SiC [42]. Сначала железо в составе ферросилиция играет роль разбавителя, снижающего температуру горения и разделяющего синтезируемые частицы, а также катализатора реакции азотирования, а потом оно удаляется из композиционного порошка путем растворения в кислоте. Но необходимость кислотной обработки заметно усложняет процесс получения порошковой композиции Si_3N_4 – SiC и не гарантирует полного удаления Fe из композиции.

Давно известно, что чем больше в керамике на основе Si_3N_4 содержания α -модификации Si_3N_4 по сравнению с β -модификацией, тем выше прочностные свойства, однако не все методы получения позволяют достичь большого содержания α - Si_3N_4 [1]. Было показано, что при горении порошка кремния в газообразном азоте существенно увеличить долю синтезируемой фазы α - Si_3N_4 можно за счет разбавления шихты конечным продуктом α - Si_3N_4 и применения добавок газифицирующихся галогенидных солей NH_4Cl и NH_4F [43, 44]. В волне горения продукты разложения этих солей вступают в реакцию с частицами кремния и обеспечивают переход кремния в газовую фазу, что позволяет осуществлять низкотемпературный режим образования тонковолокнистой α -модификации Si_3N_4 , стабильной при температурах менее 1450 °С. В частности, для получения содержания α - Si_3N_4 более 95 мас.% необходимо проводить горение с минимальными значениями температуры и скорости горения, близкими к пределу горения,

для чего использовать шихту с содержанием кремния 28—40 %, сильным разбавлением целевым продуктом α - Si_3N_4 до 65 % и содержанием 6—8 % смеси газифицирующихся галогенидных солей NH_4Cl и NH_4F в соотношении 1 : 1. В этом случае продукт горения содержит от 0,1 до 1,5 % свободного кремния. Дисперсность синтезированного α - Si_3N_4 зависит от дисперсности исходного порошка кремния: при микронном порошке Si размером менее 30 мкм синтезируется более 96 % α - Si_3N_4 с 80 % частиц волокнистой структуры с длиной волокон более 10 мкм, диаметром 1 мкм; при субмикронном порошке Si размером менее 1 мкм синтезируется до 96,6 % α - Si_3N_4 волокнистой структуры с длиной волокон более 10 мкм, диаметром 0,1—0,2 мкм и небольшим количеством удлиненных частиц толщиной 1—2 мкм и длиной до 5 мкм. Добавка углерода влияет на механизм структурообразования и дает возможность синтезировать нитрид кремния с равноосной формой частиц. С комплексным участием добавки углерода до 3,5 % в виде сажи и газифицирующихся солей были получены композиционные порошки на основе α - Si_3N_4 , содержащие до 10 % SiC, со средним диаметром частиц 300—400 нм равноосной формы [44].

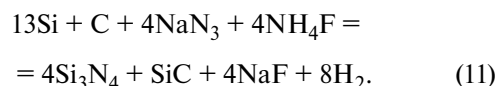
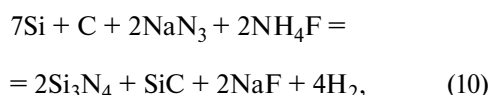
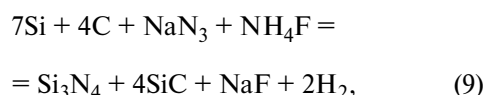
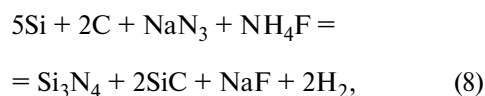
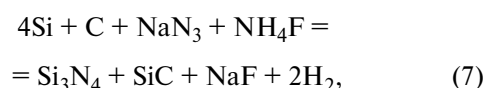
Заметно увеличить долю α - Si_3N_4 и уменьшить размеры частиц порошков композиции Si_3N_4 —SiC позволило и применение метода азидного СВС при сжигании смеси азиды натрия (NaN_3) с элементарными порошками кремния (Si) и сажи (C) и активирующей добавкой галогенидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в атмосфере азота [45]. Основная реакция для получения Si_3N_4 —SiC выглядела следующим образом:



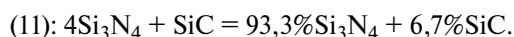
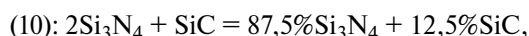
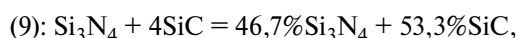
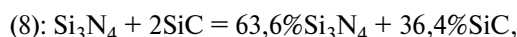
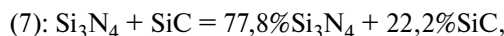
где содержание сажи составляло 5 или 15 мол. Температура горения реагентов системы (6) достигала 1850 °C при $y = 5$ и 1650 °C при $y = 15$. В случае $y = 5$ остывший продукт горения состоял из β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , NaF и Si, а в случае $y = 15$ в состав продуктов горения входили α - Si_3N_4 , SiC, NaF и Si. Рентгенофазовый анализ показал, что при $y = 5$ содержание β - Si_3N_4 превалировало над содержанием α - Si_3N_4 , карбид кремния не был обнаружен, а при $y = 15$, наоборот, карбид кремния SiC присутствовал, а β - Si_3N_4 не было, т.е. нитрид кремния состоял только из α -модификации. В промытом продукте

горения оставалось заметное количество непрореагировавшего кремния. (К сожалению, содержание фаз в продукте горения системы реагентов (6) не определялось количественно.) Карбид кремния синтезировался в виде равноосных частиц со средним размером 100 нм, а нитрид кремния — в виде нитевидных кристаллов диаметром 100—200 нм.

Недавно исследовано применение другой галогенидной соли — фторида аммония NH_4F — для получения методом азидного СВС порошковой нитридно-карбидной композиции Si_3N_4 —SiC в широком диапазоне соотношения фаз от 1 : 4 до 4 : 1 с использованием следующих уравнений химических реакций [46]:



В данных уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, при переходе к массовым процентам получаются следующие соотношения для теоретического состава целевой композиции Si_3N_4 —SiC при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций:



В табл. 1 представлены результаты количественного рентгенофазового анализа состава

Таблица 1. Составы продуктов горения шихт реакций (7)–(11), мас. %

Table 1. Combustion product compositions of charges of reactions (7)–(11), wt. %

Состав шихт реакций (7)–(11)	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	α -Si ₃ N ₄ + β -Si ₃ N ₄	β -SiC	Si _{св}
4Si + C + NaN ₃ + NH ₄ F (7)	70,2	19,4	89,6	9,7	0,7
5Si + 2C + NaN ₃ + NH ₄ F (8)	50,9	19,5	70,4	23,9	5,7
7Si + 4C + NaN ₃ + NH ₄ F (9)	38,2	17,6	55,8	41,8	2,4
7Si + C + 2NaN ₃ + 2NH ₄ F (10)	68,4	27,4	95,8	3,6	0,6
13Si + C + 4NaN ₃ + 4NH ₄ F (11)	69,3	28,1	97,4	1,6	1,0

продуктов синтеза (после водной промывки и удаления NaF), которые были получены экспериментально при сжигании исходных смесей порошков (шихт), согласно реакциям (7)–(11), в насыпном виде в реакторе при давлении 4 МПа газообразного азота.

Как видно из табл. 1, промытые продукты горения всех исследованных шихтовых композиций состоят из 4 фаз: нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), карбида кремния (β -SiC), а также примеси свободного кремния (Si_{св}). Очевидно, экспериментальный состав композиции Si₃N₄–SiC заметно отличается от расчетного теоретического состава — в первую очередь, по значительно меньшему содержанию карбида кремния, особенно (в 4 раза) в случаях мольных соотношений нитридной и карбидной фаз 2 : 1 и 4 : 1. Кроме того, нитрида кремния образуется больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (7)–(11), но свободный углерод не обнаруживается в продуктах горения. Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить особенностями образования карбида кремния согласно последовательности реакций (4) при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) может удаляться (выдуваться) из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при синтезе промежуточного продукта Si₃N₄ (1-я реакция), и не участвовать в последующем превращении нитрида кремния в карбид кремния за счет взаимодействия Si₃N₄ с углеродом (2-я реакция). В результате нитрида кремния остается в продуктах горения больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (7)–(11). Чем меньше содержание углерода в шихте по отношению к содержанию

кремния в этих уравнениях, тем выше температуры горения и значительнее газовыделение, тем больше относительные потери углерода за счет выноса газами и тем сильнее экспериментальный состав композиции Si₃N₄–SiC отличается от теоретического.

Полученные в работе [46] результаты подтвердили эффективность использования активирующей добавки галоидной соли NH₄F для получения методом азидного СВС высокодисперсной композиции порошков Si₃N₄–SiC с различным соотношением фаз в широком диапазоне содержания карбида кремния (от 1,6 до 41,8 %) без разбавления шихты конечным продуктом α -Si₃N₄. Синтезированные композиции отличаются большим содержанием α -Si₃N₄ (в 2,17–3,61 раза больше, чем β -Si₃N₄). При высоком содержании углерода в шихте, приводящем к синтезу 23,9 и 41,8 % карбида кремния в композиции, α -Si₃N₄ образуется преимущественно в виде частиц равноосной, а не волокнистой формы. Примеси свободного кремния не превышают 1,0 % для композиций с долей SiC до 10 %, но достигают 2,4–5,7 % при содержании SiC, равном 23,9 и 41,8 %, что, очевидно, связано с большим количеством кремния в исходной шихте и не полностью прошедшей реакцией образования SiC. При содержании SiC от 1,6 до 23,9 % композиции Si₃N₄–SiC являются субмикронными и состоят из волокон диаметром 100–500 нм и длиной до 5 мкм, а также равноосных частиц размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и их агломератов (рис. 1, а). При содержании 41,8 % SiC композиция Si₃N₄–SiC представляет собой смесь субмикронных частиц размером 150–500 нм с намного более крупными частицами размером до 2 мкм (рис. 1, б).

Полученные композиционные порошки Si₃N₄–SiC отличаются от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью, так и большим содержанием

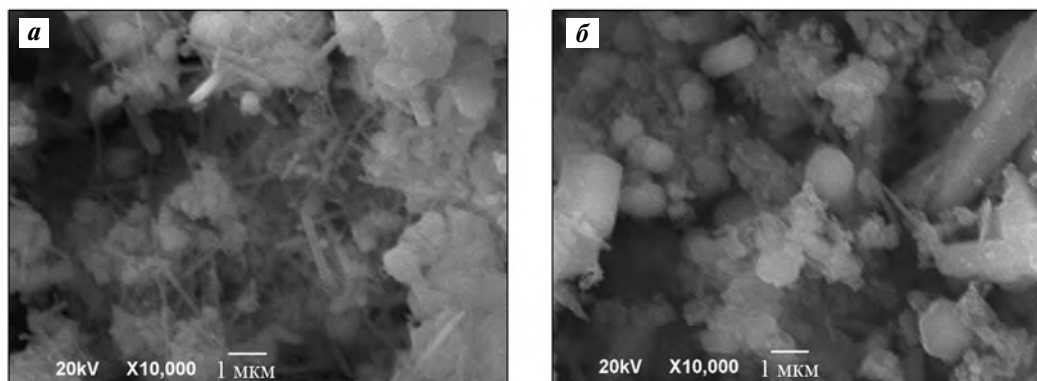


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения шихт $7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$ (а) и $7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (б)

Fig. 1. Microstructure of combustion products of charges $7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$ (a) and $7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (b)

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, в связи с чем перспективны для использования при изготовлении композиционных керамических материалов с повышенными свойствами при меньших температурах спекания.

Композиция AlN—SiC

Нитрид алюминия (AlN) выделяется в технической керамике уникальным сочетанием физических, электрических и химических характеристик при относительно невысокой стоимости: малый вес, высокая теплопроводность, хорошие электроизоляционные свойства, умеренный коэффициент теплового расширения, стабильность при высоких температурах в инертной атмосфере, нетоксичность [1]. В настоящее время нитрид алюминия в основном применяется в электронике, где важен теплоотвод от электронных устройств при наличии высокого электрического сопротивления и коэффициента теплового расширения (КТР), близкого к КТР кремния [47]. Здесь при выпуске электронных компонентов переходят на использование нитрида алюминия практически во всех областях, где раньше традиционно применялся высокотоксичный оксид бериллия. Наиболее интенсивно нитрид алюминия используется для изготовления корпусов и подложек интегральных схем, мощных транзисторов, поглотителей мощности, светодиодов. Однако и здесь, и в случае его применения в качестве конструкционного материала при высоких температурах использование нитрида алюминия ограничено его хрупкостью, т.е. малой вязкостью разрушения, и термостойкостью [48]. Поэтому большое внимание привлекает разработка композиционной керамики нитрида алю-

миния с карбидом кремния (SiC), который наряду с хорошей теплопроводностью и коррозионной стойкостью обладает значительно лучшими механическими характеристиками (твердостью, вязкостью разрушения, сопротивлением ползучести) [49]. Карбид кремния привлекателен также тем, что он имеет кристаллическую структуру, подобную нитриду алюминия, и может образовывать однофазный гомогенный твердый раствор с ним, обуславливая улучшение прочности на изгиб и вязкости разрушения, т.е. уменьшение хрупкости [50, 51]. Но и без образования твердого раствора, в двухфазном состоянии спеченных, пространственно разделенных порошкообразных компонентов AlN и SiC, композиты AlN—SiC обладают значительно лучшей вязкостью и термостойкостью [52, 53]. Регулируя размер зерен AlN и SiC, можно получать композиты AlN—SiC с высокой теплопроводностью [54]. Композиционная керамика AlN—SiC оказалась перспективной для применения не только в металлургии и машиностроении в качестве конструкционного материала, работающего под механической нагрузкой при высоких температурах, но и в электронике в качестве новой высокотемпературной керамики, которая обладает высокой поглощательной способностью микроволнового излучения и может использоваться в мощных усилителях и микроволновых компонентах, датчиках, термоэлектрических элементах, приемниках солнечной энергии, радиочастотных резонаторах и фильтрах и т.д. [51, 55].

Известны традиционные энергоемкие методы получения керамики AlN—SiC: карботермическое восстановление кремнезема и глинозема в атмосфере азота; спекание без давления керамических

порошков SiC и AlN или их горячее прессование, которые требуют высокой температуры на уровне 2000 °C и длительного времени выдержки до нескольких часов [51, 53, 56–58]. К более современным методам относятся методы электроискрового плазменного спекания (SPS) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который называют также синтезом горением [48, 55]. В случае метода SPS энергозатраты заметно меньше, так как процесс SPS осуществляется при температуре порядка 1600 °C и длится порядка 10 мин, но требует дорогостоящего оборудования. Метод СВС намного экономичнее, так как синтез композита AlN—SiC происходит за счет собственного тепловыделения при горении в очень простом оборудовании из дешевых исходных реагентов, чаще всего порошков Al, Si, C (сажи) и газообразного N₂. Поэтому развитию метода СВС уделяется большое внимание, исследуются различные варианты сжигания смесей различных порошков для получения композиции AlN—SiC.

Применение энергоэффективного метода СВС для получения AlN—SiC впервые было изучено в работе [59]. Использовался порошок нитрида кремния Si₃N₄ в качестве твердого источника азота, а уравнение реакции выглядело следующим образом:

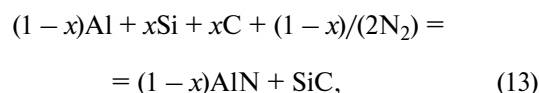


Реакция (12) является сильно экзотермичной с адиабатической температурой 2502 К, что должно было обеспечивать ее самораспространение в режиме горения, однако горение не удавалось осуществить без наложения электрического поля напряженностью (E) не менее 8 В/см. При увеличении E возрастали температура и скорость горения, и в интервале $8 < E < 25$ В/см продукты горения были композитного состава из двух фаз AlN и SiC с постепенным повышением их взаимной растворимости, а при $E = 25$ В/см продукт горения представлял собой стабильный однофазный твердый раствор AlN—SiC. Процесс горения занимал несколько секунд, но продукт горения содержал примеси кремния и углерода.

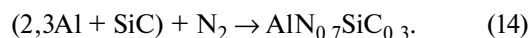
Применение микроволнового нагрева смеси реагентов уравнения (12) позволило воспламенить эту смесь и реализовать процесс СВС без наложения электрического поля [60]. В зависимости от массы смеси (от 0,5 до 16 г) и максимальной температуры горения (от 1027 до 1889 °C) состав продуктов горения был разным. При минимальных тем-

пературах горения он, наряду с фазами AlN и SiC, содержал примеси исходных компонентов Si₃N₄, Al и C, а при максимальных температурах включал только примеси Al и C. С увеличением температуры горения возрастал размер зерен продуктов горения. Твердого раствора AlN—SiC получить не удалось, так как температуры горения были ниже критического значения 1960 °C, разделяющего области двухфазного композита и однофазного твердого раствора.

В других исследованиях в качестве источника азота использовался газообразный азот N₂. В работе [48] исследовалось образование керамики по реакции



где x варьировалось от 0 до 0,85, а давление азота составляло 3, 8 или 12 МПа. Горение приводило к образованию твердого раствора AlN—SiC без примеси непрореагировавших Al и Si только при достаточно больших давлениях азота: 12 МПа для $x = 0,3$ и 8 МПа для $x = 0,5$ или 0,6. Еще более высокие давления азота (50 и 70 МПа) использовались для СВС твердого раствора AlN—SiC из других компонентов [61]:

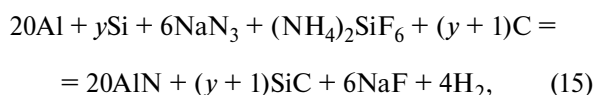


При давлении 50 МПа температура горения была 1400 °C, и продукт горения наряду с твердым раствором AlN_{0,7}SiC_{0,3} содержал большое количество непрореагировавших Al (до 12 %) и Si. Увеличение давления до 70 МПа привело к возрастанию температуры горения до 2050 °C и снижению содержания примеси Al до 0,5 %.

Возможность реализации режима СВС для получения твердого раствора AlN—SiC при низком давлении газообразного азота (0,3–0,5 МПа) по реакции (13) была исследована в работе [62]. Температура горения при давлении 0,3 МПа составила 1972–2287 К в зависимости от молярного соотношения компонентов Al/Si в исходной смеси — от 0,5 до 2,5, что соответствовало значениям x от 0,665 до 0,286 в уравнении (13), и слабо зависела от давления. Максимальные температуры от 2142 до 2287 К были получены при соотношениях компонентов Al/Si от 1 до 2 и позволили синтезировать твердый раствор AlN—SiC с остаточным Si. Почти чистый и более однородный твердый раствор AlN—SiC был получен путем добавления дополни-

тельного количества технического углерода (20 %) к исходным порошкам. При меньших температурах горения продукт СВС представлял собой композит из фаз AlN и SiC, более загрязненный примесями непрореагировавших исходных порошков. Во всех случаях синтезированная керамика AlN—SiC представляла собой порошки с частицами микронных размеров.

В работах [63, 64] для получения композиции порошков AlN—SiC был применен другой вариант СВС — азидный СВС с использованием галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и следующего общего уравнения химических реакций:



где величина коэффициента y принимала значения от 1 до 10. Результаты проведенных с использованием компьютерной программы THERMO термодинамических расчетов адиабатической температуры ($T_{\text{ад}}$) и состава продуктов реакций (15) для различных значений y представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что адиабатические температуры реакций (15) достаточно высоки для реализации режима горения, а конденсированные продукты реакций представляют собой целевые фазы AlN и SiC с примесью водорастворимой побочной соли NaF, которая легко удаляется водной промывкой. Согласно данным табл. 2, после водной промывки синтезированная композиция AlN—SiC должна содержать от 2,8 до 24,0 мас.% SiC.

Экспериментальные исследования процесса азидного СВС проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз объемом 4,5 л при различном содержании порошков кремния и углерода в исходной шихте, давлении азота 4 МПа, насыпной относительной плотности шихты 0,4 и диаметре образца 30 мм. В табл. 3 приведены результаты количественного рентгенофазового анализа состава продуктов синтеза после водной промывки и удаления NaF.

Из табл. 3 видно, что при горении шихт уравнения (15) удается синтезировать целевую композицию AlN—SiC, однако в составе продуктов реакции, по сравнению с результатами термодинамических расчетов, содержание карбида кремния значительно меньше (от 1,3 до 5,9 мас.%), и в

Таблица 2. Адиабатические температуры и состав продуктов реакций уравнения (15)

Table 2. Adiabatic temperatures and composition of reaction products of equation (15)

y	$T_{\text{ад}}, \text{K}$	Количество, мол.									
		Al _г	F _г	H _г	Na _г	H _{2г}	N _{2г}	NaF _г	NaF _ж	AlN _ж	SiC _{тв}
1	2913	0,21	0,03	0,14	0,03	3,93	3,78	5,97	—	19,79	2,00
4	2858	0,13	0,03	0,12	0,03	3,94	3,78	5,97	—	19,87	5,00
6	2824	0,10	0,02	0,10	0,02	3,95	3,78	5,92	0,06	19,90	7,00
8	2812	0,09	0,02	0,10	0,02	3,95	3,78	5,56	0,42	19,91	9,00
10	2799	0,07	0,02	0,10	0,02	3,95	3,78	5,22	0,76	19,93	11,00

Таблица 3. Соотношение фаз в промытых продуктах горения шихт уравнения (15)

Table 3. The ratio of phases in washed combustion products of charges of equation (15)

Состав шихты	Состав продуктов горения, мас. %					
	AlN	SiC	Na ₃ AlF ₆	Si	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄
Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	90,3	1,3	7,7	0,7	—	—
4Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 5C	86,0	2,6	10,5	0,9	—	—
6Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 7C	81,5	4,2	12,3	0,7	1,3	—
8Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 9C	78,8	4,5	13,8	0,7	1,2	1,0
10Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 11C	76,0	5,9	15,5	0,8	1,1	0,5

продуктах появляются также водонерастворимая побочная фаза Na_3AlF_6 (криолит) и примесь свободного кремния (0,7–0,9 мас.%). При этом доля побочного продукта криолита Na_3AlF_6 является весьма значительной и увеличивается с 7,7 до 15,5 мас.% с повышением содержания углерода в исходной смеси с 2 до 11 мол. Появление криолита Na_3AlF_6 в продуктах СВС-Аз приводит к снижению содержания фазы AlN по сравнению с результатами термодинамических расчетов. При доле кремния ≥ 6 мол. в составе продуктов горения также обнаруживается небольшое количество нитрида кремния (менее 1,5 мас.%). Такое отли-

чие экспериментальных и теоретических данных можно объяснить тем, что результаты экспериментального исследования (табл. 3) показывают состав охлажденных продуктов реакций СВС-Аз и поэтому значительно отличаются от результатов термодинамического расчета (см. табл. 2) состава продуктов при максимально возможной адиабатической температуре реакций СВС-Аз, в котором отсутствует криолит, а содержание карбида кремния намного больше (от 2,8 до 24,0 мас.%). При охлаждении состав продуктов меняется, что приводит к образованию криолита, который не может существовать при температуре выше 1000 °С, так

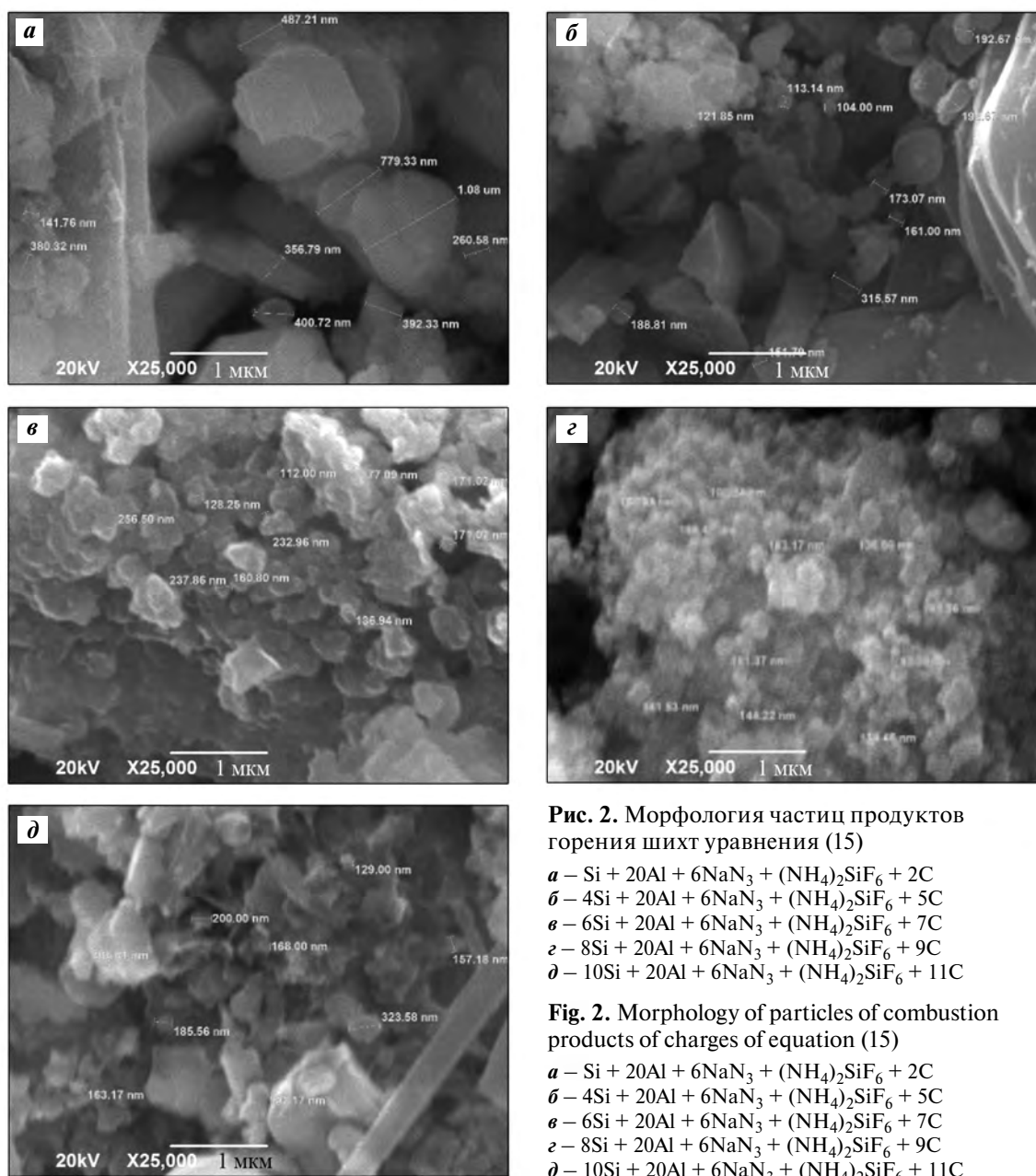


Рис. 2. Морфология частиц продуктов горения шихт уравнения (15)

a – $\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $4\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 5\text{C}$
в – $6\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 7\text{C}$
г – $8\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 9\text{C}$
д – $10\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 11\text{C}$

Fig. 2. Morphology of particles of combustion products of charges of equation (15)

a – $\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $4\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 5\text{C}$
в – $6\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 7\text{C}$
г – $8\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 9\text{C}$
д – $10\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 11\text{C}$

как при такой температуре он плавится и разлагается [65]. Следует подчеркнуть, что несмотря на высокие температуры горения ($> 2200^\circ\text{C}$) продукт реакции СВС представляет собой не однофазный твердый раствор AlN—SiC , а композицию из двух фаз: AlN и SiC . Это можно объяснить наличием значительного количества побочного продукта криолита, который разъединяет фазы AlN и SiC и препятствует образованию их твердого раствора.

Следует также отметить, что, хотя содержание SiC в экспериментальных продуктах горения значительно меньше, чем в теоретических продуктах, согласно стехиометрическому уравнению (15) и результатам термодинамических расчетов, в экспериментальных продуктах не обнаруживается свободный углерод. Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить, как и в предыдущем случае азидного СВС композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SiC}$, особенностями образования карбида кремния согласно последовательности реакций (4) при сжигании порошка кремния в атмосфере азота. Значительная часть очень мелких легких частиц технического углерода может удаляться из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при синтезе промежуточного продукта Si_3N_4 (1-я реакция), и не участвовать в последующем превращении нитрида кремния в карбид кремния за счет взаимодействия Si_3N_4 с углеродом (2-я реакция). В результате в конечных экспериментальных продуктах горения может оставаться часть промежуточного продукта Si_3N_4 , а карбид кремния образовываться меньше, чем должно быть по результатам теоретических расчетов, но свободный углерод в продуктах горения может не обнаруживаться.

Результаты исследования морфологии и размера частиц порошка синтезированного продукта представлены на рис. 2.

Из рис. 2, а и б видно, что при горении смесей с содержанием кремния 1–4 мол. образуются преимущественно равноосные частицы порошка нитрида алюминия размером от 150 нм до 1 мкм. Продукты горения смесей с содержанием кремния от 6 мол. (рис. 2, в–д) представляют собой равноосные частицы нитрида алюминия и карбида кремния более мелкого размера — от 100 до 600 нм.

Таким образом, при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN—SiC в виде равноосных частиц

размером от 100 нм до 1 мкм с содержанием SiC до 5,9 мас.%, однако в состав промытых конденсированных продуктов синтеза, наряду с целевыми фазами AlN и SiC , также входит водонерастворимая примесь криолита Na_3AlF_6 , причем в заметных количествах от 7,7 до 15,5 мас.%. Продукт азидного СВС такого состава можно применять для жидкофазного гибридного армирования алюмоматричных композитов субмикронными порошками AlN и SiC , при котором криолит играет положительную роль флюса и не входит в конечный состав композита, не загрязняя его [66].

Композиция TiN—SiC

Повторим, что керамика на основе карбида кремния SiC находит широкое использование в качестве износостойкого и высокотемпературного конструкционного материала благодаря его высокой твердости и жесткости, фазовой стабильности и жаростойкости, низким значениям плотности и коэффициента теплового расширения. Так как SiC является полупроводником, он также нашел применение в диодах и светодиодах. Но из-за полупроводниковых свойств SiC обладает большим удельным электрическим сопротивлением ($2,0 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), что не позволяет использовать эффективную электроэрозионную обработку для изготовления деталей сложных форм из карбида кремния [67]. Поликристаллическая керамика на основе SiC могла бы найти более широкое применение, если бы ее можно было легче обрабатывать, делая более электропроводной. А упрочнение керамики на основе SiC позволило бы ей конкурировать как конструкционному материалу с керамикой на основе нитрида кремния Si_3N_4 [67].

В связи с этим значительный интерес для улучшения свойств керамики на основе SiC представляет добавление электропроводящих частиц нитрида титана TiN с малым удельным электрическим сопротивлением ($22 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). При этом нитрид титана обладает высокими значениями температуры плавления (3223 К) и твердости (20 ГПа), хорошей коррозионной стойкостью [68]. Он используется для создания износостойких покрытий металлорежущего инструмента и защитно-декоративных покрытий для имитации золотого цвета, а также применяется как жаропрочный материал — в частности, из него делают тигли для плавки металлов в бескислородной атмосфере. Субмикронный TiN и нанопорошок нитрида тита-

на используются в составе керамики на основе нитрида кремния и силанов для повышения твердости и прочности данных материалов [69].

Известно большое количество методов получения нитрида титана. Основными промышленными способами получения его порошков с размером частиц до 50 мкм являются карботермическое восстановление оксида титана в атмосфере азота и прямое азотирование порошка титана [70]. Субмикронные и нанопорошки получают методом плазмохимического синтеза или осаждением из газовой фазы при восстановлении паров четыреххлористого титана аммиаком при температуре 900–1000 °С [71, 72]. Эти методы характеризуются большой энергоемкостью и применением сложного оборудования. Впервые нитрид титана был получен простым энергосберегающим методом СВЧ при сжигании порошков титана в атмосфере азота [14]. Ввиду высокой температуры синтеза (2200–2500 °С) нитрид титана формировался в виде пористых спеков из спеченных кристаллитов размером до 100 мкм. Методом азидного СВЧ были получены наноструктурированные порошки нитрида титана с частицами нановолокнистой структуры (диаметр волокон 50–100 нм) и нанокристаллической структуры (средний размер кристаллитов 100–200 нм) [73]. Для их синтеза в качестве азотируемого агента был использован не порошок титана, а галоидная соль гексафтортитаната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. В этом случае процесс образования нитрида титана проходил в газовой фазе из атомарного титана, образовавшегося при разложении галоидной соли при температурах 710–1080 °С. Согласно анализу литературных данных, чтобы синтезировать нанопорошки нитрида титана, необходимо создать низкотемпературные условия синтеза (500–900 °С), а восстановление и азотирование источника титана проводить на атомарном уровне, т.е. в газовой фазе [74].

Известен способ получения керамических изделий на основе карбида кремния с добавками наночастиц нитрида титана спеканием без приложения давления [75]. Исходными материалами были: α -SiC порошок (размер частиц 0,5–1,0 мкм) в виде матрицы, Al_2O_3 и Y_2O_3 в качестве спекающих добавок и наночастицы TiN (0–15 мас.%, средний размер частиц 20 нм) как упрочняющая фаза. Исходные порошки прессовали до образования прямоугольных образцов с последующим уплотнением методом холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа. Далее образ-

цы были подвергнуты жидкофазному спеканию в вакуумной печи при температуре 1950 °С в течение 15 мин, а затем при 1850 °С в течение 1 ч. Исследование микроструктуры показало, что наночастицы TiN сдерживали уплотнение керамики из карбида кремния и подавляли рост зерен керамики из карбида кремния. TiN вступал в реакцию с SiC и Al_2O_3 с образованием новых фаз TiC, AlN и некоторых других. Образование новой фазы карбида титана TiC, обладающей более высокой твердостью по сравнению с TiN, приводило к тому, что твердость спеченной керамики с 10 и 15 мас.% наночастиц TiN была выше, чем твердость с 5 мас.% наночастиц TiN. Но наилучшее сочетание свойств было получено у керамики из карбида кремния с 5 мас.% наночастиц TiN с относительной плотностью 92,8 %, прочностью на изгиб 686 МПа, твердостью 92 HRA и вязкостью разрушения $7,04 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Добавление в такой состав керамического композита до 5 мас.% нитевидных кристаллов SiC диаметром 0,5–2,5 мкм и длиной 10–50 мкм привело к увеличению прочности на изгиб до 1122 МПа, но к некоторому снижению остальных механических характеристик [76]. Таким образом, добавление наночастиц TiN является эффективным приемом для улучшения механических характеристик керамики из карбида кремния. Недостатком данного способа изготовления керамики TiN–SiC является то, что он является многостадийным и достаточно сложным, а для получения композита используется дорогостоящий нанопорошок TiN, а также карбидокремниевые волокна.

Композиты на основе SiC с различным содержанием более крупного порошка TiN (0–50 об.%) были изготовлены методом горячего прессования при $t = 1900$ °С с выдержкой 60 мин в проточной атмосфере аргона под давлением 30 МПа из смеси порошков α -SiC (0,7 мкм) и TiN (0,8–1,2 мкм) с использованием добавок для спекания Al_2O_3 и Y_2O_3 (0,7 и 0,9 мкм; 6,0 и 4,0 мас.% соответственно) [67]. Электрические измерения показали, что увеличение добавок TiN снижает удельное сопротивление с $2,0 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (0 % TiN) до плато $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (40–50 об.% TiN). Прочность на изгиб постепенно возрастала с повышением содержания TiN. Максимальная прочность 921 МПа наблюдалась при содержании 40 об. % TiN по сравнению с 616 МПа для исходного SiC.

Недавно был предложен способ получения композиционного материала SiC–TiN на основе горячего прессования порошковой смеси, содержащей

53—83 мас.% порошка карбида кремния (< 25 мкм), 5—40 мас.% порошка титана (< 25 мкм) и 7 мас.% порошка спекающей добавки в виде $Y_2O_3-Al_2O_3$ в соотношении 3 : 5 [77]. В процессе горячего прессования обеспечивалось совмещение спекания и азотирования порошковой смеси при $t = 1600$ °С в атмосфере азота в течение 30 мин при давлении 30 МПа, затем температура повышалась до 1850 °С и выдерживалась 30 мин с получением композиционного материала с основными фазами SiC и TiN. В результате керамический композит приобретал достаточно высокую прочность на изгиб, твердость и плотность: 340—400 МПа, 22,8—34,4 ГПа и 91—97 % соответственно. К достоинствам данного способа относятся меньшая стадийность и длительность, использование недорогого порошка титана с размером частиц, равным 25 мкм, вместо дорогостоящего нанопорошка нитрида титана.

Процесс CBC был применен для получения композита более сложного состава $Si_3N_4-TiN-SiC$ из смесей $TiSi_2$ и SiC реакцией горения при высоком давлении азота 10—130 МПа [78]. Анализ механизма азотирования $TiSi_2$ показал, что при азотировании $TiSi_2$ вначале образуются TiN и Si, а при дальнейшем азотировании Si образуется фаза Si_3N_4 . При более высоком давлении азота реакция азотирования завершается, и таким образом получают относительно плотные композиты $Si_3N_4-TiN-SiC$.

Авторами настоящего обзора выполнено исследование применения метода азидного CBC с использованием трех галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$ (1), $(NH_4)_2SiF_6$ (2) и Na_2SiF_6 (3) для получения высокодисперсной порошковой композиции TiN—SiC с 5 фазами, заданными следующими мольными соотношениями фаз: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 2 : 1 и 4 : 1 [79]. В экспериментах в качестве исходного сырья использовались: порошок кремния марки Кр0 (средний размер частиц 5 мкм); порошок титана мелкий марки ПТМ-3 (15 мкм); галоидные соли (50 мкм); порошок азиды натрия классификации Ч (100 мкм); сажа марки П701 (70 нм, средний размер агломератов 1 мкм). Сжигание смесей порошков проводилось в лабораторном реакторе CBC-Аз с рабочим объемом 4,5 л при давлении газообразного азота 4 МПа. С помощью компьютерной программы THERMO были рассчитаны равновесные составы продуктов, адиабатические температуры ($t_{ад}$) и энтальпии реакций взаимодействия исходных реагентов (ΔH^0) для синтеза композиции TiN—SiC с вышеприведенными мольными соотношениями фаз и применением указанных галоидных солей (табл. 4—6).

Как видно из табл. 4, в случае использования соли 1 термодинамический состав продуктов реакции полностью соответствует всем заданным 5 мольным соотношениям фаз TiN : SiC. В случаях же использования солей 2 и 3 (табл. 5 и 6) термодинамический состав продуктов реакции соответствует только двум мольным соотношениям фаз — 2 : 1 и 4 : 1, т.е. композициям TiN—SiC с большим содержанием фазы TiN, которые синтезируются из шихт с большим содержанием порошка титана. В случаях же шихт с большим содержанием кремния и углерода, которые должны были приводить к образованию TiN—SiC с мольным соотношением фаз 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4, т.е. с большим содержанием фазы SiC, эта фаза или совсем не образуется, или образуется частично, а вместо нее формируется фаза нитрида кремния Si_3N_4 . Такие результаты можно объяснить последовательностью реакций (4) образования нитрида и карбида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в газообразном азоте. Как видно из табл. 4—6, для шихт с большим содержанием титана адиабатическая температура реакций высока, она близка к температуре диссоциации Si_3N_4 (около 2000 °С), поэтому нитрид кремния полностью превращается в карбид кремния, и свободного углерода в конечном продукте синтеза нет. В случае же шихт с высокими содержаниями кремния и углерода адиабатическая температура заметно ниже (особенно в случае использования солей 2 и 3), поэтому нитрид кремния не превращается в карбид кремния или превращается частично, и в конечном продукте остаются нитрид кремния (полностью или частично) и свободный углерод.

Если перейти в композиции TiN—SiC от мольных соотношений фаз к отношениям в массовых процентах, то получим следующие ожидаемые составы композиций согласно стехиометрическим уравнениям реакций после удаления водорастворимой примеси NaF из продуктов реакций, мас. %:

$$TiN : SiC = 60,7 : 39,3; \quad TiN : 2SiC = 43,6 : 56,4;$$

$$TiN : 4SiC = 27,9 : 72,1; \quad 2TiN : SiC = 75,6 : 24,4; \quad (16)$$

$$4TiN : SiC = 86,1 : 13,9.$$

Экспериментально найденные составы промышленных продуктов горения всех исходных смесей по-

Таблица 4. Результаты термодинамических расчетов при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ Table 4. Results of thermodynamic calculations using $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

Исходная смесь порошков	Состав продуктов, мол.					$t_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	TiN	NaF	H ₂	N ₂		
2Si + Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 2C	2,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1691	–2308
4Si + Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 4C	4,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1704	–2440
8Si + Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 8C	8,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1712	–2704
2Si + 3Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 2C	2,00	4,00	6,00	4,00	15,00	1974	–2984
2Si + 7Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 2C	2,00	8,00	6,00	4,00	13,00	2277	–4336

Таблица 5. Результаты термодинамических расчетов при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Table 5. Results of thermodynamic calculations using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Исходная смесь порошков	Состав продуктов, мол.							$t_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	Si ₃ N ₄	TiN	NaF	H ₂	N ₂	C		
Si + 2Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 2C	–	0,67	2,00	6,00	4,00	14,67	2,00	1557	–2057
3Si + 2Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 4C	1,00	1,00	2,00	6,00	4,00	14,00	3,00	1666	–2373
7Si + 2Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 8C	5,00	1,00	2,00	6,00	4,00	14,00	3,00	1667	–2638
Si + 4Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 2C	2,00	–	4,00	6,00	4,00	15,00	–	1676	–2365
Si + 8Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 2C	2,00	–	8,00	6,00	4,00	13,00	–	2127	–3718

Таблица 6. Результаты термодинамических расчетов при использовании Na_2SiF_6 Table 6. Results of thermodynamic calculations using Na_2SiF_6

Исходная смесь порошков	Состав продуктов, мол.						$t_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	Si ₃ N ₄	TiN	NaF	N ₂	C		
Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 2C	–	0,67	2,00	6,00	10,67	2,00	1665	–1790
3Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 4C	1,75	0,75	2,00	6,00	10,50	2,25	1694	–1968
7Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 8C	5,60	0,80	2,00	6,00	10,40	2,40	1695	–2260
Si + 4Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 2C	2,00	–	4,00	6,00	11,00	–	1799	–2098
Si + 8Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 2C	2,00	–	8,00	6,00	9,00	–	2302	–3451

рошков (шихт) с тремя использованными галоидными солями представлены в табл. 7.

Если сопоставить экспериментальные составы продуктов горения, представленные в табл. 7, с теоретическими составами, приведенными в табл. 4–6 и соотношениях (16), то видно, что экспериментальные результаты существенно отличаются от теоретических обязательным присутствием нитрида кремния (α - и β -модификаций) в продуктах горения всех исходных смесей и полным отсутствием или намного меньшим количеством фазы карбида кремния в этих продуктах и в то же время отсутствием в них свободного углерода. Заметное количество карбида кремния образуется

только при сжигании шихт с большим содержанием углерода (4 и 8 мол.), но оно значительно меньше возможного теоретического количества SiC. В случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода (2 мол.) карбид кремния или совсем не образуется, или формируется в малом количестве по сравнению с теоретически возможным. При этом в обоих случаях (при большом и малом количествах углерода в шихте) свободный углерод в составе конечного продукта горения практически не обнаруживается, хотя он должен оставаться целиком, если SiC не образуется, или присутствовать частично, если Si₃N₄ частично превратился в SiC по реакциям (4). Как уже отмечалось в двух

Таблица 7. Соотношение фаз в промытых продуктах горения шихт

Table 7. Phase ratio in washed combustion products of charges

Состав шихты	Состав продуктов горения, мас. %					
	TiN	SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Si	C
2Si + Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C	45,8	—	49,8	4,4	—	—
4Si + Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 4C	41,2	6,4	43,9	7,6	0,9	—
8Si + Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 8C	28,8	19,9	42,5	7,4	1,4	—
2Si + 3Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C	80,0	—	14,0	6,0	—	—
2Si + 7Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C	87,7	—	5,6	6,7	—	—
Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	54,7	16,0	17,4	11,9	—	—
3Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 4C	40,0	31,0	19,0	9,0	1,0	—
7Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 8C	24,2	49,4	21,1	5,0	0,3	—
Si + 4Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	71,0	—	18,0	9,0	1,2	0,8
Si + 8Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	61,0	4,0	27,0	7,0	1,0	—
Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	54,0	20,0	15,0	11,0	—	—
3Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 4C	42,0	34,0	16,0	8,0	—	—
7Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 8C	23,0	49,0	21,0	6,0	1,0	—
Si + 4Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	64,0	10,0	17,0	9,0	—	—
Si + 8Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	76,0	—	19,0	5,0	—	—

предыдущих случаях применения азидного CBC для получения композиций Si₃N₄—SiC и AlN—SiC, отсутствие свободного углерода в продуктах горения может быть объяснено особенностями образования карбида кремния согласно последовательности реакций (4) при сжигании порошка кремния в атмосфере азота. Частично или даже полностью очень мелкие легкие частицы технического углерода могут удаляться из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися при образовании Si₃N₄ на первой стадии горения газами и не участвовать в превращении Si₃N₄ в SiC. В результате нитрид кремния остается в продуктах горения целиком или частично, а карбид кремния не образуется совсем или образуется в количествах, много меньших, чем должно быть по стехиометрическим уравнениям реакций для исходных смесей порошков. Чем меньше количество углерода в шихте по отношению к содержанию титана в этих уравнениях, тем выше температура горения, больше газовыделение (а следовательно, значительнее относительные потери углерода за счет выноса газами) и меньшее образование SiC (или он не образуется совсем).

Микроструктура типичных продуктов горения шихт с галоидной солью 2 представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, синтезированные керамические композиции представляют собой высокодисперсную смесь наноразмерных и субмикронных частиц равноосной и волокнистой форм.

Таким образом, несмотря на положительные результаты теоретического термодинамического анализа, рассмотренное экспериментальное применение метода азидного CBC не позволило синтезировать целевую композицию порошков TiN—SiC в чистом виде, без побочной нитридной фазы кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄) в составе композиции. Более того, при большом относительном содержании Ti в шихте, по сравнению с содержанием Si, может синтезироваться только Si₃N₄, а карбид кремния может не синтезироваться вообще. При этом впервые экспериментально показана возможность использования горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN—Si₃N₄ и TiN—Si₃N₄—SiC при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (до 1,4 %), что является заметным достижением, так как до этого с применением метода CBC удавалось получить эти композиции только значительно более крупных порошков с размером частиц 5—10 мкм при сжигании силицидов титана и карбида кремния в газообразном азоте при высоком давлении [78, 80].

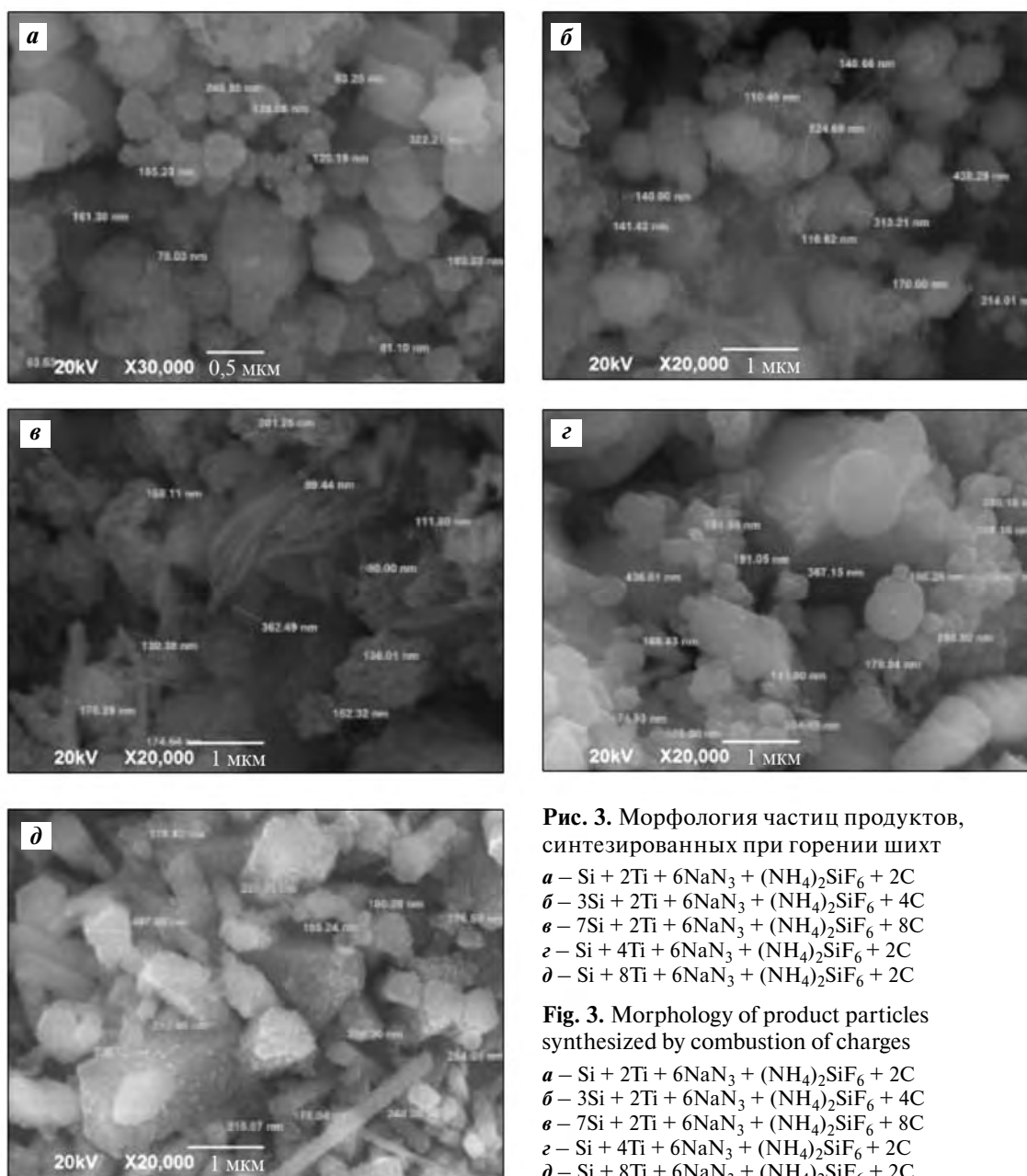


Рис. 3. Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении шихт

a – $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$
в – $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$
з – $\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
д – $\text{Si} + 8\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$

Fig. 3. Morphology of product particles synthesized by combustion of charges

a – $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$
в – $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$
з – $\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
д – $\text{Si} + 8\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$

Следует также отметить, что ранее предпринималась попытка использовать метод СВС-Аз для получения нанопорошковой композиции $\text{TiN}-\text{Si}_3\text{N}_4$ при сжигании шихт систем $\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{TiF}_6$ с разным соотношением компонентов [23]. Продукт горения представлял собой смесь высокодисперсных порошков, но чистую нитридную композицию, состоящую только из нитрида кремния и нитрида титана, получить не удалось, так как в конечном продукте присутствовали в большом коли-

честве (от 10 до 40 мас.%) побочные непроазотированные продукты Ti и Si , а также промежуточные продукты реакций TiSi_2 и Na_2TiF_6 .

Закключение

Представленные результаты обзора показывают, что применение процесса СВС может внести важный вклад в развитие методов получения порошковых нитридно-карбидных композиций из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si_3N_4 , AlN , TiN) и карбидного (SiC) со-

единений. Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью, является одним из перспективных *in situ* химических методов прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных дешевых реагентов. Азидный СВС с использованием азидов натрия NaN_3 и газифицирующихся галогенидов солей фторидов NH_4F , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ имеет такие отличительные особенности, как сравнительно низкие температуры горения, образование большого количества промежуточных паро- и газообразных продуктов реакций, а также конечных побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков, что позволяет синтезировать высокодисперсные (< 1 мкм) порошковые композиции Si_3N_4 — SiC , AlN — SiC и TiN — SiC , причем Si_3N_4 с большой долей α -модификации.

Однако в большинстве случаев количество синтезируемой в экспериментах фазы SiC оказывается значительно ниже ожидаемого теоретического количества, и SiC даже может отсутствовать совсем в целевой нитридно-карбидной композиции. При этом практически во всех синтезированных композициях содержится фаза Si_3N_4 : как нежелательная побочная фаза в композициях AlN — SiC и TiN — SiC и в избыточном количестве в композиции Si_3N_4 — SiC . Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего кремния свободного. Эти недостатки могут быть объяснены особенностями образования карбида кремния через промежуточное образование нитрида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. (Сжигание в атмосфере азота обязательно для получения *in situ* нитридов в составе композиций методами СВС.) Очень мелкие легкие частицы технического углерода могут удаляться частично или полностью из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при синтезе промежуточного продукта Si_3N_4 , и не участвовать в последующем разложении Si_3N_4 и превращении в карбид кремния за счет взаимодействия с углеродом. В результате нитрид кремния остается в продуктах горения частично или полностью, а карбид кремния образуется в меньшем количестве, чем должно быть по исходным стехиометрическим уравнениям реакций и результатам термодинамических расчетов, или не образуется совсем. При этом появляется также примесь свободного кремния.

Для устранения указанных недостатков можно использовать несколько направлений проведения дальнейших исследований по применению процесса СВС для получения высокодисперсных композиций нитридов с карбидом кремния. Во-первых, закладывать в шихту избыточное количество технического углерода (сажи), чем это требуется по стехиометрии композиции. Как уже отмечалось, практически чистый (без примесей Si_3N_4 и Si) и более однородный твердый раствор AlN — SiC был получен путем добавления дополнительного количества технического углерода (20 %) к смеси исходных порошков Al — Si — C [62].

Во-вторых, использовать политетрафторэтилен C_2F_4 (порошковый фторопласт-4) в качестве активирующей и углеродсодержащей добавки в шихте, способствующей образованию SiC , что было успешно сделано в работе [41] при синтезе горением композиций Si_3N_4 — SiC с большим содержанием фазы SiC , но с микронными размерами частиц и малой долей α -модификации в нитриде кремния Si_3N_4 . В работах [26, 81] было показано, что при сжигании (в атмосфере аргона) смесей порошка кремния с углеродом или полиэтиленом при большом содержании C_2F_4 карбид кремния синтезируется в виде нановолокон и наночастиц.

В-третьих, сжигать шихты не в насыпном, а в прессованном виде, чтобы уменьшить потери технического углерода из шихты за счет выдувания выделяющимися при горении газами. Прессованное состояние шихты может затруднить фильтрацию в нее газообразного азота и образование нитридов, но при использовании порошка азидов натрия в качестве азотирующего реагента в составе шихты можно получить высокую степень азотирования и при затрудненной фильтрации газообразного азота [20].

В-четвертых, возможно, что при сжигании прессованной шихты с азидом натрия и политетрафторэтиленом в атмосфере не азота, а аргона будут синтезироваться композиции AlN — SiC и TiN — SiC с большим содержанием SiC без примесей нитрида кремния.

В-пятых, закладывать в шихту вместо технического углерода высокодисперсный порошок карбида кремния в количестве, необходимом для получения целевой нитрид-карбидной композиции. Тогда не нужно проводить синтез SiC , он уже есть в необходимом количестве, и остается при горении синтезировать нитрид целевой композиции. Например, в работе [42] было показано, что введение

SiC значительно расширяет пределы устойчивого горения ферросилиция в азоте (50 % SiC вместо 10 % C) и увеличивает степень азотирования продуктов синтеза.

Наконец, в-шестых, при синтезе композиции AlN—SiC не использовать азид натрия, а применять только галоидные соли аммония и политетрафторэтилен, чтобы при горении в азоте исключить образование побочной соли криолита Na_3AlF_6 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 20-08-00298 и № 20-38-90158.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project numbers 20-08-00298 and 20-38-90158.

Литература/References

1. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985.
Kosolapova T.Ya., Andreeva T.V., Bartnitskaya T.B., Gnesin G.G., Makarenko G.N., Osipova I.I., Prilutskii E.V. Non-metallic refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1985 (In Russ.).
2. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.
Samsonov G.V. Nitrides. Kiev: Naukova Dumka, 1969 (In Russ.).
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
Andrievsky R.A., Spivak I.I. Silicon nitride and materials based on it. Moscow: Metallurgiya, 1984 (In Russ.).
4. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Киселев В.С., Конакова Р.В., Лебедев А.А., Миленин В.В., Охрименко О.Б., Поляков В.В., Светличный А.М., Чередниченко Д.И. Карбид кремния: технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010.
Ageev O.A., Belyaev A.E., Boltovets N.S., Kiselev V.S., Konakova R.V., Lebedev A.A., Milenin V.V., Okhrimenko O.B., Polyakov V.V., Svetlichnyi A.M., Cherednichenko D.I. Silicon carbide: technology, properties, application. Kharkiv: ISMA, 2010 (In Russ.).
5. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
6. Liu C.C., Huang J.L. Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of TiN/Si₃N₄ composites. *Ceram. Int.* 2003. Vol. 29. No. 6. P. 679—687. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00217-1.
7. Huang J.L., Nayak P.K. Effect of nano-TiN on mechanical behavior of Si₃N₄ based nanocomposites by spark plasma sintering (SPS). In: *Nanocomposites — new trends and developments*. Ed. F. Ebrahimi. Rijeka: InTech, 2012. P. 421—436. DOI: 10.5772/50547.
8. Niihara K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991. Vol. 99. P. 974—982. DOI: 10.2109/JCERSJ.99.974.
9. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 656—696. DOI: 10.3390/nano5020656.
10. Montanaro L., Palmero P. Advances in the field of nanostructured ceramic composites. *Ceramics*. 2019. Vol. 2. P. 296—297. DOI: 10.3390/ceramics2020024.
11. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano-sized Si₃N₄. *Scr. Mater.* 2001. Vol. 44. P. 1517—1521. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00721-7.
12. Tatami J., Kodama E., Watanabe H., Nakano H., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Azushima A. Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si₃N₄ ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 116. No. 6. P. 749—754. DOI: 10.2109/jcersj2.116.749.
13. Nanomaterials and related products: catalogue and price-list. URL: http://www.plasmachem.com/download/PlasmaChem-General_Catalogue_Nanomaterials_2022 (accessed: 17.03.2022).
14. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
15. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yuxvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
16. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press, 2014.
17. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. Vol. 62 (4). P. 1—37. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
18. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной струк-

- туры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 9—22.
- Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytchev A.E. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: From monocrystallites to nanoparticles. *Int. J. SHS*. 2005. Vol. 14. No. 1. P. 165—186.
19. Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.-R., Kim K.-S., Manukyan K.V., Mukasyan A.S. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives. *Progr. Energy Comb. Sci.* 2017. Vol. 63. P. 79—118. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.07.002 0360-1285.
 20. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007.
Amosov A.P., Bichurov G.V. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitrides. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
 21. Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: *Nitride ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications*. Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 229—263.
 22. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций М.: Машиностроение, 2012.
Bichurov G.V., Shiganova L.A., Titova Yu.V. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitride compositions Moscow: Mashinostroenie, 2012 (In Russ.).
 23. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A., Kerson I.A. Nitride nanopowders by azide SHS technology. *Int. J. SHS*. 2017. Vol. 26. No. 1. P. 11—21.
 24. Mukasyan A.S. Combustion synthesis of silicon carbide. In: *Properties and applications of silicon carbide*. Ed. R. Gerhardt. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. P. 361—388.
 25. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мерзханов А.Г. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний—углерод—фторопласт. *Физика горения и взрыва*. 1991. No. 6. С. 77—81.
Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplastic. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1991. Vol. 27. P. 720—724. DOI: 10.1007/BF00814517.
 26. Загоржевский В.В., Лорян В.Э., Аконджанян Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 14—20. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-2-14-20.
Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanyan T.G. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 6. P. 675—679. DOI: 10.3103/S106782122006022X.
 27. Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: Учеб. пос. М.: МГИУ, 2009.
Bobovich B.B. Nonmetallic structural materials: textbook. Moscow: MGIU, 2009 (In Russ.).
 28. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *Aerospace Lab*. 2011. No. 3. P. 1—11.
 29. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Лысенков А.С., Нагорнов И.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Окисление пористых ультравысокотемпературных керамических материалов HfB_2 — SiC с повышенным содержанием карбида кремния (65 об.%) сверхзвуковым потоком воздуха. *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. No. 4. С. 564—573. DOI: 10.31857/S0044457X20040194.
Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Oxidation of porous HfB_2 — SiC ultra-high-temperature ceramic materials rich in silicon carbide (65 vol.%) by a supersonic air flow. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. No. 4. P. 606—615. DOI: 10.1134/S0036023620040191.
 30. Пилиповский Ю.Л., Грудина Т.В., Сапожникова А.Б., Листовничая С.П., Гриффен Л.А., Ступко А.В. Композиционные материалы в машиностроении. Киев: Техника, 1990.
Pilipovskii Yu.L., Grudina T.V., Sapozhnikova A.B., Listovnichaya S.P., Griffen L.A., Stupko A.V. Composite materials in mechanical engineering. Kiev: Tekhnika, 1990 (In Russ.).
 31. Pezzotti G. Si_3N_4 — SiC -platelet composite without sintering aids: a candidate for gas turbine engines. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. P. 1313—1320. DOI: 10.1002/chin.199330007.
 32. Khajelakzay M., Bakhshi S.R. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si_3N_4 — SiC composite using response surface methodology (RSM). *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 6815—6821. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.099.
 33. Yanai T., Ishizaki K. Mechanical properties of Si_3N_4 ceramics prepared from carbon coated powders. *J. Ceram.*

- Soc. Jpn.* 1993. Vol. 101. P. 764–768. DOI: 10.2109/jcersj.101.764.
34. Riedel R., Seher M., Becker G. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 5. P. 113–122. DOI: 10.1016/0955-2219(89)90018-6.
 35. Suri J., Shaw L., Zawrah M.F. Controlling the relative contents of Si_3N_4 and SiC through carbothermic reduction and nitridation of silica fume. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 2012. Vol. 9. P. 291–303. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2011.00710.x.
 36. Hojo J., Meada H., Kato A. Preparation of composite particles of SiC– Si_3N_4 system by vapor reaction method. *Yogyo-Kyokai-Shi.* 1987. Vol. 95. P. 45–49.
 37. Lee H.J., Eguchi K., Yoshida T.J. Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 73. P. 3356–3362. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06461.x.
 38. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72 (9). P. 1735–38. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06315.x.
 39. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. Combustion synthesis of Si_3N_4 /SiC composite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. P. 2197–2200. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB08283.X.
 40. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. Preparation of fine powders in the Si–C–N system using SHS method. *Int. J. SHS.* 1998. Vol. 7. No. 4. P. 475–485.
 41. Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. Активированное горение смеси кремний–углерод в азоте и СВС композиционных керамических порошков Si_3N_4 /SiC и карбида кремния. *Физика горения и взрыва.* 2006. Т. 42. No. 5. С. 56–62.
Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Activated combustion of a silicon–carbon mixture in nitrogen and SHS of Si_3N_4 –SiC composite ceramic powders and silicon carbide. *Comb. Expl. Shock Waves.* 2006. Vol. 42. No. 5. P. 543–548. DOI: 10.1007/S10573-006-0086-7.
 42. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука, 2012.
Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Vereshchagin V.I. Self-propagating high-temperature synthesis of composite nitride-containing ceramic materials. Novosibirsk: Nauka, 2012 (In Russ.).
 43. Боровинская И.П., Загоржевский В.В., Игнатьева Т.И., Мержанов А.Г., Савенкова Л.П. Способ получения нитрида кремния с повышенным содержанием альфа-фазы: Пат. 2137708 (РФ). 1998.
Borovinskaya I.P., Zakorzhhevskii V.V., Ignat'eva T.I., Merzhanov A.G., Savenkova L.P. A method for obtaining silicon nitride with an increased alpha-phase content: Pat. 2137708 (RF). 1998.
 44. Загоржевский В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов кремния, алюминия и композиционных порошков на их основе: Дис ... канд. техн. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2004.
Zakorzhhevskii V.V. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon, aluminum nitrides and composite powders based on them: Dissertation of Cand. Sci. (Eng.). Chernogolovka: ISMAN, 2004 (In Russ.).
 45. Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Марков Ю.М., Хусаинова Т.Н., Попова А.В. Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2013. No. 3. С. 45–51.
Titova Y.V., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Markov Y.M., Khushainova T.N., Popova A.V. Preparation of silicon-carbide nanopowder and compositions based on it using SHS azide technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 620–626. DOI: 10.3103/S1067821214060261.
 46. Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si_3N_4 –SiC при горении компонентов в системе Si–C– NaN_3 – NH_4F . *Журн. неорг. химии.* 2022. Т. 67. No. 2. С. 1–9. DOI: 10.31857/S0044457X22020027.
Amosov A.P., Belova G.S., Titova Yu.V., Maidan D.A. Synthesis of highly dispersed powder ceramic composition Si_3N_4 –SiC by combustion of components in the Si–C– NaN_3 – NH_4F system. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. No. 2. P. 123–130. DOI: 10.1134/S0036023622020024.
 47. Непочатов Ю., Земницкая А., Муль П. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники. *Соврем. электроника.* 2011. No. 9. С. 14–16.
Nepochatov Yu., Zemnitskaya A., Mul' P. Development of ceramics based on aluminum nitride for electronic products. *Sovremennaya elektronika.* 2011. No. 9. P. 14–16 (In Russ.).
 48. Kexin C., Haibo J., Zhou H.P., Ferreira J.M.F. Combustion synthesis of AlN–SiC solid solution particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. P. 2601–2606. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00119-9.
 49. Unni C.K., Gordon D.E. Mechanical properties of mono-

- lithic AlN and SiCw/AlN composites. *J. Mater. Sci.* 1995. Vol. 30. P. 1173—1179. DOI: 10.1007/BF00356116.
50. Zangvil A., Ruh R. Phase relationship in the silicon carbide-aluminum nitride system. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. P. 884—890. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1988.TB07541.X.
 51. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M., Ahmed Ya.M.Z., Elhosiny F.I., Fend T., Kuznetsov D.V. Investigation of microstructure and mechanical strength of SiC/AlN composites processed under different sintering atmospheres. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 756. P. 175—181. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2018.05.020.
 52. Miura M., Yogo T., Hirano S.-I. Phase separation and toughening of SiC—AlN solid-solution ceramics. *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 27. P. 3859—3865. DOI: 10.1007/BF00353191.
 53. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M., Ahmed Ya.M.Z., Elhosiny F.I., Fend T., Kuznetsov D.V. Thermal shock resistance of pressureless sintered SiC/AlN ceramic composites. *Mater. Res. Express.* 2018. Vol. 5. No. 1. P. 015506. DOI: 10.1088/2053-1591/AAA2C2.
 54. Lee R.-R., Wei W.-C. Fabrication, microstructure, and properties of SiC—AlN ceramic alloys. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1990. Vol. 11 (7/8). P. 1094—1121. DOI: 10.1002/9780470313008.CH39.
 55. Gao P., Jia Ch.-Ch., Cao W.-B., Wang C.-C., Liang D., Xu G.-L. Dielectric properties of spark plasma sintered AlN/SiC composite ceramics. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2014. Vol. 21. No. 6. P. 589—594. DOI: 10.1007/s12613-014-0946-1.
 56. Cutler I.B., Miller P.D., Rafaniello W., Park H.K., Thompson D.P., Jack K.H. New materials in the Si—C—Al—O—N and related systems. *Nature.* 1978. Vol. 275. P. 434—435. DOI: 10.1038/275434A0.
 57. Teusel I., Rossel C. Pressureless sintering of aluminium nitride/silicon carbide ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. Vol. 1 (1). P. 205—207. DOI: 10.1007/BF00741422.
 58. Ruh R., Zangvil A. Composition and properties of hot-pressed SiC—AlN solid solution. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65. P. 260—265. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1982.TB10429.X.
 59. Xue H., Munir Z.A. The synthesis of composites and solid solutions of SiC—AlN by field-activated combustion. *Scr. Mater.* 1996. Vol. 35. No. 8. P. 919—982. DOI: 10.1016/1359-6462(96)00246-1.
 60. Abbasi Z., Shariat M.H., Javadpour S. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN—SiC composites using a solid source of nitrogen. *Powder Technol.* 2013. Vol. 249. P. 181—185. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2013.08.012.
 61. Borovinskaya I.P., Akopdzhanian T.G., Chemagina E.A., Sachkova N.V. Solid solution $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ ($x = 0.7$) by SHS under high pressure of nitrogen gas. *Int. J. SHS.* 2018. Vol. 27. No. 1. P. 33—36. DOI: 10.3103/S1061386218010028.
 62. Juang R.-C., Chen C.-C., Kuo J.-C., Huang T.-Y., Li Y.-Y. Combustion synthesis of hexagonal AlN—SiC solid solution under low nitrogen pressure. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 928—933. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2009.02.102.
 63. Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Physical and chemical features of combustion synthesis of nanopowder composition AlN—SiC using sodium azide. *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2304. Art. 020008. DOI: 10.1063/5.0034318.
 64. Amosov A., Smetanin K., Titova Yu., Maidan D. Preparation of ceramic nitride-carbide composition AlN—SiC by SHS method using halide salt and sodium azide. In: *Proc. 7th Intern. Congr. on energy fluxes and radiation effects (EFRE-2020)*. IEEE Xplore. 2020. P. 1110—1114. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241986.
 65. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Дрофа, 2007. *Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Chemical properties of inorganic substances. Moscow: Drofa, 2007 (In Russ.).*
 66. Titova Y.V., Sholomova A.V., Kuzina A.A., Maidan D.A., Amosov A.P. Azide SHS of aluminum nitride nanopowder and its application for obtaining Al—Cu—AlN cast nanocomposite. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 156. Art. 012037. DOI: 10.1088/1757-899X/156/1/012037.
 67. Wing Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. No. 4. P. 1373—1378. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.007.
 68. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. *Samsonov G.V., Vinitskii I.M. Refractory compounds: Handbook. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).*
 69. Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Коновалов А.А., Перевислов С.Н. Композиты Si_3N_4 —TiN, полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана. *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. No. 3. С. 324—328. DOI: 10.31857/S0002337X20030112.
 70. Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Коновалов А.А., Перевислов С.Н. Si_3N_4 —TiN composites obtained by hot pressing of silicon and titanium nitride powders. *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. No. 3. P. 324—328.
 70. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.

- Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S. Obtaining and methods of analysis of nitrides. Kiev: Naukova Dumka, 1978 (In Russ.).
71. Kiesler D., Bastuck T., Theissmann R., Kruis F.E. Plasma synthesis of titanium nitride, carbide and carbonitride nanoparticles by means of reactive anodic arc evaporation from solid titanium. *J. Nanopart. Res.* 2015. Vol. 17. Art. 152. DOI: 10.1007/s11051-015-2967-8.
 72. Dekker J.P., Van der Put P.J., Veringa H.J., Schoonman J. Vapor-phase synthesis of titanium nitride powder. *J. Mater. Chem.* 1994. Vol. 4. No. 5. P. 689—694. DOI: 10.1039/JM9940400689.
 73. Шиганова Л.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П., Титова Ю.В., Ергошкин А.А., Бичурова П.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана с использованием азида натрия и галоидной титаносодержащей соли. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2010. No. 1. С. 18—22.
Shiganova L.A., Bichurov G.V., Amosov A.P., Titova Yu.V., Ermoshkin A.A., Bichurova P.G. The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid titanium containing salt. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 91—95. DOI: 10.3103/S1067821211010238.
 74. Загоржевский В.В. Разработка CBC-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе: Дис. ... докт. техн. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2022.
Zakorzhevsky V.V. Development of SHS technologies for Al, Si, Zr, Ti nitride powders and compositions based on them: Dissertation of Dr. Sci. (Eng.). Chernogolovka: ISMAN, 2022 (In Russ.).
 75. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceram. Int.* 2010. Vol. 36. Iss. 1. P. 161—165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.013.
 76. Zhang L., Yang H., Guo X., Shen J., Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scr. Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 186—189. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
 77. Леонов А.В., Севостьянов М.А., Лысенков А.С., Царева А.М., Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Колмаков А.Г., Опарина И.Б. Способ получения композиционного материала SiC—TiN: Пат. 2681332 (РФ). 2019.
Leonov A.V., Sevost'yanov M.A., Lysenkov A.S., Tsareva A.M., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kolmakov A.G., Oparina I.B. Method of obtaining SiC—TiN composite material: Pat. 2681332 (RF). 2019 (In Russ.).
 78. Han J.-C., Chen G.-Q., Du S.-Y., Wood J.V. Synthesis of Si₃N₄—TiN—SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 7. P. 927—932. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00230-7.
 79. Титова Ю.В., Амосов А.П., Майдан Д.А., Белова Г.С., Минеханова А.Ф. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN—SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. No. 2. С. 22—37.
Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed ceramic nitride-carbide powder compositions TiN—SiC. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2022. Vol. 16. No. 2. P. 22—37 (In Russ.).
 80. Manukyan K.V., Kharatyan S.L., Blugan G., Kuebler J. Combustion synthesis and compaction of Si₃N₄/TiN composite powder. *Ceram. Int.* 2007. Vol. 33. Iss. 3. P. 379—383. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.10.006.
 81. Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 1. С. 41—54. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-41-54.
Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V. Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 5. P. 559—570. DOI: 10.3103/S1067821220050168.

УДК 536.46

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66

Особенности СВС многокомпонентных карбидов

© 2022 г. Н.А. Кочетов, И.Д. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 14.04.22 г., доработана 14.07.22 г., подписана в печать 18.07.22 г.

Аннотация: Изучено горение порошков переходных металлов: титана марки ПТС (средний размер частиц 57 мкм), циркония ПЦРК-1 (12 мкм), тантала Та ПМ-3 (8 мкм), гафния ГФМ-1 (4 мкм), ниобия НБП-1а (21 мкм) – с сажей марки П-803 дисперсностью 1–2 мкм. Процесс горения спрессованных образцов (масса 2,5–6,9 г, высота 1,2–1,7 см, относительная плотность 0,55–0,61) осуществляли в инертной среде аргона при давлении 760 мм рт. ст. в камере постоянного давления. Исследовали комбинации $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + 4C$ и $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + Me_5 + 5C$. Рентгенограммы смесей регистрировали на дифрактометре «Дрон-3М» (CuK_{α} -излучение). Шлифы продуктов горения изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия). Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру устанавливали по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С» (РФ). Определяли скорость горения, удлинение образцов, фазовый состав продуктов. Впервые экспериментально измерена максимальная температура горения смеси $(Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C$. Также наблюдали за морфологией и микроструктурой продуктов реакции. Продукты горения смесей $(Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C$ и $(Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C$ содержат высокоэнтропийные карбиды, представляющие собой твердые растворы с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm-3m) и обладающие различными параметрами ячейки. Образцы продуктов смесей $(Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C$ и $(Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C$ содержат в составе высокоэнтропийные и среднеэнтропийные карбиды, также представляющие собой твердые растворы с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm-3m). Результаты данной работы могут найти применение при получении высокоэнтропийных и среднеэнтропийных многокомпонентных карбидов.

Ключевые слова: СВС, горение, высокоэнтропийные многокомпонентные карбиды, среднеэнтропийные карбиды, высокоэнтропийная керамика, переходные металлы, тугоплавкие металлы.

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

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

Для цитирования: Кочетов Н.А., Ковалев И.Д. Особенности СВС многокомпонентных карбидов. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 4. С. 58–66.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66.

Features of SHS of multicomponent carbides

N.A. Kochetov, I.D. Kovalev

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

Received 14.04.2022, revised 14.07.2022, accepted for publication 18.07.2022

Abstract: Combustion of powders of transition metals of titanium PTS (average particle size 57 μm), zirconium PCRK-1 (12 μm), tantalum Ta PM-3 (8 μm), hafnium GFM-1 (4 μm), niobium NBP-1a (21 μm) with carbon black grade P-803 dispersion 1–2 μm was studied. The combustion process of the compressed samples (mass 2.5–6.9 g, height 1.2–1.7 cm, relative density 0.55–0.61) was performed in an inert argon medium at a pressure of 760 mmHg in the constant pressure chamber. Combinations were studied, $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + 4C$, $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + Me_5 + 5C$. XRD patterns of the mixtures were recorded on a DRON-3M diffractometer (CuK_{α} -radiation). Combustion product sections were studied using a LEO 1450 VP scanning electron microscope (Carl Zeiss, Germany). The fractional composition and particle size distribution of the mixture were determined according to standard procedure using a Microsizer-201C laser particle size analyzer. Combustion velocity, elongation of samples, phase composition of products were determined. The maximum combustion temperature of the mixture $(Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C$ was measured experimentally for the first time. The morphology and microstructure of the reaction products were also observed. Combustion

products of mixtures $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 4\text{C}$ and $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Hf}) + 4\text{C}$ contain high entropy carbides, which are solid solutions with the same structural type B1 (space group Fm-3m) and having different cell parameters. Product samples of mixtures $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) + 4\text{C}$ and $(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 5\text{C}$ contain high entropy and medium entropy carbides, also representing solid solutions with the same structural type B1 (space group Fm-3m). The results of this work can be used in the production of high-entropy and medium-entropy multicomponent carbides.

Keywords: SHS, combustion, high-entropy multicomponent carbides, medium entropy carbides, high-entropy ceramics, transition metals, refractory metals.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8).
E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

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

For citation: Kochetov N.A., Kovalev I.D. Features of SHS of multicomponent carbides. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 58–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66.

Введение

Горение переходных металлов с углеродом являлось объектом научных исследований еще несколько десятилетий назад [1–5].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в системах $\text{Zr} + \text{C}$, $\text{Ta} + \text{C}$ и $\text{Hf} + \text{C}$ впервые был осуществлен А.Г. Мержановым и И.П. Боровинской [1].

В работе [2] показано, что в системе $\text{Nb} + \text{C}$ процесс горения инициируется гораздо сложнее, по сравнению с системой $\text{Zr} + \text{C}$, и в системе $\text{Nb} + \text{Zr} + \text{C}$ предел горения по Nb составлял 0,7 ат. дол. При большем содержании ниобия образцы не воспламенялись ни при каких концентрациях углерода. Авторами [3] отмечается, что параметры горения системы $\text{Zr} + \text{C}$ сильно зависят от марки используемых порошков. В работе [4] установлено значительное влияние примесного газовыделения на горение системы $\text{Ta} + \text{C}$, выражающееся в зависимости скорости горения от давления инертного газа, а также в удлинении и расслаивании образца в процессе горения. Кроме того, удалось реализовать горение при диаметре образца $d > 1$ см [4]. Если $d \leq 1$ см, горение в системе $\text{Ta} + \text{C}$ не происходило. Значительное удлинение в процессе горения образцов, спрессованных из смеси $\text{Ti} + \text{C}$, также отмечалось ранее [5]. В работе [6] упоминается, что горение в системе $\text{Ta} + \text{C}$ возможно при температуре ниже температуры плавления, при этом необходимо применять металлические порошки с субмикронным размером частиц. Авторами [7, 8] установлено влияние размера частиц используемого порошка титана на скорость горения образцов из смеси $\text{Ti} + \text{C}$.

Популярным и перспективным направлением научных исследований в последнее время являются синтез и исследование свойств нового класса металлических материалов — высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС). К ВЭС относятся соединения, содержащие несколько (обычно 5) металлов и образующие однофазный твердый раствор [9]. Появляются работы, посвященные получению и исследованию среднеэнтропийных сплавов, содержащих 3 металла [10]. Механические свойства среднеэнтропийных сплавов могут превышать свойства ВЭС [11, 12].

Относительно недавно опубликованы работы, посвященные получению высокоэнтропийной керамики [13, 14] и, в частности, высокоэнтропийных карбидов (ВЭК) [15–21]. ВЭК были получены механическим сплавлением в шаровых мельницах и электроискровым плазменным спеканием.

В настоящей статье исследовалось горение порошков переходных металлов с сажей в сочетаниях $\text{Me}_1 + \text{Me}_2 + \text{Me}_3 + \text{Me}_4 + 4\text{C}$ (4 металла с углеродом, 5 комбинаций) и $\text{Me}_1 + \text{Me}_2 + \text{Me}_3 + \text{Me}_4 + \text{Me}_5 + 5\text{C}$ (5 металлов с углеродом, 1 комбинация), где Me_i — Ti , Hf , Nb , Zr , Ta . Была поставлена задача получения высокоэнтропийного металлического карбида с помощью процесса СВС.

Методика исследований

В качестве исходных материалов использовались порошки титана ПТС (средний размер частиц 57 мкм), циркония ПЦРК-1 (12 мкм), тантала Та ПМ-3 (8 мкм), гафния ГФМ-1 (4 мкм), ниобия

НБП-1а (21 мкм) и сажа марки П-803 дисперсностью 1–2 мкм. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных металлов показал, что все порошки являются однофазными, кроме Hf, в котором обнаружена примесь фазы $\text{HfH}_{1,63}$.

Исходные порошки тщательно перемешивались в фарфоровой ступке в требуемых весовых пропорциях для получения смесей $\text{Me} + \text{C}$. Смесей $\text{Me1} + \text{Me2} + \text{Me3} + \text{Me4} + 4\text{C}$ (4 металла с углеродом, 5 комбинаций) и $\text{Me1} + \text{Me2} + \text{Me3} + \text{Me4} + \text{Me5} + 5\text{C}$ (5 металлов с углеродом, 1 комбинация), где Me_i — Ti, Hf, Nb, Zr, Ta, перемешивались в шаровой мельнице в течение 2 ч.

Процесс горения спрессованных образцов (масса 2,5–6,9 г, высота 1,2–1,7 см, относительная плотность 0,55–0,61) осуществлялся в инертной среде аргона при давлении 760 мм рт. ст. в камере постоянного давления [22]. Видеозапись процесса велась на видеокамеру через смотровое стекло. Горение образцов инициировалось с верхнего торца через поджигающую таблетку состава $\text{Ti} + 2\text{B}$ нагретой вольфрамовой спиралью, что обеспечивало стабильные условия зажигания. При покадровом просмотре видеозаписей определяли скорость горения образцов. Максимальная температура горения измерялась вольфраморениевой термопарой.

Измерения скорости, максимальной температуры горения и относительного удлинения образцов имели погрешность в пределах 10 %.

Термодинамические расчеты осуществлялись с использованием программы THERMO — <http://www.ism.ac.ru/thermo/>.

Шлифы продуктов горения исследовались на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия). Для изготовления шлифов порошки продуктов горения пропитывались эпоксидной смолой, разбавленной ацетоном для уменьшения вязкости. После затвердевания смолы изготавливались металлографические шлифы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных порошков, а также продуктов горения осуществлялся на дифрактометре «Дрон-3М» (РФ) на медном излучении в диапазоне углов 2θ от 20 до 80°. Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2 [14].

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

Результаты и их обсуждение

Значения скоростей горения, удлинения образцов в процессе СВС, а также фазовый состав продуктов синтеза порошков металлов с сажей в различных сочетаниях представлены в таблице.

Среди систем $\text{Me} + \text{C}$ процесс СВС без предварительного подогрева удалось инициировать в образцах, спрессованных из смесей $\text{Ti} + \text{C}$ и $\text{Zr} + \text{C}$. Образцы из остальных смесей ($\text{Nb} + \text{C}$, $\text{Hf} + \text{C}$, $\text{Ta} + \text{C}$) не горели при комнатной температуре при данных условиях эксперимента (размер частиц компонентов и размер образца). Значения скоростей горения образцов из смесей $\text{Ti} + \text{C}$ и $\text{Zr} + \text{C}$ оказались близки: 1,3 и 1,0 см/с (см. таблицу). Из-за выделения примесных газов образцы в процессе горения часто удлиняются [23, 24]. Образцы из смеси $\text{Zr} + \text{C}$ удлинялись значительно сильнее, чем из смеси $\text{Ti} + \text{C}$ (для сравнения — 224 и 94 %), что аналогично результатам, полученным ранее при горении смесей порошков Zr и Ti с бором [14]. По результатам РФА, в продуктах горения систем $\text{Me} + \text{C}$ наблюдались рефлексы единственной карбидной фазы MeC (соответственно ZrC и TiC).

Среди смесей, содержащих 4 металла с углеродом ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Ta}$), процесс горения без предварительного подогрева удалось осуществить (и при этом образец сгорал полностью) в системах, содержащих Ti и Zr , т.е. $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 4\text{C}$, $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Hf}) + 4\text{C}$, $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) + 4\text{C}$. В образцах, спрессованных из смеси $(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 4\text{C}$, горение без предварительного подогрева инициировать не удалось. Образцы из смеси $(\text{Ta} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb}) + 4\text{C}$ не догорали до конца. Расчетная адиабатическая температура горения составов изменялась в диапазоне от 3180 до 3360 К. При этом самыми быстрогорящими оказались образцы из смеси $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) + 4\text{C}$ — их скорость горения составляла 0,55 см/с. Образцы из смесей $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 4\text{C}$, $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Hf}) + 4\text{C}$ имели одинаковую скорость горения 0,35 см/с.

По результатам РФА, продукты синтеза медленно горящих систем $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 4\text{C}$ и $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Hf}) + 4\text{C}$ содержат в своем составе 3 карбидные фазы на основе твердых растворов с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm-3m), обладающие различными параметрами ячейки (рис. 1).

Фаза 1 по параметру ячейки наиболее близка к HfC , фаза 2 — к ZrC , фаза 3 — к NbC или TaC .

Скорость горения, удлинение образцов, фазовый состав продуктов и адиабатическая температура СВС порошков металлов с сажей

Combustion rate, elongation of samples, phase composition of products, and adiabatic temperature of SHS of metal powders with carbon black

Система	Скорость горения, см/с	Состав продуктов	Удлинение образца в процессе горения, %	Адиабатическая температура горения, К
Ti + C	1,3	TiC	94	3289
Ta + C				2721
Hf + C				3899
Zr + C				3777
Nb + C				2835
(Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C	1,0	ZrC	224	3290
(Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C				3180
(Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C				3309
(Ta + Hf + Zr + Nb) + 4C				3360
(Ti + Hf + Nb + Ta) + 4C				3286
(Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C	0,24	[Ti,Hf,Zr,Nb,Ta]C, [Ti,Hf, Zr,Ta]C, [Ti,Hf,Ta]C	181	3290
(Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C	0,35	[Ti,Zr,Nb,Ta]C	96	3180
(Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C	0,35	[Ti,Hf,Zr,Nb]C	331	3309
(Ta + Hf + Zr + Nb) + 4C				3360
(Ti + Hf + Nb + Ta) + 4C				3286
(Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C	0,55	[Ti,Hf,Zr,Ta]C, [Ti,Hf,Ta]C	213	3290

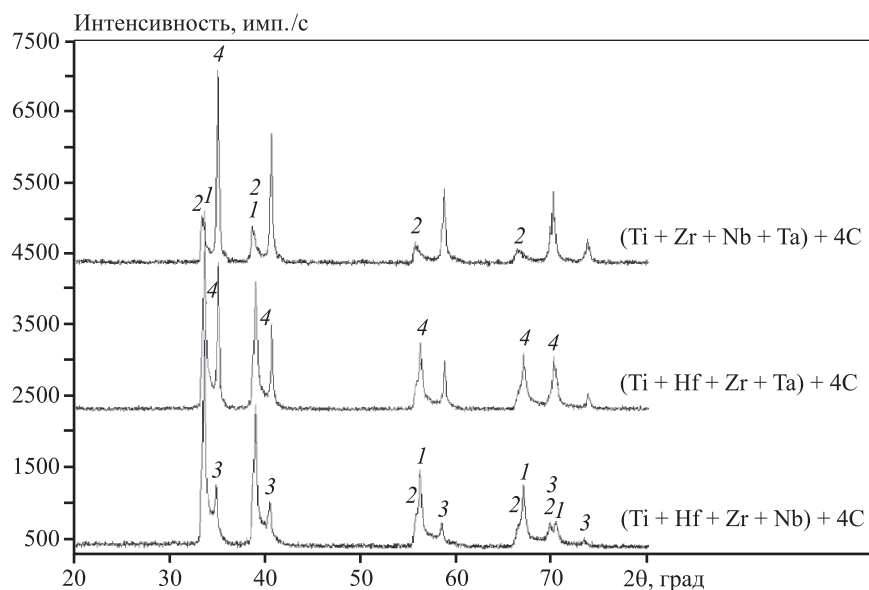


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов синтеза смесей $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + 4C$ ($Me - Ti, Ta, Zr, Hf, Nb$)
 1–4 – ГЦК-фазы; $a, \text{\AA} = 4,6360$ (1), $4,6737$ (2), $4,4748$ (3), $4,4526$ (4)

Fig. 1. XRD patterns of products of synthesis of $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + 4C$ mixtures
 (where Me is Ti, Ta, Zr, Hf, Nb)
 1–4 – FCC phases; $a, \text{\AA} = 4,6360$ (1), $4,6737$ (2), $4,4748$ (3), $4,4526$ (4)

(см. далее). Продукты горения более быстрогорящей системы $(Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C$ имеют в своем составе уже 4 такие карбидные фазы, различа-

ющиеся параметрами ячейки (см. рис. 1), причем фаза 4 наиболее близка по параметру ячейки к фазе $TaTiC_2$. Далее представлены параметры элемен-

тарных ячеек синтезированных твердых растворов и параметры ячеек монокарбидов (а), Å:

NbC.....	4,4698
HfC.....	4,6377
ZrC.....	4,6930
TaC.....	4,4547
TiC.....	4,3274
Фаза 1.....	4,6360
Фаза 2.....	4,6737
Фаза 3.....	4,4748
Фаза 4.....	4,4526

Для идентификации металлов в карбидных фазах из образцов продуктов были изготовлены шлифы и проведен локальный элементный анализ (рис. 2). По результатам РФА и элементного

анализа, в продуктах горения медленно горящих систем (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C и (Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C присутствуют фазы высокоэнтропийных карбидов — соответственно [Ti,Zr,Nb,Ta]C и [Ti,Hf,Zr,Nb]C, различающихся соотношением компонентов (рис. 2, а, б). В составе продуктов более быстрогорящей системы (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C наряду с высокоэнтропийными карбидами [Ti,Hf,Zr,Ta]C присутствуют также среднеэнтропийные карбиды [Ti,Hf,Ta]C, содержащие 3 металла (рис. 2, в).

По видимому, достаточно высокая скорость горения образца из смеси (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C (0,55 см/с) и его небольшие размеры приводят к недостатку времени для гомогенизации продукта.

Так же как и образцы из смесей Me + C, образцы из смесей Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C в процессе горения росли и диспергировались на отдельные

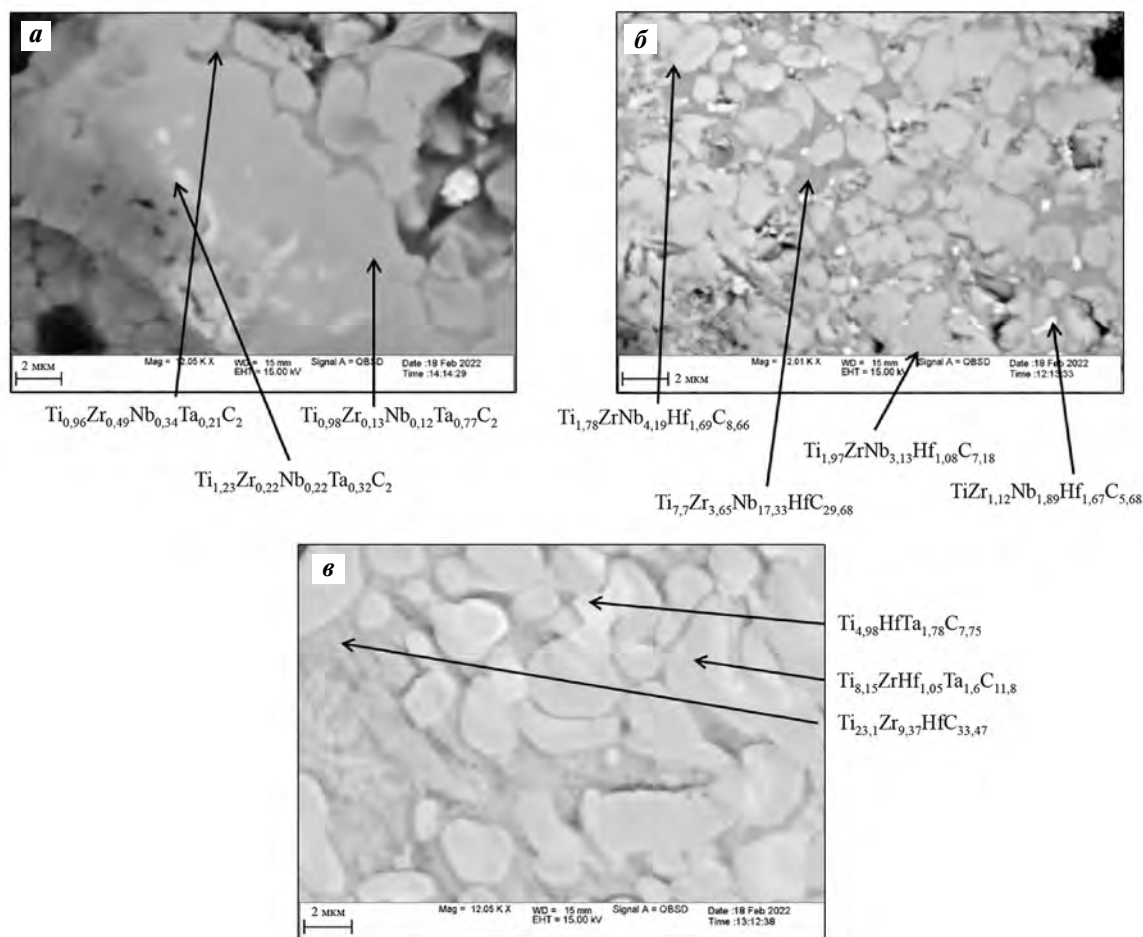


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения образцов из смесей Ti + Zr + Nb + Ta + 4C (а), Ti + Hf + Zr + Nb + 4C (б) и Ti + Zr + Hf + Ta + 4C (в)

Fig. 2. Microstructure of combustion products of samples of Ti + Zr + Nb + Ta + 4C (a), Ti + Hf + Zr + Nb + 4C (б) and Ti + Zr + Hf + Ta + 4C (в) mixtures

фрагменты из-за примесного газовыделения. При этом минимальное удлинение наблюдалось при горении образцов из смеси без гафния ($\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 4\text{C}$ — 96 % (см. таблицу). Образцы из смесей, содержащих гафний ($(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Hf}) + 4\text{C}$ и $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) + 4\text{C}$), удлинялись значительно сильнее — 331 и 213 % соответственно. Из этого можно сделать вывод, что гафний, содержащий в своем составе гидрид $\text{HfH}_{1.63}$, приводит к увеличению примесного газовыделения в процессе горения образцов.

Фотография микроструктуры продуктов горения смеси $\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + 4\text{C}$ и карта распределения элементов приведены на рис. 3. Видно, что все элементы, входящие в состав продукта, достаточно однородно распределены по площади поперечного сечения шлифа.

Горение смеси

$\text{Me1} + \text{Me2} + \text{Me3} + \text{Me4} + \text{Me5} + 5\text{C}$

Образец из смеси $(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 5\text{C}$ сгорел полностью без предварительного подогрева. При этом его скорость горения оказалась меньше скорости горения сгоревших образцов из

смесей $\text{Me} + \text{C}$ и $\text{Me1} + \text{Me2} + \text{Me3} + \text{Me4} + 4\text{C}$ и составила всего 0,24 см/с. Значение расчетной адiabатической температуры горения смеси $(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 5\text{C}$ составило $T_{\text{ад}} = 3290 \text{ K}$, что совпадает с $T_{\text{ад}}$ для наиболее быстрогорящей смеси 4-х металлов с углеродом $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) + 4\text{C}$ (см. таблицу).

Так же как и в случае смесей 4-х металлов с углеродом, в составе продуктов горения смеси $(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + 5\text{C}$, по результатам РФА, обнаружены три карбидные фазы на основе твердых растворов с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm-3m), обладающие различными параметрами ячейки (рис. 4). Первая фаза по параметру ячейки наиболее близка к HfC , вторая — к ZrC , третья — NbC или TaC (то же отмечено выше).

Элементный анализ шлифов продуктов горения позволил идентифицировать эти карбидные фазы (рис. 5). Ими оказались высокоэнтропийный карбид $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}]_4\text{C}$, содержащий 4 металла, и среднеэнтропийный карбид $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ta}]_3\text{C}$, содержащий 3 металла, также присутствуют следы высокоэнтропийного карбида, включающего все 5 металлов $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}]_5\text{C}$.

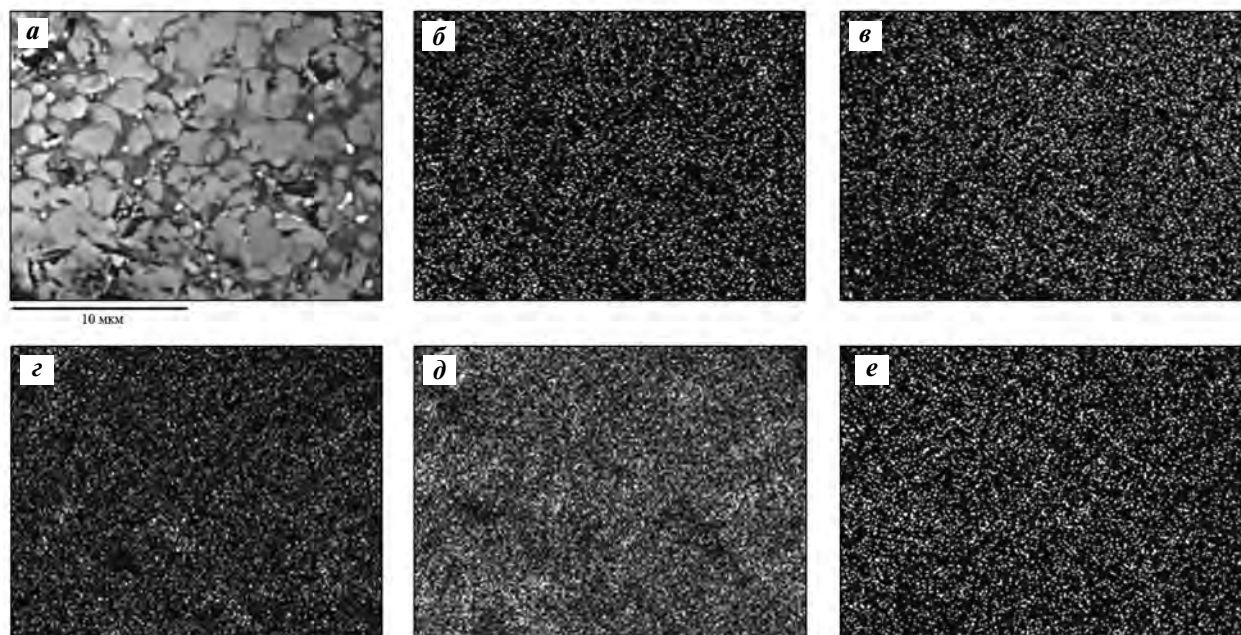


Рис. 3. Микроструктура продуктов горения смеси $\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + 4\text{C}$ (a) и карта распределения элементов (б–е)

б — C, в — Ti, г — Zr, д — Nb, е — Hf

Fig. 3. Microstructure of combustion products of $\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + 4\text{C}$ mixture (a) and element distribution map (б–е)

б — C, в — Ti, г — Zr, д — Nb, е — Hf

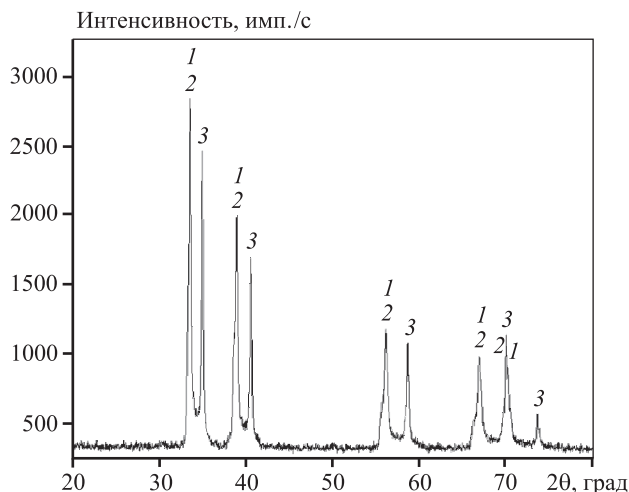


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов синтеза смеси Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5C (Me – Ti, Ta, Zr, Hf, Nb)
1–3 – ГЦК-фазы; a , Å = 4,6360 (1), 4,6737 (2), 4,4748 (3)

Fig. 4. XRD of products of synthesis of Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5C mixture (where Me is Ti, Ta, Zr, Hf, Nb)

1–3 – FCC phases; a , Å = 4.6360 (1), 4.6737 (2), 4.4748 (3)

Аналогично образцам предыдущих систем (содержащих 1 или 4 металла), образец из смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C в процессе горения значительно удлинялся и диспергировался на отдельные фрагменты. Относительное удлинение образца составило 181 %, что попадает в интервал между максимальным и минимальным значениями удлинения для изученных систем, содержащих 1 или 4 металла.

Сильное удлинение образца в процессе горения затрудняло определение максимальной температуры горения с помощью термопары. Для измерения максимальной температуры горения были осуществлены эксперименты по сжиганию поджатых образцов. Образец предварительно поджимался, что ограничивало его удлинение. В результате оно уменьшалось на порядок (15 %), и удавалось измерить максимальную температуру горения, значение которой составило 1950 °C. Измеренная максимальная температура горения оказалась значительно ниже расчетной адиабатической — вероятно, из-за того, что при расчете не учитываются теплотери. При такой температуре горения из 5 исходных металлов в волне горения плавятся только два — Ti и Zr. Остальные металлы (Hf, Nb, Ta) имеют температуру плавления выше экспериментально измеренной максимальной температуры горения смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C — ниже приведены температуры плавления компонентов смеси, °C:

Zr	1855
Ti	1668
Hf	2227
Nb	2468
Ta	3017

Кроме того, поджатие образца и снижение на порядок его роста привели к увеличению скорости горения в разы — от 2,4 до 8,8 мм/с, что находится в хорошем соответствии с пионерской работой по исследованию влияния поджатия образцов на ско-

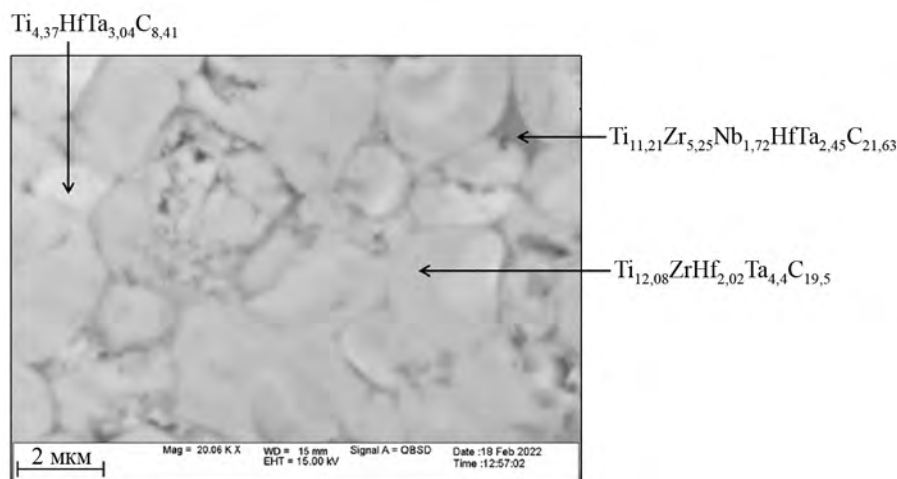


Рис. 5. Микроструктура продуктов горения образца из смеси Ti + Zr + Nb + Ta + Hf + 5C

Fig. 5. Microstructure of combustion products of the sample made of Ti + Zr + Nb + Ta + Hf + 5C mixture

рость горения [25]. Как показали работы [23, 24], удлинение образца в процессе горения происходит за фронтом горения из-за выделения примесных газов. В случае поджатия образца, приводящего к затруднению его удлинения, давление этих газов, выделяющихся за фронтом в процессе горения, возрастает. В соответствии с выводами конвективно-кондуктивной модели горения это приводит к повышению скорости распространения фронта горения [26].

В дальнейшем из продуктов горения смесей 4 металлов с углеродом и 5 металлов с углеродом методом SPS планируется получение компактных образцов высокоэнтروпийных карбидов.

Заключение

Исследованы горение и состав продуктов смесей $Me + C$, $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + 4C$ (4 металла с углеродом в 5-ти комбинациях) и $Me_1 + Me_2 + Me_3 + Me_4 + Me_5 + 5C$ (5 металлов с углеродом, 1 комбинация), где Me_i — Ti, Hf, Nb, Zr, Ta.

В режиме горения синтезированы многокомпонентные карбиды, относящиеся к классу высокоэнтропийных соединений.

Из смесей 4 металлов с углеродом горение удалось осуществить в образцах, содержащих в составе Ti и Zr.

Измеренная максимальная температура горения смеси $(Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C$ составила 1950 °C.

Выводы работы могут быть полезны при получении новых материалов — высокоэнтропийных и среднеэнтропийных карбидов.

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

Авторы благодарны Н.И. Мухиной, С.Г. Вадченко, М.Л. Бусуриной за помощь в экспериментах и А.С. Рогачеву, Д.Ю. Ковалеву и Б.С. Сеплярскому за обсуждение.

Acknowledgments: *This work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (Project No. 20-13-00277).*

The authors are grateful to N.I. Mukhina, S.G. Vadchenko, M.L. Busurina for their assistance in experiments and to A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev and B.S. Seplyarskii for the discussion.

Литература/References

1. Мерзханов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. *ДАН СССР*. 1972. Т. 204. No 2. С. 366—369.

Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory compounds. *Dokl. Chem.* 1972. Vol. 204. No. 2. P. 429—431.

2. Агаджанян Н.Н., Долуханян С.К. Влияние реакционной среды на процесс горения системы Zr—Nb—C. *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32. No. 2. С. 31—37.
Agadzhanyan N.N., Dolukhanyan S.K. Effects of reaction medium on combustion of the Zr—Nb—C system. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1996. Vol. 32. No. 2. P. 145—150. <https://doi.org/10.1007/BF02097083>.
3. Епишин К.Л., Питюлин А.Н. Влияние некоторых параметров на горение системы Zr + C. *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27. No. 4. С. 27—30.
Epishin K.L., Pityulin A.N. Effect of certain parameters on combustion of zirconium and carbon. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1991. Vol. 27. No. 4. P. 415—418. <https://doi.org/10.1007/BF00789549>.
4. Шкиро В.М., Нерсисян Г.А., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом. *Физика горения и взрыва*. 1978. Т. 14. No. 4. С. 58—64.
Shkiro V.M., Nersisyan G.A., Borovinskaya I.P. Principles of combustion of tantalum-carbon mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1978. Vol. 14. No. 4. P. 455—460. <https://doi.org/10.1007/BF00742950>.
5. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Некрасов Е.А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения. *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17. No. 4. С. 33—36.
Kirdyashkin A.I., Maksimov Y.M., Nekrasov E.A. Titanium-carbon interaction mechanism in a combustion wave. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1981. Vol. 17. No. 4. P. 377—379. <https://doi.org/10.1007/BF00761204>.
6. Рогачев А.С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения. *Физика горения и взрыва*. 2003. Т. 39. No. 2. С. 38—47.
Rogachev A.S. Microheterogeneous mechanism of gasless combustion. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2003. Vol. 39. No. 2. P. 150—158. <https://doi.org/10.1023/A:1022956915794>.
7. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. Влияние содержания поливинилбутирала на режим горения гранулированной смеси $(Ti + C) + xNi$. *Хим. физика*. 2021. Т. 40. No. 3. С. 23—30. DOI: 10.31857/S0207401X21030109.
Seplyarskii B.S., Abzalov N.I., Kochetkov R.A., Lisina T.G. Effect of the polyvinyl butyral content on the combustion mode of the $(Ti + C) + xNi$ granular mixture. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 242—249. DOI: 10.1134/S199079312102010X.

8. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Abzalov N.I. Combustion of Ti—C powders and granules: Impact of carbon allotropy and Ti particle size. *Int. J. SHS*. 2022. Vol. 31. No. 1. P. 54—56. DOI: 10.3103/S1061386222010071.
9. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375—377. P. 213—218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
10. Rogachev A.S., Fourmont A., Kovalev D.Yu., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Shkodich N.F., Baras F., Politano O. Mechanical alloying in the Co—Fe—Ni powder mixture: Experimental study and molecular dynamics simulation. *Powder Technol.* 2022. Vol. 399. P. 117187. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117187>.
11. Zhang Z., Sheng H., Wang Z., Gludovatz B., Zhang Z., George E.P., Yu Q., Mao S.X., Ritchie R.O. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy. *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8. Art. 14390. P. 1—8. <https://doi.org/10.1038/ncomms14390>.
12. Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi. *Acta Mater.* 2017. Vol. 128. P. 292—303. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>.
13. Liu D., Wen T., Ye B., Chu Y. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. *Scr. Mater.* 2019. Vol. 167. P. 110—114. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.038>.
14. Kochetov N.A., Rogachev A.S., Kovalev I.D., Vadchenko S.G. Combustion of transition metal—boron mixtures in argon gas. *Int. J. SHS*. 2021. Vol. 30. No. 4. P. 223—228. DOI: 10.3103/S106138622104004X.
15. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 211. P. 117—121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.033.
16. Yan X., Constantin L., Lu Y.F., Silvain J.-F., Nastas M., Cui B. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. No. 10. P. 4486—4491. DOI: 10.1111/jace.15779.
17. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. Understanding the electronic structure, mechanical properties, and thermodynamic stability of (TiZrHfNbTa)C combined experiments and first-principles simulation. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126. No. 2. Art. 025101. P. 1—7. <https://doi.org/10.1063/1.5094580>.
18. Csanádi T., Castle E., Reece M., Dusza J. Strength enhancement and slip behaviour of high-entropy carbide grains during micro-compression. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 10200. DOI: 10.1038/s41598-019-46614-w.
19. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 8609. DOI: 10.1038/s41598-018-26827-1.
20. Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Zhukovskiy M., Mukasyan A.S. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 19008—19014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>.
21. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C by high-energy ball milling. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 32626—32633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>.
22. Kochetov N.A., Sytshev A.E. Effects of magnesium on initial temperature and mechanical activation on combustion synthesis in Ti—Al—Mg system. *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 257. P. 123727. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>.
23. Kamynina O.K., Rogachev A.S., Sytshev A.E., Umarov L.M. Spontaneous deformation during self-propagating high-temperature synthesis. *Int. J. SHS*. 2004. Vol. 13. No. 3. P. 193—204.
24. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении. *Физика горения и взрыва*. 2003. Т. 39. No. 5. С. 69—73.
- Kamynina O.K., Rogachev A.S., Umarov L.M. Deformation dynamics of a reactive medium during gasless combustion. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2003. Vol. 39. No. 5. P. 548—551. <https://doi.org/10.1023/A:1026161818701>.
25. Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления. *Физика горения и взрыва*. 1978. Т. 14. No. 5. С. 42—47.
- Vershinnikov V.I., Filonenko A.K. Pressure dependence of rate of gas-free combustion. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1978. Vol. 14. No. 5. P. 588—592. <https://doi.org/10.1007/BF00789716>.
26. Сеплярский Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра. *Докл. РАН*. 2004. Т. 396. No. 5. С. 640—643.
- Seplyarskii B.S. The nature of anomalous dependence of burning velocity in «gasless» systems on sample diameter. *Dokl. Phys. Chem.* 2004. Vol. 396. No. 4—6. P. 130—133.

УДК 621.921.34:666.233

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83

Термоокисление на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза

© 2022 г. П.П. Шарин¹, А.В. Сивцева¹, В.И. Попов²

¹ Институт физико-технических проблем Севера (ИФТПС) им. В.П. Ларионова СО РАН при Федеральном исследовательском центре «Якутский научный центр» (ФИЦ ЯНЦ) СО РАН, г. Якутск, Россия

² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

Статья поступила в редакцию 24.01.22 г., доработана 02.06.22 г., подписана в печать 06.06.22 г.

Аннотация: Методами рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы особенности влияния отжига на воздухе в интервале температур $t = 200\div550$ °С на морфологию, элементный и фазовый составы, химическое состояние и структуру первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза (ПНА) и методом детонационного синтеза (ДНА). Показано, что термообработка на воздухе при заданных значениях температуры и времени нагрева не оказывает влияние на элементный состав и атомную структуру первичных частиц нанопорошков, полученных как методом ДНА, так и методом ПНА. По результатам РФЭС, ПЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что отжиг на воздухе при $t = 400\div550$ °С приводит к эффективному удалению из нанопорошков алмаза атомов аморфного и графитоподобного углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях путем окисления кислородом воздуха. В исходном нанопорошке ДНА, содержащем около 33,2 % атомов неалмазного углерода от общего количества атомов углерода, после отжига в течение 5 ч при $t = 550$ °С относительное количество атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии уменьшилось до ~21,4 %. При этом относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии (в решетке алмазного ядра) и в составе кислородсодержащих функциональных групп увеличилось соответственно с ~39,8 до ~46,5 % и с ~27 до ~32,1 %. В нанопорошке ПНА, содержащем до отжига около 10,6 % атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии от общего количества атомов углерода, после отжига при тех же условиях, что и для нанопорошка ДНА, их относительное количество снизилось до 7,1 %. При этом относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии повысилось с 72,9 до 82,1 %, также незначительно (с 10,2 до 10,8 %) возросла доля атомов углерода в составе кислородсодержащих функциональных групп. Показано, что отжиг на воздухе нанопорошков ПНА и ДНА приводит к изменению их цвета: в результате окисления неалмазного углерода кислородом воздуха они становятся более светлыми. Максимальный эффект наблюдается при температуре 550 °С и времени отжига 5 ч. При этом потери массы нанопорошков ПНА и ДНА после отжига составили, соответственно, 5,37 и 21,09 % – значительная потеря в массе нанопорошка ДНА обусловлена, в основном, высоким содержанием в исходном состоянии неалмазного углерода и высокой поверхностной энергией первичных частиц вследствие их малого размера.

Ключевые слова: нанопорошок природного алмаза, детонационный наноалмаз, термическое окисление нанопорошков, морфология, элементный состав и атомная структура наночастиц алмаза, химическое состояние нанопорошков, кислородсодержащие функциональные группы.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН (677980, Респ. Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Октябрьская, 1).
E-mail: psharin1960@mail.ru.

Сивцева А.В. – науч. сотр. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН.
E-mail: sianva@yandex.ru.

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

Для цитирования: Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И. Термоокисление на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 4. С. 67–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83.

Air-thermal oxidation of diamond nanopowders obtained by the methods of mechanical grinding and detonation synthesis

P.P. Sharin¹, A.V. Sivtseva¹, V.I. Popov²

¹ Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS) under Federal Research Center «Yakutsk Scientific Center» of SB RAS, Yakutsk, Russia

² North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia

Received 24.01.2022, revised 02.06.2022, accepted for publication 06.06.2022

Abstract: In this work, using the methods of X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, the features of the impact of annealing in air within the temperature range of $t = 200 \div 550$ °C on the morphology, elemental and phase composition, chemical state and structure of primary particles of nanopowders obtained by grinding natural diamond and the method of detonation synthesis are studied. It is shown that heat treatment in air at given values of temperature and heating time does not affect the elemental composition and atomic structure of primary particles of nanopowders obtained both by the methods of detonation synthesis (DND) and natural diamond grinding (PND). Using XPS, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy, it has been found that annealing in air within the temperature range of 400–550 °C results in the effective removal of amorphous and graphite-like carbon atoms in the sp^2 - and sp^3 -states from diamond nanopowders by oxidation with atmospheric oxygen. In the original DND nanopowder, containing about 33.2 % of non-diamond carbon atoms of the total number of carbon atoms, after annealing for 5 h at a temperature of 550 °C, the relative number of non-diamond carbon atoms in the sp^2 -state decreased to ~21.4 %. In this case, the increase in the relative number of carbon atoms in the sp^3 -state (in the lattice of the diamond core) and in the composition of oxygen-containing functional groups ranged from ~39.8 % to ~46.5 % and from ~27 % to ~32.1 %, respectively. In the PND nanopowder, which prior to annealing contains about 10.6 % of non-diamond carbon atoms in the sp^2 -state of the total number of carbon atoms, after annealing under the same conditions as the DND nanopowder, their relative number decreased to 7.1 %. The relative number of carbon atoms in the sp^3 -state increased from 72.9 % to 82.1 %, and the proportion of carbon atoms in the composition of oxygen-containing functional groups also slightly increased from 10.2 % to 10.8 %. It is demonstrated that the annealing of PND and DND nanopowders in air leads to a change in their color, they become lighter as a result of oxidation of non-diamond carbon by atmospheric oxygen. The maximum effect is observed at a temperature of 550 °C and an annealing time of 5 h. In this case, the weight loss of PND and DND nanopowders after annealing was 5.37 % and 21.09 %, respectively. The significant weight loss of DND nanopowder compared to PND is primarily caused by the high content of non-diamond carbon in the initial state and the high surface energy of primary particles due to their small size.

Keywords: natural diamond nanopowder, detonation nanodiamond, thermal oxidation of nanopowders, morphology, elemental composition, atomic structure of diamond nanoparticles, chemical state of nanopowders, oxygen-containing functional groups.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), lead researcher of the Department of physicochemistry of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (RAS) (677980, Russia, Rep. Sakha, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Sivtseva A.V. – researcher of the Department of material science of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of RAS. E-mail: sianva@yandex.ru.

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

For citation: Sharin P.P., Sivtseva A.V., Popov V.I. Air-thermal oxidation of diamond nanopowders obtained by the methods of mechanical grinding and detonation synthesis. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 67–83 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83.

Введение

Наночастицы алмазов представляют собой уникальный класс наноразмерных материалов с изменчивой структурой и неустойчивыми физико-химическими свойствами [1–4]. Вне зависимости от метода получения каждая первичная ча-

стица нанопорошков алмаза состоит из алмазного ядра, имеющего кубическую кристаллическую решетку и окруженного оболочкой со сложной структурой, образованной, в основном, из неалмазного углерода и неуглеродных примесей [4–6].

Благодаря сверхмалым размерам и, следовательно, высокой доле поверхностных атомов с частично некомпенсированными электронными связями, первичные частицы нанопорошков алмаза обладают огромной поверхностной активностью, поэтому помимо фрагментов структур из неалмазного углерода оболочка содержит разнообразные функциональные группы, включая С—Н, кислородсодержащие группы [7–9], придающие ей различные физико-химические свойства.

В настоящее время нанопорошки алмаза используются в качестве различных функциональных компонентов в полировальных составах [10], смазочных маслах [1, 11], композиционных материалах [12], элементах микроэлектроники [13, 14], а также как селективные адсорбенты и катализаторы [15, 16]. Большое количество других потенциальных применений наноалмазов, включая их использование в качестве носителей лекарственных средств [17, 18], иммобилизатора биологически активных веществ, сорбента для очистки крови, лимфы и др. [19, 20], все еще находится на стадии изучения. Большинство из этих перспективных применений затруднено из-за невозможности получения наночастиц алмазов с контролируемой и воспроизводимой химией поверхности, зависящей (определяемой) от экстремальных условий их получения и используемых способов очистки. Относительное содержание неалмазного углерода, состав функциональных групп и примесных атомов первичных частиц нанопорошков алмаза, изготовленных даже одним производителем, могут различаться от одной партии к другой [1–3].

В связи с этим исследование процессов модификации наночастиц алмаза является актуальной задачей, решение которой позволит установить закономерности изменений их морфологии, состава и структуры при направленном внешнем воздействии, способствующем получению наночастиц алмаза с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами, что важно для их использования в высокотехнологичных сферах — таких, как биология, медицина и др. В работах [4, 7, 21–23] предложен и исследован эффективный и экологически чистый метод очистки от неалмазного углерода и примесей, а также модифицирования нанопорошков алмаза детонационного синтеза путем термического окисления их кислородом воздуха без значимых потерь алмазной компоненты. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению термоотжига на воздухе, многие вопросы

и аспекты формирования состава и содержания функциональных структур, влияющих на химию нанопорошков алмаза, остаются открытыми и требуют уточнений и дополнений.

Цель настоящей работы — исследование особенностей влияния модифицирования путем окисления кислородом воздуха в интервале температур 200–550 °С на морфологию, элементный и фазовый составы, химическое состояние и структуру первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза.

Объекты, методика и методы исследований

Для исследований были взяты образцы нанопорошков алмаза, полученных двумя методами — механическим измельчением природного алмаза и детонационным синтезом из тринитротолуола. Методика получения нанопорошков из природного алмаза (ПНА) и их химическая очистка подробно описаны в работе [6]. В качестве образцов наноалмаза детонационного синтеза (ДНА) был использован нанопорошок глубокой очистки марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск).

Всего было подготовлено 12 образцов нанопорошков, т.е. по 6 образцов ДНА и ПНА. Все образцы ПНА и ДНА приготовлены из одной партии соответствующих видов нанопорошков. Ступенчатый нагрев образцов на воздухе при атмосферном давлении осуществлялся следующим образом. Все 12 образцов нанопорошков насыпались в отдельные керамические чашки из корунда, помещались в камеру печи и подвергались нагреву на воздухе при следующих заданных фиксированных значениях температур, °С: 200, 300, 400, 500 и 550. После выдержки в течение 1 ч при каждом заданном значении температуры по одному образцу ПНА и ДНА вынимались из печи для последующего исследования, а остальные образцы оставались в камере печи, температуру которой увеличивали на следующее заданное значение со скоростью ~50 °С/мин. Таким образом, суммарное время ступенчатого нагрева на воздухе образцов нанопорошков ПНА и ДНА при температуре 200 °С составило 1 ч, при 300 °С — 2 ч, при 400 °С — 3 ч, при 500 °С — 4 ч и при 550 °С — 5 ч.

Морфологические и структурные характеристики первичных частиц нанопорошков изучали

методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6480LV (JEOL, Япония) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе «Titan 80-300» (FEI, USA) с разрешающей способностью: STEM; HREM $\sim 0,08$ нм. Цифровую обработку ПЭМ-изображений (Фурье-преобразование, Фурье-фильтрация, определение межплоскостных расстояний по FFT-спектрам) осуществляли с помощью пакета программ GMS-2.3.2 (GATAN, USA). Исследование фазового состава и структурных параметров образцов первичных частиц нанопорошков проводили на порошковом дифрактометре «D8 Discover» фирмы «Bruker» (США) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,54$ Å). Рентгенодифракционные измерения выполняли в интервале углов 2θ от 17° до 96° . Обработку и анализ данных измерений осуществляли с помощью программ «Microcal Origin» и «Crystallographica Search Match».

Элементный и фазовый составы, химическое состояние первичных частиц нанопорошков изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и комбинационного рассеяния света. Измерения РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение AlK_α , $h\nu = 1486,74$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи (E_{bind}) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,00 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Образцы нанопорошков наносились на двухсторонний медный проводящий скотч 3М (США). Обзорные спектры записывались при энергии пропускания анализатора 50 эВ, а отдельные спектральные районы — при энергиях 10 или 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на образцах нанопорошков и их атомных отношений осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий (C1s, O1s и N1s), откорректированных на соответ-

ствующие коэффициенты атомной чувствительности [24].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов нанопорошков исследовали с помощью рамановского спектрометра «Solar ТП», входящего в состав измерительного комплекса «Интегра Спектра» (ЗАО «NT-MDT», г. Зеленоград). Данный спектрометр оснащен микроскопом с объективом $100\times$ с числовой апертурой $NA = 0,7$, TV-камерой и охлаждаемым (-70°C) CCD-детектором. Для возбуждения КР-спектров использовались лазерные излучения с длинами волн 473, 532 и 632 нм. При регистрации КР-спектров в спектрометре применяли дифракционную решетку с плотностью 600 штр./мм. Измерения КР-спектров образцов проводили в режиме накопления сигнала при комнатной температуре.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера) по данным измерений низкотемпературной адсорбции молекул азота (77 К) при помощи прибора СОРБИ-MS (ЗАО «Мета», г. Новосибирск), снабженного стандартным образцом ГСО 7912-2001 ($S_{\text{уд}} = 98,42$ м²/г), разработанным в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск). Плотность нанопорошков алмазов оценивали пикнометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены основные физические характеристики исходных нанопорошков ПНА и ДНА. Пикнометрические плотности обоих нанопорошков значительно ниже теоретической плотности алмаза (3,5154 г/см³) и плотности массивных природных кристаллов алмаза, которая, как известно, колеблется в интервале 3,30—3,60 г/см³ в зависимости от содержания в них примесей [25].

В дневном свете сухой нанопорошок ПНА в исходном состоянии имеет светло-серый цвет (рис. 1, а), тогда как в результате отжига на воздухе

Таблица 1. Основные физические характеристики алмазных нанопорошков

Table 1. Main physical characteristics of diamond nanopowders

Порошок	Размер, нм (РФА)	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Несгораемый остаток, %
ПНА	19,88 ± 3,0	3,05	32,98 ± 2,0	0,95
ДНА	4,98 ± 0,74	2,95	339,5 ± 20	1,1

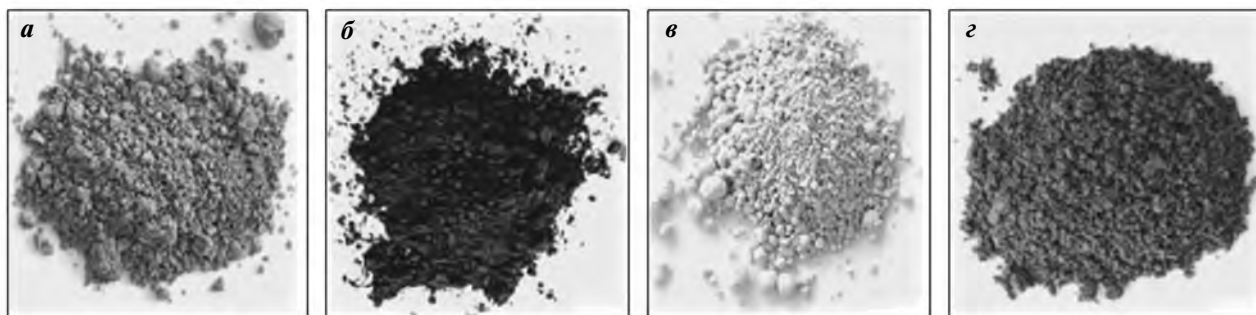


Рис. 1. Фотографии образцов нанопорошков ПНА и ДНА в исходном состоянии (*а, б*) и после отжига на воздухе в течение 5 ч при температуре 550 °С (*в, г*)

Fig. 1. The photographs of samples of PND and DND nanopowders in the initial state (*a, b*) and after annealing in air for 5 h at a temperature of 550 °C (*v, z*)

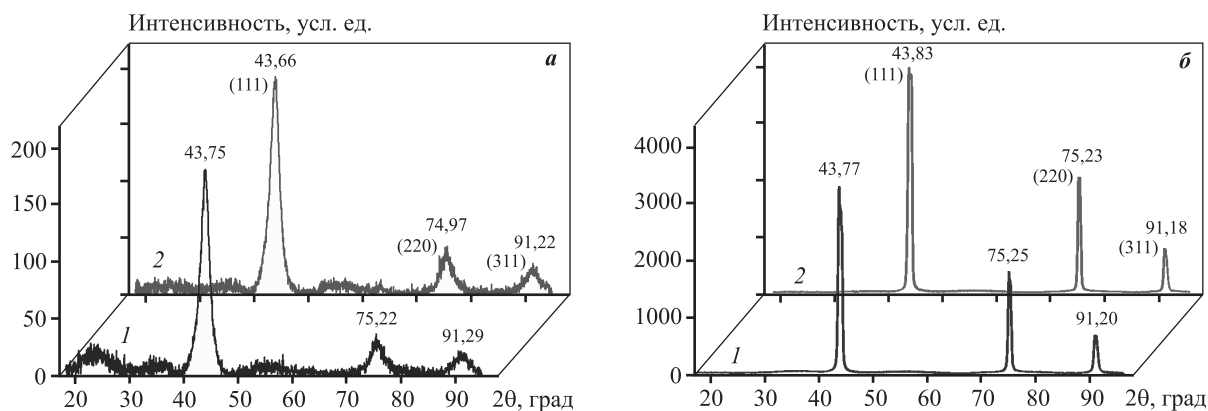


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные спектры нанопорошков ДНА (*а*) и ПНА (*б*) до отжига (*1*) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (*2*)

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of DND nanopowders (*a*) and PND nanopowders (*b*) before annealing (*1*) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (*2*)

при температуре 550 °С в течение 5 ч цвет образца изменился и стал практически белым, имеющим слегка сероватый оттенок (рис. 1, *в*). Темно-коричневый цвет исходного сухого нанопорошка образца ДНА (рис. 1, *б*) после отжига на воздухе при тех же условиях изменился до светло-серого (рис. 1, *г*).

Рентгеноструктурный фазовый анализ. На дифракционных спектрах в исследуемом интервале углов $2\theta \sim 17\div 96$ град идентифицированы по 3 четких линии, соответствующие дифракции рентгеновского пучка на плоскостях (111), (220) и (311) кристаллической решетки алмазного ядра первичных частиц нанопорошков ПНА и ДНА (рис. 2). Соотношения интенсивностей трех дифракционных пиков $I_{111} : I_{220} : I_{311}$ для всех образцов ПНА и ДНА, в том числе и образцов, подвергнутых сту-

пенчатому нагреву на воздухе, составляют, соответственно, около 100 : 51 : 18 и 100 : 21 : 12.

На спектре исходного образца ДНА (спектр *1* на рис. 2, *а*) в интервале $2\theta \sim 18\div 28$ град наблюдается полоса, обусловленная диффузным рассеянием рентгеновского излучения от образований, не имеющих дальнего порядка. Присутствие в спектре такой полосы обычно связывают с аморфными структурными группами, состоящими в основном из неалмазного углерода и расположенными вокруг алмазного ядра и в пространстве между соседними первичными частицами нанопорошка [21, 26]. На спектре же образца ДНА (спектр *2* на рис. 2, *а*), подвергнутого нагреву на воздухе, такая полоса практически отсутствует, или же при отжиге на воздухе содержание аморфных образований из неалмазного углерода уменьшилось до такого

количества, которое не обнаруживается методом рентгеноструктурного фазового анализа. На рис. 2 также видно, что дифракционные пики образцов обоих нанопорошков уширены, причем у ДНА, по сравнению с ПНА, значительно больше вследствие меньшего размера его кристаллитов. Известно, что вклад в уширение дифракционных линий любого порошка из кристаллических зерен могут вносить микронапряжения 2-го рода в их кристаллах [27]. В ряде работ [3, 5, 28] экспериментально показано, что в случае нанодисперсных частиц алмаза вклад микронапряжений 2-го рода незначителен [28]. Это объясняется тем, что любые микронапряжения в кристаллитах, вызванные тепловым или механическим воздействием, эффективно релаксационно благодаря сочетанию высокого модуля упругости алмаза с наноразмерным масштабом его частиц [6]. В связи с этим основной вклад в уширение линий в дифракционном спектре вносит

малый размер кристаллитов наноалмаза, поэтому при расчете размера области когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$), по сути соответствующего размеру алмазного ядра первичных частиц нанопорошков (без учета их оболочек), нами была использована упрощенная формула $D_{\text{ОКР}} = \lambda / (\beta \cos \theta)$.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что физическое уширение (β) дифракционных линий образцов ДНА (исходного и прошедших термообработку на воздухе), в зависимости от температуры нагрева, в среднем примерно в 3,9 раза превышает уширение линий образцов ПНА. Сравнительный анализ значений углов максимумов дифракционных линий, межплоскостных расстояний и физического уширения для исходных образцов и образцов ПНА и ДНА, подвергнутых отжигу на воздухе, показывает, что термообработка при заданных в эксперименте температурах и длительности нагрева не оказывает влияние на

Таблица 2. Значения температуры нагрева (t), углов максимума дифракционных линий (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β) и размера областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) образцов нанопорошков ПНА и ДНА до и после ступенчатой термообработки на воздухе

Table 2. The values of heating temperature (t), angles of maximum of diffraction lines (2θ), interplanar distances (d_{hkl}), physical broadening (β) and the size of coherent scattering regions (D_{CSR}) samples of PND and DND nanopowders before and after the staged heat treatment in air

$t, ^\circ\text{C}$	Индекс Миллера	ПНА				ДНА			
		2θ , град	d_{hkl} , Å	β , град	$D_{\text{ОКР}}$, нм	2θ , град	d_{hkl} , Å	β , град	$D_{\text{ОКР}}$, нм
Исх.	(111)	43,77	2,067	0,66	14,08	43,75	2,068	2,23	4,16
	(220)	75,25	1,262	0,43	25,48	75,22	1,263	2,00	5,44
	(311)	91,20	1,079	0,61	20,08	91,29	1,078	2,30	5,36
200	(111)	43,79	2,066	0,60	15,49	43,82	2,065	2,26	4,11
	(220)	75,26	1,262	0,43	25,41	75,25	1,262	1,99	5,47
	(311)	91,22	1,078	0,65	18,96	90,94	1,081	2,30	5,34
300	(111)	43,78	2,067	0,55	16,92	43,68	2,071	2,14	4,34
	(220)	75,23	1,262	0,48	22,74	75,34	1,261	2,14	5,10
	(311)	91,21	1,078	0,61	20,33	91,00	1,080	2,20	5,59
400	(111)	43,80	2,066	0,65	14,20	43,68	2,071	2,18	4,25
	(220)	75,24	1,262	0,43	25,34	75,20	1,263	2,05	5,31
	(311)	91,20	1,078	0,60	20,68	91,50	1,076	2,10	5,88
500	(111)	43,79	2,066	0,64	14,42	43,57	2,076	2,12	4,38
	(220)	75,25	1,262	0,43	25,34	74,91	1,267	2,10	5,17
	(311)	91,17	1,079	0,60	20,68	91,13	1,079	2,04	6,05
550	(111)	43,83	2,065	0,65	14,23	43,66	2,072	2,11	4,40
	(220)	75,23	1,262	0,42	25,91	74,97	1,266	1,98	5,49
	(311)	91,18	1,079	0,60	20,50	91,22	1,078	2,09	5,90

структурное состояние первичных частиц нанопорошков как ДНА, так и ПНА.

Элементный состав и химическое состояние образцов. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ДНА и ПНА до нагрева и после отжига на воздухе при температуре 550 °С позволяют получить общую информацию о химическом составе образцов нанопорошков и наличии в них примесей или загрязнений (рис. 3).

Следует заметить, что метод РФЭС применительно к исследуемым образцам нанопорошков предоставляет информацию не только от поверхности их первичных частиц, но и от всего их объема или его значительной части, поскольку длина свободного пробега электронов ($\lambda \sim 3$ нм) сопоставима или незначительно меньше среднего размера исследуемых первичных частиц нанопорошков ДНА и ПНА.

С учетом того, что в РФЭС около 95 % информативного сигнала идет с глубины 3λ , то для углерода глубина анализа составляет $\sim 9\div 10$ нм. На рис. 3, а видно, что в спектрах исходных образцов обоих нанопорошков присутствуют линии, характерные для углерода (C1s и C KVV) и кислорода (O1s и O KLL). Кроме того, в спектре образца ДНА имеется линия азота (N1s), а спектр образца ПНА содержит дополнительные низкоинтенсивные пики (практически на уровне шумов) титана и натрия. Других элементов во всех образцах нанопорошков в рамках чувствительности метода РФЭС не обнаружено. Фотоэлектронные спектры образцов ДНА и ПНА, прошедших термообработку на воздухе при температуре 550 °С (рис. 3, б), содержат те же линии, что и соответствующие исходные образцы. В табл. 3 приведены

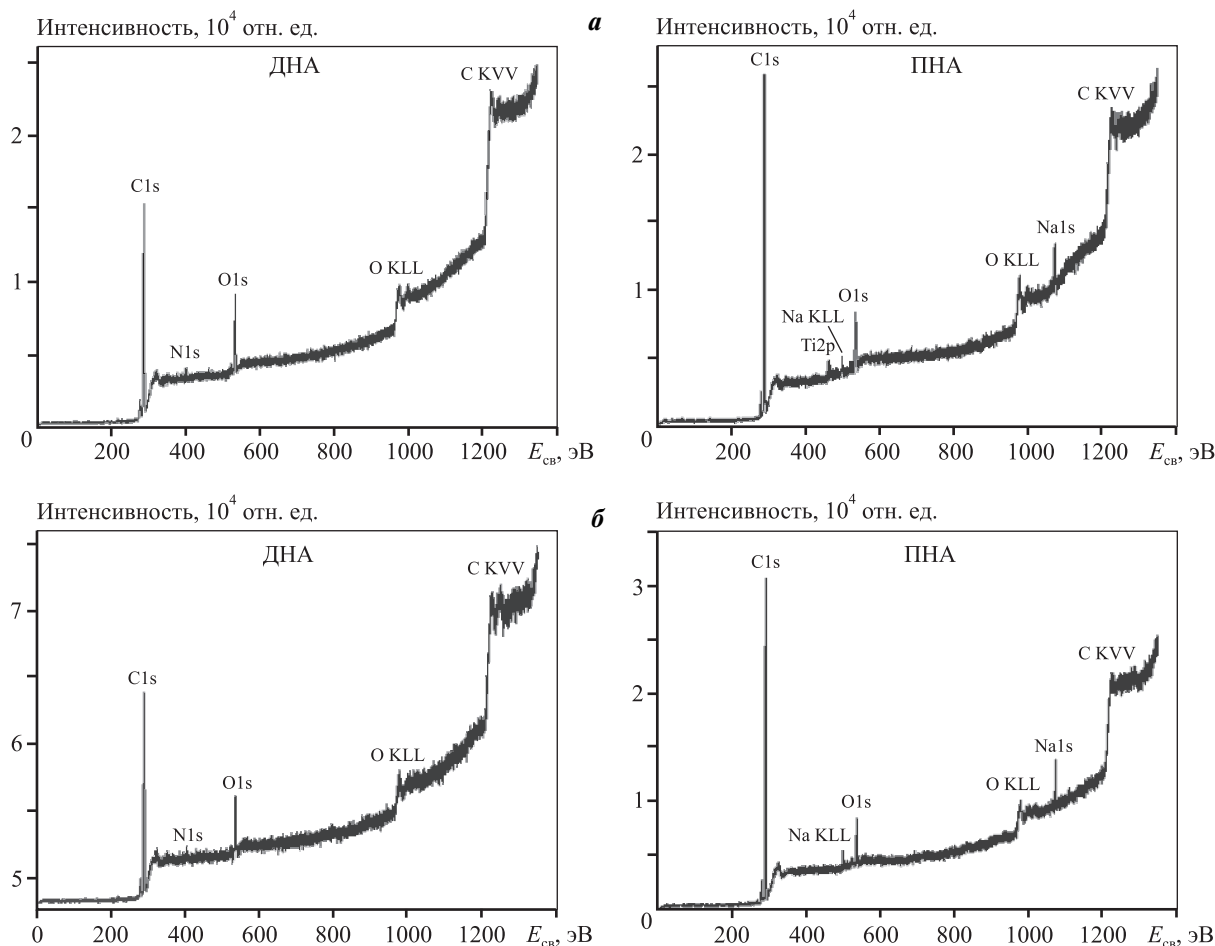


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ДНА и ПНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (б)

Fig. 3. The panoramic X-ray photoelectron spectra of DND and PND samples before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (b)

Таблица 3. Относительное содержание элементов в образцах ПНА и ДНА и их атомные соотношения

Table 3. The relative content of elements in PND and DND samples and their atomic ratios

$t, ^\circ\text{C}$	ПНА					ДНА				
	C	O	N	O/C	N/C	C	O	N	O/C	N/C
Исх.	90,6	9,4	—	0,10	—	89,4	9,1	1,5	0,10	0,02
400	90,8	9,2	—	0,10	—	89,0	9,5	1,5	0,11	0,02
500	91,2	8,8	—	0,10	—	89,4	9,0	1,6	0,10	0,02
550	90,8	9,2	—	0,10	—	90,6	7,8	1,6	0,19	0,02

результаты измерений относительного содержания основных элементов (C, O и N), а также отношение их атомных концентраций в образцах нанопорошков ДНА и ПНА.

Относительное содержание элементов в образцах нанопорошков и их атомные отношения определялись по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [24].

Как следует из табл. 3, соотношение количества атомов кислорода и атомов углерода для частиц нанопорошков ПНА и ДНА практически не отличается.

Для детального анализа основные линии углерода C1s, кислорода O1s и азота N1s были разложены на отдельные спектральные компоненты с помощью программы «XPSPeak 4.1» [29].

На рис. 4 видно, что линии углерода C1s обоих образцов нанопорошков состоят из отдельных спектральных компонент, указывающих, что в образцах углерод находится в 4-х различных химических состояниях. Анализ значений энергии связи отдельных компонент в спектрах C1s обоих образцов позволяет заключить, что наиболее интенсивные пики со значениями энергии связи $285,3 \pm 0,2$ эВ соответствуют sp^3 -гибридизованному углероду, образующему алмазную кристаллическую решетку [7, 30–33].

Энергии связи пиков $284,1 \pm 0,1$ эВ характерны для атомов углерода в sp^2 -состоянии (графитоподобном) [30–33]. Пики с энергиями связи 286,6 эВ соответствуют атомам углерода в составе гидроксильных и простых эфирных групп (C—OH, C—O—C) [30–33]. Наименее интенсивные линии с энергиями связи $287,9 \pm 0,3$ эВ характеризуют состояния атомов углерода в составе карбоксильных групп (O=C—O, COOH). В табл. 4 приведены относительные вклады каждого состояния атомов

углерода в суммарный спектр C1s и соотношение sp^2/sp^3 для всех измеренных образцов. Из данных табл. 4 следует, что в исходном образце нанопорошка ПНА около 79,2 % атомов углерода от их общего количества находятся в sp^3 -состоянии, ~10,6 % — соответствуют состоянию графитоподобного углерода с sp^2 -гибридизацией, а остальные атомы углерода находятся в составе гидроксильных (или эфирных) (~8,0 %) и карбоксильных (~2,2 %) групп.

В исходном же образце нанопорошка ДНА 33,2 % атомов углерода от их общего количества находятся в графитоподобном состоянии с sp^2 -гибридизацией, атомам углерода в состоянии sp^3 -гибридизации соответствуют ~39,8 %, а остальные атомы углерода пребывают в составе гидроксильных (или эфирных) (~24,8 %) и карбоксильных (~2,2 %) групп. Из табл. 4 также следует, что по мере увеличения температуры (начиная с 400 °C) и времени отжига на воздухе содержание атомов неалмазного углерода с sp^2 -гибридизацией в образцах как ПНА, так и ДНА постепенно уменьшается в результате окисления кислородом воздуха, а доля атомов углерода с sp^3 -гибридизацией увеличивается.

На рис. 5 представлены спектры кислорода O1s образцов нанопорошков, измеренных до их нагрева и после ($t = 550$ °C). Видно, что в спектрах O1s образцов ДНА и ПНА присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы, которые обычно локализуются на поверхности углеродных материалов, в том числе нанопорошков алмаза. Согласно литературным данным, в области значений энергии связи ~531,3–531,5 эВ находятся пики от атомов кислорода в составе карбонильных групп кетонов, альдегидов и хинонов [34–36]. Энергия связи 532,6 эВ характеризует пик кислорода в составе фенольных [34] и гидроксильных групп [35], а также карбонильного кислорода

Таблица 4. Вклад состояний углерода, %, в суммарный спектр C1s в образцах ПНА и ДНА до их отжига и после нагрева на воздухе при разных значениях температуры

Table 4. The contribution of carbon states (%) to the total spectrum of C1s in PND and DND samples before their annealing and after heating in air at different temperatures

$t, ^\circ\text{C}$	ПНА					ДНА				
	sp^2	sp^3	$\text{C-O}, \text{C-O-C}$	COOH	sp^2/sp^3	sp^2	sp^3	$\text{C-O}, \text{C-O-C}$	COOH	sp^2/sp^3
Исх.	10,6	79,2	8,0	2,2	0,13	33,2	39,8	24,8	2,2	0,83
400	10,1	78,9	8,5	2,5	0,13	31,7	38,9	25,1	4,3	0,81
500	8,2	81,5	8,4	1,9	0,10	29,8	42,8	23,2	4,2	0,70
550	7,1	82,1	9,1	1,7	0,09	21,4	46,5	27,8	4,3	0,46

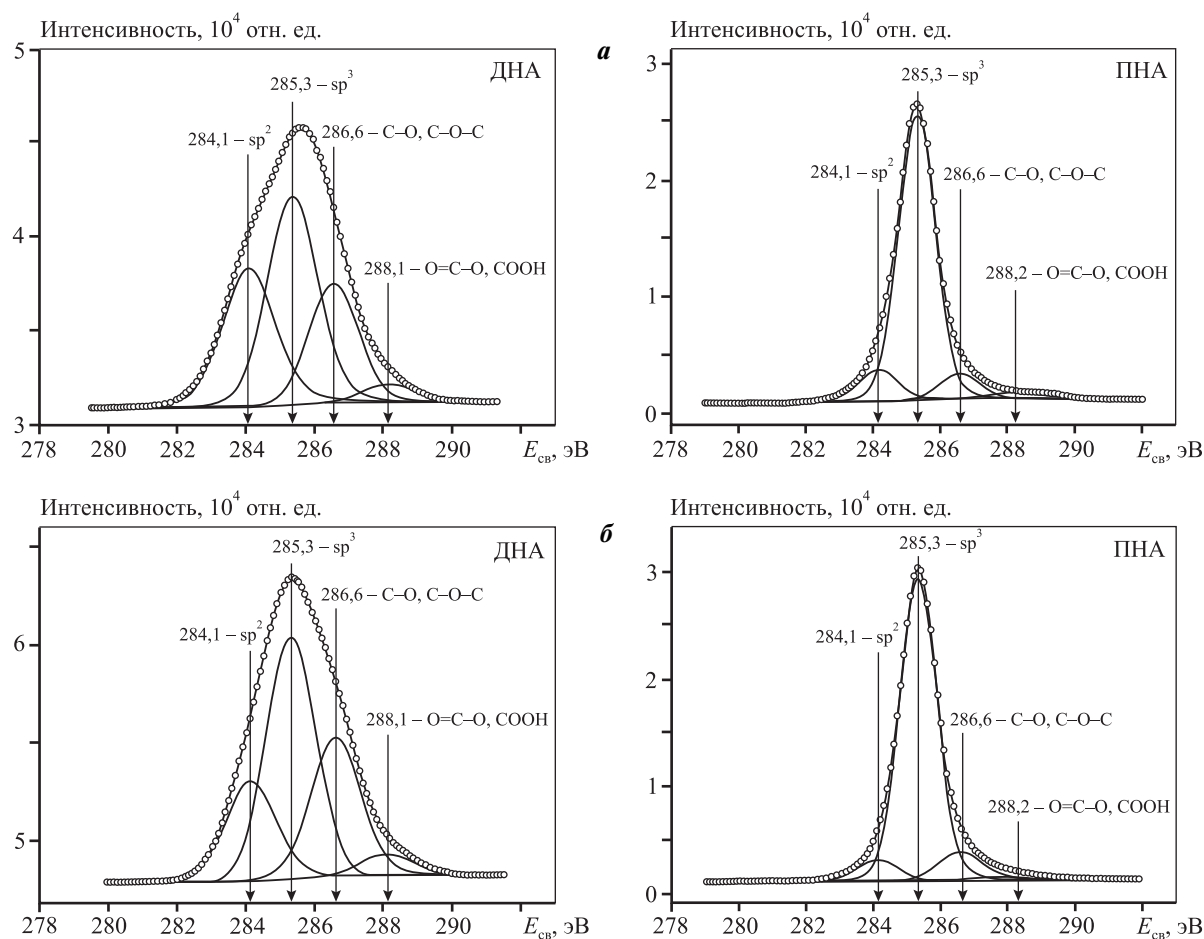


Рис. 4. Спектры углерода C1s образцов ДНА и ПНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °C (б)

Fig. 4. The spectra of C1s carbon of DND and PND samples before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (b)

в сложных эфирах и карбоксильных ангидридах [35]. Пики кислорода с энергией связи 533,8 эВ соответствуют некарбонильному атому кислорода в сложных эфирах или ангидридах и карбоксильной

группе [34, 36, 37]. Пики кислорода с энергией связи 530 эВ можно приписать к кислороду в составе неорганических соединений [35]. В табл. 5 приведены относительные вклады разных состояний

Таблица 5. Вклад состояний атомов кислорода, %, в суммарный спектр O1s

Table 5. The contribution of the states of oxygen atoms (%) to the total spectrum of O1s

$t, ^\circ\text{C}$	ПНА				ДНА			
	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C},$ $-\text{C}-\text{OH}$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	$\text{NaOH} + \text{TiO}_2$	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C},$ $-\text{C}-\text{OH}$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	$\text{NaOH} + \text{TiO}_2$
Исх.	36,7	18,6	14,2	30,5	64,6	27,7	7,7	—
400	46,8	21,6	16,7	14,9	58,6	31,0	10,4	—
500	49,3	21,9	16,6	12,2	57,6	29,4	12,9	—
550	49,9	21,7	21,1	7,3	55,2	27,0	17,8	—

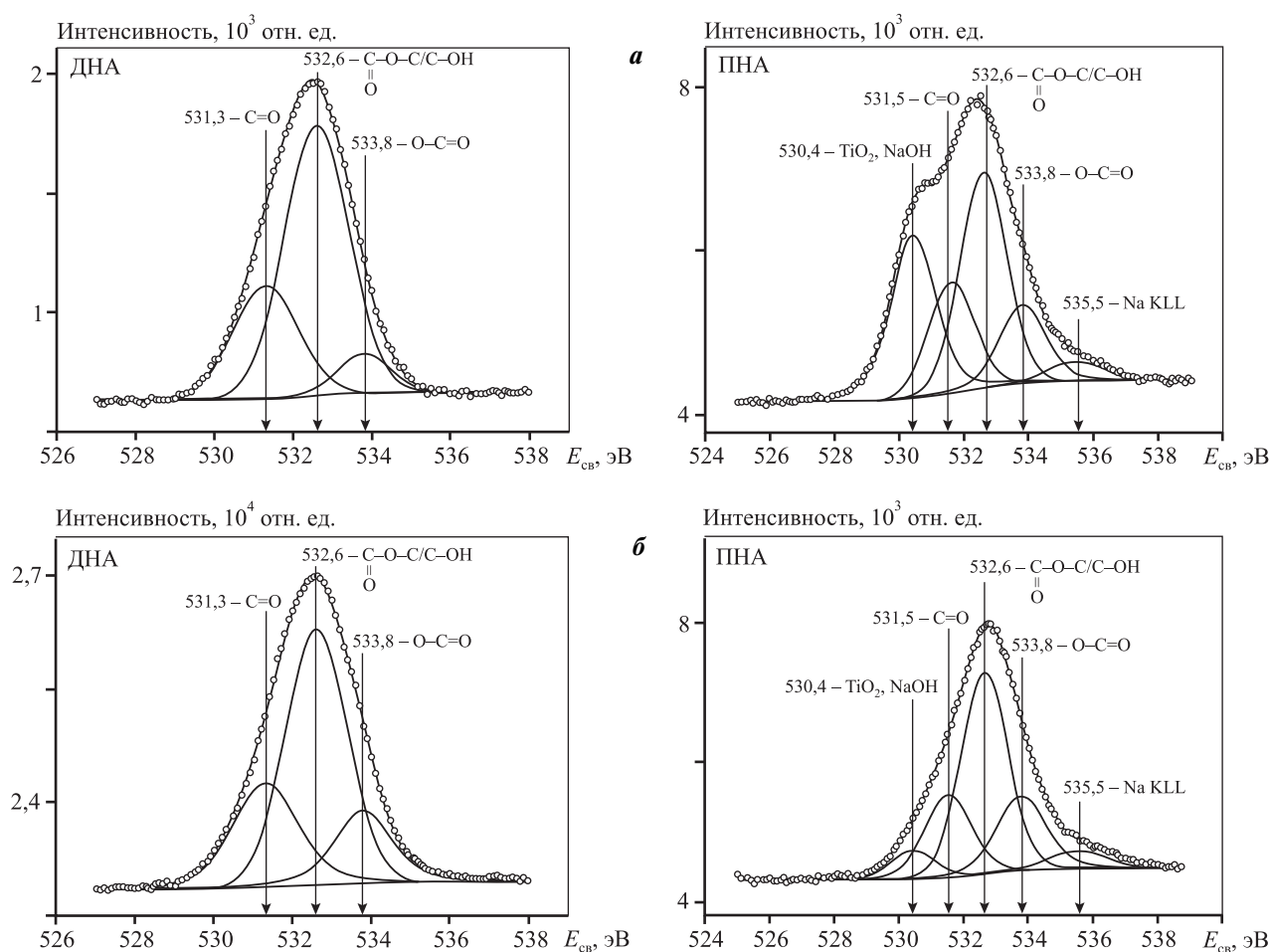


Рис. 5. Спектры кислорода O1s образцов нанопорошков ДНА и ПНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (б)

Fig. 5. The spectra of O1s oxygen of the samples of DND and PND nanopowders before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (b)

атомов кислорода в суммарный спектр O1s во всех измеренных образцах ПНА и ДНА.

Из табл. 5 следует, что, по сравнению с исходным состоянием, в образцах ПНА, прошедших отжиг на воздухе, заметна тенденция к увеличению

доли атомов кислорода в составе сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп. Тогда как в образцах ДНА, прошедших отжиг на воздухе, доля атомов кислорода гидроксильной и карбонильной групп в составе сложно-

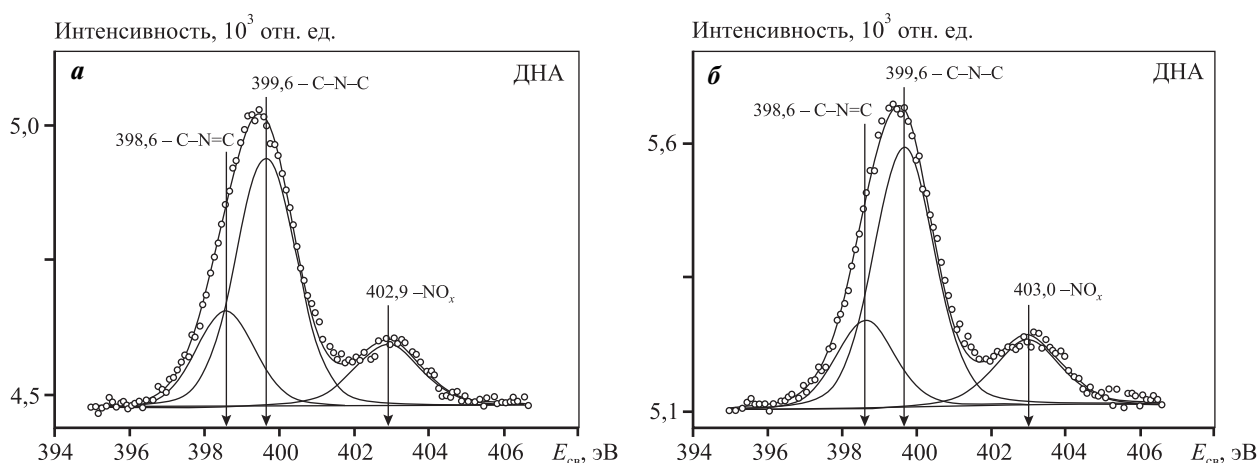


Рис. 6. Остовные линии азота N1s образцов нанопорошка ДНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (б)

Fig. 6. The main lines of N1s nitrogen of the samples of DND nanopowder before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (б)

Таблица 6. Вклад состояний атомов азота, %, в суммарный спектр N1s в образцах ДНА

Table 6. The contribution of the states of nitrogen atoms (%) to the total spectrum of N1s in DND samples

t, °C	C=N=C	C-N-C	NO _x
Исх.	27,3	55,6	17,1
400	25,2	57,5	17,3
500	22,3	60,4	17,3
550	21,3	61,3	17,4

эфирных, ангидридных и карбоксильных групп несколько снижается по сравнению с исходным образцом. В образцах ДНА после отжига также заметно некоторое повышение доли атомов кислорода некарбонильной группы только в составе карбоксильных, ангидридных и сложноэфирных групп. Анализ значений энергий связи спектральных компонент, представленных в спектре основной линии N1s на рис. 6, позволяет предположить, что азот на поверхности находится в составе следующих функциональных групп: 398,6 эВ — C=N=C и 399,6 эВ — C-N-C. Пик со значением энергии связи $402,8 \pm 0,1$ эВ может принадлежать окисленному азоту (NO_x).

Вклад состояний азота в спектрах N1s изученных образцов представлен в табл. 6. Анализ значений энергий связи спектральных компонент, представленных в спектре N1s, позволяет предположить, что азот на поверхности находится

в составе следующих функциональных групп: 398,6 эВ — C=N=C и 399,6 эВ — C-N-C. Пик со значением энергии связи $402,8 \pm 0,1$ эВ, может принадлежать окисленному азоту (NO_x).

Просвечивающая электронная микроскопия образцов. На рис. 7 показаны изображения структуры первичных частиц образцов нанопорошков ДНА и ПНА в исходных состояниях и после отжига на воздухе при температуре 550 °С. На всех изображениях высокого разрешения четко различаются межплоскостные расстояния кристалликов алмазного ядра первичных частиц нанопорошков. Помимо ядер первичных частиц, как в нанопорошке ДНА, так и в нанопорошке ПНА, четко видны оболочки, состоящие преимущественно из графитоподобного углерода с sp²-гибридизацией и аморфного углерода в sp³-состоянии [4, 7]. Пространство между соседними первичными частицами также заполнено образованиями из неалмазного углерода и фрагментами аморфного углерода с sp³-гибридизацией (см. рис. 7). Сравнительный анализ изображений высокого разрешения первичных частиц ДНА и ПНА, полученных до отжига и после нагрева на воздухе в интервале температур 400—550 °С, указывает на заметное уменьшение неалмазного углерода как на оболочках, опоясывающих ядра первичных частиц, так и в пространстве между соседними первичными частицами.

Таким образом, результаты, полученные путем непосредственного наблюдения с помощью ПЭМ,

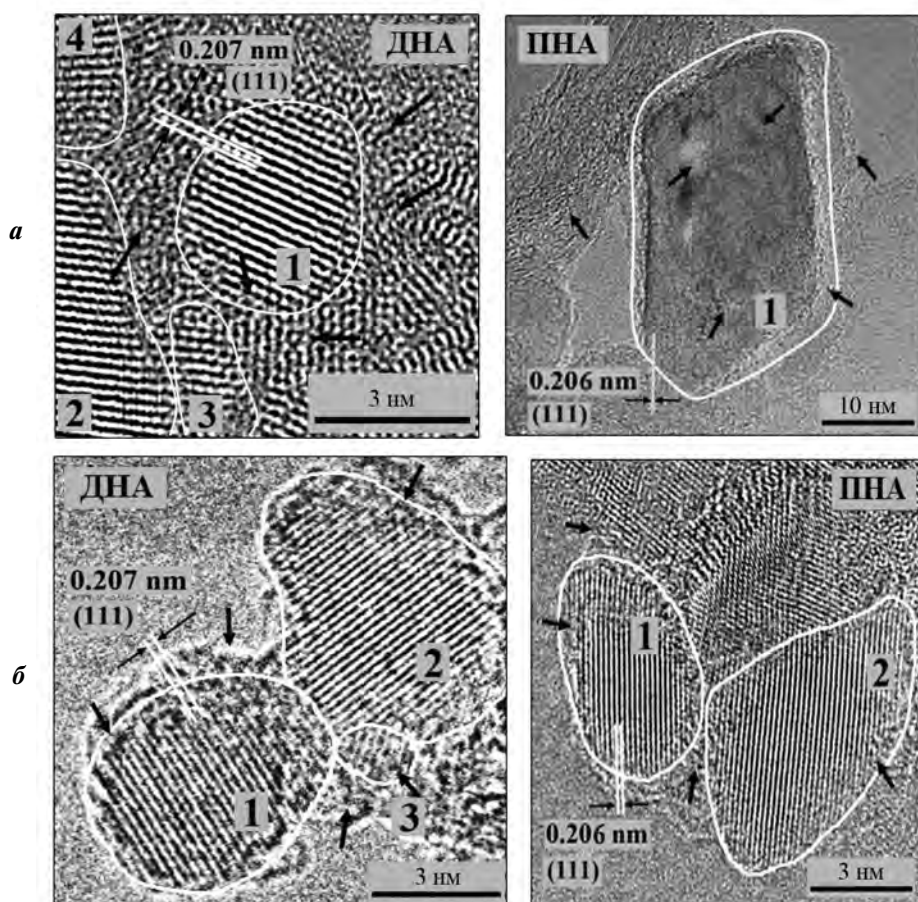


Рис. 7. Изображения высокого разрешения первичных частиц образцов нанопорошков ДНА и ПНА до отжига (*а*) и после нагрева на воздухе при температуре 550 °С (*б*)

Цифрами помечены кристаллические ядра алмаза первичных частиц нанопорошков; стрелками обозначены фрагменты графитоподобных образований из углерода в sp^2 -состоянии и аморфного углерода в sp^3 -состоянии

Fig. 7. The high-resolution images of primary particles of the samples of DND and PND nanopowders before annealing (*a*) and after heating in air at a temperature of 550 °C (*b*)

The numbers indicate the crystalline cores of diamond of primary particles of nanopowders, the arrows indicate the segments of graphite-like formations of carbon in the sp^2 -state and amorphous carbon in the sp^3 -state

качественно согласуются с данными анализа, установленными на основе РФЭС-измерений углерода C1s, показывающими, что при отжиге образцов нанопорошков при температуре выше 400 °С относительное содержание атомов графитоподобного углерода с sp^2 -гибридизацией в результате их окисления кислородом воздуха уменьшается (см. табл. 4). Снижение относительного содержания неалмазного углерода в образцах при их отжиге на воздухе путем окисления просматривается также в спектрах комбинационного рассеяния нанопорошков ПНА и ДНА.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. На рис. 8 показаны нормированные спектры комбинационного рассеяния (КР) нанопорош-

ков ПНА и ДНА в состояниях до отжига и после него (на воздухе при $t = 550$ °С). Видно, что рамановские спектры образцов нанопорошков ПНА и ДНА в исходном состоянии и после отжига значительно различаются. Так, в КР-спектре образца ПНА полоса *D* — низкоупорядоченного углерода в sp^2 -состоянии, из которого на частоте вблизи 1331 см^{-1} выделяется острый пик алмаза, обусловленный колебаниями атомов углерода в sp^3 -состоянии, и полоса *G* графита, занимающая интервал частот $1400\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ с центром 1577 см^{-1} , после отжига заметно уменьшились. В КР-спектре образца ДНА до отжига пик алмаза практически не выделяется на фоне интенсивной широкой *D*-полосы низкоупорядочен-

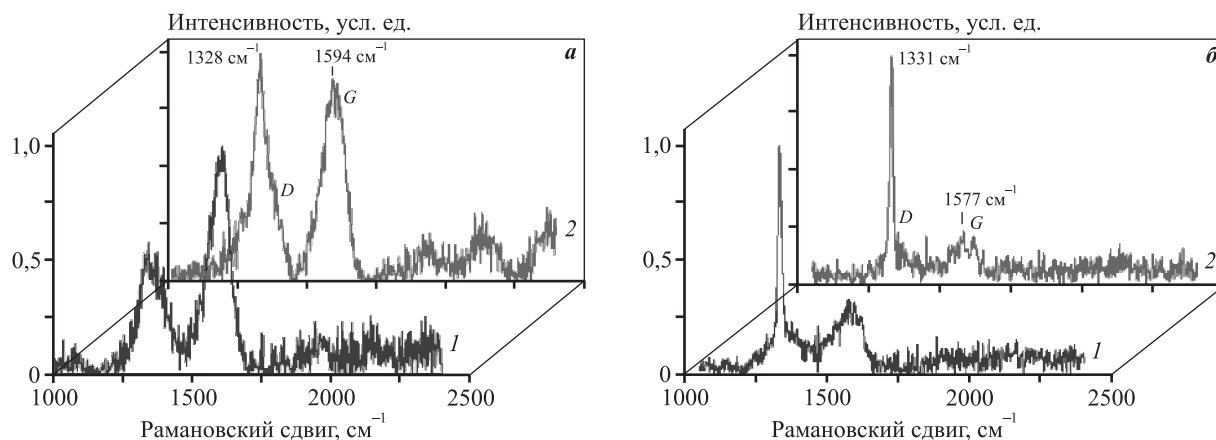


Рис. 8. Спектры КР образцов нанопорошков ПНА (а) и ДНА (б) до отжига (1) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (2)
Спектры скорректированы путем вычитания фона и нормированы на единицу

Fig. 8. The Raman spectra of the samples of PND (a) and DND (b) nanopowders before annealing (1) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (2)
The spectra are adjusted by background subtraction and normalized to unity

доченного углерода в sp^2 -состоянии, тогда как после отжига алмазный пик четко проявляется на частоте с центром около 1328 см^{-1} . Эти изменения в КР-спектрах свидетельствуют о том, что в процессе отжига на воздухе доли атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии в образцах нанопорошков ПНА и ДНА в результате их окисления кислородом воздуха снижаются.

Таким образом, методы РФЭС и спектроскопии КР, а также прямые изображения, полученные с помощью высокоразрешающей ПЭМ, дают согласующиеся между собой результаты, показывающие, что в процессе отжига на воздухе образцов ПНА и ДНА (от температуры 400 °С) происходит селективное удаление структурных образований, состоящих преимущественно из неалмазного углерода в sp^2 -состоянии и аморфного углерода с sp^3 -гибридизацией.

Возвращаясь к рис. 1, где показаны фотоизображения нанопорошков, заметим, что цвет как исходных образцов нанопорошков ДНА и ПНА, так и образцов, отожженных на воздухе при $t = 550\text{ °C}$, хорошо коррелирует с относительным содержанием в них структурных образований из неалмазного углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях. Высокое содержание неалмазного углерода в исходных образцах нанопорошков алмаза придает им оттенки темного цвета. Удаление при отжиге на воздухе структурных образований из неалмазного углерода, располагающихся как на оболочке алмазного ядра,

так и в пространстве между соседними первичными частицами, обуславливает более светлый цвет нанопорошков ПНА и ДНА.

Потери массы образцов нанопорошков ПНА и ДНА после их отжига на воздухе. Из табл. 7 следует, что при температуре отжига 200 °С потери массы образца ПНА составили 0,14 % от ее исходного значения, а у образца ДНА — 4,01 %.

Относительно большие потери массы образца ДНА при нагреве на воздухе по сравнению с образцом ПНА, видимо, обусловлены более высоким значением его удельной поверхности, способной адсорбировать в исходном состоянии больше молекул воды и летучих примесей.

В результате отжига при $t = 300\text{ °C}$ убыли масс образцов ПНА и ДНА от их исходных значений составили соответственно 0,3 и 5,08 %. Потери массы при этой температуре отжига, вероятно, вызваны (помимо удаления молекул адсорбированной воды и летучих соединений) началом выделения и удаления серо- и азотсодержащих соединений — их наличие в исходных образцах связано с химической очисткой исходных нанопорошков с использованием смесей сильных кислот, в состав которых входили H_2SO_4 и HNO_3 [38, 39].

При $t = 400\text{ °C}$ потери масс образцов ПНА и ДНА заметно увеличиваются и составляют соответственно 1,13 и 7,36 %. Заметное повышение убыли массы обусловлено началом процессов окисления и удаления мелких структурных образований, со-

Таблица 7. Потери массы образцов ПНА и ДНА в зависимости от температуры и длительности их отжига на воздухе и основные процессы, протекающие в образцах нанопорошков

Table 7. The weight losses of PND and DND samples depending on the temperature and duration of their annealing in air and the basic processes occurring in nanopowder samples

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Потеря массы, %		Основные процессы, протекающие в образцах нанопорошков алмаза при отжиге на воздухе
		ПНА	ДНА	
200	1	0,14	4,01	Десорбция и удаление молекул воды и летучих примесей [38–40]
300	2	0,30	5,08	
400	3	1,13	7,36	Окисление наиболее мелких образований из неалмазного sp^2 -углерода и аморфного углерода в sp^3 -состоянии [4, 7, 21–23]
500	5	3,08	14,21	Окисление графитоподобного sp^2 -углерода, аморфного углерода в sp^3 -состоянии, мелких первичных частиц нанопорошков [4, 7, 33]
550	6	5,37	21,09	

стоящих из неалмазного углерода в sp^2 -состоянии и аморфного углерода с sp^3 -гибридизацией [4, 7].

В случае $t = 500$ и 550°C потери масс исходных образцов ПНА и ДНА значительно возрастают. После отжига при температурах 500 и 550°C исходные образцы ПНА потеряли соответственно 3,08 и 5,37 %, а образцы ДНА — 14,21 и 21,09 %. Увеличение потерь массы образцов при этих температурах обусловлено активным окислением и удалением из них неалмазного углерода, на что указывают данные измерений РФЭС и спектров КР, в частности изменение соотношения различных форм углерода sp^2/sp^3 (см. табл. 4).

Заключение

Комплексом современных методов исследовано влияние модифицирования путем отжига на воздухе на морфологию, элементный и фазовый составы, химическое состояние и структуру первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза. Отжиг образцов нанопорошков производился при 5 фиксированных значениях температуры: 200, 300, 400, 500 и 550°C .

Показано, что термообработка на воздухе при заданных значениях температуры и времени нагрева не оказывает влияние на элементный состав и атомную структуру первичных частиц нанопорошков как ДНА, так и ПНА. Методами РФЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что отжиг на воздухе в интервале температур 400– 550°C приводит к удалению из нанопорошков алмаза атомов аморфного и графитоподобного углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях

путем окисления кислородом воздуха. В исходном нанопорошке ДНА, содержащем около 33,2 % атомов неалмазного углерода от общего количества атомов углерода, после отжига в течение 5 ч при $t = 550^\circ\text{C}$ относительное количество атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии уменьшилось до ~21,4 %. При этом относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии (в решетке алмазного ядра) и в составе кислородсодержащих функциональных групп увеличилось соответственно с ~39,8 до ~46,5 % и с ~27 до ~32,1 %. В нанопорошке ПНА, содержащем до отжига около 10,6 % атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии от общего количества атомов углерода, после отжига при тех же условиях относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии повысилось с 72,9 до 82,1 %, также незначительно (с 10,2 до 10,8 %) возросла доля атомов углерода в составе кислородсодержащих функциональных групп.

Показано, что в нанопорошках ПНА после отжига на воздухе наблюдается заметное увеличение доли атомов кислорода в составе сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп по сравнению с его содержанием в исходном образце. Тогда как в образцах ДНА, прошедших отжиг на воздухе, доля атомов кислорода гидроксильной и карбонильной групп в составе сложноэфирных, ангидридных и карбоксильных групп несколько снижается по сравнению с исходным образцом. Кроме того, в образцах ДНА после отжига зафиксировано некоторое повышение доли атомов кислорода некарбонильной группы только в составе карбоксильных, ангидридных и сложноэфирных групп.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания по проекту FSRG-2020-0017.

Acknowledgments: The research was performed with the financial support from the Ministry of Education and Science of Russia within the frames of State Assignment for Project FSRG-2020-0017.

Литература/References

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. No. 7. С. 687—708.
Dolmatov V.Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No. 7. P. 607—626. DOI: 10.1070/RC2001v070n07ABEH000665.
2. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. Детонационные алмазы в Украине. *Физика тв. тела*. 2004. Т. 46. No. 4. С. 585—590.
Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Voloshin M.N. Detonation diamond in Ukraine. *Phys. Solid State*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 600—605. DOI: 10.1134/1.1711432.
3. Верещагин А.Л. Структура и реакционная способность детонационных алмазов. *Юж.-сиб. науч. вестн.* 2017. Т. 18. No. 2. С. 24—30. <http://s-sibsb.ru/issues/51-2017-issues/issue-18/200-5>.
Vereshchagin A.L. Structure and reactivity of detonation diamonds. *Yuzhno-sibirskii nauchnyi vestnik*. 2017. Vol. 18. No. 2. P. 24—30 (In Russ.).
4. Osswald S., Yuchin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. No. 35. P. 11635—11642. DOI: 10.1021/ja063303n.
5. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.И., Черков А.Г. Атомная структура нанокристаллов детонационного алмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2012. Т. 9. No. 4. С. 521—526.
Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.I., Cherkov A.G. Atomic structure of detonation diamond nanocrystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2012. Vol. 9. No. 4. P. 521—526 (In Russ.).
6. Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П., Копырин М.М., Кузьмин С.А., Попов В.И., Никифоров Л.А. Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019. No. 4. С. 55—67.
Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuz'min S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A. Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles fabricated by grinding natural diamond and detonation synthesis. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 4. P. 456—465. DOI: 10.3103/S1067821220040100.
7. Stehlik S., Varga M., Ledinsky M., Jirasek V., Artemenko A., Kozak H., Ondic L., Skakalova V., Argentero G., Pennycook T., Meyer J.C., Fejfar A., Kromka A., Rezek B. Size and purity control of HPHT nanodiamonds down to 1 nm. *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. No. 49. P. 27708—27720. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05259.
8. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г. Примесная подсистема детонационного алмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2013. Т. 10. No. 4. С. 487—492.
Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G. Impurity detonation nanodiamond subsystem. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2013. Vol. 10. No. 4. P. 487—492 (In Russ.).
9. Sharin P.P., Sivtseva A.V., Popov V.I. X-rays photoelectron spectroscopy of nanodiamonds obtained by grinding and denotation synthesis. *Tech. Phys.* 2021. Vol. 66. No. 2. P. 275—279. DOI: 10.1134/S1063784221020183.
10. Yongwei Zhu, Zhijing Feng, Baichun Wang, Xianyang Xu. Dispersion of nanodiamond and ultra-fine polishing of quartz wafer. *China Particuology*. 2004. Vol. 2. No. 4. P. 153—156. DOI: 10.1016/S1672-2515(07)60046-3.
11. Hirata A., Igarashi M., Kaito T. Study on solid lubricant properties of carbon onion produced by heat treatment of diamond cluster or particles. *Tribol. Int.* 2004. Vol. 39. P. 899—905. DOI:10.1016/j.triboint.2004.07.006.
12. Zhao X., Wang T., Li Y., Huang L., Handschuh-Wang S. Polydimethylsiloxane/nanodiamond composite sponge for enhanced mechanical or wettability performance. *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 6. P. 948—960. DOI: 10.3390/polym11060948.
13. Afandi A., Howkins A., Boyd I., Jackman R. Nanodiamonds for device applications: An investigation of the properties of boron-doped detonation nanodiamonds. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. No. 1. P. 1—10. DOI: 10.1038/s41598-018-21670-w.
14. Hsu S.-H., Kang W.P., Davidson J.L., Huang J.H., Kerns D.V. Jr. Nanodiamond vacuum field emission integrated differential amplifier. *IEEE Trans. Electron Devices*. 2013. Vol. 60. No. 1. P. 487—493. DOI: 10.1109/TED.2012.2228485.
15. Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Маслаков К.И., Нестерова Е.А., Харланов А.Н., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В. Влияние структуры и свойств поверхности на каталитическую активность нано-

- алмаза в конверсии 1,2-дихлорэтана. *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. No. 4. С. 680—687.
- Tveritinova E.A., Zhitnev Yu.N., Kulakova I.I., Maslakov K.I., Nesterova E.A., Kharlanov A.N., Ivanov A.S., Savilov S.V., Lunin V.V. Effect of structure and surface properties on the catalytic activity of nanodiamond in the conversion of 1,2-dichloroethane. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. No. 4. P. 680—687. DOI: 10.1134/S0036024415040251.
16. Lin Y., Sun X., Su D., Centi G., Perathoner S. Catalysis by hybrid sp^2/sp^3 nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. No. 22. P. 8438—8473. DOI: 10.1039/C8CS00684A.
 17. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ. *Рос. хим. журн.* 2012. Т. 56. No. 3—4. С. 114—125.
Yakovlev R.Yu., Solomatin A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Detonation nanodiamond — a perspective carrier for drug delivery systems. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. No. 2. P. 379—390. DOI: 10.1134/S1070363214020406.
 18. Huang H., Pierstorff E., Ho D., Osawa E. Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery. *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. No. 11. P. 3305—3314. <https://doi.org/10.1021/nl071521o>.
 19. Schrand A.M., Dai L., Schlager J.J., Hussain S.M., Osawa E. Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds. *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. No. 12. P. 2118—2123. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.020>.
 20. Tsai L.-W., Lin Y.-C., Perevedentseva E., Lugovtsov A., Priezhev A., Cheng C.-L. Nanodiamonds for medical applications: interaction with blood in vitro and in vivo. *Int. J. Mol. Sci.* 2016. Vol. 17. No. 7. P. 1111 (17). DOI: 10.3390/ijms17071111.
 21. Денисов С.А., Дзидзигури Э.Л., Спицын Б.В., Соколина Г.А., Болдырев Н.Ю. Очистка и модификация продукта детонационного синтеза алмаза. *Уч. записки Петрозав. гос. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2011. No. 2. С. 89—98.
Denisov S.A., Dzidziguri E.L., Spitsyn B.V., Sokolina G.A., Boldyrev N.Y. Purification and modification of the product of detonation synthesis of diamond. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gos. un-ta. Ser. Fiziko-matematicheskie nauki*. 2011. No. 2. P. 89—98 (In Russ.).
 22. Чиганов А.С. Селективное ингибирование окисления наноалмазов в технологии очистки. *Физика тв. тела*. 2004. Т. 46. No. 4. С. 605—606.
Chiganov A.S. Selective inhibition of the oxidation of nanodiamonds for their cleaning. *Phys. Solid State*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 620—621. <https://doi.org/10.1134/1.1711436>.
 23. Korepanov V.I., Hamaguchi H., Osawa E., Ermolenkov V., Lednev I., Etzold B., Levinson O., Zousman B., Eprella C.P., Chang H.-C. Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy. *Carbon*. 2017. No. 121. P. 322—329. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.012>.
 24. Scofield J.H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8. No. 2. P. 129—137. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
 25. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. 2-е изд. М.: Наука, 1984.
Orlov Yu.L. Diamond mineralogy. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
 26. Гурин В.А., Габелков С.В., Полтавцев Н.С., Гурин И.В., Фурсов С.Г. Кристаллическая структура пирогرافита и каталитически осажденного углерода. *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение*. 2006. Т. 89. No. 4. С. 195—199.
Gurin V.A., Gabelkov S.V., Poltavtsev N.S., Gurin I.V., Fursov S.G. Crystal structure of pyrographite and catalytically deposited carbon. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie*. 2006. Vol. 89. No. 4. P. 195—199 (In Russ.).
 27. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2005. https://study.urfu.ru/Aid/Publication/328/1/Shtolts_Medvedev_Kurbatov.pdf
Shtols A.K., Medvedev A.I., Kurbatov L.V. X-ray analysis of microstresses and sizes of coherent scattering regions in polycrystalline materials. Ekaterinburg: UGTU—UPI, 2005 (In Russ.).
 28. Андреев В.Д., Созин Ю.И. Структура ультрадисперсных алмазов. *Физика тв. тела*. 1999. Т. 41. No. 10. С. 1890—1892.
Andreev V.D., Sozin Y.I. Structure of ultradisperse diamonds. *Phys. Solid State*. 1999. Vol. 41. No. 10. P. 1736—1739. <https://doi.org/10.1134/1.1131077>.
 29. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1>.
 30. Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., Бер Б.Я., Смирнов А.Б. Оптические свойства слоев наноалмазов. *Физика тв. тела*. 2001. Т. 43. No. 1. С. 140—145.
Aleksenskii A.E., Osipov V.Y., Vul' A.Y., Ber B.Y., Smirnov A.B. Optical properties of nanodiamond layers.

- Phys. Solid State*. 2001. Vol. 43. No. 1. P. 145—150. DOI: 10.1134/1.1340200.
31. Fang C., Zhang Yu., Shen W., Sun Sh., Zhang Zh., Xue L., Jia X. Synthesis and characterization of HPHT large single-crystal diamonds under the simultaneous influence of oxygen and hydrogen. *Cryst. Eng. Comm.* 2017. Vol. 19. No. 38. P. 5727—5734. DOI: 10.1039/C7CE01349C.
32. Qi M., Xiao J., Cheng Y., Wang Zh., Jiang A., Guo Y., Tao Z. Effect of various nitrogen flow ratios on the optical properties of (Hf : N)—DLC films prepared by reactive magnetron sputtering. *AIP Adv.* 2017. Vol. 7. No. 8. P. 085012. DOI: 10.1063/1.4993631.
33. Швидченко А.В., Жуков А.Н., Дидейкин А.Т., Байдакова М.В., Шестаков М.С., Шнитов В.В., Вуль А.Я. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха. *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. No. 2. С. 218—224. DOI: 10.7868/S0023291216020142.
Shvidchenko A.V., Zhukov A.N., Dideikin A.T., Baidakova M.V., Shestakov M.S., Shnitov V.V., Vul' A.Ya. Electrical properties of the surface of single-crystal particles of detonation nanodiamond obtained by annealing agglomerates in air. *Kolloidnyi Zhurnal*. 2016. Vol. 78. No. 2. P. 218—224 (In Russ.).
34. Araújo M.P., Soares O.S.G.P., Fernandes A.J.S., Pereira M.F.R., Freire C. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Adv.* 2017. No. 7. P. 14290. DOI: 10.1039/c6ra28868e.
35. Li H., Xu T., Wang C., Chen J., Zhou H., Liu H. Effect of relative humidity on the tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films in a nitrogen environment. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. Vol. 38. P. 62—69. DOI: 10.1088/0022-3727/38/1/011.
36. Полянская Е.М., Таран О.П. Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрованияи РФЭС. *Вестн. Томск. гос. ун-та. Химия*. 2017. No. 10. С. 6—26. DOI: 10.17223/24135542/10/1.
Polyanskaya E.M., Taran O.P. Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS. *Vestnik Tomskogo gos. un-ta. Khimiya*. 2017. No. 10. P. 6—26 (In Russ.).
37. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. No. 21. P. 8166—8174. DOI: 10.1021/ie800538t.
38. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотноков В.А. Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. No. 4. С. 89—95.
Bogdanov D.G., Makarov S.V., Plotnikov V.A. Thermo-desorption of impurities from detonation nanodiamond. *Tech. Phys. Lett.* 2012. Vol. 38. No. 4. P. 199—202. <https://doi.org/10.1134/S1063785012020198>.
39. Плотноков В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Богданов А.С. Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. No. 9. С. 27—32. DOI: 10.6060/tcct.2017609.1y.
Plotnikov V.A., Bogdanov D.G., Makarov S.V., Bogdanov A.S. Sorption and desorption properties of detonation nanodiamond. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2017. Vol. 60. No. 9. P. 27—32 (In Russ.).
40. Кощеев А.П., Горохов П.В., Громов М.Д., Перов А.А., Отт У. Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов. *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. No. 10. С. 1908—1914.
Koshcheev A.P., Gorokhova P.V., Gromova M.D., Perova A.A., Ott U. The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. Vol. 82. No. 10. P. 1708—1714. DOI: 10.1134/S0036024408100129.

УДК 669.1 : 620.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-84-92

Особенности влияния горячего изостатического прессования и термообработки на структуру и свойства мартенситно-старееющей стали, полученной методом селективного лазерного сплавления

© 2022 г. А.О. Каясова, Е.А. Левашов

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

Статья поступила в редакцию 19.07.22 г., доработана 27.07.22 г., подписана в печать 28.07.22 г.

Аннотация: Методом селективного лазерного сплавления (СЛС) в среде азота при подогреве до температуры 200 °С получены образцы в положении 0° относительно плиты построения. Изучено влияние горячего изостатического прессования (ГИП) и термообработки (ТО: закалка + старение) на структуру и механические свойства мартенситно-старееющей стали CL50 WS (российский аналог – ЧС4). Для анализа влияния постобработки на прочностные характеристики (σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ , ψ) проведены испытания на разрыв. Их результаты показали высокие значения прочности и пластичности. Установлено, что в результате ТО в структуре стали, помимо α -Fe, γ -Fe, образуются дисперсные выделения упрочняющей фазы $NiTi_3$, идентификацию которой проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Благодаря интерметаллидной фазе $NiTi_3$, сталь приобрела повышенные предел прочности и предел текучести, требуемые для производства ответственных узлов и деталей высоконагруженных дисков турбомашин. Проанализировано изменение пористости образцов до и после ГИП. Исследованы микроструктуры образцов и изменения, происходящие под влиянием различных вариантов постобработки. Мелкозернистая однородная структура, полученная при сочетании СЛС, ГИП и ТО, обеспечила оптимальные показатели прочности и пластичности. Анализ изломов после механических испытаний показал, что образцы после постобработки разрушаются по вязко-ямочному механизму с образованием шейки.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, мартенситно-старееющие стали, горячее изостатическое прессование, термическая обработка, микроструктура, фазовый состав, механические свойства.

Каясова А.О. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: NKayasova@gmail.com.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Каясова А.О., Левашов Е.А. Особенности влияния горячего изостатического прессования и термообработки на структуру и свойства мартенситно-старееющей стали, полученной методом селективного лазерного сплавления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 4. С. 84–92. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-84-92.

Features of the impact of hot isostatic pressing and heat treatment on the structure and properties of maraging steel obtained by selective laser melting method

A.O. Kayasova, E.A. Levashov

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

Received 19.07.2022, revised 27.07.2022, accepted for publication 28.07.2022

Abstract: Using the SLM method in a nitrogen blanket with heating to a temperature of 200 °C, samples were obtained at a position of 0° against the build plate. The effect of the hot isostatic pressing (HIP) and heat treatment (HT: hardening + aging) on the structure and mechanical properties of maraging steel CL50 WS was studied (the Russian analogue is ChS4 grade). To analyze the effect of post-processing on the strength characteristics (σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ , ψ), tensile tests were conducted. Their results indicated high values of strength and ductility. It has been established that as a result of HT in the steel structure, in addition to α -Fe, γ -Fe, dispersed precipitates of the $NiTi_3$ strengthening phase are formed, the identification of which was carried out by high-resolution transmission

electron microscopy. Through the NiTi_3 intermetallic phase, the steel has acquired increased tensile strength and yield strength required for the production of critical components and parts for highly loaded turbomachine disks. The change in the porosity of the samples before and after the HIP was analyzed. The microstructure of the samples and the changes that occur under the influence of various post-processing options are studied. The fine-grained homogeneous structure obtained by combining the SLM, HIP and HT provided optimal strength and ductility. Analysis of fractures after mechanical testing showed that the samples after post-processing are destroyed according to the viscous-pitting mechanism with the formation of a neck.

Keywords: selective laser melting, maraging steels, HIP, heat treatment, microstructure, phase composition, mechanical properties.

Kayasova A.O. – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coating (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: NKayasova@gmail.com.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), prof., acad. of the Russian Academy of Natural Science, chair of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

For citation: Kayasova A.O., Levashov E.A. Features of the impact of hot isostatic pressing and heat treatment on the structure and properties of maraging steel obtained by selective laser melting method. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 84–92 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-84-92.

Введение

Высокопрочная мартенситно-старееющая (МС) сталь относится к группе высоколегированных марок стали на основе безуглеродистого мартенсита. В отличие от классических безуглеродистых сталей максимальное упрочнение достигается в результате термической обработки (ТО) в режиме старения за счет дисперсионного упрочнения высокопластичного мартенсита.

Мировым опытом применения и эксплуатации МС-сталей показано, что они обладают высокой степенью надежности, технологичностью производства и другими преимуществами по сравнению с углеродсодержащими сталями. Небольшая твердость низкоуглеродистого мартенсита благоприятствует хорошей механической обрабатываемости и деформируемости в исходном и закаленном состояниях, а старение обеспечивает высокий уровень прочности, пластичности и остаточной деформации. Упрочняющая термообработка сложных по форме тонкостенных деталей сопровождается малым изменением линейных размеров, т.е. отсутствием коробления.

МС-стали обладают сквозной прокаливаемостью от температуры аустенизации, т.е. образование мартенситной структуры гарантируется независимо от скорости охлаждения и размера сечения полуфабриката или детали. Такие стали хорошо деформируются без подогрева при листовой штамповке и ротационной вытяжке и ковке.

МС-сталь марки ЧС4 при прочности $\sigma_b = 1950 \pm 2150$ МПа обладает повышенной пластичностью, особенно в условиях локальной деформации, и, как следствие, более низкой чувствительностью

к концентраторам напряжений, что обеспечивает большую надежность во время эксплуатации при экстремальных нагрузках по сравнению с углеродсодержащими высокопрочными сталями, обработанными на эквивалентную прочность.

Структура безуглеродистого мартенсита во всех марках МС-сталей, в том числе ЧС4, относится к типу массивного мартенсита, отличающегося от углеродсодержащего отсутствием тетрагональности у α -ОЦК решетки, высокой плотностью дислокаций и наличием значительного количества двойников. Такой тип структуры не подвержен процессам отпуска и разупрочнения, а способен только к интенсивному упрочнению за счет выделения дисперсных фаз.

В порошковой металлургии изделия из МС-сталей получают из распыленных легированных порошков методами горячего формования. Это позволяет снизить ликвационную неоднородность с обеспечением высоких прочностных свойств. Детали, изготовленные спеканием, имеют высокую пластичность, вязкость и могут использоваться в условиях высокотемпературного контактного воздействия.

Для производства сложнопрофильных изделий специального назначения из МС-сталей перспективно применение технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), которая существенно сокращает время изготовления изделия и расход материала. Интерес к применению МС-сталей в технологии СЛС обусловлен не только высоким комплексом физико-механических свойств, но и практически полным отсутствием поводков в про-

цессе печати ввиду уникальной природы стали. Формирование изделия при СЛС осуществляется за счет последовательного расплавления и кристаллизации слоев металлического порошка. В связи с этим происходит образование границ раздела, которые являются структурным дефектом для данной технологии и могут содержать несплошности.

Для процесса СЛС характерны такие дефекты, как неполное сплавление частиц, остаточная пористость, микротрещины, высокие остаточные напряжения, формирование пересыщенных твердых растворов. Наличие дефектов приводит к снижению механических и эксплуатационных свойств изделий. В связи с этим применение методов постобработки, в частности горячего изостатического прессования (ГИП), является целесообразным и экономически оправданным, поскольку уменьшает остаточную пористость, залечивает дефекты структуры, обеспечивая мелкозернистую структуру стали с эффектом дисперсного упрочнения [1–8].

Цель данной работы — исследование влияния ГИП и термической обработки старением на структурно-фазовые превращения и свойства СЛС-образцов из мартенситно-стареющей стали.

Методика исследований

Для исследований использовали металлический порошок мартенситно-стареющей стали марки CL50 WS (Германия). Ее российским аналогом является сталь марки ЧС 4. Химический состав сплава CL50 WS представлен ниже, мас. %:

Fe	Основа	Si	≤ 0,1
Mo	4,5–5,2	Mn	≤ 0,15
Ni	17,0–19,0	P	≤ 0,01
Ti	0,8–1,2	S	≤ 0,01
Co	8,5–10,0	Cr	≤ 0,25
C	≤ 0,03		

Концентрации газовых примесей в порошке по кислороду, азоту и водороду составляют соответственно 0,146, 0,021 и 0,0075 мас. %. Размер частиц порошка находится в интервале 5–45 мкм, при этом квантили распределения d_{10} , d_{50} и d_{90} составляют 17,7, 29,4 и 48,0 мкм соответственно. Насыпная плотность — 4,544 г/см³. В порошке присут-

ствуют частицы неправильной формы размером до 50 мкм. На поверхности отдельных частиц имеются сателлиты (рис. 1, а, б). Микроструктура порошка представлена мелкими дендритами, закрытые газовые поры не обнаружены (рис. 1, в).

Построение образцов проводили на установке «Concept Laser M2» (Германия) в среде азота при горизонтальном положении заготовок относительно плиты построения и следующих параметрах процесса: толщина сплавляемого слоя — 30 мкм, мощность лазера — 180 Вт, скорость сканирования — 800 мм/с, температура плиты построения в процессе печати — 200 °С. Контроль образцов-заготовок осуществлялся с помощью системы рентгеновской томографии XTH450 LC (Nikon Metrology, Япония) с чувствительностью 0,1 мм.

СЛС-образцы подвергали газостатированию на установке ABRA HIRP 10/26-200-2000 (Швеция). Режим ГИП представлял собой нагрев до температуры закалки с выдержкой в течение 2 ч при постоянном давлении. После ГИП проводили дополнительную термическую обработку в камерной печи с защитной атмосферой по двум режимам: ТО1 — закалка с последующим старением; ТО2 — старение.

Пористость определяли послойным анализом в поперечном сечении с расчетом среднего показателя по трем слоям с шагом в 3 мм. Шлифы на образцах для определения пористости и структурных исследований изготавливали параллельно (сечение YZ) и перпендикулярно (сечение XY) направлению синтеза.

Для оценки механических свойств стали из заготовок вырезали цилиндрические образцы для испытаний на растяжение (по ГОСТ 1497-84, тип IV, № 8). Испытания проводили на установке «Shimadzu 100kN» (Япония) — определяли условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B), относительное удлинение (δ) и относительное сужение (ψ).

Фрактографический анализ изломов выполнен на растровом электронном микроскопе «Vega 3» (Tescan, Чехия), а изучение микроструктуры — на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония). Исследования тонкой структуры осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (Jeol, Япония), в том числе *in situ* при высоком разрешении. Фольги для ПЭМ готовили методом ионного травления в установке «PIPS II System» (Gatan, США).

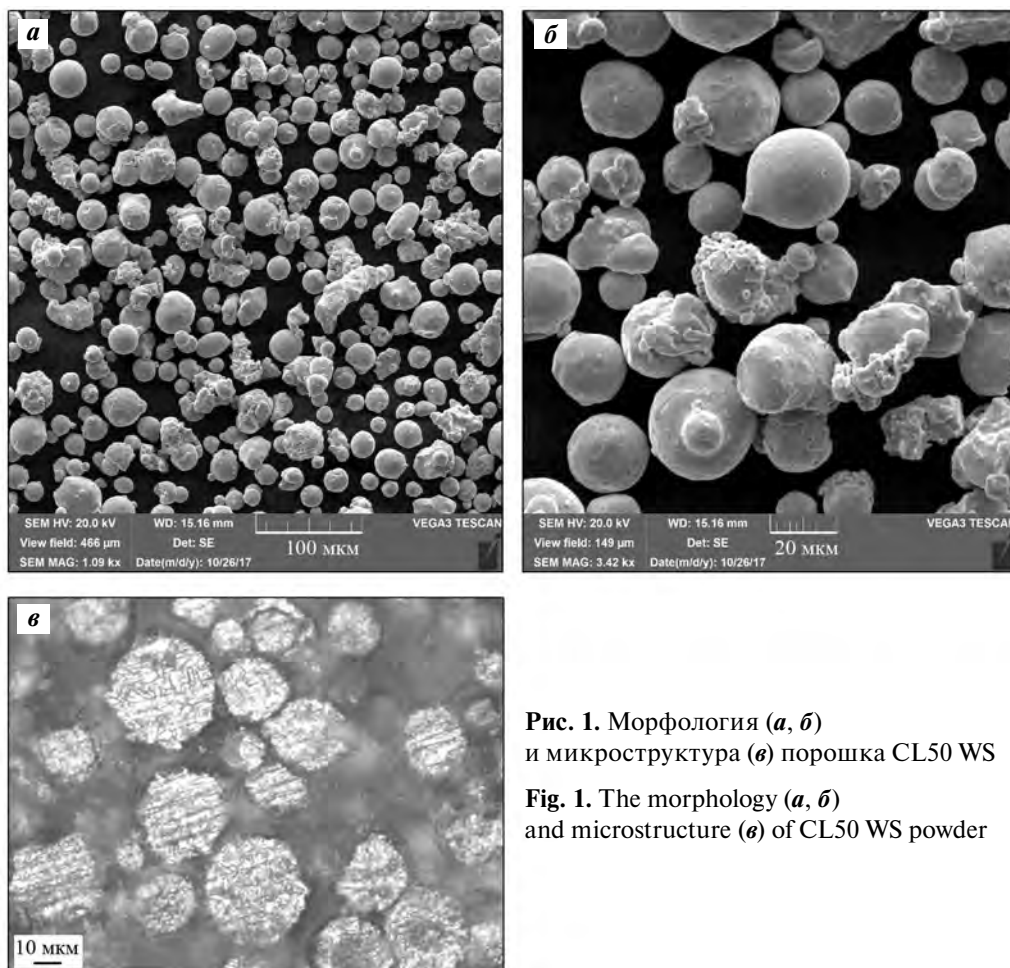


Рис. 1. Морфология (*а, б*) и микроструктура (*в*) порошка CL50 WS
Fig. 1. The morphology (*a, b*) and microstructure (*c*) of CL50 WS powder

Результаты исследований

Внешний вид СЛС-заготовок из МС-стали представлен на рис. 2.

С помощью рентгеновской томографии установлено отсутствие несплошностей и трещин в заготовках (рис. 3).

Горячая изостатическая обработка позволила уменьшить остаточную пористость с 0,43 до 0,20. Анализ механических испытаний образцов в состоянии СЛС + ГИП + ТО1 показал увеличение предела текучести на 58 % и предела прочности на 50 % относительно состояния СЛС + ГИП, а в случае состояния СЛС + ГИП + ТО2 повышение этих показателей составило 58 и 48 % соответственно. Таким образом, установлено, что режимы термообработки обеспечивают оптимальные показатели прочности и пластичности [9]. На рис. 4 приведены деформационные кривые при одноосном растяжении образцов в состояниях СЛС + ГИП + ТО1, СЛС + ГИП + ТО2 и СЛС + ГИП.

Образцы, прошедшие постобработку по режимам СЛС + ГИП + ТО1 и СЛС + ГИП + ТО2, характеризуются равномерным участком пластической деформации и высокими показателями прочности и пластичности.

Заметное увеличение прочности и пластичности наблюдалось также у образцов в состоянии

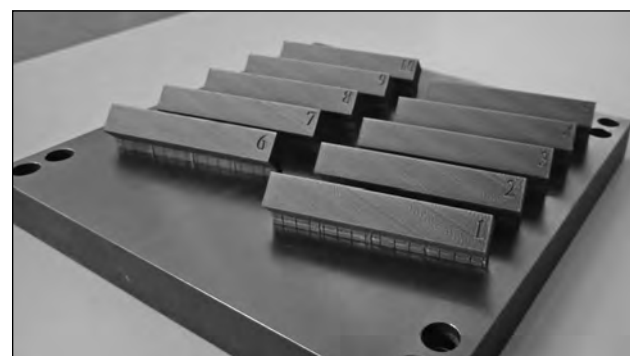


Рис. 2. Расположение заготовок на плите построения
Fig. 2. The location of blanks on the build plate

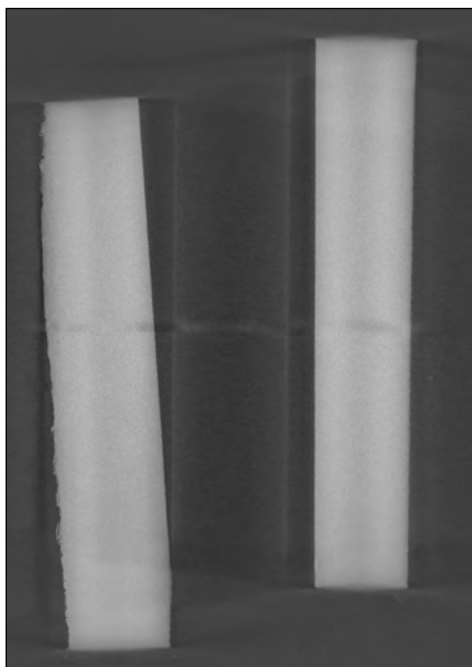


Рис. 3. Рентгеновская томография СЛС-образцов

Fig. 3. The X-ray tomography of SLM samples

СЛС + ГИП ($\psi = 58,9\%$). Полученные показатели относительного сужения превосходят значение для данной стали в состоянии горячекатаного и кованого прутка (ТУ 14-1-811-73, $\psi = 40\%$).

В работах [10–12] показано, что механические свойства МС-стали марки 18Ni300 (аналог стали марки 01ХН18Л9М5ТЮ) в состоянии СЛС находятся в интервалах $\sigma_{0,2} = 500\div 900$ МПа, $\sigma_B = 800\div 1100$ МПа, $\delta = 10\div 30\%$, $\psi = 11\div 25\%$, а в состоянии СЛС + ТО ($t = 425\div 900$ °С) равны $\sigma_{0,2} = 370\div 1000$ МПа, $\sigma_B = 700\div 1200$ МПа, $\delta = 15\div 35\%$, $\psi = 20\div 50\%$. Таким образом, достигнутые на МС-стали CL50 WS механические свойства соответствуют мировому уровню.

На рис. 5 приведена микроструктура СЛС-образца после ГИП с высокой структурной однородностью. Типичная для СЛС-образцов субзеренная структура отсутствует, что свидетельствует о завершении при ГИП процесса рекристаллизации зерен.

Старение после газостатирования также приводит к образованию равномерной мартенситной

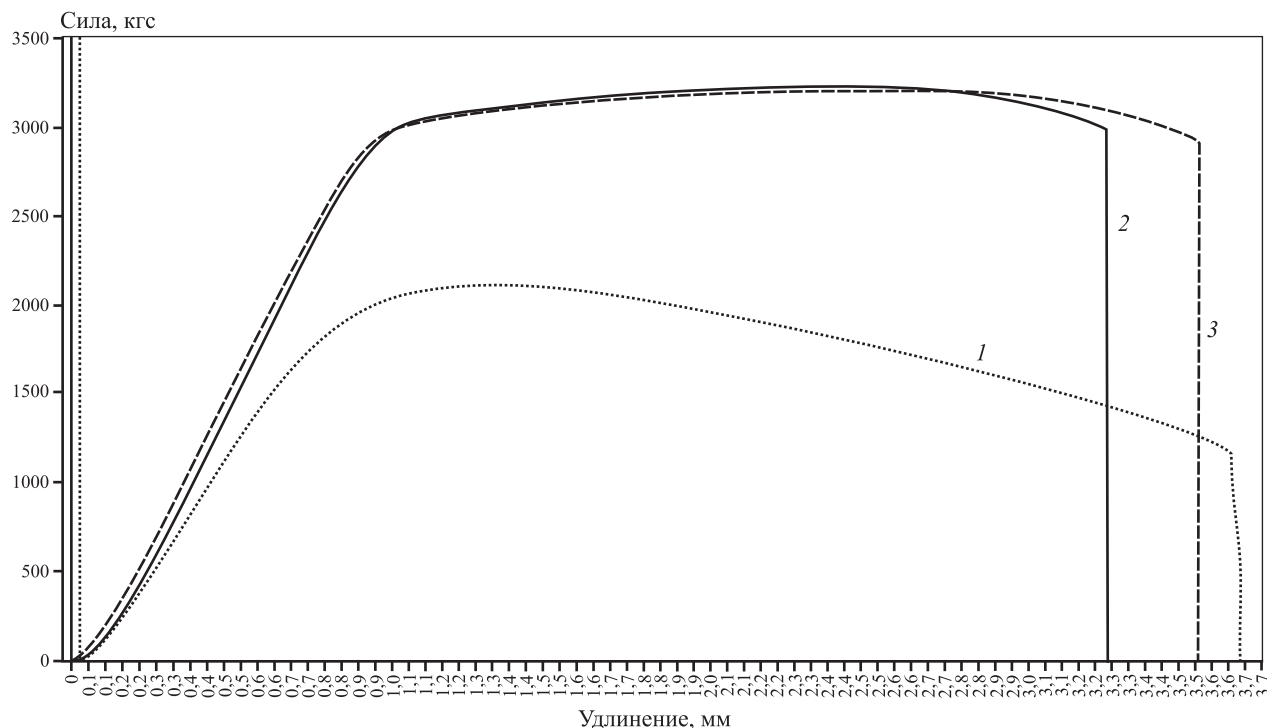


Рис. 4. Деформационные кривые при одноосном растяжении образцов из МС-стали CL50 WS в зависимости от вида постобработки

1 – СЛС; 2 – СЛС + ГИП + ТО1; 3 – СЛС + ГИП + ТО2

Fig. 4. The deformation curves in uniaxial tension of samples made of MS steel of CL50 WS grade depending on the type of post-processing

1 – SLM; 2 – SLM + HIP + HT1; 3 – SLM + HIP + HT2

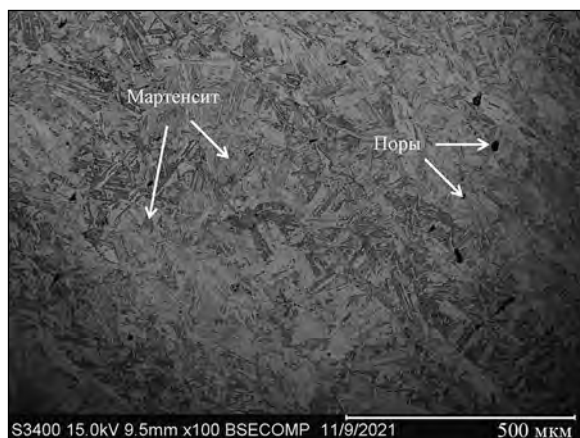


Рис. 5. Микроструктура МС-стали в состоянии СЛС + ГИП

Fig. 5. The microstructure of MS steel in SLM + HIP state

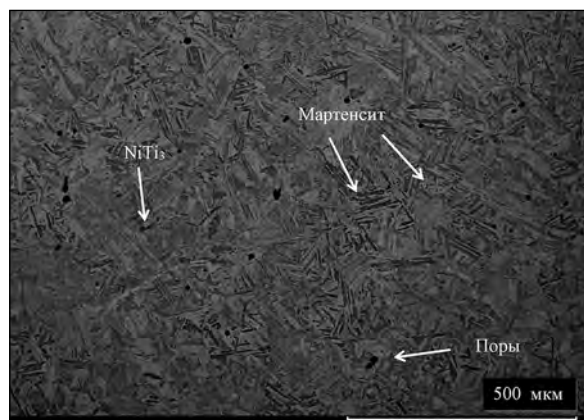


Рис. 6. Микроструктура МС-стали в состоянии СЛС+ ГИП + ТО2

Fig. 6. The microstructure of MS steel in the state of SLM + HIP + HT2

структуры, но с меньшим размером зерен (рис. 6). В результате «мартенситного» старения легирующие элементы образуют пластичную матричную фазу — мартенсит замещения, армированный дисперсными высокопрочными равномерно распределенными выделениями избыточной интерметаллидной фазы NiTi_3 со средним размером кристаллитов 10 мкм. Идентификацию данной фазы подтвердили методом ПЭМ при *in situ* исследовании структурных превращений при нагреве ламели. Выделение из пересыщенного твердого раствора фазы NiTi_3 начинается при температуре 570 °C, соответствующей температуре старения (рис. 7).

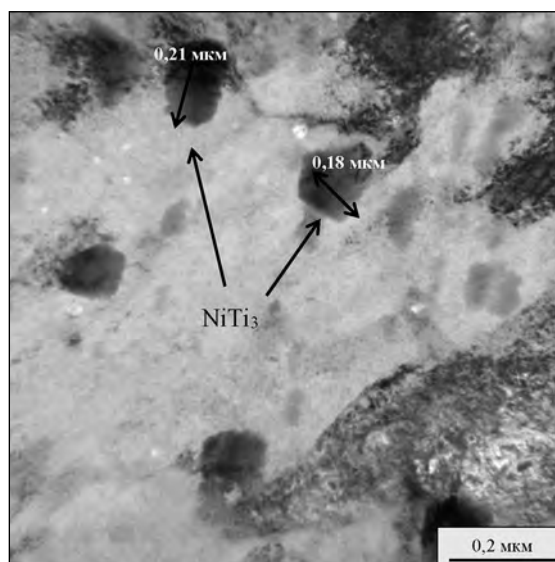


Рис. 7. ПЭМ-изображение выделившейся фазы

Fig. 7. TEM image of the precipitated phase

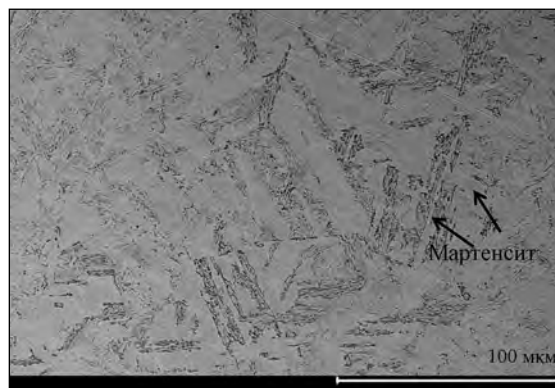


Рис. 8. Микроструктура СЛС-образца после обработки ГИП + ТО1

Fig. 8. The microstructure of SLM sample after HIP + HT1

Постобработка по режиму ГИП + ТО1 также привела к образованию упрочняющей фазы, но дополнительная закалка после ГИП способствовала укрупнению мартенситной структуры (рис. 8).

Исследования тонкой структуры СЛС-образцов методом ПЭМ выявили в междендритном пространстве зерна фазы NiTi_3 . В результате расчета параметров кристаллических решеток частиц по Фурье-трансформациям определены параметры ОЦК-решетки $a = 0,210 \div 0,247$ Å при табличных значениях $a = 0,289 \div 0,607$ Å. Для данного типа стали характерно образование двойников (рис. 9). Незначительное отклонение параметров кристал-



Рис. 9. Фурье-трансформации выделившейся с поверхности фазы

Fig. 9. The Fourier transforms separated from the surface of phase

лических решеток выявленных фаз от табличных значений связано с растворением в них легирующих и примесных элементов.

Фрактографический анализ показал, что образцы разрушались с образованием шейки, т.е. превалировала пластическая составляющая деформации, и разрушение протекало с поверхности. Вначале возникал вязкий срез, приводящий к отрыву. Макропластичный излом был образован по механизму среза. Микромеханизм разрушения — вязкий ямочный. Подобный характер разрушения типичен для мартенситно-стареющих сталей, независимо от способа получения материала [13–22]. На рис. 10 показаны микромеханизм (а) и внешний вид изломов (б–г).

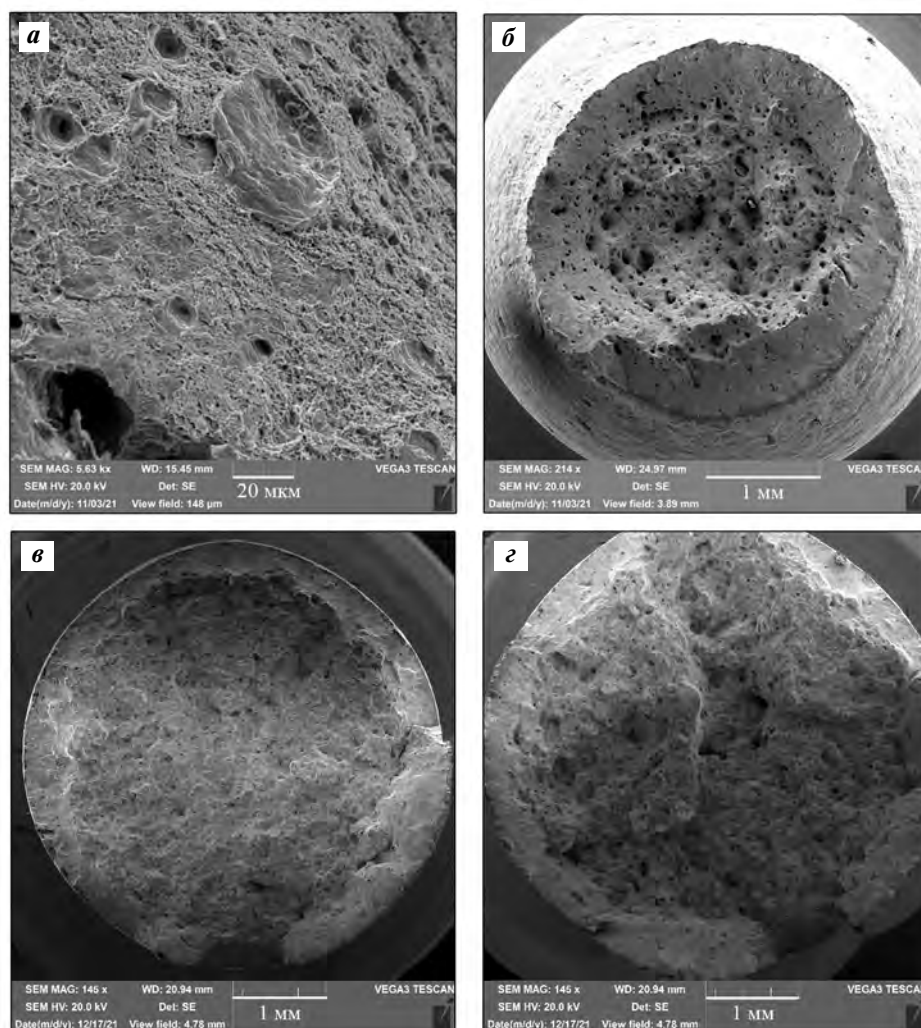


Рис. 10. Внешний вид изломов

а — микромеханизм; б — ГИП; в — ГИП, закалка и старение; г — ГИП и старение

Fig. 10. The appearance of fractures

а — micromechanism; б — HIP; в — HIP, hardening and aging; г — HIP and aging

Выводы

1. В процессе горячего изостатического прессования по выбранным режимам происходит рекристаллизация субзеренной структуры СЛС-образцов мартенситно-стареющей стали с формированием однородной структуры. В результате старения легирующие элементы образуют пластичную матричную фазу — мартенсит замещения, дисперсно-упрочненную выделениями избыточной фазы NiTi_3 .

2. ГИП в сочетании с термообработкой (закалка + старение) обеспечивает 2-кратное снижение остаточной пористости и 1,5-кратный прирост значений предела прочности и условного предела текучести.

3. СЛС-образцы из МС-стали разрушаются с образованием шейки по вязко-ямочному механизму, что характерно для мартенситно-стареющих сталей независимо от способа их получения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда (проект № 19-79-10226).*

Acknowledgments: *The work was performed with the financial support from the Russian Science Foundation (Project No. 19-79-10226).*

Литература/Reference

1. Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. М.: Металлургия, 1982.
Pikering F.B. Physical metallurgy and development of steels. Moscow: Metallurgiya, 1982 (In Russ.).
2. Панов В.С., Чурилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Учеб. для вузов. М.: МИСиС, 2001.
Panov V.S., Churilin A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and products from them. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
3. Бабич Б.Н. Металлические порошки и порошковые материалы. М.: Экомет, 2005.
Babich B.N. Metal powders and powder materials. Moscow: Ekomet, 2005 (In Russ.).
4. Раковский В.С., Силаев А.Ф., Ходкин В.И., Фаткуллин О.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1974.
Rakovskii V.S., Silaev A.F., Hodkin V.I., Fatkullin O.Kh. Powder metallurgy of heat-resistant alloys and refractory metals. Moscow: Metallurgiya, 1974 (In Russ.).
5. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Производство металлических порошков. Т. 1. Формование и спекание порошков: Учеб. для вузов. М.: МИСИС, 2001.
Libenson G.A., Lopatin V.Yu., Komarnitskii G.V. Production of metal powders. Vol. 1. Formation and sintering of powders. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
6. Акименко В.Б., Гуляев И.А., Калашникова О.Ю., Секачев М.А., Гаврилов В.А., Гаврилов С.А. Железные и легированные порошки в России — промышленные технологии и перспективные разработки. В сб.: *Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка*. Ч. 1. Под. ред. П.А. Витязь. Минск: Институт порошковой металлургии, 2011. С. 60—65.
Akimenko V.B., Gulyaev I.A., Kalashnikova O.Yu., Sekachev M.A., Gavrilov V.A., Gavrilov S.A. Iron and alloyed powders in Russia — industrial technologies and advanced developments. In: Surface engineering. New powder composite materials. Welding. Pt. 1. Ed. P.A. Vityaz'. Minsk: Institut poroshkovoi metallurgii, 2011. P. 60—65 (In Russ.).
7. Оглезнева С.А. Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов: Учеб. пос. Пермь: Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2012.
Oglezneva S.A. Materials science and technology of modern and promising materials. Perm': Izd-vo Perm. nats. issled. politekh. un-ta, 2012 (In Russ.).
8. Ильющенко А.Ф., Савич В.В. Порошковая металлургия — одна из первых аддитивных технологий. В сб.: *Аддитивные технологии, материалы и конструкции: Матер. науч.-техн. конф.* (Гродно, 5—6 октября 2016 г.). Гродно: ГрГУ, 2016. С. 20—30.
Ilyushchenko A.F., Savich V.V. Powder metallurgy is one of the first additive technologies. In: Additive technologies, materials and structures: Proc. sci.-tech. conf. (Grodno, 5—6 Oct. 2016). Grodno: GrGU, 2016. P. 20—30 (In Russ.).
9. Геров М.А., Каясова А.О., Терентьев В.Ф., Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г. Механические свойства и особенности разрушения высокопрочной мартенситно-стареющей стали, полученной селективным лазерным сплавлением. *Деформация и разрушение материалов*. 2021. No. 9. С. 2—10.
Gerov M.V., Kayasova A.O., Kolmakov A.G., Prosvirnin D.V. Mechanical properties and fracture of high-strength maraging steel fabricated by selective laser melting. Russ. Metall. (Metally). 2022. No. 4. P. 309—315. DOI: 10.1134/S0036029522040139.
10. Ullah R., Akmal J.S. Anisotropy of additively manufactured 18Ni300 maraging steel: threads and surface characteristics. *Procedia CIRP*. 2020. Vol. 93. P. 68—78.

11. Kucerova L., Zetkova I., Jenicek S., Burdova K. Hybrid parts produced by deposition of 18Ni300 maraging steel via selective laser melting on forged and heat treated advanced high strength steel. *Add. Manuf.* 2020. Vol. 32. P. 100—111.
12. Караваев А.К., Пучков Ю.А. Исследование структуры и свойств сплава ALSI10MG, полученного методом селективного лазерного сплавления. *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. 2020. No. 5. С. 71—85.
Karavaev A.K., Puchkov Yu.A. Study of the structure and properties of the ALSI10MG alloy obtained by selective laser melting. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Mashinostroenie*. 2020. No. 5. P. 71—85 (In Russ.).
13. Deng H., Qiu W., Cao S., Chen L., Hu Z., Wei Y., Xia Z., Zhou L., Cui X., Tang J. Heat-treatment induced microstructural evolution and enhanced mechanical property of selective laser melted near beta Ti—5Al—5Mo—5V—3Cr—1Zr alloy. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 858. Art. 158351.
14. Богачев И.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование микроструктуры и свойств коррозионностойкой стали системы Fe—Cr—Ni, полученной методом селективного лазерного сплавления. *Тр. ВИАМ*. 2019. No. 3 (75). С. 3—13.
Bogachev I.A., Sul'yanova E.A., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Investigation of the microstructure and properties of corrosion-resistant steel of the Fe—Cr—Ni system obtained by selective laser alloying. *Trudy VIAM*. 2019. No. 3 (75). P. 3—13 (In Russ.).
15. Nigon G.N., Isgor O.B., Pasebani S. The effect of annealing on the selective laser melting of 2205 duplex stainless steel: Microstructure, grain orientation, and manufacturing challenges. *Opt. Laser Technol.* 2021. Vol. 134. Art. 106643.
16. Rasa T., Anderson J., Svensson L.-E. Microstructure of selective melted alloy 718 in As-manufactured and post heat treated condition. *Proc. Manuf.* 2018. P. 450—458.
17. Yang W., Zhang X., Ma F., Dong S., Jiang J. Selective laser melting of 1.2738 mold steel: densification, microstructure and microhardness. *Mater. Res. Express*. 2021. Vol. 8. Iss. 1. Art. 016525.
18. Tan C., Zhou K., Ma W., Zhang P., Liu M., Kuang T. Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel. *Mater. Desing.* 2017. Vol. 134. P. 23—34.
19. Hong Y., Dong D.D., Lin S.S., Wang W., Tang C.M., Kuang T.C., Dai M.J. Improving surface mechanical properties of the selective laser melted 18Ni300 maraging steel via plasma nitriding. *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 406. Art. 126675.
20. Sun H., Chu X., Liu Z., Gisele A., Zou Y. Selective laser melting of maraging steels using recycled powders: A comprehensive microstructural and mechanical investigation. *Metall. Mater. Trans. A*. 2021. Vol. 52. Iss. 5. DOI: 10.1007/s11661-021-06180-1. P. 52.
21. Mayer H., Schuller R., Fitzka M., Tran D., Pennings B. Very high cycle fatigue of nitrided 18Ni maraging steel sheet. *Int. J. Fatig.* 2014. Vol. 64. P. 140—146.
22. Yin S., Chen C., Yan X., Feng X., Jenkins R., O'Reilly P., Liu M., Li H., Lupoi R. The influence of aging temperature and aging time on the mechanical and tribological properties of selective laser melted maraging 18Ni-300 steel. *Add. Manuf.* 2018. Vol. 22. P. 592—600.

Памяти Юрия Михайловича Максимова

(12.09.1939 – 19.08.2022)

19 августа 2022 г. на 83-м году ушел из жизни выдающийся ученый, научный руководитель научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ Юрий Михайлович Максимов, являющийся основоположником Томской школы исследователей, специализирующихся в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).



Юрий Михайлович родился 12 сентября 1939 г. в городе Вятка (ныне – Киров). В 1950 г. семья Максимовых переехала в Томск, где после окончания школы он поступил на физико-технический факультет Томского государственного университета (ТГУ), выбрав специальностью баллистику.

Ю.М. Максимов окончил ТГУ в 1965 г. с квалификацией «инженер-механик». В 1969 г. произошло знаменательное событие, которое предопределило всю его дальнейшую жизнь: молодого специалиста направили в аспирантуру Института химической физики АН СССР, где ему выпала уникальная возможность учиться у великих прославленных ученых физико-химиков – Нобелевского лауреата Н.Н. Семенова и первооткрывателя процесса СВС А.Г. Мержанова, чьи традиции и методы работы он позднее внедрил и поддерживал до конца своей жизни в созданном им коллективе единомышленников.

В разные годы под руководством Юрия Михайловича были защищены докторские и кандидатские диссертации, им в соавторстве опубликовано свыше 400 научных работ, в том числе 4 монографии, получено 82 авторских свидетельства и патента. В 2017 г. в издательстве «Elsevier» вышла «Энциклопедия СВС» (Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis), в которой Ю.М. Максимов является соредактором и автором многих статей.

Научные работы Ю.М. Максимова получили широкую известность и мировое признание. Перечислим только некоторые результаты исследований, проведенных под руководством Юрия Михайловича: впервые показана роль контактных эвтектик в процессах синтеза; с помощью ультразвукового поля осуществлен перевод капиллярного режима горения в диффузионный; экспериментально выявлен спиновый режим горения безгазовых систем; показана возможность управления волной горения магнитным полем;

исследовано влияние разупорядоченных сплавов на кинетику реакции в волне горения; обнаружено явление ультразвукового излучения при горении безгазовых и гибридных систем; экспериментально изучен процесс сверхадиабатического разогрева при горении гибридных систем; построены математические модели структурных и фазовых превращений в волнах безгазового горения.

Ю.М. Максимов создал новое научное направление «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях воздействия физических полей», в рамках которого Юрий Михайлович с сотрудниками обнаружили и исследовали новые физические явления в волнах СВС.

Под руководством Ю.М. Максимова разработана и внедрена в ПО «Ижсталь» и на Чусовском металлургическом заводе технология азотирования ферросплавов, которая была запатентована в 12 зарубежных странах, в том числе в Австрии, Англии, Германии, Нидерландах, Италии, США, Швеции, Японии, Франции, Китае. С его участием создана технология синтеза крупногабаритных керамических фильтров нового поколения, опытные партии которых успешно использовались в АО «Саянскхимпласт», на станции по очистке артезианской воды.

Юрий Михайлович Максимов являлся членом Объединенного ученого совета по химическим наукам СО РАН, членом редакционных коллегий

международных журналов «International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis», «Journal of Materials Synthesis and Processing» и «Горение и плазмохимия», российских журналов «Физика горения и взрыва», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия». С 2002 г. Ю.М. Максимов был председателем Западно-Сибирского регионального отделения «Теория и практика процессов СВС» при Министерстве промышленности, науки и технологии РФ. Юрий Михайлович являлся членом организационных и международных консультативных комитетов на всех международных симпозиумах по СВС, которые проводятся в разных странах начиная с 1991 г.

Много внимания Ю.М. Максимов уделял проблеме интеграции науки и образования, подготовке научных кадров, читал лекции по теории и практике процессов СВС в Томском государственном университете.

Юрий Михайлович неоднократно выступал с лекциями в Финляндии, Словакии, Китае, Израиле, проводил академические исследования по приглашению в США, в Калифорнийском университете.

Научно-педагогическая деятельность Ю.М. Максимова отмечена многими государственными наградами и благодарностями, а в 1986 г. он занесен на Доску почета Томского государственного университета. В 2007 г. ему было присвоено звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации». В 2018 г. РОО «Томское профессорское собрание» присвоило Юрию Михайловичу почетное звание «Профессор года». В 2019 г. он награжден почетным знаком СО РАН «Золотая сигма», медалью «За отличие» мэра города Томска.

Юрий Михайлович был доброжелательным и общительным человеком. Он смог создать атмосферу истинного творчества, вдохновения и стремления к новым знаниям и научным открытиям в коллективе. К нему всегда могли обратиться за советом и поддержкой студенты и молодые ученые по самым разным вопросам, зная, что он не останется безучастным к их проблемам. Он был прекрасным семьянином и отцом.

Родные, друзья, коллеги и ученики безгранично благодарны Юрию Михайловичу за помощь и заботу и искренне скорбят о постигшей утрате ими близкого человека.

Светлая Вам память, Юрий Михайлович!



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

Учредителем журнала является НИТУ «МИСИС».

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

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

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

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

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

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



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



Учредителем журнала является НИТУ «МИСИС». 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@misis.ru
<http://www.powder.misis.ru/jour>

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