

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

2 - 2017

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

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») – ISSN: 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

ООО «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)
Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, 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./факс: (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru
Интернет: <http://powder.misis.ru>
Ведущий редактор Кудинова А.А.
Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» – индекс 80752
Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 44337

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,25.

Сдано в набор 15.05.2017 г. Подписано в печать 15.06.2017 г.
Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

©  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», 2017 г.

Главный редактор

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

Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка
Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара
Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск
Gutman E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria
Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск
Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia
Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород
Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghausen, Germany
Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ИТА «Порошковая металлургия», Москва
Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва
Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan
Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва
Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва
Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва
Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ВолгГТУ, Волгоград
Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск
Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical Univ. of Denmark, Roskilde, Denmark
Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA
Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург
Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь
Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург
Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул
Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург
Rustichelli F. – Prof., Dr., Univ. of Marches, Ancona, Italy
Скорород В.В. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАНУ, Киев
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, проф., НИТУ «МИСиС», Москва
Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва
Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

2 - 2017

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of Springer publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

Address for correspondence: p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

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

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

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

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 80752)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10,25.

Signed print 15.06.2017 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

© ПИИ ФП, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya», 2017

Editor-in-Chief

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

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Institute of Structural Macrokineitics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia

Amosov A.P. – Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

Blinkov I.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Chukin M.V. – Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

Danninger H. – Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria

Dorofeyev V.Yu. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia

Gutmanas E.Y. – Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

Estrin Yu.Z. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia

Kolobov Yu.R. – Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

Komlev V.S. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia

Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany

Korolyov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Scientific and Technical Association «Powder Metallurgy», Moscow, Russia

Kostikov V.I. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Kudinov V.V. – Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia

Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan

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

Maksimov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark

Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA

Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Oglezneva S.A. – Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia

Ordanian S.S. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

Panov V.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

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

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

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

Shtansky D.V. – Prof., 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

Skorokhod V.V. – Prof., Dr., Acad. of the NAS, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS Ukraine, Kiev, Ukraine

Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

Vityaz' P.A. – Prof., Dr., Acad. of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

- Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н.**
Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта из хлоридных расплавов 4

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

- Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непапшев А.А., Рувимов С.С., Мукасьян А.С.**
Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки 14

- Крохалев А.В., Харламов В.О., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И.**
О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания 22

- Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Сорокин М.Н.**
Снижение содержания металлов в алмазном слое поликристаллов РСД методами химического и электрохимического травления 31

- Дворник М.И., Зайцев А.В.**
Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву 39

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И.**
СВС-металлургия литых материалов на основе MAX-фазы Cr₂AlC 47

- Пацера Е.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Тимофеев А.Н.**
Исследование возможности получения однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta, Hf)C методом СВС 55

- Прибытков Г.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г.**
Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС 64

- Щукин А.С., Вадченко С.Г., Сычёв А.Е.**
Особенности формирования микроструктуры в системе Ni–Al–W в процессе СВС 72

Хроника

- Валерию Ивановичу Костикову – 80 лет 79
Памяти выдающегося ученого –
Анатолия Демьяновича Верхотурова 81

Contents

Production Processes and Properties of Powders

- Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N.**
Electrochemical synthesis of ultrafine intermetallic powders based on lanthanum and cobalt from chloride melts 4

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S.**
Formation of amorphous structures and their crystallization in Cu–Ti system by high-energy ball milling 14

- Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuzmin S.V., Lysak V.I.**
On the possibility of obtaining hard alloys from mixtures of carbide powders and metals by explosive compacting without sintering 22

- Polushin N.I., Ovchinnikova M.S., Sorokin M.N.**
Reducing metal content in PCD polycrystalline diamond layer by chemical and electrochemical etching 31

- Dvornik M.I., Zaitsev A.V.**
Change in strength, hardness and cracking resistance in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy 39

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yukhvid V.I.**
SHS metallurgy of Cr₂AlC MAX phase based cast materials 47

- Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Timofeev A.N.**
Research on the possibility of producing (Ta,Hf)C single-phase tantalum-hafnium carbide by SHS 55

- Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskii A.V., Krinitsyn M.G.**
Phase composition and structure of TiC – HSS steel binder produced by SHS method 64

- Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Sytschev A.E.**
Features of microstructure formation in Ni–Al–W system during SHS 72

Chronicle

- Valery Ivanovich Kostikov celebrates his 80th birthday 79
In memory of distinguished scholar
Anatoly Demjanovich Verkhoturov 81

УДК 541.135

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-4-13

Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта из хлоридных расплавов

© 2017 г. **Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, М.Н. Калибатова, Р.А. Мукожева**

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 10.03.16 г., доработана 22.11.16 г., подписана в печать 01.12.16 г.

Изучено совместное электровосстановление хлоридных комплексов лантана LaCl_6^{3-} и кобальта CoCl_4^{2-} в эквимольном расплаве KCl-NaCl на вольфрамовом электроде. Из результатов вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения La и Co на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившимся кобальтом, различаются более чем на 1,0 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов La и Co возможен только в кинетическом режиме. Разработан способ высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов лантана и кобальта в галогенидных расплавах. Выявлены условия реализации совместного электровосстановления ионов La^{3+} и Co^{2+} , на основе которых показана принципиальная возможность прямого электрохимического синтеза интерметаллидов лантана. Установлено, что механизм электросинтеза определяется условиями проведения электролиза. В потенциостатических условиях (при потенциалах отрицательнее потенциалов выделения более электроотрицательного элемента – лантана) имеет место совместное выделение La и Co , и процесс синтеза определяется энергией активации реакции взаимодействия лантана с кобальтом на катоде. В целом процесс электросинтеза интерметаллидов на основе La и Co определяется взаимосвязанными параметрами – составом электролитической ванны и напряжением на ней. Проведен высокотемпературный электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта (Co_3La_2 , Co_7La_2 , Co_{13}La) из хлоридных расплавов.

Ключевые слова: электрохимический синтез, ультрадисперсные порошки, интерметаллиды лантана и кобальта, хлоридный расплав.

Кушхов Х.Б. – докт. хим. наук, профессор кафедры неорганической и физической химии КБГУ (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

Виндижева М.К. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: madzera_vin@yahoo.com.

Калибатова М.Н. – аспирант той же кафедры. E-mail: nafonova.marina@yandex.ru.

Мукожева Р.А. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: karashaeva@mail.ru.

Для цитирования: Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н. Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта из хлоридных расплавов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-4-13.

Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N.

Electrochemical synthesis of ultrafine intermetallic powders based on lanthanum and cobalt from chloride melts

The paper studies the combined electroreduction of lanthanum LaCl_6^{3-} and cobalt CoCl_4^{2-} chloride complexes in an equimolar KCl-NaCl melt at a tungsten electrode. As it follows from the results of volt-ampere measurements, potentials of La and Co reduction at a tungsten electrode coated with preliminary reduced cobalt differ by more than 1,0 V. Therefore, the electrochemical synthesis of La and Co intermetallics is possible only in the kinetic regime. The paper develops the method for the high-temperature electrochemical synthesis of lanthanum and cobalt intermetallic powders in halide melts. The paper determines conditions for realization of the combined electroreduction of La^{3+} and Co^{2+} ions, on the basis of which the paper demonstrates the principal possibility of the direct electrochemical synthesis of lanthanum intermetallics. The paper establishes that the electrosynthesis mechanism is determined by electrolysis conditions. Under potentiostatic conditions (when potentials are more negative than potentials for reduction of the more electronegative element – lanthanum) the combined reduction of La and Co takes place, and the synthesis process is determined by the activation energy of the interaction reaction between lanthanum and cobalt at the cathode. In general, the electrosynthesis of La - and Co -based intermetallics is determined by the following interrelating parameters – the composition of the electrolytic bath and the voltage across it. The paper describes the high-temperature electrochemical synthesis of lanthanum- and cobalt-based ultra-fine powders of intermetallics (Co_3La_2 , Co_7La_2 , Co_{13}La) from chloride melts.

Keywords: electrochemical synthesis, ultra-fine powders, lanthanum and cobalt intermetallics, chloride melt.

Kushchov Kh.B. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the Department of inorganic and physical chemistry of Kabardino-Balkarian State University (360004, Russia, Nalchik, Chernyshevsky str., 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

Vindizheva M.K. – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor of the same Department. E-mail: madzera_vin@yahoo.com.

Kalibatova M.N. – Graduate student of the same Department. E-mail: nafonova.marina@yandex.ru.

Mukozheva R.A. – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor of the same Department. E-mail: karashaeva@mail.ru.

Citation: Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N. Elektrokhimicheskiy sintez ul'tradispersnykh poroshkov intermetallidov na osnove lantana i kobal'ta iz khlordidnykh rasplavov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-4-13.

Введение

Сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) с кобальтом — большой класс магнетиков, обладающих широким спектром уникальных магнитных характеристик [1–5], рядом ценных электронно-оптических [6, 7] и химических свойств [8], благодаря которым они эффективно используются в различных областях современной техники. Будучи традиционно функциональным, лантан — один из редкоземельных элементов, который успешно применяется во многих областях науки и техники: в металлургии, химической инженерии и т.д. Соединения, полученные из РЗМ, такие как LaCo_5 , LaCo_{13} , обладают высокими магнитными характеристиками — огромной магнитной анизотропией и гигантской магнитоотрицательностью [4], что, в свою очередь, делает возможным получение более сильных магнитов, чем на основе железа. Такие соединения получили применение как постоянные магниты в электронных лампах (магнетронах), магнитофокусирующих системах, микроскопах.

Известен ряд методов получения интерметаллидов лантана и кобальта:

- твердофазное спекание порошков металлических лантана и кобальта;
- диффузионное насыщение металлического кобальта при электровосстановлении лантана в ионных расплавах;
- прямое электроосаждение из ионных жидкостей.

Так, в работе [9] изготовлены порошки магнитных наноконкомпозитов $\text{LaCo}_5/\text{LaCo}_{13}$ сплавлением смеси порошков LaCo_5 и La_2Co_7 с последующим горячим прессованием при температуре 580–810 °С.

Диффузионным насыщением металлического кобальта лантаном в галогенидных расплавах [10] получены интерметаллиды лантана и кобальта из расплава $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3$ при температуре 700 °С. Однако этим способом можно получить диффузионный слой толщиной всего в несколько десятков микрометров в течение 4 ч.

Известны исследования китайских ученых по

изучению совместного электровосстановления ионов лантана и кобальта и синтеза соединений на их основе. Так, в работе [11] рассмотрено совместное электровосстановление ионов лантана с ионами кобальта в расплаве мочевины—бромид натрия на графитовом и медном катодах. Авторы установили, что лантан выделяется при более отрицательных потенциалах, чем потенциалы электровосстановления ионов кобальта. Ими был получен сплав $\text{La}-\text{Co}$ в виде пленки на медном электроде при температуре 125 °С, в которой содержание лантана при катодной плотности тока, равной 0,015 В/см², составило 63,54 мас. %.

В работе [11] был изучен механизм процесса получения $\text{La}-\text{Co}$ -сплавов в расплавленном электролите ацетамид—мочевина—бромид натрия при $T = 353$ К. Было показано, что процесс восстановления ионов Co^{2+} в металлический кобальт является необратимым с коэффициентом переноса 0,25 и коэффициентом диффузии $7,46 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Ион La^{3+} не восстанавливается в металлический лантан напрямую, а соосаждается с кобальтом. Содержание лантана в сплаве $\text{La}-\text{Co}$ растет с увеличением катодного перенапряжения, молярного соотношения компонентов и времени электролиза и достигает максимального значения 66,32 %.

Позже авторами [12] изучены процессы электровосстановления Co^{2+} и Ni^{2+} до металлических Co и Ni в расплаве мочевины—бромид натрия при $T = 393$ К. Они являются необратимыми и происходят в одну стадию. Осуществлены процессы совместного электровосстановления La^{3+} с ионами Co^{2+} или Ni^{2+} . Посредством потенциостатического электролиза получены аморфные пленки $\text{La}-\text{Co}$ и $\text{La}-\text{Ni}$.

Электрохимическое поведение ионов La^{3+} на платиновом электроде в системе диметилсульфоксида исследовано в работе [13]. Экспериментальные результаты показали, что электровосстановление ионов La^{3+} является необратимым. В этой системе получены аморфные пленки с металлическим блеском, однородной поверхностью и раз-

мером около 100 нм. Авторами также измерены их магнитные свойства.

В работе [14] приводится способ получения сплавов на основе лантана и кобальта методом прямого электроосаждения их ионов в ионных жидкостях. Авторами [15] показана возможность совместного электровосстановления ионов La^{3+} и Co^{2+} с последующим электрохимическим синтезом сплава La—Co в расплавленной системе ацетамид—мочевина—бромид натрия.

В работе [16] изготовлены нанопроволоки из сплава La—Co в режиме реверсирования постоянного тока в расплавленной системе мочевина — бромид натрия — бромид калия с использованием анода из пористого оксида алюминия. Анализ показал, что полученные нанопроволоки LaCo_{13} имеют кубическую гранцентрированную решетку, а их диаметр составляет около 200 нм.

В связи с этим представляет интерес разработка новых перспективных технологий получения интерметаллидов на основе лантана и кобальта. Нам кажется, что одним из таких методов может быть электрохимический синтез интерметаллидов лантана и кобальта путем совместного электровосстановления La и Co в хлоридных расплавах.

Поэтому целью настоящей работы было изучение закономерностей совместного электровосстановления ионов La^{3+} и Co^{2+} в хлоридных расплавах и разработка процесса электрохимического синтеза интерметаллидов лантана и кобальта в виде ультрадисперсных порошков.

Методика исследований

Безводные хлориды лантаноидов — сильногигроскопичные вещества. На воздухе они легко гидролизуются, образуя гидраты, поэтому работать с ними нужно в атмосфере инертного газа. С учетом этого опыты выполнялись в атмосфере аргона, очищенной от следов влаги и кислорода. В этих целях технический аргон пропускался через колонки с силикагелем и пентаоксидом фосфора, а также через титановую губку, нагретую до 1073 К. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке при $T = 973$ К. Контакт расплава с кислородсодержащими материалами тщательно избегали.

В трехэлектродной ячейке рабочим электродом служил полупогруженный вольфрамовый ($d = 0,33$ см) игольчатый электрод. В качестве электрода сравнения выбран полупогруженный элект-

род из стеклоглеродного стержня марки СУ-2000, так как он позволял избежать применения кислородсодержащих диафрагм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоглеродный тигель. Катод, использованный при проведении экспериментов, был предварительно отполирован по методике, приведенной в [17].

Электрохимический синтез интерметаллидов лантана и кобальта проводился в двухэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил полупогруженный вольфрамовый электрод, а анодом и одновременно контейнером для расплава — стеклоглеродный тигель.

В качестве растворителя использовалась эквимолярная смесь хлоридов натрия и калия, которую готовили из предварительно перекристаллизованных и высушенных при $T = 423 \div 473$ К под вакуумом хлоридов с последующим их плавлением в атмосфере аргона.

Для удаления кристаллизационной воды из 6-водного хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) кристаллогидрат помещали в специальную ячейку и барботировали сухим хлористым водородом, постепенно повышая температуру до 523 К [18]. Ион лантана вводили в расплав в виде безводного ультрасухого (99,99 %) трихлорида лантана (ООО «Ланхит», г. Москва). Безводные хлориды лантана и кобальта (II) хранились в перчаточном боксе (LABstar 50 «MBraun», Германия). Все операции расфасовки и приготовления навесок проводили также в боксе. Концентрационный диапазон CoCl_2 и LaCl_3 в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ составлял $(1,0 \div 7,5) \cdot 10^{-4}$ и $(4,0 \div 6,5) \cdot 10^{-4}$ моль/см³ соответственно.

Электролиз проводили с использованием источника постоянного тока БП-5А. Так как продукты электролиза формируются на катоде в виде металлосолевой «груши» (рис. 1, а), поэтому процесс их отмывки играет важную роль, так как остатки электролита электролизной ванны растворяются только при многократном кипячении в дистиллированной воде с последующей декантацией, после которой осадок центрифугируют и высушивают. В большинстве случаев металлосолевая груша не удерживается на электроде и падает на дно контейнера (рис. 1, б). Полученный осадок довольно мелкодисперсный и обладает магнитными свойствами (рис. 1, г и д).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов синтезированных соединений осуществляли на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER. Размер

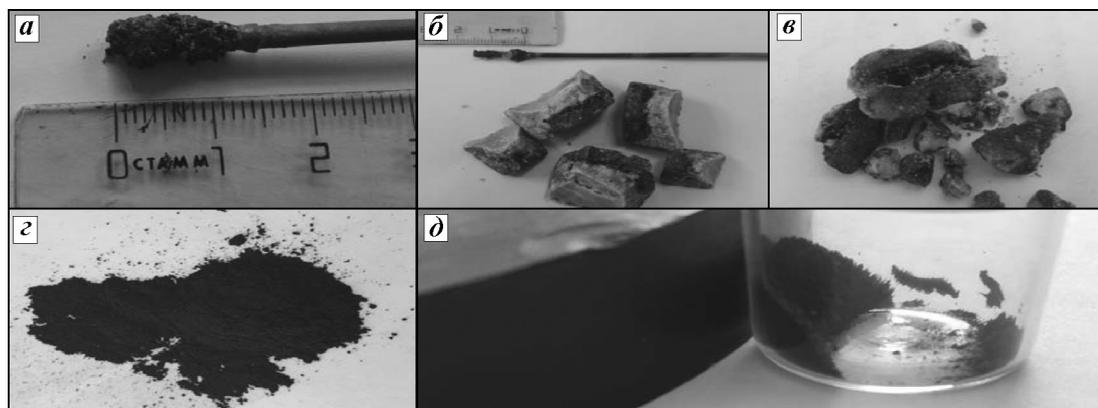


Рис. 1. Фотографии электролизной груши и порошков интерметаллидов лантана и кобальта, полученных на вольфрамовом электроде электролизом расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$ при $T = 973 \text{ K}$ и напряжении на ванне $2,8 \text{ В}$

a – электролизная груша; *б, в* – порошки, не отмытые от остатков электролита; *з* и *д* – отмытые порошки

частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech.

Исследования структуры, строения и размеров частиц, а также элементный анализ поверхности изучаемых образцов синтезированных лантан-кобальтовых интерметаллидов проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 LMN («Tescan», Чехия) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа X-max («Oxford instruments», Великобритания).

Результаты и их обсуждение

С целью определения условий совместного электровосстановления ионов лантана и кобальта были проведены вольтамперные измерения в эквимольном расплаве NaCl-KCl , содержащем хлориды кобальта и лантана. Последовательность их проведения была такова: вначале изучали процессы восстановления ионов лантана и кобальта, затем — процессы их совместного электровосстановления.

Поляризационные кривые электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплаве KCl-NaCl относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения приведены на рис. 2. При добавлении в расплав $\sim 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ LaCl_3 при потенциалах $-(2,2 \div 2,3) \text{ В}$ на циклических вольтамперных зависимостях появляется только одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов La^{3+} (рис. 2, кр. 2–4).

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CoCl_2 . При введении в расплав NaCl-KCl хлорида кобальта при

потенциалах $-(0,5 \div 0,7) \text{ В}$ на циклических вольтамперных зависимостях появляется одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов кобальта, которая хорошо согласуется с литературными данными [19].

На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы электровосстановления La^{3+} и Co^{2+} на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl ($T = 973 \text{ K}$), содержащем LaCl_3 и CoCl_2 при различных потенциалах реверса, соответ-

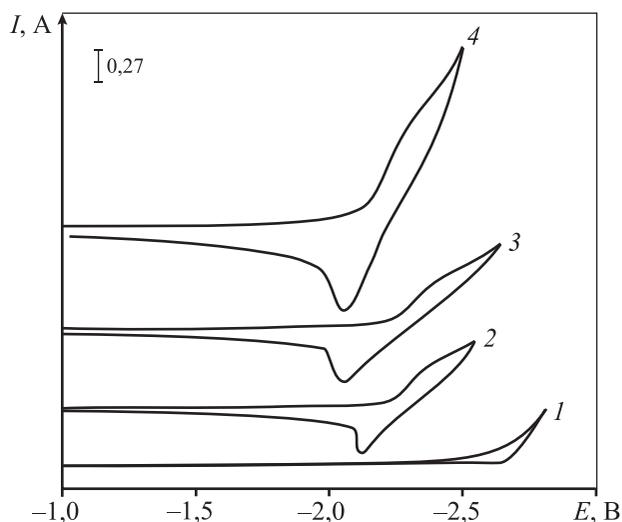


Рис. 2. Вольтамперные зависимости электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплаве KCl-NaCl при последовательном добавлении LaCl_3

1 – фоновый электролит; *2–4* – с добавкой LaCl_3 в количестве, 10^{-4} моль/см³: *2* – 4,0, *3* – 5,0 и *4* – 6,5 $V = 0,2 \text{ В/с}$; $T = 973 \text{ K}$; $S = 0,31 \text{ см}^2$

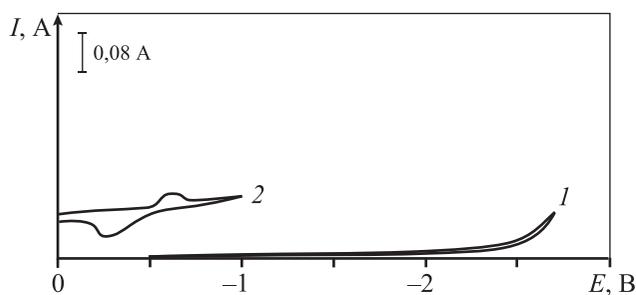


Рис. 3. Вольтамперные зависимости электровосстановления ионов кобальта на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl–KCl–CoCl₂
 1 – фоновый электролит, 2 – с добавкой $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ CoCl₂
 T = 973 К, V = 0,1 В/с, S = 1,5 см²

вующих потенциалу выделения кобальта $-(0,5 \pm 0,7)$ В (рис 4, б) и лантана $-(2,1 \pm 2,2)$ В (рис. 4, а) относительно квазиобратимого стеклоглеродного электрода сравнения. При исследовании процесса совместного электровосстановления ионов Co²⁺ и La³⁺ в расплавленной системе KCl–NaCl–LaCl₃–CoCl₂ мы вводили хлорид кобальта в меньшей концентрации, чем хлорид лантана. Поэтому ток восстановления Co²⁺ в расплаве KCl–NaCl–LaCl₃–CoCl₂ меньше, чем La³⁺, вследствие чего токи выделения Co²⁺ при потенциалах выше $-1,5$ В тоже ниже. В связи с этим в области потенциалов восстановления ионов La³⁺ волна восстановления Co²⁺ не проявляется так отчетливо, как показано на рис. 3 и 4, б.

Отличительной особенностью восстановления LaCl₃ в хлоридном расплаве, содержащем CoCl₂, от ранее полученных результатов по электровосстановлению ионов La³⁺ в эквимольном расплаве KCl–NaCl на вольфрамовом электроде (см. рис. 1) является то, что в первом случае лантан выделяется на вольфрамовом электроде, покрытом металлическим кобальтом. Благодаря этому волна восстановления ионов La³⁺ становится более растянутой по оси потенциалов и смещается в более положительную область. Наблюдаемая деполяризация выделения лантана в хлоридном расплаве, содержащем хлорид кобальта, связана с образованием La–Co-интерметаллидов. Из результатов вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения на вольфрамовом электроде кобальта и лантана, покрытого предварительно выделившимся кобальтом, различаются более чем на 1,0 В. Поэтому электролиз интерметаллидов La и Co возможен только в кинетическом режиме [20, 21].

При этом концентрация ионов кобальта (деполяризатора с более положительным потенциалом восстановления) не должна быть слишком большой, так как при высоком значении предельного тока более электроположительного компонента (Co) не может быть достигнут ток выделения лантана. Результаты, полученные при исследовании совместного электровосстановления ионов La³⁺ и

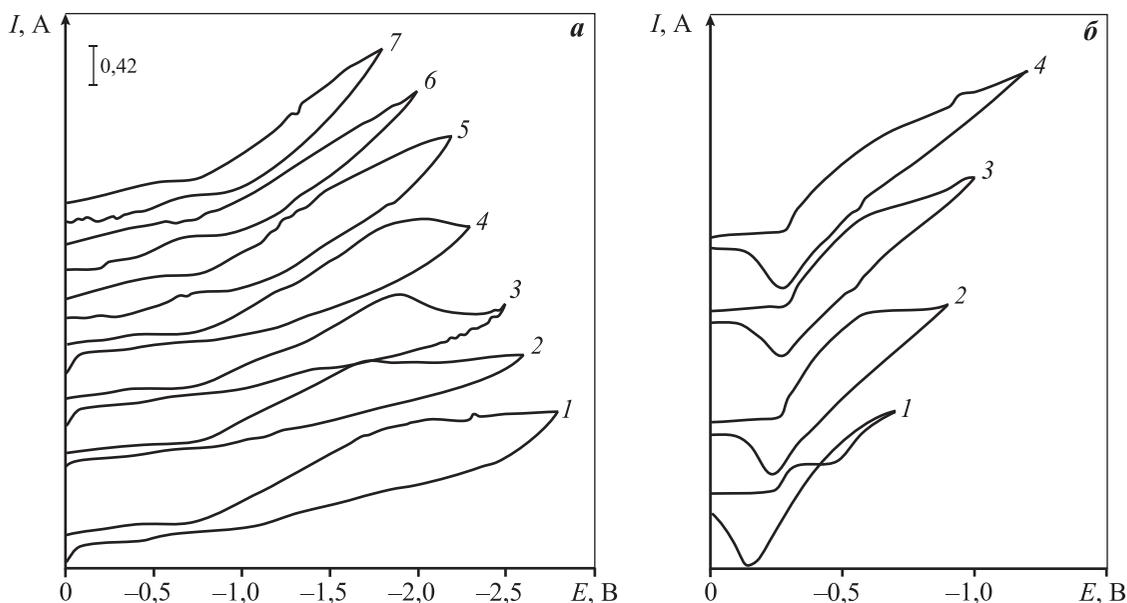


Рис. 4. Вольтамперные зависимости электровосстановления ионов La³⁺ и Co²⁺ в расплаве NaCl–KCl–LaCl₃–CoCl₂, содержащем $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ LaCl₃ и $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ CoCl₂, на вольфрамовом электроде при различных потенциалах реверса

а: $-E = 2,8$ В (1), 2,6 (2), 2,5 (3), 2,3 (4), 2,2 (5), 2,0 (6) и 1,8 (7); б: $-E = 0,7$ В (1), 0,9 (2), 1,0 (3) и 1,2 (4)
 V = 0,5 В/с, электрод сравнения – стеклоглерод, T = 973 К, S = 1,43 см²

Co^{2+} , были использованы при разработке высокотемпературного электрохимического синтеза La–Co-интерметаллидов из хлоридных расплавов.

С целью определения оптимальных условий электрохимического синтеза интерметаллидов на основе лантана и кобальта было изучено влияние концентраций исходных компонентов синтеза в расплаве и напряжения на ванне на ход процесса и состав продукта электролиза.

Влияние концентрации хлорида кобальта на состав катодных осадков

Для определения оптимальных концентраций LaCl_3 и CoCl_2 необходимо учитывать, что

при электросинтезе преимущественно идет выделение более электроположительного компонента — кобальта. Электровосстановление ионов лантана начинается по мере выработки хлорида кобальта. Экспериментально показано, что оптимальная концентрация хлорида кобальта составляет порядка $(1,25 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$ моль/см³. При более высоких ее значениях не удается осуществить процесс совместного электровыделения, так как при большом предельном токе более электроположительного компонента (кобальта) не достигается выделение лантана.

Изучена зависимость состава катодных осадков от содержания хлорида кобальта в электролизной

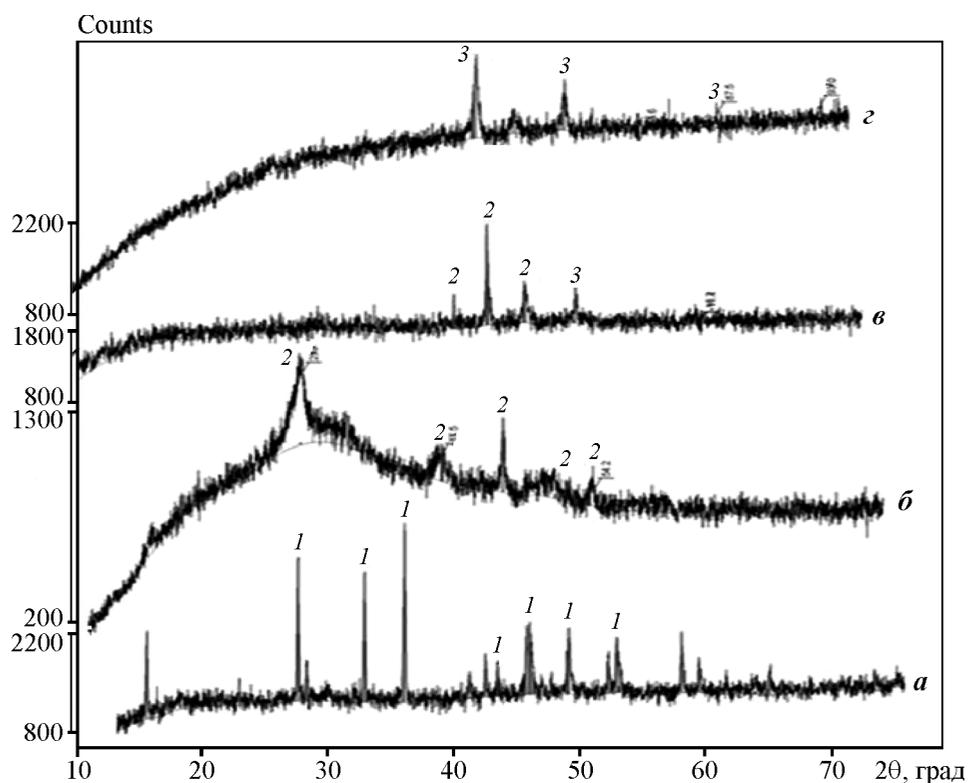


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$ при разных соотношениях концентраций хлоридов кобальта и лантана
 а – $\text{LaCl}_3 : \text{CoCl}_2 = 1 : 0,25$, б – $1 : 0,5$, в – $1 : 0,75$, г – $1 : 1,5$; $E = 2,8$ В, $T = 973$ К
 1 – пик, соответствующий Co_3La_2 , 2 – Co_{13}La , 3 – Co

Таблица 1. Зависимость состава продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$ от мольного соотношения его компонентов

$\text{LaCl}_3, 10^{-4}$ моль/см ³	$\text{CoCl}_2, 10^{-4}$ моль/см ³	$[\text{LaCl}_3] : [\text{CoCl}_2]$	Фаза
5,0	1,25	1:0,25	Co_3La_2
5,0	2,5	1:0,5	Co_{13}La ,
5,0	3,75	1:0,75	Co_{13}La , Co
5,0	7,5	1:1,5	Co

Примечание. $T = 973$ К, $E = 2,8$ В.

ванне при напряжении на ванне $E = 2,8$ В. Фаза интерметаллидов появляется в катодном осадке при мольном соотношении $\text{LaCl}_3 : \text{CoCl}_2 = 1 : 0,25$ в хлоридном расплаве. Результаты рентгенофазового анализа продуктов электролиза расплава $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3-\text{CoCl}_2$ приведены на рис. 5 и в табл. 1.

Влияние напряжения на ванне на состав катодных осадков

Была проведена серия экспериментов при различных напряжениях на ванне в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3-\text{CoCl}_2$. Результаты РФА продуктов электролиза приведены на рис. 6 и в табл. 2.

Стадии процесса электросинтеза интерметаллидов лантана и кобальта

В целом процесс электросинтеза интерметаллидов на основе лантана и кобальта определяется взаимосвязанными параметрами — составом электролитической ванны и напряжением на ванне. При определенном составе электролита конкретный механизм электросинтеза будет определяться условиями проведения электролиза.

В потенциостатических условиях электролиза до потенциала выделения металлического лантана будет выделяться только кобальт, а интерметаллиды не будут образовываться. А при потенциалах отрицательнее потенциала выделения более электроотрицательного компонента (лантана) будет иметь место совместное электровыделение кобальта и лантана, и процесс электросинтеза будет лимитироваться энергией активации реакции взаимодействия атомов Co и La на катоде.

В гальваностатическом режиме при плотностях тока, меньших предельной плотности тока выделения кобальта, ионы лантана не будут восстанавливаться. А по мере уменьшения концентрации кобальта при заданной плотности тока начнет выделяться лантан, и образование интерметаллидов будет происходить за счет реакционной диффузии. При плотностях тока значительно выше предельной плотности тока выделения кобальта будет происходить совместное выделение кобальта и лантана с последующим их взаимодействием на атомарном уровне с формированием интерметаллических соединений.

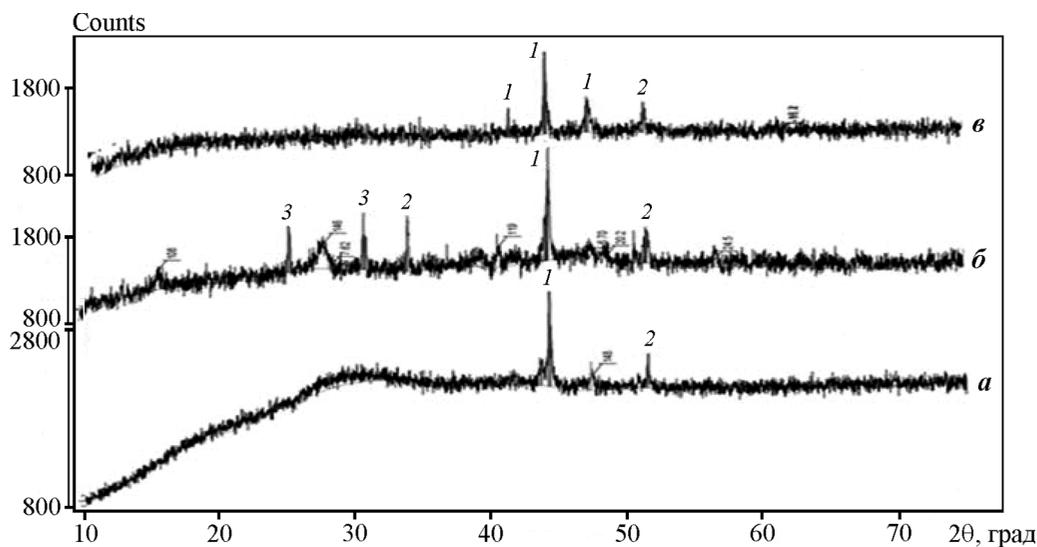
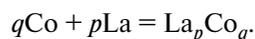
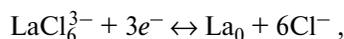
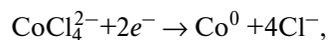


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl}(39,49\%)-\text{KCl}(50,26\%)-\text{LaCl}_3(7,33\%)-\text{CoCl}_2(2,92\%)$ при разных напряжениях на ванне $E, \text{ В}$: *а* – 2,4, *б* – 2,6, *в* – 2,8; $\text{LaCl}_3 : \text{CoCl}_2 = 1 : 0,5$; $T = 973 \text{ К}$
1 – пик, соответствующий Co_{13}La , *2* – Co, *3* – Co_7La_2

Таблица 2. Зависимость состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3-\text{CoCl}_2$ от напряжения на ванне

Состав расплава, мас.%				Напряжение на ванне, В		
NaCl	KCl	LaCl ₃	CoCl ₂	2,4	2,6	2,8
39,49	50,26	7,33	2,92	Co ₁₃ La, Co	Co ₇ La ₂ , Co ₁₃ La, Co	Co ₁₃ La, Co

Электрохимические процессы, протекающие при образовании интерметаллидов лантана, можно представить следующими уравнениями:



Исследование морфологии и гранулометрического состава лантан-кобальтовых сплавов

Проведены исследования гранулометрического состава синтезированных порошков интерметаллидов лантана и кобальта. Размер частиц порош-

ка определяли с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette-22 Nanotech. Результаты представлены на рис. 7.

Параллельный микроэлементный анализ исследуемой поверхности образца дает возможность устанавливать локализацию изучаемых фаз на электронных микроснимках. На микрофотографиях анализируемых образцов продуктов электролиза лантан-кобальтовые фазы идентифицируются в виде продолговато-ветвистой структуры (рис. 8).

На полученной микрофотографии (рис. 9) элементный анализ показывает преобладание в интерметаллиде кобальтового компонента (93 %). Этот факт мы связываем с кинетикой процесса электролиза, механизм которой состоит в вы-

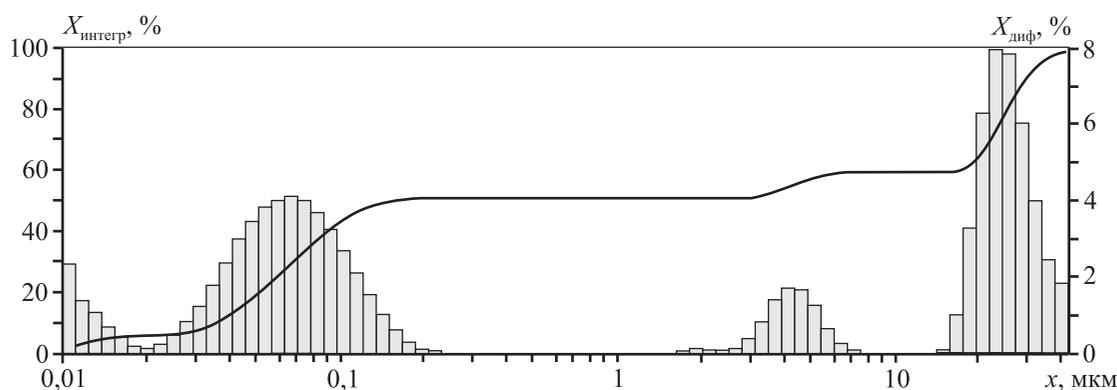


Рис. 7. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе $\text{NaCl}(39,88\%) - \text{KCl}(50,76\%) - \text{LaCl}_3(7,4\%) - \text{CoCl}_2(1,96\%)$

$E = 2,8 \text{ В}, T = 973 \text{ К}, \text{W-подложка}$

$X_{\text{диф}}$ – дифференциальное объемное содержание частиц каждой фракции, $X_{\text{интегр}} = \sum X_{\text{диф}}$

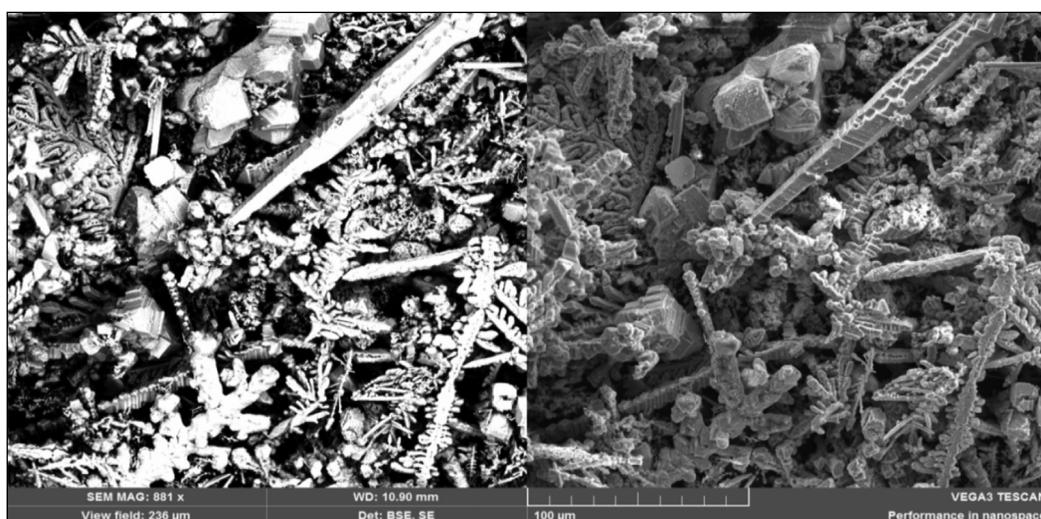


Рис. 8. Микрофотографии поверхности образца, полученного электролизом расплава $\text{NaCl}(39,88\%) - \text{KCl}(50,76\%) - \text{LaCl}_3(7,4\%) - \text{CoCl}_2(1,96\%)$

$E = 2,8 \text{ В}, T = 973 \text{ К}, \text{W-подложка}$

Многослойное изображение EDS 2

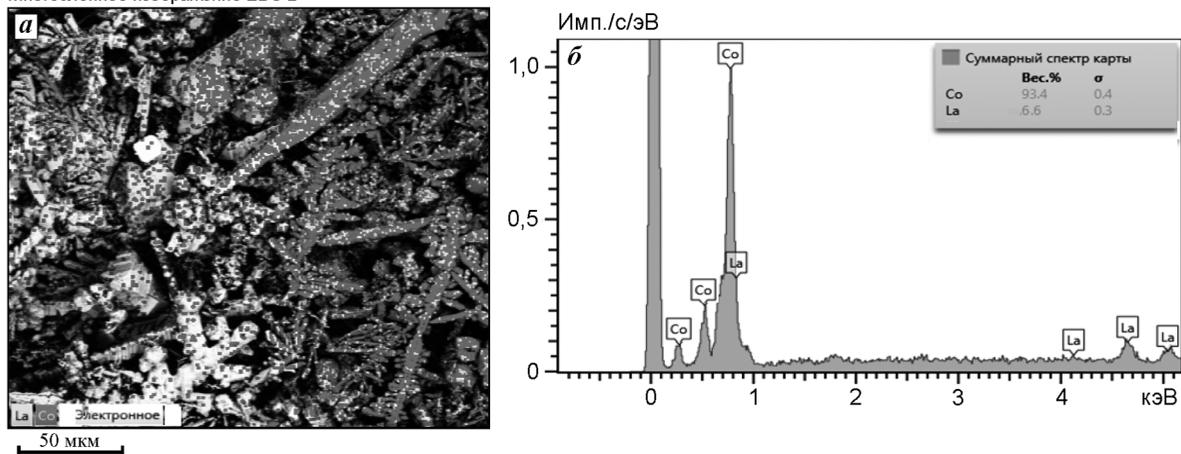


Рис. 9. Микрофотография (а) и спектр рентгенофлуоресценции (б) интерметаллида, полученного электролизом расплава $\text{NaCl}(39,88\%) - \text{KCl}(50,76\%) - \text{LaCl}_3(7,4\%) - \text{CoCl}_2(1,96\%)$
 $E = 2,8 \text{ В}, T = 973 \text{ К}, W$ -подложка

делении более электроотрицательного компонента (лантана) на предварительно выделенном более электроположительном кобальте.

Выводы

1. Изучено совместное электровосстановление хлоридных комплексов лантана LaCl_6^{3-} и кобальта CoCl_4^{2-} в эквимольном расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ на вольфрамовом электроде. Показано, что потенциалы выделения металлических кобальта и лантана различаются на 1,3–1,4 В, и электрохимический синтез $\text{La}-\text{Co}$ -интерметаллидов возможен только в кинетическом режиме.

2. Разработан способ высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов лантана и кобальта в галогенидных расплавах. Показано, что полнота протекания электролиза определяется составом расплава, напряжением на ванне и продолжительностью процесса.

3. Определены оптимальные условия получения нано- и ультрадисперсных порошков интерметаллидов лантана и кобальта: Co_3La_2 , Co_7La_2 и Co_3La .

Работа выполнена при финансовой поддержке
 Министерства образования и науки РФ
 в рамках государственного задания № 2011/54, код 2263.

Литература

1. Ito T., Ido H. Electronic structures and magnetic properties of LaCo_5 , LaNi_5 , and LaCo_3Ni_2 // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 1–3.

2. Crisan V., Popescu V., Vernes A., Andreica D., Burda I., Cristea S., Caciuc V. Magnetic properties of $\text{LaCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ // Alloys and Compounds. 1995. Vol. 223. P. 70–73.

3. Kikuchi T., Yamasaki T., Nakamura T., Nakanishi M., Fujii T., Takada J., Ikeda Y. Magnetic properties of La–Co substituted M-type strontium hexaferrites prepared by polymerizable complex method // Magnetism Magnetic Mater. 2010. Vol. 322. P. 2381–2385.

4. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, 1989.

5. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980.

6. Strnat K.J. Modern permanent magnets for application in electro-technology // J. Proc. IEEE. 1990. Vol. 78. P. 923–946.

7. Goodson T., Varnavski O., Wang Y. Optical properties and applications of dendrimer-metal nanocomposites // Intern. Rev. Phys. Chem. 2004. Vol. 23. P. 109–150.

8. Kamat P.V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 7729–7744.

9. Shen Y., Turgut Z., Horwath J., Huang M. Bulk nanocomposite $\text{LaCo}_5/\text{LaCo}_{13}$ magnets // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 07A 765.

10. Ковалевский А.В., Илющенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В. Диффузионное насыщение никеля и кобальта цирконием, лантаном и иттрием в галогенидных расплавах // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1988. No. 5. С. 20–22.

11. Yang Q., Qiu K., Pan S. Electroreduction of Co(II) and La(III) in urea melt // Rare Metals. 1995. Vol. 14. P. 133.

12. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II) , Ni(II) , and codeposition with La(III) in urea- NaBr melt // Rare Metals. 2000. Vol. 19. P. 237–241.

13. Yuan D., Liu Y. Electrochemical preparation La—Co magnetic alloy films from dimethylsulfoxide // *J. Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 96. P. 79—83.
14. Zhu D-R., Yang Q., Qiu K. Electrodeposition of Co and La—Co alloy in nonaqueous system // *J. Electroplat. Finish.* 1994. Vol. 13. P. 1—4.
15. Guo C.-Y., Wang J.-C., Chen B.-Q., Wang J.-G. Electrochemical studies on La—Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt system // *Nonferr. Metal. Soc.* 2005. Vol. 15. P. 1190—1193.
16. Gong X-Z., Liang Y-K., Tang J-N., Li J-Q. Preparation and characterization of La—Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system // *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2008. Vol. 18. P. 642—647.
17. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование. Л.: Машиностроение, 1987.
18. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
19. Лякишев Н.П. Диаграммы состояний двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
20. Мальшев В.В., Кушков Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков // *Журн. общ. химии.* 2004. No. 8. С. 1223—1240.
21. Шаповал В.И., Мальшев В.В., Новоселова И.А., Кушков Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV—VI групп // *Успехи химии.* 1995. No. 2. С. 133—141.
8. Kamat P.V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 7729—7744.
9. Shen Y., Turgut Z., Horwath J., Huang M. Bulk nanocomposite LaCo₅/LaCo₁₃ magnets. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 07A 765.
10. Kovalevskii A.V., Ilyushchenko N.G., Varkin V.N., Sorokina V.V. Diffuzionnoe насыshchenie nikelya i kobal'ta tsirkoniem, lantanom i ittriem v galogenidnykh rasplavakh [The diffusion saturation of nickel and cobalt, zirconium, lanthanum and yttrium in halide melts]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 1988. No. 5. P. 20—22.
11. Yang Q., Qiu K., Pan S. Electroreduction of Co(II) and La(III) in urea melt. *Rare Metals.* 1995. Vol. 14. P. 133.
12. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II), Ni(II), and codeposition with La(III) in urea-NaBr melt. *Rare Metals.* 2000. Vol.19. P. 237—241.
13. Yuan D., Liu Y. Electrochemical preparation La—Co magnetic alloy films from dimethylsulfoxide. *J. Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 96. P. 79—83.
14. Zhu D-R., Yang Q., Qiu K. Electrodeposition of Co and La—Co alloy in nonaqueous system. *J. Electroplat. Finish.* 1994. Vol. 13. P. 1—4.
15. Guo C.-Y., Wang J.-C., Chen B.-Q., Wang J.-G. Electrochemical studies on La—Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt system. *Nonferr. Metal. Soc.* 2005. Vol. 15. P. 1190—1193.
16. Gong X-Z., Liang Y-K., Tang J-N., Li J-Q. Preparation and characterization of La—Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system. *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2008. Vol. 18. P. 642—647.
17. Grilikhes S.Ya. Elektrokhimicheskoe i khimicheskoe polirovanie [Electropolishing and chemical polishing]. Leningrad: Mashinostroenie, 1987.
18. Karyakin Yu.V. Chistye khimicheskie veshchestva [Pure chemicals]. Moscow: Khimiya, 1974.
19. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyanii dvoynykh metallicheskikh system [Diagrams of double metallic systems]. Moscow: Mashinostroenie, 1996. Vol. 1.
20. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhi-micheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh na rubezhe vekov [The success of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts at the turn of the century]. *Zhurnal obshchei khimii.* 2004. No. 8. С. 1223—1240.
21. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B. Sovremennye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soedinenii perekhodnykh metallov IV—VI grupp [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of compounds of transition metals of IV and VI groups]. *Uspekhi khimii.* 1995. No. 2. С. 133—141.

References

1. Ito T., Ido H. Electronic structures and magnetic properties of LaCo₅, LaNi₅, and LaCo₃Ni₂. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 1—3.
2. Crisan V., Popescu V., Vernes A., Andreica D., Burda I., Cristea S., Caciuc V. Magnetic properties of LaCo_{5-x}Ni_x. *Alloys and Compounds.* 1995. Vol. 223. P. 70—73.
3. Kikuchi T., Yamasaki T., Nakamura T., Nakanishi M., Fuji T., Takada J., Ikeda Y. Magnetic properties of La—Co substituted M-type strontium hexaferrites prepared by polymerizable complex method. *Magnetism Magnetic Mater.* 2010. Vol. 322. P. 2381—2385.
4. Nikitin S.A. Magnitnye svoistva redkozemel'nykh metallov i ikh splavov [The magnetic properties of rare earth metals and their alloys]. Moscow: MGU, 1989.
5. Sergeev V.V., Bulygina T.I. Magnitotverdye materialy [Magnetic materials]. Moscow: Energiya, 1980.
6. Strnat K.J. Modern permanent magnets for application in electro-technology. *J. Proc. IEEE.* 1990. Vol. 78. P. 923—946.
7. Goodson T., Varnavski O., Wang Y. Optical properties and applications of dendrimer-metal nanocomposites. *Intern. Rev. Phys. Chem.* 2004. Vol. 23. P. 109—150.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21

Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки

© 2017 г. **Н.Ф. Шкодич, А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев, А.А. Непалушев, С.С. Рувимов, А.С. Мукасьян**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
Московская обл., г. Черноголовка

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Университет Нотр Дам, США, Индиана

Статья поступила в редакцию 25.10.16 г., подписана в печать 08.12.16 г.

В работе представлены результаты исследования формирования аморфных структур в системе Cu–Ti и их последующей кристаллизации под действием высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО). Для получения аморфных порошков Cu–Ti в качестве исходных компонентов были выбраны порошки меди (марки ПМС-В со средним размером частиц $d = 45\text{--}100$ мкм, ГОСТ 4960-75) и титана (ПМ99,95, $d = 2,0\text{--}4,5$ мкм, ТУ 48-19-316-80). Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей Cu + Ti проводилась в лабораторной планетарной шаровой мельнице Активатор-2S (при скоростях вращения диска – 694 об/мин, барабанов – 1388 об/мин) в течение 1–30 мин. Исследования морфологии поверхности, микро-, нано- и атомно-кристаллической структуры активированных порошковых смесей Cu + Ti были выполнены методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3М, сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Ultra+ (Германия) с применением энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на микроскопе Titan (США). Определение тепловых характеристик фазовых превращений (температуры, теплового эффекта реакции, аморфно-кристаллического перехода) осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 в режиме линейного нагрева до 450 °С со скоростью 20 град/мин. С использованием ВЭМО в течение 20 мин были получены аморфные порошки Cu–Ti. По данным РСА доля аморфной фазы в материале составила 93 %. Исследования с использованием ПЭМ показали, что материал состоит преимущественно из аморфной фазы с незначительным содержанием нанокристаллических областей размерами 2–8 нм. Обнаружено, что процесс кристаллизации аморфной фазы Cu–Ti происходит в интервале температур 336–369 °С, при этом тепловой эффект реакции составляет 79,78 Дж/г.

Ключевые слова: аморфные металлические стекла, сплав Cu–Ti, высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО), дифференциальная сканирующая калориметрия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, тепловой эффект, аморфно-кристаллический переход.

Шкодич Н.Ф. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

Рогачев А.С. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. той же лабораторией. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

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

Непалушев А.А. – канд. техн. наук, инженер НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» (ККН), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: ANepapushev@gmail.com.

Рувимов С.С. – канд. тех. наук, доцент кафедры электротехники Университета Нотр Дам (46556, США, штат Индиана, Норт Дам). E-mail: rouvimov.1@nd.edu.

Мукасьян А.С. – докт. физ.-мат. наук, проф., директор НИЦ ККН НИТУ «МИСиС», проф. Университета Нотр Дам. E-mail: amoukasi@nd.edu.

Для цитирования: Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непалушев А.А., Рувимов С.С., Мукасьян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 14–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.

Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S.
Formation of amorphous structures and their crystallization in Cu–Ti system by high-energy ball milling

The paper presents the research findings on the formation of amorphous structures in the Cu–Ti system and their subsequent crystallization by high-energy ball milling (HEBM). Copper powders (PMS-V grade with an average particle size $d = 45 \pm 100 \mu\text{m}$, GOST 4960-75) and titanium powders (PM99.95, $d = 2,0 \pm 4,5 \mu\text{m}$, TU 48-19-316-80) were chosen as original components for obtaining Cu-Ti amorphous powders. The high-energy ball milling of Cu + Ti powder mixtures was carried out using the Activator-2S laboratory planetary ball mill (disc rotation rate – 694 rpm; rotation rate of drums – 1388 rpm) for 1 to 30 minutes. The surface morphology and the micro-, nano- and atomic-crystalline structure of activated Cu + Ti powder mixtures were studied by X-ray diffraction (XRD) methods using the DRON-3M, diffractometer by scanning electron microscopy using the Zeiss Ultra + microscope (Germany) with energy dispersive analysis, and by high resolution transmission electron microscopy (TEM) using the Titan microscope (USA). Thermal characteristics of phase transformations (temperature, heat of reaction, amorphous-crystalline transition) were determined by differential scanning calorimetry using the DSC 204 F1 instrument in a linear heating mode of up to 450 °C at a rate of 20 deg/min. Amorphous Cu-Ti powders were obtained by using high-energy ball milling for 20 min. According to X-ray diffraction data, the fraction of the amorphous phase in the material was 93 %. TEM-based studies showed that the material consisted mainly of an amorphous phase with an insignificant content of nanocrystalline regions sized from 2 to 8 μm . It was found that crystallization of the Cu–Ti amorphous phase occurred in the temperature range of 336–369 °C with the heat of reaction equal to 79,78 J/g.

Keywords: amorphous metallic glasses, Cu–Ti alloy, high-energy ball milling, differential scanning calorimetry, high-resolution transmission electron microscopy, heat effect, amorphous-to-crystalline transition.

Shkodich N.F. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher of Laboratory «Dynamics of microheterogeneous Processes», ISMAN (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

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

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher of the same Laboratory. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

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

Nepapushev A.A. – Cand. Sci. (Tech.), Engineer of SRC «Construction ceramic nanomaterials», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ANepapushev@gmail.com.

Rouvimov S.S. – Cand. Sci. (Tech.), Research associate professor of Department of electrical engineering, Notre Dame University (46556, SA, Indiana, Notre Dame). E-mail: rouvimov.1@nd.edu.

Mukasyan A.S. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Director of SRC «Construction ceramic nanomaterials» NUST «MISIS», Professor of Notre Dame University. E-mail: amoukasi@nd.edu.

Citation: *Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S.* Formirovanie amorfnykh struktur i ikh kristallizatsiya v sisteme Cu–Ti pod deistviem vysokoenergeticheskoi mekhanicheskoi obrabotki. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 14–21.
 DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.

Введение

Интерес к аморфным металлическим сплавам возник после того, как в 1960 г. группой исследователей во главе с проф. P. Duwez впервые путем быстрой закалки жидкого сплава Au–Si до температуры быстрого азота был получен металлический сплав с некристаллической структурой [1]. Благодаря сверхбыстрому охлаждению (106–108 К/с и выше) атомы расплавленного металла, находясь в неупорядоченном положении, не успевали перестроиться, и процесс кристаллизации подавлялся. Металлы и сплавы с неупорядоченным расположением атомов в пространстве стали называть аморфными металлическими стеклами (АМС). Это открытие внесло существенный вклад в науку о металлах и дало старт активному развитию АМС в различных областях промышленности [2–4].

Оказалось, что отсутствие дальнего порядка в расположении атомов АМС приводит к таким из-

менениям их магнитных, механических и химических свойств, которые не наблюдаются в кристаллических материалах [2, 5, 6].

Несмотря на то, что плотность аморфных сплавов на 1–2 % ниже плотности кристаллических аналогов, их прочность в 5–10 раз выше из-за отсутствия в них дефектов типа дислокаций и границ зерен, свойственных кристаллическому состоянию [2].

Также они обладают высокой пластичностью при сжатии и изгибе, имеют высокий предел прочности на растяжение, высокую усталостную прочность, энергию ударного разрушения и упругости. Удельное электрическое сопротивление АМС в 3–5 раз выше, чем у кристаллических сплавов [6, 7].

Благодаря химической однородности, отсутствию межзеренных границ и линейных дефектов

типа дислокаций АМС обладают повышенной коррозионной стойкостью и могут применяться в качестве защитных покрытий металлов для различных химических и магнитных фильтров, химических сосудов, электродов. Также они находят применение как конструкционные, композиционные и соединительные материалы для различного оборудования. Основываясь на уникальном сочетании магнитных и механических свойств этих сплавов, их применяют в областях, где требуются мягкие магниты (в трансформаторах), а также в микро- и радиоэлектронике.

Наиболее часто для получения АМС используют методы закалки из жидкого состояния [7, 8] и из газовой фазы (ионно-плазменное распыление, термическое испарение) [9, 10], реже применяются способы электролитического и химического осаждения [11, 12], а также лазерное глазурирование [13].

Альтернативный подход к получению АМС заключается в аморфизации порошков и порошковых смесей с помощью интенсивного механического воздействия, например в шаровых планетарных мельницах. Преимущества этой технологии в относительно высокой производительности, простоте и отсутствии высоких температур. Методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) удается получать пересыщенные твердые растворы, интерметаллиды, нанокompозиты, аморфные сплавы и наноструктурированные псевдосплавы [14–16].

Большое внимание уделяется аморфным металлическим сплавам на основе меди, полученным путем механического размола [17–21]. Так, авторы [19] методом механического воздействия на материал в планетарной мельнице до 115 ч приготовили аморфные порошки $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$. В работе [20] для получения аморфных Cu-Ti -сплавов потребовалось 50 ч механической обработки, а в [21] — уже после 8 ч механического размола наблюдали аморфную фазу Cu-Ti .

Как отмечалось авторами [19–21], для получения однородной аморфной структуры требуется значительное время механического воздействия на материал.

В данной работе для получения сплава Cu-Ti с аморфной структурой использован метод ВЭМО продолжительностью не более 30 мин и проведено комплексное исследование аморфной структуры и ее перехода в кристаллическое состояние.

Материалы и методы исследований

Для получения аморфных порошков Cu-Ti в качестве исходных компонентов были выбраны порошки меди (марки ПМС-В со средним размером частиц $d = 45 \div 100$ мкм, ГОСТ 4960-75) и титана (ПМ99,95, $d = 2,0 \div 4,5$ мкм, ТУ 48-19-316-80). Компоненты Cu и Ti смешивались в равных мольных долях ($\text{Cu} : \text{Ti} = 1 : 1$) в фарфоровой ступке в течение 5–10 мин. Взвешивание компонентов осуществлялось с помощью электронных лабораторных весов SCL-150 с точностью не ниже 0,1 г.

Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей $\text{Cu} + \text{Ti}$ проводилась в лабораторной планетарной шаровой мельнице Активатор-2S при скорости вращения диска — 694 об/мин, барабанов — 1388 об/мин.

Предварительно смешанная шихта $\text{Cu} + \text{Ti}$ загружалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами $\varnothing 7$ мм в массовом соотношении 20 : 1 (360 г шаров на 18 г смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками, снабженными клапанами для откачки и напуска газа. Сначала производилось вакуумирование до остаточного давления 0,01 Па, затем барабаны заполнялись аргоном до 4 атм. Смесь порошков $\text{Cu} + \text{Ti}$ подвергалась высокоэнергетическому шаровому размолу продолжительностью от 1 до 30 мин.

Исследования морфологии поверхности, микро-, нано- и атомно-кристаллической структуры активированных порошковых смесей $\text{Cu} + \text{Ti}$ были выполнены методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3М, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss Ultra+ («Carl Zeiss», Германия) с применением энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на микроскопе Titan (США).

Определение тепловых характеристик фазовых превращений (температуры, теплового эффекта реакции, аморфно-кристаллического перехода) осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 в режиме линейного нагрева до 450 °С со скоростью 20 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Процесс высокоэнергетической механической обработки приводит к существенным структурным изменениям порошковой смеси $\text{Cu} + \text{Ti}$. На

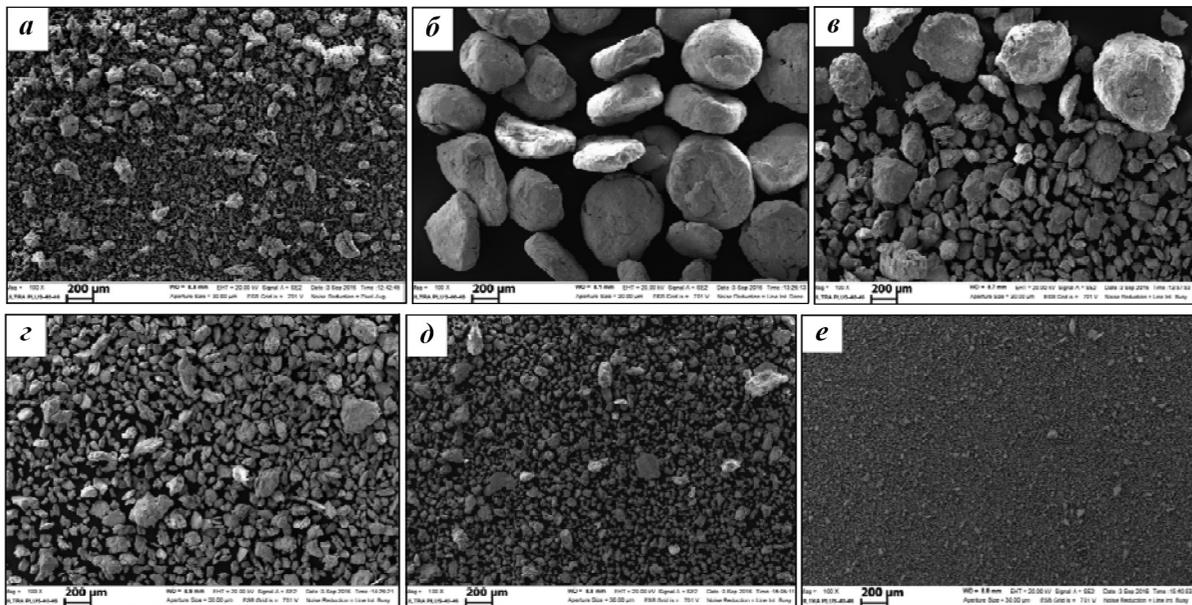


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии частиц порошковой смеси Cu + Ti до и после механической обработки с разной продолжительностью *a* – исходная смесь, *б* – $\tau = 5$ мин, *в* – 10 мин, *г* – 15 мин, *д* – 20 мин, *е* – 30 мин Увеличение – $100\times$

рис. 1 представлены фотографии поверхности ее частиц после разной продолжительности ВЭМО ($\tau = 1\div 30$ мин). Исходная смесь содержит частицы титана неправильной (иррегулярной) формы с развитой поверхностью и частицы меди дендритной формы (см. рис. 1, *a*). Непродолжительная механическая обработка в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S в течение 5 мин приводит к образованию крупных агломератов овальной формы размером $\sim 200\div 800$ мкм за счет многократного расплющивания и слипания двух пластичных металлов между собой (рис. 1, *б*). При более длительной ВЭМО (до 10 мин) происходит их частичное дробление. Смесь Cu + Ti состоит как из крупных агломератов, так и из мелких композитных частиц (рис. 1, *в*). Интенсивная пластическая деформация в процессе механической обработки смеси Cu + Ti приводит к росту дефектов в структуре материала и, как следствие, композитные частицы Cu–Ti становятся более хрупкими и дробятся. При ВЭМО до 30 мин исследуемая смесь состоит из однородных очень мелких композитных частиц (рис. 1, *д*, *е*).

В процессе ВЭМО в результате ударных и сдвиговых нагрузок композитные частицы Cu–Ti формируются не только в объеме барабана мельницы, но и на его стенках, а также на поверхности мелющих стальных шаров в результате многократного наклепа. В зависимости от продолжительности

механического размола налипание смеси на стенки барабана и шары составляет от 50 до 90 % от общей массы смеси.

Структура налипших композитных частиц на поверхность стального шарика после механической обработки в течение 20 мин представлена на рис. 2. В микроструктуре смеси преобладают области, где исходные компоненты интенсивно перемешаны, отдельные слои Cu и Ti не наблюдаются, однако встречаются слоистые участки, образованные чередующимися аморфными и упорядоченными слоями.

Результаты рентгенофазового анализа исходной и механически обработанных смесей Cu + Ti при разной продолжительности обработки представлены на рис. 3. Исходная композиция содержит дифракционные пики исходных компонентов Cu и Ti, также присутствует пик TiH_2 (111). Наличие незначительного количества гидрида титана в порошковой смеси Cu + Ti обусловлено его содержанием в исходном порошке титана марки ПТС. По мере увеличения времени ВЭМО (до 15 мин) наблюдается уширение дифракционных пиков и снижение их интенсивностей. Уже после 5 мин обработки интенсивность пиков титана (102), (110), (103), (112) и (201) резко снижается и становится соизмеримой с уровнем фона. При этом происходит разрушение кристаллической структуры гидрида

титана. Дальнейшее увеличение продолжительности механической активации (до 20 мин) приводит к тому, что на дифрактограмме появляется аморфное гало в интервале углов основных пиков Ti(101) и Cu (110). Доля аморфной фазы Cu—Ti составляет 93 % (рис. 4). При увеличении времени размолта более 20 мин начинает образовываться продукт CuTi непосредственно в барабане мельницы. На рентгенограммах наблюдается рост кристаллической фазы CuTi, интенсивность пиков которой воз-

растает по мере увеличения продолжительности ВЭМО (30 мин).

Изменения микроструктуры Cu—Ti-порошка в процессе механоактивации показаны на рис. 5. В исходной смеси она представляет собой композитный материал с размером фаз 10—200 мкм (Cu — светлые, Ti — темные частицы) (рис. 5, а). На ранних стадиях ВЭМО в результате интенсивных пластических деформаций происходит формирование слоистой структуры материала, состоящей

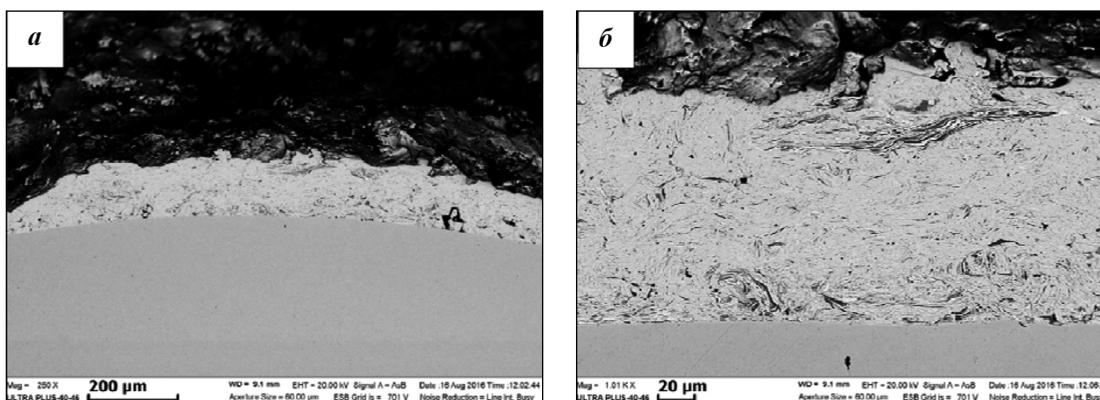


Рис. 2. Структура активированной смеси Cu + Ti, налипшей на стальные шарики, после 20 мин ВЭМО

а — увеличение — 250[×], б — 1000[×]

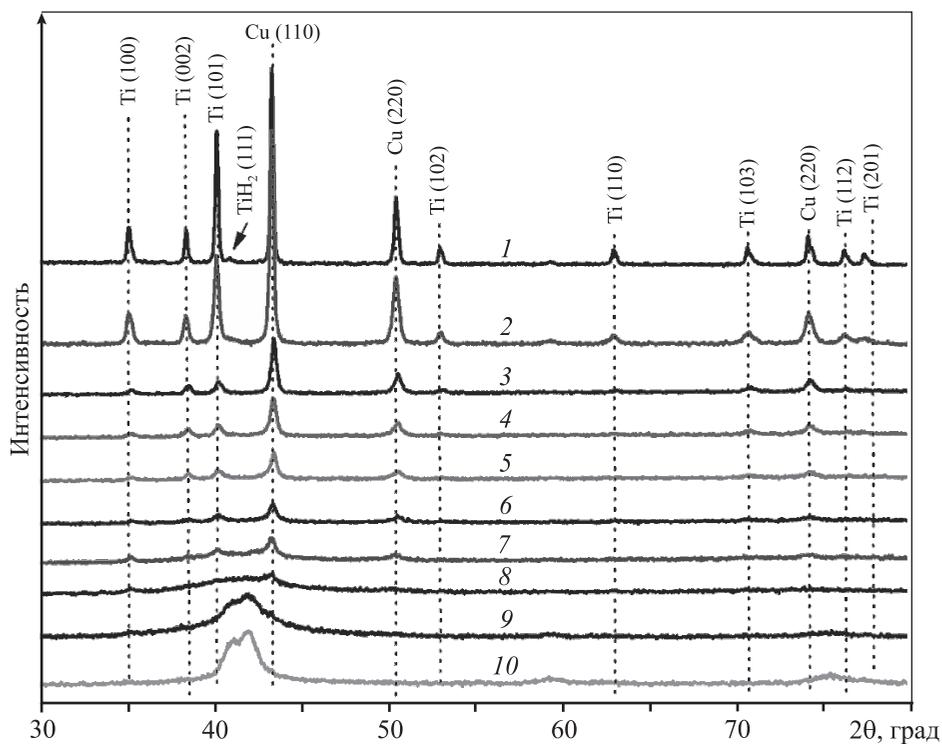


Рис. 3. Рентгенограммы исходной (1) и механически активированных (2–10) порошковых смесей Cu + Ti с разной продолжительностью ВЭМО

1 — τ = 0, 2 — 1 мин, 3 — 3 мин, 4 — 5 мин, 5 — 7 мин, 6 — 10 мин, 7 — 15 мин, 8 — 20 мин, 9 — 25 мин, 10 — 30 мин

из чередующихся слоев исходных Cu и Ti. Более продолжительная механическая обработка приводит к утонению, а затем и распаду ранее образовавшихся слоев металлов, и микроструктура материала выглядит однородной (рис. 5, б).

Детальное исследование смеси Cu + Ti после 20-минутной ВЭМО методом просвечивающей

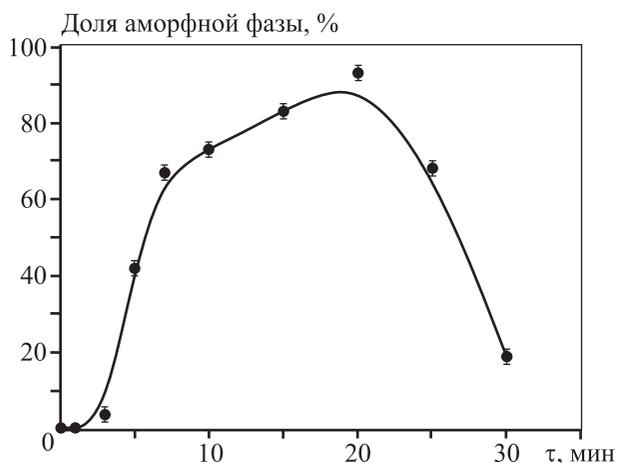


Рис. 4. Зависимость доли аморфной фазы в смеси Cu + Ti от продолжительности ВЭМО

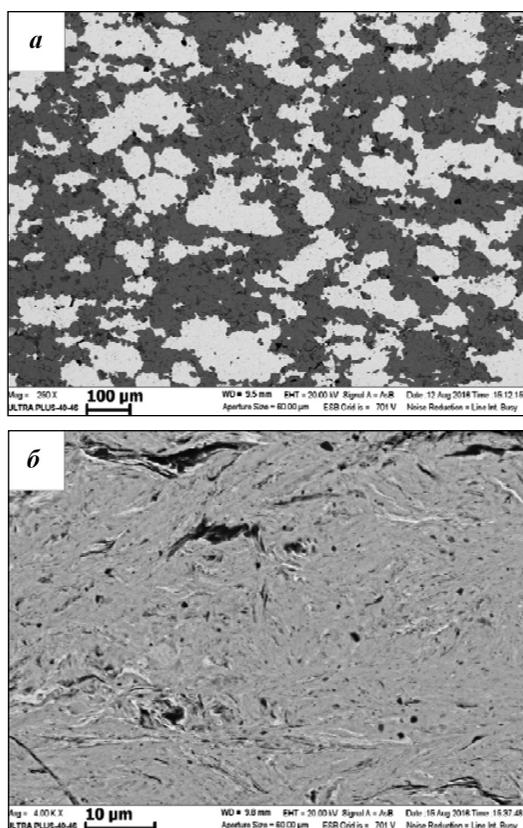


Рис. 5. Микроструктуры (шлиф) исходной (а) и после ВЭМО (20 мин) (б) порошковых смесей Cu + Ti
а — увеличение — 250 \times , б — 4000 \times

электронной микроскопии высокого разрешения показало, что материал состоит преимущественно из аморфной фазы (рис. 6, а), в которой присутствуют очень мелкие нанокристаллические области размерами 2—8 нм (рис. 6, б). Как видно при больших увеличениях, атомная структура нанокристаллических кластеров содержит множество точечных и линейных дефектов, а некоторые из них состоят из еще более мелких доменов размером $\sim 0,5$ нм.

Исследование атомной структуры аморфного сплава Cu—Ti методом дифракции электронов не выявило каких-либо иных дифракционных линий по сравнению с рентгеновской дифракцией. Результаты электронной дифракции (рис. 6, б) еще раз подтверждают, что сплав Cu—Ti после ВЭМО в течение 20 мин обладает аморфной структурой.

Кинетика аморфно-кристаллического перехода и тепловой эффект реакции в системе Cu—Ti исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 7 представлены зависимости кривых ДСК исходной и механически измельченных порошковых смесей Cu+Ti при нагреве до 450 °C со скоростью 20 °C/мин.

На кривой 1, соответствующей исходной смеси Cu + Ti, наблюдается только один эндотермический пик ($Q = -9,94$ Дж/г) в области температур 333—343 °C, отвечающий низкотемпературной декомпозиции гидрида титана, который отмечен и в работах [22—25]. Присутствие TiH₂ в исходной порошковой смеси Cu + Ti, а именно в исходном порошке титана, подтверждается результатами рентгенофазового анализа (см. рис. 3) и ДСК чистого титана. Каких-либо других эффектов при нагреве до 450 °C исходной смеси не наблюдается, так как порошки Cu и Ti находятся в кристаллическом состоянии. Непродолжительная интенсивная механическая обработка в течение 5 мин способствует частичному распаду гидрида титана непосредственно в барабане мельницы, по-видимому, ввиду высоких локальных температур между стенками барабана, мелющими шарами и порошком, возникающих в процесс ВЭМО [26]. На кривой 2 (ДСК) тепловой эффект реакции уменьшился и составил $Q = -6,27$ Дж/г.

Кривые 3—5 (ДСК) смесей Cu + Ti, подвергнутых ВЭМО в течение 10, 15 и 20 мин соответственно, содержат 1 экзотермический пик в интервале температур 336—369 °C, соответствующий образованию кристаллического CuTi. Максимальный тепловой эффект реакции наблюдался в случае

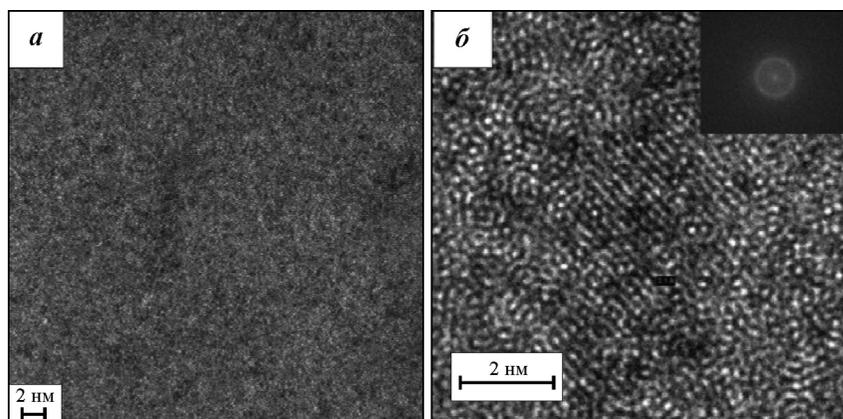


Рис. 6. ПЭМ-изображения высокого разрешения (*а*) и электронная дифракция (*б*) порошковой смеси Cu + Ti, полученной после 20 мин ВЭМО

20-минутной активации смеси, т.е. там, где аморфная структура материала составила, по данным РСА, 93 % (см. рис. 7). Как только при интенсивном размоле, начиная с 25 мин и более, наблюдался обратный эффект — рост доли кристаллической фазы CuTi, на кривой *б* (ДСК) ($\tau = 30$ мин) тепловой эффект не выявлялся.

Полученные результаты показывают перспективность использования метода высокоэнергетической механической обработки для создания аморфных порошков Cu—Ti. Подобных данных о получении таких материалов с помощью механического размол в литературе существует достаточно, однако, как отмечалось ранее, в работах [19—21] аморфизация порошков Cu—Ti достигалась при продолжительной механической активации — от 8 до 115 ч.

Использование в данной работе высокоэнергетической шаровой планетарной мельницы Ак-

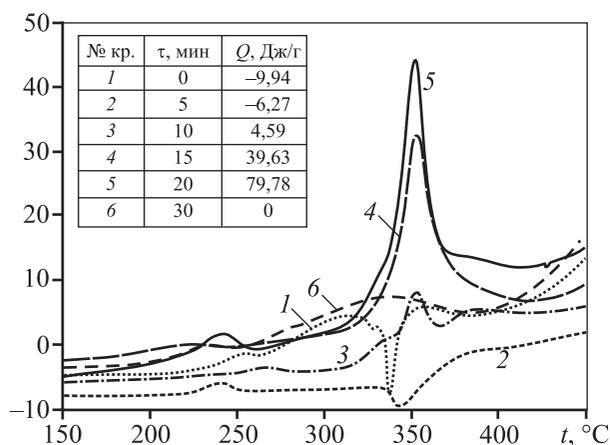


Рис. 7. Термограммы ДСК исходной (*1*) и механически активированных смесей (*2–6*)

тиватор-2S с водяным охлаждением при скорости вращения водила 694 об/мин позволило получить аморфный порошок Cu—Ti (93 %-ная аморфная фаза) после 20 мин ВЭМО, сократив тем самым время процесса более чем в десятки и сотни раз.

Аморфизация порошка Cu—Ti была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа (на рентгенограмме наблюдалось аморфное гало) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (аморфная фаза Cu—Ti с незначительным количеством нанокристаллических областей размерами 2—8 нм).

Появления новых кристаллических пиков, соответствующих образованию фазы продукта CuTi, на рентгенограмме и электронограмме (Cu—Ti, ВЭМО, $\tau = 20$ мин) не наблюдалось.

Наряду с превосходным сочетанием магнитных, механических и химических свойств аморфные металлические стекла термически нестабильны и при нагреве до определенной температуры переходят в более устойчивое кристаллическое состояние. Эта температура является важнейшей характеристикой термической стабильности материала.

Исследования термической стабильности АМС Cu—Ti, полученного при ВЭМО в течение 20 мин, показали, что распад аморфной фазы происходит в интервале температур 336—369 °C (см. рис. 7).

Заключение

С использованием высокоэнергетической механической обработки в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S в течение 20 мин (при скорости вращения водила 694 об/мин и скорости вращения барабана 1388 об/мин) был получен аморфный порошок Cu—Ti, в котором, по данным РСА, доля аморфной фазы составила 93 %. Образование АМС Cu—Ti подтверждено данными ПЭМ высокого разрешения и методом электронной дифракции. Термическая стабильность аморфной фазы Cu—Ti (аморфно-кристаллический переход, а также тепловой эффект реакции) была определена путем дифференциальной сканирующей калориметрии.

Показано, что распад аморфной фазы Cu—Ti происходит в узком интервале температур 336—369 °C с выделением тепла ($Q = 79,78$ Дж/г).

Полученные в данном исследовании результаты могут быть использованы для последующей консолидации аморфных Cu—Ti-сплавов, например методом искрового плазменного спекания, и создания объемных металлических стекол с уникальным комплексом свойств.

Авторы благодарны А.С. Шужину за предоставленные фотографии микроструктуры Cu—Ti, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда. Соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431.

Литература/References

- Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys. *J. Appl. Phys.* 1960. Vol. 31. P. 1136—1137.
- Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы: Пер. с япон. М.: Metallurgiya, 1987; Sudzuki K., Hudzumori H., Hasimoto K. Amorfnie metalli [Amorphous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
- Davidson M., Roberts S., Castro G., Dillon R.P., Kunz A., Kozachkov H., Demetriou M.D., Johnson W.L., Nutt S., Hofmann D.C. Investigating amorphous metal composite architectures as spacecraft shielding. *Adv. Eng. Mater.* 2013. Vol.15. Iss. 1-2. P. 27—33.
- Johnson W.L. Bulk metallic glasses — a new engineering material. *Metals and Alloys.* 1996. Vol. 1. P. 383—386.
- Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский образоват. журн. 1997. No. 4. С. 73—78; Zolotuhin I.V. Amorfnie metallicheskie materialy [Amorphous metallic materials]. *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal.* 1997. No. 4. P. 73—78.
- Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурированных материалов. М.: Изд. дом. МГИУ, 2007; Pozdnyakov V.A. Fizihseskoe materialovedenie nanostrukturirovannih materialov [Physical materials science of nanostructured materials]. Moscow: Izd. dom. MGIU, 2007.
- Brunelli K., Dabala M., Frattini R., Sandona G., Calliari I. Electrochemical behaviour of Cu—Zr and Cu—Ti glassy alloys. *J. Alloys and Comp.* 2001. Iss. 317-318. P. 595—602.
- Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 3002—3011.
- Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoue A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process. *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. Vol. 148. Iss. 1-3. P.110—113.
- Marikani A. Engineering physics. 2-nd ed. New Delhi: Ray Press, 2013. P. 490.
- Shekhar K. M., Nageswar S. Electrodeposition of copper on Cu—Zr metallic glass substrates. *J. App. Electrochem.* 1988. Vol. 18. Iss. 2. P. 200—204.
- Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: towards deposition of multimetallic films. *J. Alloys and Comp.* 2010. Vol. 504. P. 422—424.
- Sun H., Flores K.M. Laser deposition of a Cu-based metallic glass powder on a Zr-based glass substrate. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. Iss. 10. P. 2692—2703.
- Koch C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J.O. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* 1983. Vol. 43. P. 1017—1019.
- Politis C. Nanostructured and amorphous materials by mechanical alloying. *Chinese Phys.* 2001. Vol. 10. P. 31—35.
- Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu—Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys and Comp.* 2014. Vol. 617. P. 39—46.
- Pourfereidouni A., Akbari G.H. Development of nanostructure Cu—Ti alloys by mechanical alloying process. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 829. P. 168—172
- Politis C., Johnson W.L. Preparation of amorphous TiCu_x (0,10 < x < 0,87) by mechanical alloying. *Appl. Phys.* 1986. Vol. 60. Iss. 3. P. 1147—1151.
- Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M—Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Iss. 226-228. P. 1074—1078.
- Savin V.V., Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu—Ti system with mechanical activation of powder mixtures. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 1998. Vol. 37. Iss. 7. P. 448—457.
- Guwer A., Nowosielski R., Borowski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2014. Vol. 21. P. 265—271.
- Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control. *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 1984. Vol. 2. P. 16—21.
- Lehmhus D., Rauch G. Tailoring titanium hydride decomposition kinetics de annealing in various atmospheres. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. Iss. 5. P. 313—330.
- Duan G., Wiest A., Lind M.L., Kahl A., Johnson W.L. Lightweight Ti-based bulk metallic glasses excluding late transition metals. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. P. 465—468.
- Baricco M., Battezzati L., Soletta I., Schiffini L., Cowlam N. Thermal behavior of Cu—Ti and Cu—Ti—H amorphous powders prepared by ball milling. *Mater. Sci. Eng. A.* 1991. Vol. 134. P. 1398—1401.
- Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D.Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture. *J. Alloys and Comp.* 2013. Vol. 577. P. 600—605.

УДК 669.018.25.017

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-22-30

О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания

© 2017 г. **А.В. Крохалев, В.О. Харламов, М.А. Тупицин, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак**

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

Статья поступила в редакцию 24.03.16 г., доработана 20.06.16 г., подписана в печать 04.07.16 г.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований возможности получения консолидированных порошковых твердых сплавов методом взрывного прессования без последующего спекания. В качестве основных карбидных компонентов сплавов использовались карбиды вольфрама (WC), хрома (Cr_3C_2) и кремния (SiC), в роли металлической связки выступали титан, никель и медь. Давление сжатия порошковой смеси в ударных волнах при взрывном прессовании изменялось в интервале от 5 до 16 ГПа, температура разогрева варьировалась от 250 до 950 °С. Структура, химический и фазовый составы исследовались с помощью оптического (Axiovert 40MAT, «Carl Zeiss»), растрового (FEI Versa 3D) и просвечивающих (FEI Titan 80-300, Tecnai G2 20F) электронных микроскопов. Показано, что порошковые композиции с титановой связкой уплотняются существенно лучше, чем смеси с медью или никелем. Твердость материалов после взрывного прессования достигает 1200 HV. Обнаружен интервал температур, соответствующий $(0,35 \pm 0,4)t_{\text{пл}}$ (где $t_{\text{пл}}$ – абсолютная температура плавления основного карбида сплава), при переходе через который происходит изменение характера излома образцов с межкристаллитного на транскристаллитный. Выявлено, что это связано с образованием прочных границ между карбидными частицами и металлической матрицей, которые представляют собой прослойки толщиной порядка 80–100 нм со своим собственным кристаллическим строением, отличным от строения основных компонентов сплава.

Ключевые слова: твердый сплав, карбид хрома, карбид вольфрама, карбид кремния, титан, взрывное прессование порошков.

Крохалев А.В. – докт. техн. наук, доцент кафедры «Технология материалов» ВолгГТУ (400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

Харламов В.О. – канд. техн. наук, вед. инженер Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Тупицин М.А. – аспирант кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолгГТУ. E-mail: michael200567@mail.ru.

Кузьмин С.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолгГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

Лысак В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., зав. кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», ректор ВолгГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

Для цитирования: Крохалев А.В., Харламов В.О., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И. О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 22–30.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-22-30.

Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuzmin S.V., Lysak V.I.

On the possibility of obtaining hard alloys from mixtures of carbide powders and metals by explosive compacting without sintering

The paper presents experimental results on the possibility of obtaining consolidated powdered hard alloys by the method of explosive compacting without subsequent sintering. Tungsten carbide (WC), chromium (Cr_3C_2) and silicon carbide (SiC) were used as main carbides of alloys; titanium, nickel and copper acted as binder metals. The compression pressure of the powder mixture in shock waves during explosive compacting varied in the range from 5 to 16 GPa, the heating temperature was from 250 to 950 °C. The structure, chemical and phase compositions were studied using optical (Axiovert 40MAT, Carl Zeiss), raster (FEI Versa 3D) and transmission (FEI Titan 80-300, Tecnai G2 20F) electron microscopes. The paper demonstrates that powder compositions with a titanium binder are compacted much better than mixtures with copper or nickel. The hardness of materials after explosive compacting reaches 1200 HV. The paper determines a temperature range corresponding to $(0,35 \pm 0,4)t_{\text{melt}}$ (where t_{melt} is the absolute melting point of the main carbide of the alloy), transition through which changes the fracture pattern of samples from intercrystalline to transcrystalline. The paper determines that this is due to the formation of strong boundaries between carbide particles and the metal matrix, which constitute interlayers with a thickness of the order of 80–100 nm having its own crystalline structure different from the structure of main components of the alloy.

Keywords: hard alloy, chromium carbide, tungsten carbide, silicon carbide, titanium, explosive compacting of powders.

Krokhalev A.V. – Dr. Sci. (Eng.), Assoc. prof., Department of materials technology, Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenin av., 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

Kharlamov V.O. – Cand. Sci. (Tech.), Lead engineer, Shared Equipment Center, VSTU. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Tupitsin M.A. – Postgraduate student, Department of welding equipment and technology, VSTU. E-mail: michael200567@mail.ru.

Kuzmin S.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of welding equipment and technology, VSTU. E-mail: weld@vstu.ru.

Lysak V.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of RAS, Rector of VSTU. E-mail: lysak@vstu.ru.

Citation: Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuzmin S.V., Lysak V.I. O vozmozhnosti polucheniya tverdykh splavov iz smesei poroshkov karbidov s metallami vzryvnym pressovaniem bez spekaniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 22–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-22-30.

Введение

В настоящее время твердые сплавы чаще всего получают путем прессования исходных смесей порошков тугоплавких карбидов с металлами и последующего спекания. Это накладывает определенные ограничения на подбор состава материалов, связанные, прежде всего, с химической совместимостью компонентов сплавов. При этом, как правило, используются квазиэвтектические системы, такие, например, как WC—Co или Cr₃C₂—Ni. Отличительной особенностью подобных систем является появление жидкой фазы при температурах, существенно меньших, чем температуры плавления исходных компонентов сплава, что, собственно, и обеспечивает качественное спекание и практически полное восстановление исходного фазового состава при охлаждении [1, 2].

Весьма интересной с научной точки зрения является возможность обойти данное ограничение путем использования энергии взрыва при компактировании порошковых смесей карбидов с металлами. Взрывная обработка порошков позволяет одновременно достигать и давлений, достаточных для их уплотнения до практически беспористого состояния, и температур, необходимых для сварки структурных компонентов порошкового материала в единое целое [3–7].

Целью данной работы была разработка принципиальных основ технологии взрывного прессования смесей порошков тугоплавких карбидов с металлами, обеспечивающей практическую реализацию потенциальной возможности получения кондиционных твердых сплавов без последующего спекания.

Методика исследования

Основные исследования были проведены на порошковых материалах, в которых в качестве карбидной составляющей использовался карбид

хрома (Cr₃C₂), как наиболее перспективный для работы в условиях трения в окислительной среде при температурах 300–400 °С [8–11].

В качестве металлической связки были опробованы титан, никель и медь, что позволило ввести в рассмотрение различные факторы, связанные со свойствами металлической составляющей исходной порошковой смеси, такие, как склонность металла связки к карбидообразованию, его плотность и акустическая жесткость. Массовое содержание связки в порошковой смеси подбиралось таким образом, чтобы обеспечить одинаковое объемное содержание карбидной фазы, равное 70 %.

Исходные порошки подвергались просеву через сито с размером ячейки 70 мкм, а затем смешивались в необходимых для получения заданного состава смеси пропорциях. С целью достижения однородности порошковой смеси применялось сухое перемешивание без размольных тел в барабанном смесителе типа «пьяная бочка».

Установленные в ходе исследований закономерности и сформулированные на их основе рекомендации по подбору компонентов порошковых сплавов и назначению режимов их взрывной обработки проверялись на материалах, содержащих в качестве карбидной составляющей карбиды вольфрама (WC) и кремния (SiC).

При проведении исследований исходная порошковая смесь размещалась на поверхности монолитной металлической подложки и нагружалась путем подрыва накладного заряда взрывчатого вещества через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 1). Чтобы избежать ослабления интенсивности ударно-волнового воздействия на краевых участках обрабатываемого взрывом порошкового слоя, схема нагружения предусматривала боковые нависания заряда, равные его высоте.

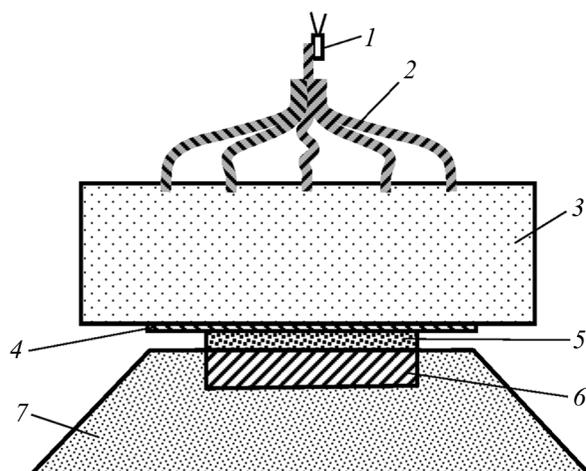


Рис. 1. Схема пресования порошков взрывом

1 – электродетонатор, 2 – детонирующий шнур, 3 – заряд взрывчатого вещества, 4 – промежуточная прокладка, 5 – порошок, 6 – стальное основание, 7 – песчаная подушка

Процесс пресования сопровождался распространением по порошковой смеси падающей ударной волны и ее отражением от поверхности монолитной подложки и промежуточной прокладки. При этом рост температуры порошкового материала происходил в основном в первой волне, движущейся по невозмущенному порошку, а максимальное давление его сжатия достигалось в отраженных ударных волнах, что является оптимальным с точки зрения сварки давлением.

Расчет численных значений максимального давления ударно-волнового сжатия производился методом (P, u)-диаграмм, основанным на поэтапном определении характеристик падающих и отраженных волн путем анализа пересечений ударных адиабат прокладки, порошка, основания и продуктов детонации в координатах «давление — массовая скорость» с использованием специально разработанной программы. Температура разогрева порошка определялась исходя из найденного по значениям массовой скорости частиц порошка приращения его внутренней энергии [12].

Для металлографических исследований и локального микрорентгеноспектрального анализа полученных пресовок использовались оптический микроскоп Axiovert 40MAT «Carl Zeiss», просвечивающий электронный микроскоп Tesla BS540, многофункциональные растровые электронные микроскопы (РЭМ) FEI Quanta 3D и Versa 3D с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для изготовления фольги, а также про-

свечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) FEI Tecnai G2 20F и Titan 80-300 с режимом трансмиссионного сканирования фольг.

Результаты и их обсуждение

Металлографические исследования образцов после ударно-волновой обработки смесей порошков на основе карбида хрома показали, что в структуре полученного порошкового материала присутствуют частицы карбидной фазы, форма и размеры которых соответствуют исходным (рис. 2), а между ними располагаются металлическая связка и отдельные микронесплошности. Изучение линейного профиля распределения элементов между фазами твердого сплава, полученного путем ударно-волнового сжатия до давления 11,9 ГПа с одновременным разогревом в ударных волнах до $t = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ порошковой смеси карбида хрома (Cr_3C_2) с титановой связкой (рис. 3), выявило отсутствие как следов химического взаимодействия между компонентами исходной порошковой смеси, так и перераспределения элементов между фазами. Это подтверждает предположение о том, что подобные

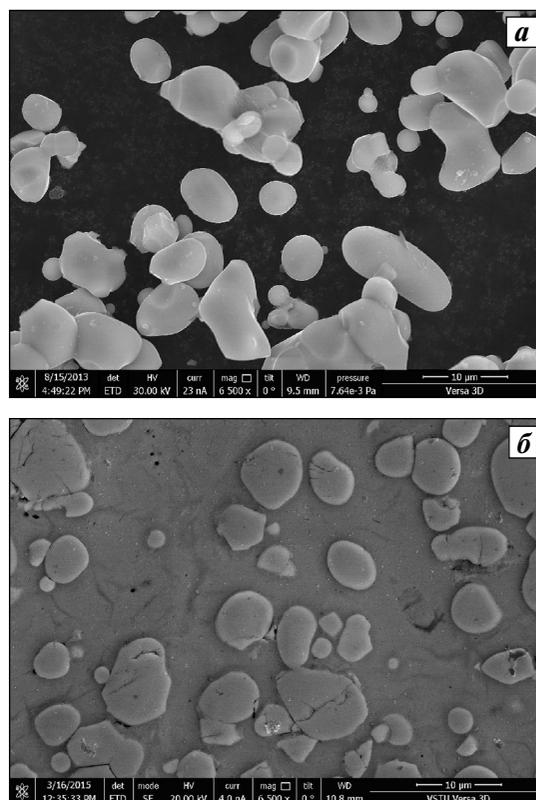


Рис. 2. Вид частиц карбида хрома в исходном состоянии (а) и структура твердых сплавов, полученных взрывом (б) (РЭМ, Versa 3D)

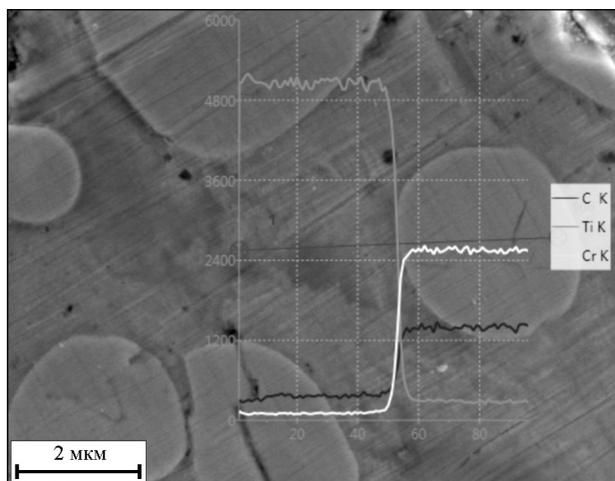


Рис. 3. Распределение элементов между фазами твердого сплава карбида хрома с титаном (РЭМ, Versa 3D)

процессы за столь короткое время, в течение которого длится ударно-волновая обработка порошкового материала, протекать не успевают.

Исследование плотности полученных прессовок показало, что с увеличением интенсивности нагружения их пористость монотонно снижается (рис. 4, а). При этом порошковые композиции с титановой связкой уплотняются существенно лучше, чем смеси с медью или никелем. Это может быть объяснено тем, что титан имеет значительно меньшую акустическую жесткость, чем никель и медь, что обуславливает его лучшее динамическое формоизменение и затекание в промежутки между карбидными частицами при ударно-волновом

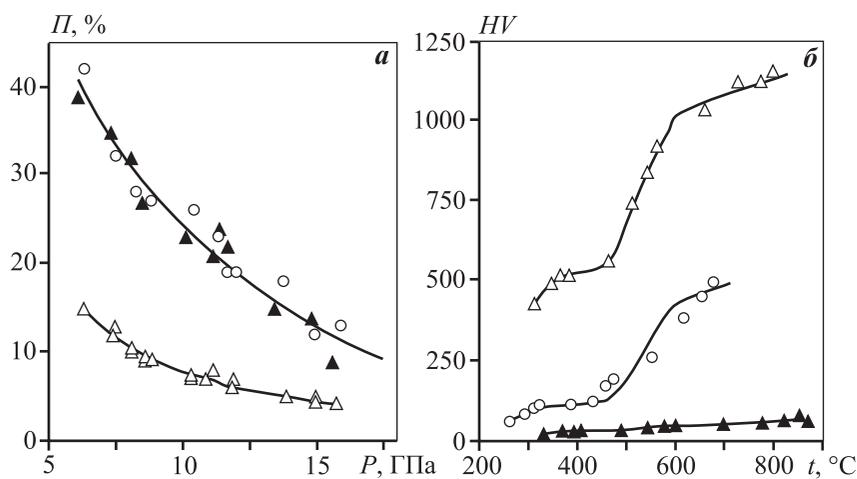


Рис. 4. Зависимости пористости (а) и твердости (б) сплавов от давления ударно-волнового сжатия и температуры разогрева порошка в ударной волне

Δ – $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, \circ – $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, \blacktriangle – $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Cu}$

взаимодействию последних с частицами металлической связки в процессе взрывного прессования.

Твердость материалов с увеличением интенсивности ударно-волнового воздействия возрастает, причем ее рост с повышением температуры разогрева порошка в ходе обработки при $t = 500 \pm 600$ °С существенно интенсифицируется, что свидетельствует о формировании прочного соединения между составляющими исходной порошковой смеси (рис. 4, б). Данный вывод хорошо согласуется с наблюдаемым изменением характера излома образцов при переходе через указанный участок с межкристаллитного на транскристаллитный (рис. 5).

Интервал $t = 500 \pm 600$ °С, в котором происходит сварка частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения, соответствует температуре $(0,35 \pm 0,4)t_{\text{пл}}$, при которой карбид хрома переходит в пластичное состояние. По-видимому, наиболее убедительное объяснение этого факта может быть найдено, основываясь на применении к процессам, протекающим при ударно-волновом сжатии порошков, теории сварки в твердой фазе [13]. В соответствии с ее положениями переход карбидной фазы в пластичное состояние делает возможным скольжение дислокаций и их выход в процессе деформирования карбидных частиц на поверхность карбидной фазы, активацию этой поверхности и образование прочных границ между карбидными частицами и металлической матрицей [14, 15].

В пользу изложенных представлений свидетельствуют результаты исследования фольги, полученной из твердого сплава системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, с использованием фокусированного ионного пучка в двухлучевой системе FIB/SEM Quanta 3D FEG [16, 17]. Эти данные подтверждают, что на границе карбидных частиц с металлической связкой в случае образования прочного соединения между ними действительно можно наблюдать дислокации в карбидной фазе и их выход на межфазную поверхность (рис. 6). Кроме того, обнаружено, что сама эта поверхность представляет собой хорошо различимую прослойку толщиной порядка 80–100 нм со своим собственным строением, отличным от

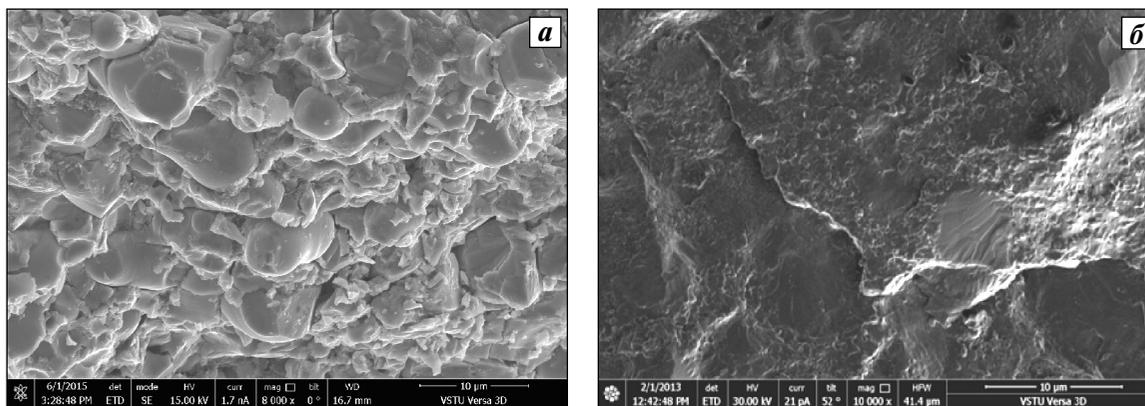


Рис. 5. Вид изломов сплавов системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ (ПЭМ, Versa 3D)

a – межкристаллитный, *б* – транскристаллитный

строения карбида хрома и используемого в качестве связки титана.

Результаты исследования распределения химических элементов сплава на границе раздела карбидной и металлической фаз с применением рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии представлены на рис. 7. Их анализ показывает, что характерной особенностью прослойки на границе карбида хрома с титаном является плавное, непрерывное изменение ее химического состава от максимально возможного содержания одного металла до максимально возможного содержания другого при неизменной по сечению концентрации углерода. Все это происходит на участке толщиной 80–100 нм (рис. 6), что в точности соответствует толщине наблюдаемых прослоек.

В системе Cr-C-Ti не существует стабильных фаз с такой широкой областью гомогенности (за исключением высокотемпературной жидкой фазы, о которой в данном случае говорить не при-

ходится). Следовательно, при формировании прочных межфазных поверхностей в рассматриваемых сплавах следует констатировать образование специфической «зернограничной фазы» [18, 19] со своим собственным кристаллическим строением и составом, промежуточным по отношению к строению карбида и металла связки.

Интересно отметить, что подобного рода выводы делались и другими авторами [20, 21]. Так, например, при исследовании поверхности соединения титан–сталь была описана прослойка толщиной менее 200 нм, имеющая строение, близкое к аморфному, и химический состав 80–56 ат.% Ti и 20–44 ат.% Fe [22].

Установленные особенности строения и химического состава межфазных границ позволяют объяснить влияние типа металлической связки на твердость полученных порошковых твердых спла-

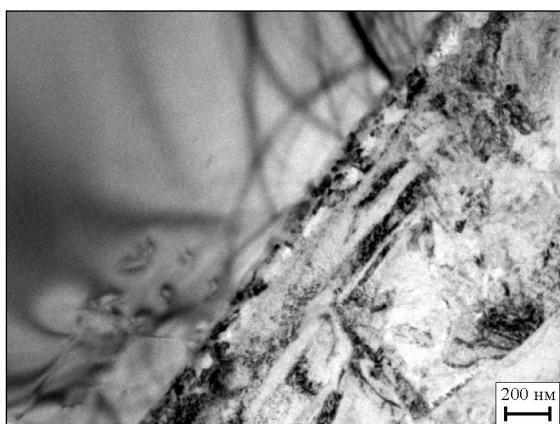


Рис. 6. Микроструктура зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ (фольга, ПЭМ, Теснаі G2 20F)

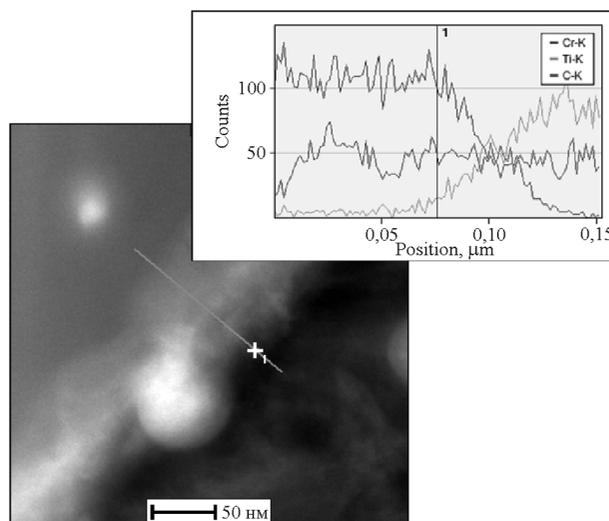


Рис. 7. Распределение элементов на границе между фазами (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

вов. В соответствии с ними в состав граничной фазы (в случае ее образования) должны входить атомы карбидной фазы (в нашем варианте — хром и углерод) и атомы металлической фазы (титан, никель или медь). Очевидно, что энергия межатомных связей, а как следствие, и их прочность при этом должны зависеть от склонности металлов, входящих в эту фазу, к карбидообразованию.

Титан, никель и медь в этом отношении значительно отличаются друг от друга: титан — более сильный карбидообразователь, чем хром, карбид которого используется в качестве основы твердого

сплава, никель — более слабый, а медь — вообще не образует карбидов. Поэтому тот факт, что прочность межфазных поверхностей, а следовательно, и максимальная твердость сплавов на основе карбида хрома с титановой связкой оказываются существенно больше, чем для сплавов с никелевой связкой и, тем более, медной (см. рис. 4, б), представляется вполне оправданным и закономерным.

Подобный подход может объяснить также, почему даже после того, как создаются благоприятные условия для активации поверхности карбидной фазы (за счет обеспечения ее разогрева в процес-

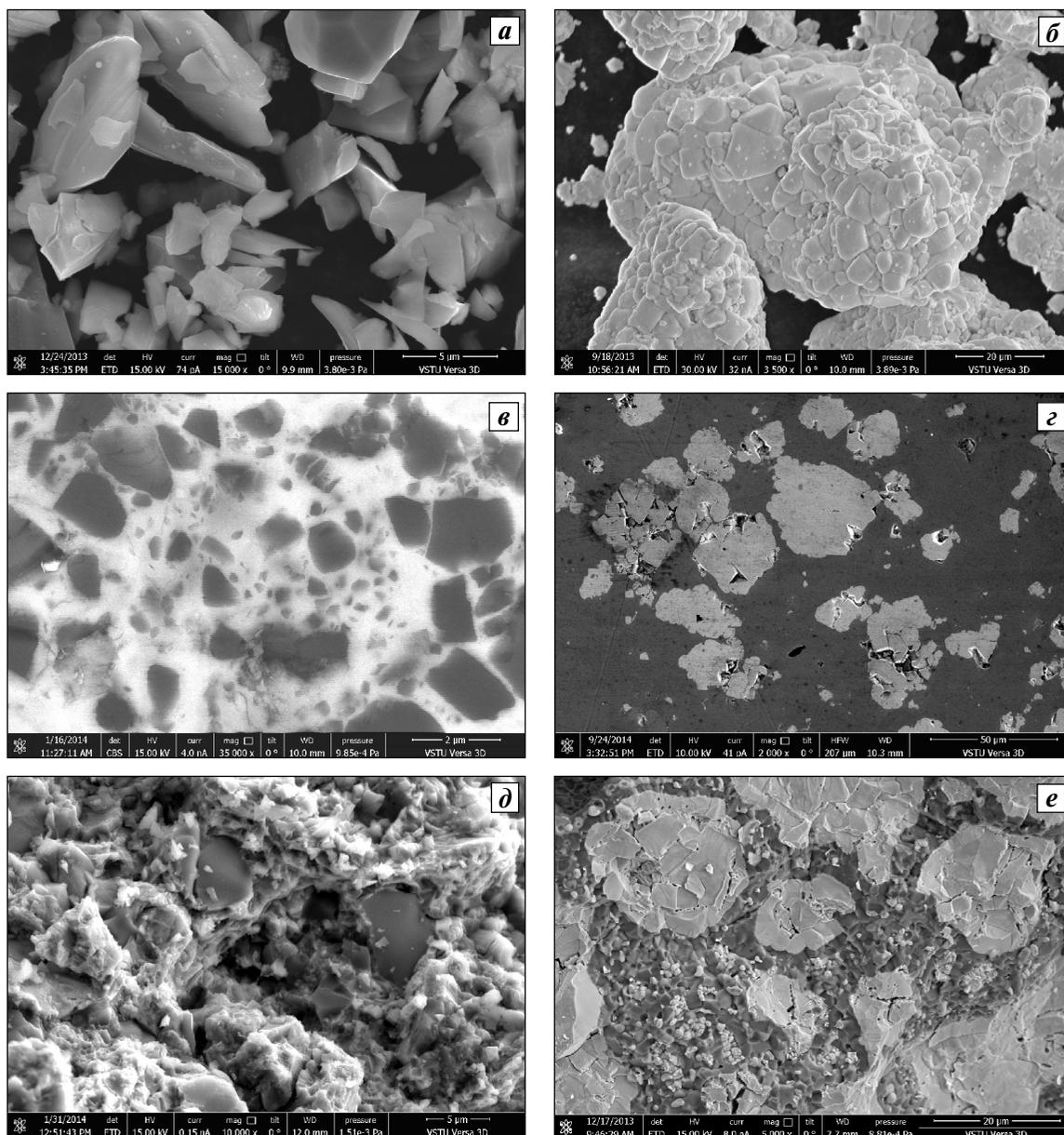


Рис. 8. Вид частиц карбидной фазы в исходном состоянии (а, б), микроструктура (в, г) и вид излома (д, е) материалов, полученных взрывом (РЭМ, Versa 3D)

а, в, д — SiC-Ti; б, г, е — WC-Ti

Составы, условия нагружения и твердость полученных материалов

Смесь порошков	Исходное состояние порошка	Содержание связки		Параметры сжатия		Плотность		Твердость, НВ
		об. %	мас. %	P , ГПа	t , °С	Абс., г/см ³	Отн., %	
WC + Ti	Утряска	50	22	10	950	9,69	96	670
SiC + Ti	Свободная засыпка	40	48	15,5	800	3,66	98	655

се ударно-волнового нагружения до 500–600 °С), твердость сплавов с медной связкой не возрастает (см. рис. 4, б). Это связано, по-видимому, с тем, что медь является некарбидообразующим элементом, и прочных поверхностей раздела ее с карбидом хрома не возникает даже в случае остальных благоприятных условий.

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что необходимыми условиями формирования твердого сплава на стадии прессования являются обеспечение температуры разогрева не менее $(0,35 \pm 0,4)t_{пл}$ (где $t_{пл}$ — абсолютная температура плавления основного карбида сплава) и использование в качестве металлической связки сильного карбидообразователя с низкой акустической жесткостью.

С целью экспериментальной проверки данного заключения была предпринята попытка получения твердых сплавов системы WC—Ti и композиционных материалов SiC—Ti. Содержание связки, параметры нагружения и твердость полученных материалов приведены в таблице.

Достигнутые значения твердости свидетельствуют о достаточно полном протекании процессов консолидации порошкового материала на стадии прессования. Исследование микроструктуры и вида изломов полученных композиций (рис. 8), проведенное методами РЭМ, подтвердило, что порошковые смеси были уплотнены практически до беспористого состояния (рис. 8, в, з). При этом частицы карбида кремния сохранили осколочную форму (рис. 8, а, в), а карбида вольфрама — поликристаллическое строение (рис. 8, б, з).

Средние размеры частиц карбида вольфрама практически не изменились, а частиц карбида кремния стали в 3–4 раза меньше исходного, что говорит об их дроблении в процессе взрывного прессования. Вид излома полученных материалов свидетельствует, что их разрушение происходит преимущественно по транскристаллитному механизму: для композиций на основе карбида кремния — в основном по титану (см. рис. 8, д), а для сплавов на основе карбида вольфрама — по карбидной и металлической фазам (рис. 8, е).

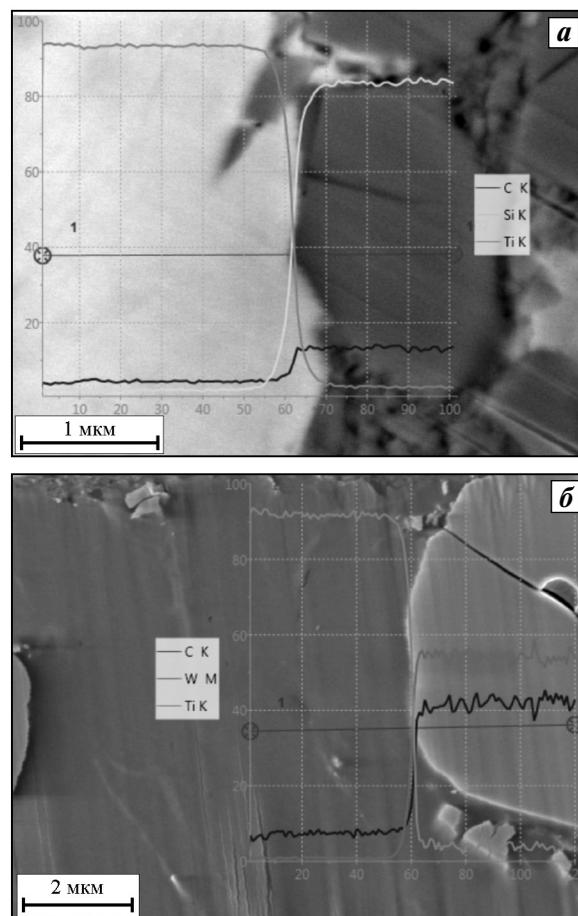


Рис. 9. Распределение элементов между фазами твердых сплавов карбида кремния (а) и карбида вольфрама (б) с титаном (РЭМ, Versa 3D)

Изучение линейного профиля распределения элементов между фазами полученных материалов, проведенное с помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (рис. 9), не выявило следов химического взаимодействия между компонентами исходных порошковых смесей: титан целиком остался в составе металлической связки сплава, а кремний, вольфрам и углерод — в составе карбидной фазы.

Заключение

Приведенные результаты можно расценивать как экспериментальное доказательство возмож-

ности получения с использованием взрывного прессования нового класса твердых сплавов, состав которых принципиально отличается от термодинамически равновесного и полностью соответствует исходному составу используемой для их получения порошковой смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-29-00158.

Литература

1. *Schwarzkopf P., Kieffer R.* Cemented carbides. Macmillan, 1960.
2. *Groover M.P.* Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems. 4-th ed. John Wiley & Sons, 2010.
3. *Gourdin W.H.* Dynamic consolidation of metal powders // *Progr. Mater. Sci.* 1986. Vol. 30. P. 39—80.
4. *Prummer R.A.* Explosive compaction of powders, principle and prospects // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 1989. Bd. 20. S. 410—415.
5. *Murr L.E., Staudhammer K.P., Meyers M.A.* Metallurgical applications of shock-wave and high-strain-rate phenomena. N.Y., 1986.
6. *Prummer R.A., Balakrishna Bhat T., Siva Kumar K., Hokamoto K.* Explosive compaction of powders and composites. Enfield, 2006.
7. *Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.* Закономерности формирования твердых сплавов из смесей порошков карбида хрома с титаном с использованием энергии взрыва // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2012. No. 1. С. 32—37.
8. *Kayuk V.G., Masljuk V.A., Kostenko A.D.* Tribological properties of hard alloys based on chromium carbide // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2003. Vol. 42. P. 257—261.
9. *Hussainova I., Jasiuk I., Sardela M., Antonov M.* Micromechanical properties and erosive wear performance of chromium carbide based cermets // *Wear.* 2009. Vol. 267. P. 152—159.
10. *Da-Yung Wang, Ko-Wei Weng, Chi-Lung Chang, Wei-Yu Ho* Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications // *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 120. P. 622—628.
11. *Petrova A.M., Shtern M.B.* The influence of nanostructural oxide films on wear-resistance of titanium materials // *Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems.* Netherlands, Springer, 2008. P. 851—856.
12. *Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.* Компьютерный расчет параметров сжатия при нанесении порошковых покрытий взрывом // *Изв. ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений.* 2010. No. 5. С. 110—116.
13. *Красулин Ю.Л., Назаров Г.З.* Микросварка давлением. М.: Металлургия, 1976.
14. *Красулин Ю.Л.* Дислокации как активные центры в топохимических реакциях // *Теор. и экспер. химия.* 1967. Т. 3. No. 1. С. 58—65.
15. *Красулин Ю.Л., Шоршоров М.Х.* О механизме образования соединения разнородных материалов в твердом состоянии // *Физика и химия обработки материалов.* 1967. No. 1. С. 89—97.
16. *Ушанова Э.А., Нестерова Е.В., Петров С.Н., Рыбин В.В., Кузьмин С.В., Гринберг Б.А.* Разработка технологии подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований нанокристаллических зон сцепления в разнородных соединениях на основе методов ионной полировки // *Вопросы материаловедения.* 2011. No. 1. С. 110—117.
17. *Focused ion beam systems: Basics and applications / Ed. by Nan Yao.* Cambridge: University Press, 2007.
18. *Шабашов В.А., Овчинников В.В., Мулюков Р.Р., Валиев Р.З., Филиппова Н.П.* Об обнаружении «зернограничной фазы» в субмикроструктурном железе мессбуэровским методом // *Физика металлов и металлосведение.* 1998. Т. 85. No. 3. С. 100—112.
19. *Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Похолков Ю.П.* Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротронного излучения // *ДАН.* 2001. Т. 377. No. 6. С. 797—799.
20. *Лысак В.И., Кузьмин С.В., Крохалев А.В., Гринберг Б.А.* Строение границ в композиционных материалах, полученных с использованием взрывного нагружения // *Физика металлов и металлосведение.* 2013. No. 11. С. 10—26.
21. *Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H.* Exafs studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure with randomly arranged atoms // *Phys. Lett. A.* 1989. Vol. 135. P. 461—466.
22. *Song J., Kostka A., Veehmayer M., Raabe D.* Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. P. 2641—2647.

References

1. *Schwarzkopf P., Kieffer R.* Cemented carbides. Macmillan, 1960.
2. *Groover M.P.* Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems. 4-th ed. John Wiley & Sons, 2010.
3. *Gourdin W.H.* Dynamic consolidation of metal powders. *Progr. Mater. Sci.* 1986. Vol. 30. P. 39—80.

4. Prummer R.A. Explosive compaction of powders, principle and prospects. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 1989. Bd. 20. S. 410—415.
5. Murr L.E., Staudhammer K.P., Meyers M.A. Metallurgical applications of shock-wave and high-strain-rate phenomena. N.Y., 1986.
6. Prummer R.A., Balakrishna Bhat T., Siva Kumar K., Hokamoto K. Explosive compaction of powders and composites. Enfield, 2006.
7. Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Features for formation of solid alloys of chromium carbide and titanium powder mixtures by explosion energy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. P. 522—526.
8. Kayuk V.G., Masljuk V.A., Kostenko A.D. Tribological properties of hard alloys based on chromium carbide. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2003. Vol. 42. P. 257—261.
9. Hussainova I., Jasiuk I., Sardela M., Antonov M. Micro-mechanical properties and erosive wear performance of chromium carbide based cermets. *Wear*. 2009. Vol. 267. P. 152—159.
10. Da-Yung Wang, Ko-Wei Weng, Chi-Lung Chang, Wei-Yu Ho. Synthesis of Cr_3C_2 coatings for tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 120. P. 622—628.
11. Petrova A.M., Shtern M.B. The influence of nanostructural oxide films on wear-resistance of titanium materials. In: *Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems*. Netherlands, Springer, 2008. P. 851—856.
12. Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Komp'yuternyy raschet parametrov szhatiya pri nanese-nii poroshkovykh pokrytiy vzryvom [Computer calculation of parameters of compression at drawing of powder coverings by explosion]. *Izvestiya VolgGTU. Ser. Svar-ka vzryvom i svoystva svarnykh soyedineniy*. 2010. No. 5. P. 110—116.
13. Krasulin Yu.L., Nazarov G.Z. Mikrosvarka davleniem [Pressure microwelding]. Moscow: Metallurgia, 1976.
14. Krasulin Yu.L. Dislocations as active centers in topochemical reactions. *Theor. Exper. Chem.* 1969. Vol. 3. No. 1. P. 31—35.
15. Krasulin Yu.L., Shorshorov M.Kh. O mekhanizme obrazovaniya soedineniya raznorodnykh materialov v tverdom sostoyanii [The mechanism of formation of a compound of dissimilar materials in the solid state]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1967. No. 1. P. 89—97.
16. Ushanova E.A., Nesterova E.V., Petrov S.N., Rybin V.V., Kuz'min S.V., Greenberg B.A. Razrabotka tekhnologii podgotovki obraztsov dlya elektronno-mikroskopicheskikh issledovaniy nanokristallicheskikh zon stsepleniya v raznorodnykh soedineniyakh na osnove metodov ionnoi polirovki [Development of a technology for preparation of samples for electron microscopic studies of nanocrystalline bonding zones in dissimilar compounds based on ion-polishing method]. *Voprosy materialovedeniya*. 2011. No. 1. C. 110—117.
17. Focused ion beam systems: Basics and applications. Ed. By Nan Yao. Cambridge: University Press, 2007.
18. Shabashov V.A., Filippova N.P., Ovchinnikov V.V., Mulyukov R.R., Valiev R.Z. Determination of the «grain-boundary phase» in submicrocrystalline iron by mössbauer spectroscopy. *Phys. Met. Metallograph.* 1998. Vol. 85. No.3. P. 318—326.
19. Shevchenko V.Ya., Khasanov O.L., Yur'ev G.S., Pokholkov Yu.P. Observation of structure features of zirconium dioxide ultradispersed state probes by synchrotron radiation diffraction. *Doklady Akademii Nauk*. 2001. Vol. 377. No. 6. P. 797—799.
20. Lysak V.I., Kuz'min S.V., Krokhalev A.V., Grinberg B.A. Structure of boundaries in composite materials obtained using explosive loading. *Phys. Met. Metallograph.* 2013. Vol. 114. P. 947—952.
21. Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H. Exafs studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure with randomly arranged atoms. *Phys. Lett. A*. 1989. Vol. 135. P. 461—466.
22. Song J., Kostka A., Veehmayer M., Raabe D. Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528. P. 2641—2647.

УДК 622.23.05

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-31-38

Снижение содержания металлов в алмазном слое поликристаллов PCD методами химического и электрохимического травления

© 2017 г. **Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова, М.Н. Сорокин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 21.04.16 г., доработана 20.06.16 г., подписана в печать 11.09.16 г.

Работа посвящена исследованию алмазных композиционных материалов PDC (polycrystalline diamond compact), которые находят широкое применение в буровой, инструментальной и строительной отраслях промышленности. Они являются сложной композицией из алмазной и металлокерамической фаз. Алмазная фаза состоит из алмазных зерен различного гранулометрического состава и разнообразной формы и образует прочный, твердый каркас. Металлокерамическая фаза играет роль связки. Наличие металлов-катализаторов в алмазном слое двухслойных композиционных материалов PDC снижает их эксплуатационные свойства, поскольку разница в коэффициенте теплового расширения между алмазными зернами и катализатором может приводить к растрескиванию материала в процессе резки, а высокая температура при изготовлении алмазного инструмента и его эксплуатации в зоне резки – к обратному фазовому переходу алмаз–графит. С целью повышения характеристик износостойкости алмазных композитов PCD, полученных с использованием металлов-катализаторов (кобальт и вольфрам), проведен процесс вытравливания металлов с поверхности рабочей зоны инструмента двумя методами травления: электрохимическим и химическим. Электрохимическое травление осуществляли в серной кислоте с различными токовыми режимами и концентрацией, химическое – в смеси соляной и азотной кислот и смеси плавиковой и азотной кислот. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучено распределение химического состава по глубине образцов PCD после травления. Установлено, что кинетически более активным является электрохимическое травление, а перспективным для промышленного применения – химическое. Проведенные абразивные испытания образцов PCD до и после травления показали отсутствие заметного влияния как электрохимического, так и химического вариантов травления на их абразивную способность.

Ключевые слова: алмазный композит, алмазно-твердосплавная пластина, АТП, PCD, химическое травление, электрохимическое травление, буровой инструмент, алмазные резцы, алмазные долота PDC.

Полушин Н.И. – канд. техн. наук., зав. науч.-иссл. лабораторией сверхтвердых материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: polushin@misis.ru.

Овчинникова М.С. – инженер той же лаборатории. E-mail: ovchmaria@mail.ru.

Сорокин М.Н. – ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: sorokin@misis.ru.

Для цитирования: Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Сорокин М.Н. Снижение содержания металлов в алмазном слое поликристаллов PCD методами химического и электрохимического травления // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 31–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-31-38.

Polushin N.I., Ovchinnikova M.S., Sorokin M.N.

Reducing metal content in PCD polycrystalline diamond layer by chemical and electrochemical etching

The paper is dedicated to the study of PDC (polycrystalline diamond compact) diamond composites, which are widely used in drilling, tool and construction industries. They constitute a complex composition of diamond and cermet phases. The diamond phase consists of diamond grains of various grain-size compositions and shapes, and forms a strong, solid scaffold. The cermet phase acts as a binder. The presence of catalyst metals in the diamond layer of PDC two-layer composites deteriorates their performance properties, since the difference in the coefficient of thermal expansion between diamond grains and the catalyst can lead to material cracking during cutting, and the high temperature during the manufacture of the diamond tool and its utilization in the cutting area can lead to the reverse diamond-graphite phase transition. The paper describes the process of metal etching from the surface of the tool working area by two etching methods: electrochemical and chemical, for the purpose of improving wear characteristics of PCD diamond composites obtained using catalytic metals (cobalt and tungsten). The electrochemical etching was carried out in sulfuric acid under various current regimes and concentration; chemical etching was carried out in a mixture of hydrochloric and nitric acids and in a mixture of hydrofluoric and nitric acids. Post-etching in depth distribution of chemical composition in PCD samples was studied using the scanning electron microscopy. It was established that electrochemical etching was kinetically more active, and chemical etching was promising for industrial applications. The abrasive tests of PCD samples carried out before and after the etching showed no significant effect of both electrochemical and chemical etchings on their abrasive property.

Keywords: diamond composite, diamond carbide insert, ATP, PCD, chemical etching, electrochemical etching, drilling tools, diamond tools, PDC bits.

Polushin N.I. – Cand. Sci. (Eng.), Head of Scientific-research Laboratory of superhard materials (SRL SHM), NUST «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail address: polushin@misis.ru.

Ovchinnikova M.S. – Engineer, SRL SHM, NUST «MISIS». E-mail address: ovchmaria@mail.ru.

Sorokin M.N. – Senior researcher, SRL SHM, NUST «MISIS». E-mail: sorokin@misis.ru.

Citation: Polushin N.I., Ovchinnikova M.S., Sorokin M.N. Snizhenie sodержaniya metallov v almaznom sloe polikristallov PCD metodami khimicheskogo i elektrokhimicheskogo travleniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 31–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-31-38.

Введение

Алмазные композиционные материалы (polycrystalline diamond compact — PCD) находят широкое применение в инструментальной, буровой и строительной отраслях промышленности [1, 2]. Как правило, они представляют собой сложную композицию из алмазной и металлокерамической фаз: первая состоит из алмазных зерен различного гранулометрического состава и формы и образует прочный, твердый каркас, вторая — играет роль связки.

Алмазные композиты получают методом синтеза при высоких давлениях и температурах из графита [3, 4], спеканием алмазных порошков с одновременной инфильтрацией металлокерамическими расплавами [5]. В работе [6] установлено, что время выдержки влияет на свойства материала. Различие в коэффициентах термического расширения алмазной и металлокерамической фаз приводит к появлению трещин в PCD при работе инструмента в режиме знакопеременных нагрузок, особенно при условиях эксплуатации, приводящих к значительному нагреву режущей зоны PCD до 500 °С и более [7]. Кроме того, часто при получении PCD используются металлы, являющиеся катализаторами превращения алмаза в графит, например никель, кобальт и железо, присутствие которых в режущих зонах PCD может приводить к разрушению алмазной фазы [8, 9].

Ранее были предприняты попытки по удалению металлокерамической связки из PCD типа алмазных спеченных поликристаллов, но это приводило к значительному снижению их механических свойств [10]. Появление нового поколения PCD, а именно алмазно-твердосплавных пластин (АТП) [11], спекаемых при повышенных давлениях (до 8 ГПа) в течение длительного времени (десятки минут), привело к появлению двухслойных композиционных материалов, состоящих из алмазного слоя и твердосплавной подложки. Этот тип материалов сочетает высокую прочность твердого сплава с высокими твердостью и модулем упругости алмазного слоя.

Алмазный слой также является двухфазным. Он состоит из спеченных алмазных порошков микрометрического размера и сплава сложного состава из кобальта, никеля, вольфрама и углерода. Причем режимы изготовления данных PCD подобраны таким образом, чтобы в процессе спекания алмазного слоя происходили срастание алмазных зерен между собой и образование прочного алмазного каркаса. В таких PCD типа АТП прочность не снижается при удалении межкристаллитной металлокерамической связки.

В ряде публикаций приведены данные, свидетельствующие о существенном повышении эксплуатационных характеристик инструментов, имеющих PCD с вытравленной связкой из режущего слоя, особенно при их применении в долотах, используемых при бурении на нефть и газ в тяжелых условиях или при повышенных скоростях [12–15]. В работах [16, 17] говорится о влиянии микроструктуры на ударную вязкость. Авторы [18] исследовали подавление роста зерен в мелкозернистых поликристаллах PCD. Известна работа [19], в которой связку алмазного слоя удаляли для последующего заполнения образовавшейся пористой системы медными и серебряными сплавами для повышения теплопроводности режущего слоя.

Второй причиной снижения содержания связки в режущей поверхности алмазных композитов является требование достижения высокого качества ее обработки методами шлифования и полирования. Обычно окончательная операция доводки рабочей поверхности PCD проводится на чугунных дисках, шаржированных алмазным микропорошком. Наличие большого количества металлических примесей в PCD приводит к засаливанию режущих частиц и ухудшению процесса полировки алмазной поверхности. Несмотря на кажущуюся простоту процесса химического вытравливания металлокерамической связки с поверхности алмазного слоя на глубину не менее

100 мкм, это задача технологически трудоемка и ее осуществление достаточно сложно из-за трудноудаляемого химическим растворением карбида вольфрама, присутствующего в значительном количестве в металллокерамической связке.

Процесс химического растворения металлов происходит в межкристаллитной зоне алмазного слоя, имеющего микрометровые сечения каналов. Основным требованием при удалении межкристаллитной связки в алмазном слое является защита от проникновения химического реактива по границе между алмазным и твердосплавным слоями, так как это снижает прочность сцепления между ними и ухудшает товарный вид резцов PCD из-за растравливания цилиндрической поверхности твердосплавной подложки. В работах [20, 21], посвященных этому вопросу, не удалось обеспечить наиболее оптимальное сочетание протравленной зоны и качества поверхности.

Целью данной работы являлась разработка технологии снижения содержания металллокерамической связки в алмазном слое PCD с целью повышения характеристик его износостойкости без снижения прочности сцепления алмазного и твердосплавного слоев, полученных с использованием металлов-катализаторов (кобальта и вольфрама).

Методика проведения экспериментов

В ходе исследования применяли два метода удаления связки: электрохимическое и химическое травление. Электрохимическое травление осуществляли в серной кислоте (H_2SO_4) с различными токовыми режимами и концентрацией, химическое — в смеси соляной (HCl) и азотной кислот (HNO_3) (в соотношении 3 : 1) и смеси плавиковой (HF) и азотной кислот (2 : 1). Для оценки глубины травления проводили качественный и количественный анализ распределения элементов с помощью сканирующего электронного ми-

кроскопа (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония). Для этого изготавливали шлифы перпендикулярно алмазному слою исходных образцов PCD до и после их травления. На основании анализа распределения металлов по шлифам делали вывод о глубине травления и определяли оптимальные параметры ведения процесса.

В экспериментах использовали алмазные композиты (PCD) в виде цилиндров диаметром 13,44 мм, высотой 13 мм с алмазным слоем толщиной 1,5 мм марки GES 1313 фирмы «Element Six» (США). Режимы и глубина (h) электрохимического и химического травления образцов PCD представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена фотография металлографического поперечного шлифа PCD контактной области алмазного и твердосплавных слоев исходного образца, на которой видны участки темных и светлых включений. Результаты определения их химического состава приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что включения темного

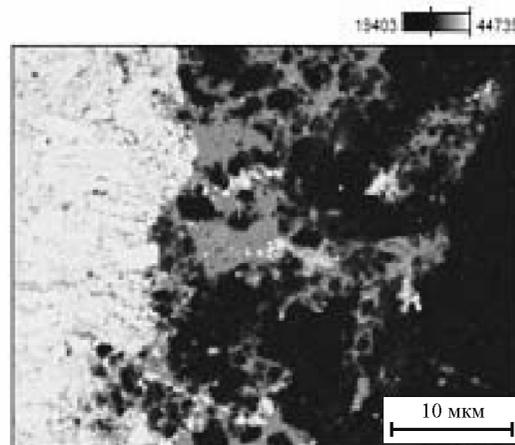


Рис. 1. Фотография металлографического шлифа исходного образца PCD

Таблица 1. Режимы и глубина травления алмазных композитов (PCD)

Тип травления	№ режима	Режим травления	τ , ч	h , мкм
Электрохимическое	1	H_2SO_4 (25 об.%), ток 0,01 А	24	25
	2	H_2SO_4 (25 об.%), ток 0,03 А	24	25
	3	H_2SO_4 (50 об.%), ток 0,03 А	24	300
Химическое	4	HCl : HNO_3 (3 : 1)	24	30
	5	HF : HNO_3 (2 : 1)	48	100

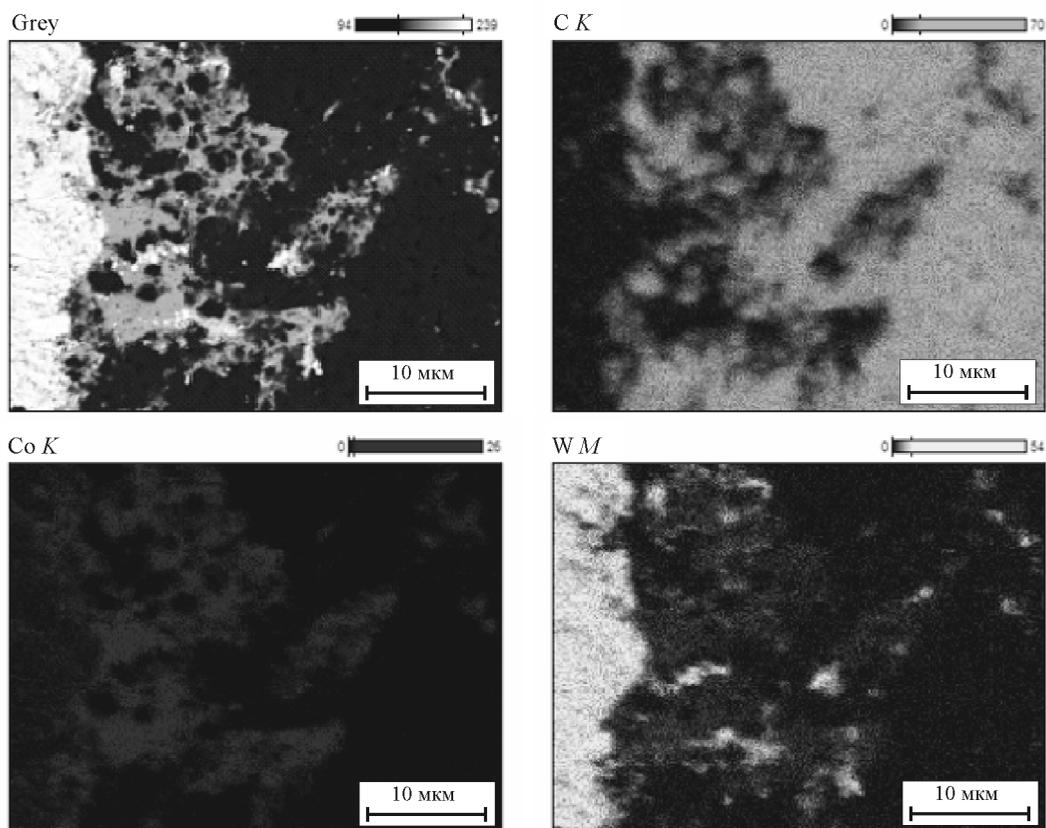


Рис. 2. Карты распределения элементов по шлифу исходного образца PCD

цвета состоят в основном из кобальта, а светлые — из вольфрама с небольшим содержанием кобальта (10 %), что соответствует марке твердого сплава ВК10. Область черного цвета соответствует алмазной фазе (см. рис. 1).

На рис. 2 представлены карты распределения элементов (C, Co и W) по шлифу образца PCD до травления. Видно, что наибольшая доля в составе принадлежит углероду, затем следуют кобальт и вольфрам.

Полученные результаты количественного элементного анализа исследуемого алмазного поликристалла по глубине зоны вытравливания кобальта показывают, что приемлемое снижение его содержания в алмажном слое композита после электрохимического вытравливания в серной кислоте по режиму 1 (см. табл. 1) произошло до глубины 25 мкм.

Таблица 2. Результаты химического анализа включений

Включения	Химический состав, мас. %		
	C	Co	W
Темные	12,8	79,2	7,7
Светлые	13,3	10,4	76,0

Далее были проведены исследования по подбору наиболее оптимальных условий вытравливания. На рис. 4 представлены области алмазного поликристалла PCD с количественным содержанием элементов после травления по режимам 2—4.

В ходе экспериментов установлено следующее. Увеличение тока в режиме 2 при электрохимическом травлении не повлияло на улучшение результатов химической обработки. Ширина протравленной зоны в образце PCD значительно

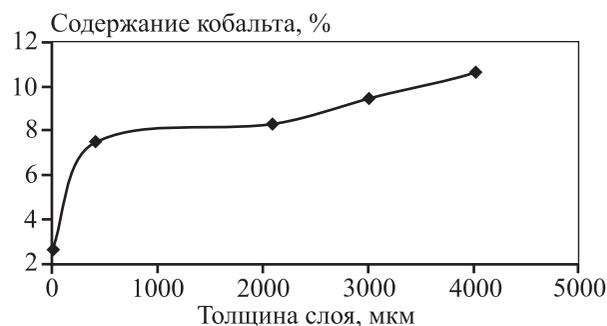


Рис. 3. График распределения кобальта по толщине образца алмазного поликристалла после травления по режиму 1 (см. табл. 1)

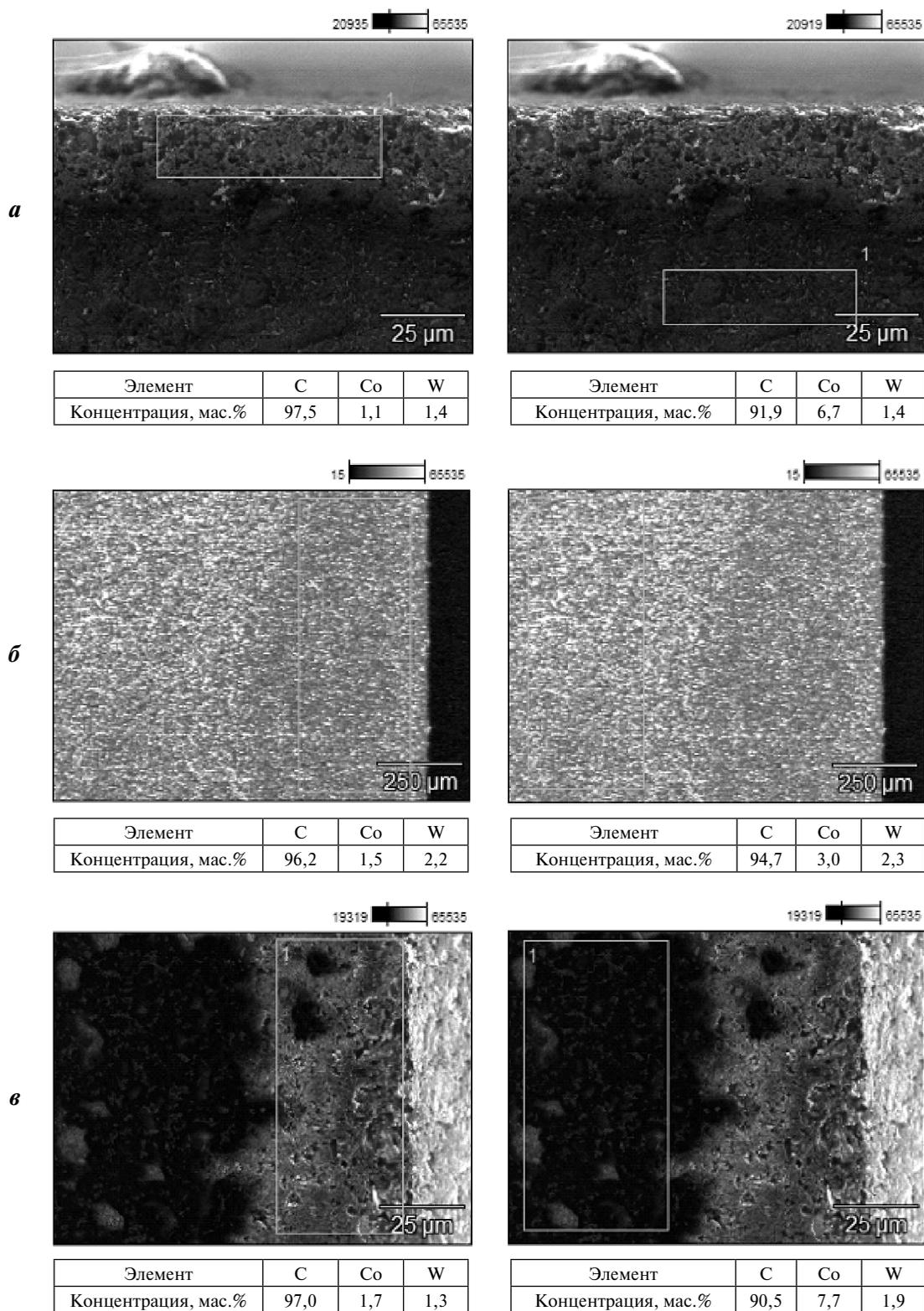


Рис. 4. Области вытравливания кобальта с поверхности образца PCD, обработанного по режимам обработки 2 (а), 3 (б) и 4 (в)

Слева – протравленные зоны, справа – непротравленные

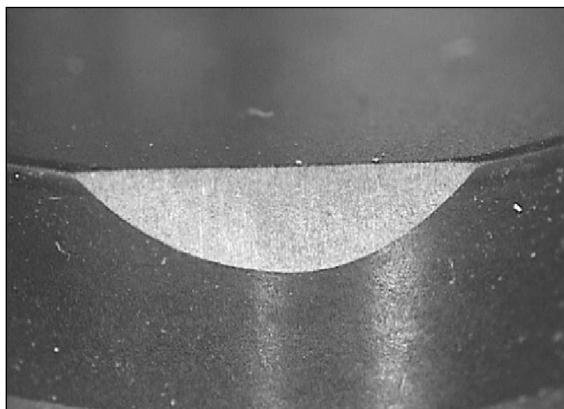


Рис. 5. Площадка износа образца PCD после абразивных испытаний

увеличилась после применения режима 3: за счет повышения концентрации серной кислоты в 2 раза удалось вытравить кобальт на глубину 300 мкм. При использовании смеси соляной и азотной кислот в химическом травлении по режиму 4 получена глубина вытравливания не более 30 мкм. Режим 5 за счет замены соляной кислоты на более сильную по реакционной способности плавиковую кислоту позволил вытравить кобальт на 100 мкм от поверхности образца PCD.

Таким образом, наилучший эффект вытравливания металла с поверхности алмазного поликристалла резцов достигнут при электрохимическом травлении в серной кислоте с концентрацией 50 об.% при токе 0,03 А, а также при химическом травлении в смеси плавиковой кислоты с азотной (в соотношении 2 : 1). С технологической точки зрения последний вариант (режим 5) является более перспективным для промышленного применения, поскольку обеспечить равномерное распределение тока травления в электрохимическом процессе с одновременной защитой от травления цилиндрической поверхности PCD является довольно сложной задачей.

Для определения влияния режимов травления и содержания кобальта в алмазном слое на эксплуатационные характеристики PCD были выполнены испытания на абразивную стойкость образцов до и после обработки по наиболее оптимальным режимам 3 и 5. Испытания проводились по методике, описанной в работе [14], и заключались в точении образцом PCD блока абразивных кругов из карбида кремния на токарно-винторезном станке. Об абразивной стойкости судили по отношению потери массы образца PCD во время испытания к объему снятого круга. Было установлено, что зна-

чения этого показателя у всех испытанных компонентов отличались не более чем на 10 %, что свидетельствует о незначительном влиянии химической обработки PCD на их абразивную способность. Образец PCD с зоной износа после испытаний представлен на рис. 5.

Заключение

В результате проведенных экспериментов по вытравливанию металлов с поверхности алмазного композита (PCD) выявлено два наиболее эффективных режима обработки:

— электрохимическое травление в серной кислоте (50 об.%) в течение 24 ч позволяет достичь глубины травления 300 мкм;

— химическое травление в смеси плавиковой и азотной кислот (в соотношении 2 : 1) в течение 48 ч обеспечивает $h = 100$ мкм.

Наиболее интенсивно процесс вытравливания металлов из глубины алмазного слоя протекает по технологии электрохимического травления, но с технической и экономической точек зрения для промышленного применения наиболее перспективен вариант химического травления.

Абразивные испытания образцов PCD до и после обработки показали отсутствие заметного влияния как электрохимического, так и химического способов травления на их абразивную способность.

Работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» по теме «Разработка технологии изготовления высокоэффективных долот горизонтального и наклонного бурения для нефтегазовой отрасли» соглашения № 14.581.21.0012 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58115X0012) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Новиков Н.В. Инструменты из сверхтвердых материалов. М.: Машиностроение, 2005.
2. Tetsuo Nakai, Shuji Yazu. Diamond sintered body for tools and method of manufacturing same: Pat. 4636253 (USA). 1987.
3. Елютин А.В., Лантев А.И., Манухин А.В., Санников Д.С., Крюкова Л.М. Синтез поликристаллических алмазов «карбонадо» из пирографита // Доклады РАН. 2001. Т. 378. №. 6. С. 1—6.

4. *Yihui Zhao, Wen Yue, Fang Lin, Chengbiao Wang, Zongyi Wu.* Friction and wear behaviors of polycrystalline diamond under vacuum conditions // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 50. P. 43–52.
5. *Horton D.M., Peterson G.R.* Infiltrated thermally stable polycrystalline diamond: Pat. 4664705 (USA). 1987.
6. *Chun Liu, Fubao Zhou.* Effect of soaking time on the friction properties of polycrystalline diamonds // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. P. 82–88.
7. *Westraadt J.E., Sigalas I., Neethling J.H.* Characterisation of thermally degraded polycrystalline diamond // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. P. 286–292.
8. *Sithebe H.S., Ndlovu A.* Method of processing polycrystalline diamond material: Pat. 20140352228 (USA). 2014
9. *Ladi R.L., Wells C.E., Kataria B.K., Almond S.W.* Protective system and chemical agents for leaching polycrystalline diamond elements: Pat. 20120152064 (USA). 2012.
10. *Nojkina A.V., Laptev A.I., Ermolaev A.A.* Influence of synthesis and composition conditions on strength characteristics of synthetic carbonado-type diamonds // *High Pressure Res.* 2002. Vol.22. P. 545–549.
11. *Muchnikov A.B., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Ivanov O.A., Gorbachev A.M.* A wafer of combined single-crystalline and polycrystalline CVD diamond // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 139. P. 1–3.
12. *Yahiaoui M., Gerbaud L., Paris Y., Denape J., Dourfaye A.* A study on PDC drill bits quality // *Wear.* 2013. Vol. 298–299. P. 32–41.
13. *Qian J., McMurray C.E., Mukhopadhyay D.K., Wiggins J.K., Vail M.A., Bertagnolli K.E.* Polycrystalline diamond cutters sintered with magnesium carbonate in cubic anvil press // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 71–75.
14. Алмазные резцы для нефтяной и газовой промышленности компании Element Six. URL: <http://www.intech-diamond.com/almaznye-reztsy-dlya-neftyanoj-i-gazovoj-promyshlennosti-kompanii-element-six.html> (дата обращения 15.04.2016).
15. Резцы и заготовки из поликристаллических алмазов (PDC, PCD, TSP) LANDS Superabrasives. URL: <http://nbt08.ru/common/upload/%D0%9D%D0%91%D0%A2%20%D1%80%D0%B5%D0%B7%D1%86%D1%8B.pdf> (дата обращения: 15.04.2016).
16. *Namaraa D., Alveena P., Carolana D., Murphya N., Ivanковица A.* Fracture toughness evaluation of polycrystalline diamond as a function of microstructure // *Eng. Fract. Mech.* 2015. Vol. 143. P. 1–16.
17. *Kanyantaa V., Dormerb A., Murphyb N., Invankovića A.* Impact fatigue fracture of polycrystalline diamond compact (PDC) cutters and the effect of microstructure // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 46. P. 145–151.
18. *Kie A., Herrmann M., Sigalas I., Sempf K., Nilen R.* Suppression of abnormal grain growth in fine grained polycrystalline diamond materials (PCD) // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 66-72.
19. *Durfae A., King Viliam V., Ris Maikl P.* Filled polycrystalline diamond tool with high thermal conductivity: Pat. 2011118924/03 (USA). 2010.
20. *Belnap J.D., Middlemiss S.N.* Cutting elements formed from ultra hard materials having an enhanced construction: Pat. 7757791 (USA). 2010.
21. *Лантев А.И.* Методы испытаний и механические свойства синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» // *Материаловедение.* 2001. No. 8. С. 18–21.

References

1. *Novikov N.V.* Instrumenty iz sverkhтвердых материалов [Instruments made of superhard materials]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
2. *Tetsuo Nakai, Shuji Yazu.* Diamond sintered body for tools and method of manufacturing same: Pat. 4636253 (USA). 1987.
3. *Elutin A.V., Laptev A.I., Manuhin A.V., Sannikov D.S., Krukova L.M.* Sintez polikristallicheskihalmazov «karbonado» iz pirografita [Synthesis of polycrystalline diamond «Carbonado» from pyrographite]. *Doklady RAN.* 2001. Vol. 378. No. 6. P. 1–6.
4. *Yihui Zhao, Wen Yue, Fang Lin, Chengbiao Wang, Zongyi Wu.* Friction and wear behaviors of polycrystalline diamond under vacuum conditions. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 50. P. 43–52.
5. *Horton D.M., Peterson G.R.* Infiltrated thermally stable polycrystalline diamond: Pat. 4664705 (USA). 1987.
6. *Chun Liu, Fubao Zhou.* Effect of soaking time on the friction properties of polycrystalline diamonds. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. P. 82–88.
7. *Westraadt J.E., Sigalas I., Neethling J.H.* Characterisation of thermally degraded polycrystalline diamond. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. P. 286–292.
8. *Sithebe H.S., Ndlovu A.* Method of processing polycrystalline diamond material: Pat. 20140352228 (USA). 2014
9. *Ladi R.L., Wells C.E., Kataria B.K., Almond S.W.* Protective system and chemical agents for leaching polycrystalline diamond elements: Pat. 20120152064 (USA). 2012.
10. *Nojkina A.V., Laptev A.I., Ermolaev A.A.* Influence of synthesis and composition conditions on strength

- characteristics of synthetic carbonado-type diamonds. *High Pressure Res.* 2002. Vol.22. P. 545—549.
11. Muchnikov A.B., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Ivanov O.A., Gorbachev A.M. A wafer of combined single-crystalline and polycrystalline CVD diamond. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 139. P. 1—3.
 12. Yahiaoui M., Gerbaud L., Paris Y., Denape J., Dourfaye A. A study on PDC drill bits quality. *Wear.* 2013. Vol. 298—299. P. 32—41.
 13. Qian J., McMurray C.E., Mukhopadhyay D.K., Wiggins J.K., Vail M.A., Bertagnolli K.E. Polycrystalline diamond cutters sintered with magnesium carbonate in cubic anvil press. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 71—75.
 14. Diamond tools for the oil and gas industry companies Element Six. URL: <http://www.intech-diamond.com/almaaznye-reztsy-dlya-neftyanoj-i-gazovoj-promyshlennosti-kompanii-element-six.html> (In Russ., accessed 15.04.2016).
 15. Cutters and performs from polycrystalline diamond (PDC, PCD, TSP) LANDS Superabrasives. URL: <http://nbt08.ru/common/upload/%D0%9D%D0%91%D0%A2%20%D1%80%D0%B5%D0%B7%D1%86%D1%8B.pdf> (In Russ., accessed 15.04.2016).
 16. Namaraa D., Alveena P., Carolana D., Murphya N., Ivanovića A. Fracture toughness evaluation of polycrystalline diamond as a function of microstructure. *Eng. Fract. Mech.* 2015. Vol. 143. P. 1—16.
 17. Kanyantaa V., Dormerb A., Murphyb N., Invankovića A. Impact fatigue fracture of polycrystalline diamond compact (PDC) cutters and the effect of microstructure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 46. P. 145—151.
 18. Kie A., Herrmann M., Sigalas I., Sempf K., Nilen R. Suppression of abnormal grain growth in fine grained polycrystalline diamond materials (PCD). *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 66—72.
 19. Durfae A., King Viliam V., Ris Maikl P. Filled polycrystalline diamond tool with high thermal conductivity: Pat. 2011118924/03 (USA). 2010.
 20. Belnap J.D., Middlemiss S.N. Cutting elements formed from ultra hard materials having an enhanced construction: Pat. 7757791 (USA). 2010.
 21. Laptev A.I. Metody ispytaniy i mekhanicheskie svoistva sinteticheskikh polikristallicheskikhalmazov «Carbonado» [Test methods and mechanical properties of synthetic polycrystalline diamond «Carbonado»]. *Materialovedenie*, 2001. No. 8. P. 18—21.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46

Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву

© 2017 г. **М.И. Дворник, А.В. Зайцев**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра (ИМ ХНЦ) ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 25.05.16 г., доработана 08.08.16 г., подписана в печать 15.08.16 г.

Проведены исследования микроструктуры и механических характеристик образцов среднезернистого (WC–8Co), субмикронного (WC–8Co–1Cr₃C₂) и ультрамелкозернистого (WC–8Co–0,4VC–0,4Cr₃C₂) твердых сплавов, полученных жидкофазным спеканием порошков соответствующей дисперсности. Показано, что при уменьшении среднего диаметра зерен с 1,65 до 0,37 мкм твердость полученных сплавов возрастает с 1356 до 1941 HV. При этом снижаются трещиностойкость с 19,0 до 8,5 МПа·√м и прочность с 2080 МПа до 1210 МПа. Сравнение с литературными данными показало, что рассмотренные в данной работе сплавы не уступают по твердости и трещиностойкости аналогам, полученным спеканием под давлением, горячим прессованием, электроискровым и индукционным спеканием. При этом прочность на изгиб сплавов, приготовленных жидкофазным спеканием, оказалась в 1,5–2,5 раза ниже, чем у сплавов, полученных спеканием под давлением или прессованием, из-за наличия пор, максимальный диаметр которых оценивается в 40 мкм. Проведен анализ полученных результатов и литературных данных на соответствие теоретическим закономерностям. Показано, что зависимости твердости, трещиностойкости и прочности от среднего диаметра зерен полученных сплавов и их аналогов в целом соответствуют традиционным закономерностям, основанным на законах Холла–Петча и Орована–Гриффитса, несмотря на наличие теоретических предпосылок отклонения от них.

Ключевые слова: ультрамелкозернистый твердый сплав, трещиностойкость, прочность на изгиб, твердость.

Дворник М.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории композиционных материалов ИМ ХНЦ ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Зайцев А.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: alex-im@mail.ru.

Для цитирования: Дворник М.И., Зайцев А.В. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 39–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46.

Dvornik M.I., Zaitsev A.V.

Change in strength, hardness and cracking resistance in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy

The paper studies the microstructure and mechanical characteristics of samples of medium-grained (WC–8Co), submicron (WC–8Co–1Cr₃C₂) and ultrafine (WC–8Co–0,4VC–0,4Cr₃C₂) hard alloys produced by liquid-phase sintering of powders of appropriate dispersity. The paper shows that a decrease in the average grain diameter from 1,65 to 0,37 μm leads to an increase in hardness of resulting alloys from 1356 to 1941 HV. At the same time, the cracking resistance decreases from 19,0 to 8,5 МПа·√m and strength decreases from 2080 MPa to 1210 MPa. Comparison with the literature data showed that alloys considered in this paper are highly competitive in hardness and crack resistance with analogues produced by sintering under pressure, hot pressing, electric spark and induction sintering. At the same time, the bending strength of alloys produced by liquid phase sintering was 1,5–2,5 times lower than for alloys produced by pressure sintering or pressing, due to the presence of pores with a maximum diameter estimated at 40 μm. The paper analyses obtained results and the literature data against the theoretical regularities. It is shown that in general, dependences of hardness, cracking resistance and strength on the average grain diameter of produced alloys and their analogues correspond to conventional regularities based on the Hall–Petch and Orován–Griffiths laws, despite the existence of theoretical prerequisites for deviating from them.

Keywords: ultrafine hard alloy, cracking resistance, bending strength, hardness.

Dvornik M.I. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher of Laboratory of composite materials of Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (IMS KhSC FEB RAS) (680042, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Zaitsev A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher of the same Laboratory. E-mail: alex-im@mail.ru.

Citation: Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Izmenenie prochnosti, tverdsti i treshchinostoykosti pri perekhode ot srednezernistogo k ul'tramelkozernistomu tverdomu splavu. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 39–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46.

Введение

Вольфрамкобальтовые твердые сплавы (ТС) были и остаются наиболее распространенным материалом металлорежущих инструментов. Около 65 % всей стружки при механообработке снимается твердосплавным инструментом [1], а объем рынка ТС оценивается в 22 млрд \$. Одним из основных направлений повышения стойкости ТС является увеличение твердости за счет уменьшения среднего размера зерен. Это привело к появлению мелкозернистых твердых сплавов [2], которые были созданы и подробно изучены еще в XX веке.

Современные ученые работают над созданием и исследованием субмикронных и ультрамелкозернистых материалов [3–6], которые значительно превосходят существующие мелкозернистые и особомелкозернистые ТС по износостойкости [7–13]. Ведущим мировым производителем твердых сплавов — международной корпорацией «Sandvik» [14] — была разработана следующая классификация WC—Co-сплавов по среднему диаметру зерен WC, мкм:

Наноструктурные	0,1—0,3
Ультрамелкозернистые	0,3—0,5
Субмикронные.....	0,5—0,9
Мелкозернистые	0,9—1,3
Среднезернистые	1,3—3,4

Одним из вопросов при производстве ультрамелкозернистых ТС является рост твердости при переходе от субмикронных к ультрамелкозернистым твердым сплавам, который, согласно некоторым исследователям, замедляется [15], ограничивается [16, 17] либо инвертируется [18]. Второй неразрешенный вопрос — возможное повышение трещиностойкости при приближении к нанодиапазону размеров зерен за счет реализации недислокационных механизмов скольжения [3, 4, 6, 19–22]. И наконец, третьим вопросом является наличие зависимости прочности от среднего диаметра зерен при переходе к ультрамелкозернистым сплавам, которая может превышать 5000 МПа [23] или быть ниже 500 МПа [24]. Как отмечено в работе [25], значения прочности для таких сплавов разбросаны в широком диапазоне, поэтому необходимы дополнительные исследования в данном направлении.

Таким образом, несмотря на множество исследований зависимостей твердости, трещиностой-

кости и прочности от среднего диаметра зерен WC при переходе от среднезернистых к ультрамелкозернистым ТС, указанные вопросы остаются неопределенными, что может быть обусловлено использованием несистемного подхода, допускающего сравнение характеристик твердых сплавов для небольшого диапазона размеров зерен или спеченных различными методами [25–29]. В связи с этим целью данной работы было исследование закономерностей изменения твердости, трещиностойкости и прочности при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву, полученному традиционным спеканием.

Методика экспериментов

Объектами исследования были три твердых сплава с одинаковым содержанием кобальта (по 8 мас.%):

- среднезернистый WC—8Co;
- субмикронный WC—8Co—1Cr₃C₂;
- ультрамелкозернистый WC—8Co—0,4VC—0,4Cr₃C₂.

Для создания среднезернистого и субмикронного ТС был использован промышленный порошок WC (ТУ 6-09-03-360-78). Ультрамелкозернистый сплав приготовлен из нанодисперсного порошка WC «Hongwu» ($d = 80\pm 100$ нм). Измельчение и смешивание порошков с кобальтом и ингибиторами роста зерен (VC и Cr₃C₂) производились в мельнице Retsch PM-400 со скоростью 250 об/мин в твердосплавных стаканах при добавлении этилового спирта (табл. 1). Соотношение масс шаров и шихты составляло 10 : 1.

Гранулирование смесей для получения среднезернистого и субмикронного сплавов осуществлялось после смешивания с раствором каучука в бензине (1 мас.%), прессование этих образцов производилось под давлением 250 МПа. Ввиду пониженной прессуемости нанодисперсного порошка количество пластификатора и давление были увеличены до 2 мас.% и 360 МПа соответственно.

Каждая партия из 5 образцов спекалась в трубчатой печи Carbolite STF в вакууме. Максимальные температура и время выдержки при спекании среднезернистого и субмикронного сплавов составляли 1450 °C и 1 ч, что соответствовало традиционной технологии [30, 31]. Для ограничения роста зерен с целью получения ультрамелкозернистого сплава максимальная температура была снижена до 1430 °C.

Таблица 1. Состав и технология получения образцов твердого сплава

Сплав	Время измельчения, мин	Время смешивания, мин	Содержание углерода, мас. %
WC–8Co	–	5	5,58
WC–8Co–1Cr ₃ C ₂	160	40	5,55
WC–8Co–0,4VC–0,4Cr ₃ C ₂	–	40	5,40

Так как концентрация углерода в порошках при измельчении, хранении и спекании уменьшается, производилось его восполнение в субмикронном и ультрамелкозернистом сплавах по авторской методике [32], для того чтобы избежать формирования η-фазы. Содержание углерода в полученных сплавах (табл. 1) определено на анализаторе Horiba Ema 320V2. Размер полученных образцов (20×6,5×5,25 мм) и методика оценки прочности соответствовали ИСО 3327-82.

Исследование гранулометрического состава порошков и микроструктуры образцов осуществляли на растровом микроскопе Sigma 300 VP¹. Средний диаметр зерен WC в сплавах определяли методом секущих. Твердость по Виккерсу измеряли с помощью твердомера HVS-50 при нагрузке $P = 294$ Н.

Трещиностойкость (K_{Ic}) рассчитывали по суммарной длине трещин (l_{Σ}) на основе схемы Палмквиста и по результатам измерения твердости (HV) с помощью уравнения Шетти [33]:

$$K_{Ic} = 0,028 \sqrt{HV P / l_{\Sigma}}. \quad (1)$$

Нагрузка при определении трещиностойкости ультрамелкозернистого и субмикронного сплавов составляла 294,2 Н, для среднезернистого (WC–8Co) она была увеличена до 490,3 Н, так как значение 294,2 Н оказалось недостаточным для формирования трещин, соответствующих схеме Палмквиста.

Результаты и их обсуждение

Микроструктуры всех полученных образцов представляют собой карбидный каркас, состоящий из зерен WC, пространство между которыми

заполнено кобальтовой фазой (рис. 1). Так как ингибиторы роста зерен не выделяются в отдельную фазу [34, 35], их наравне с WC можно отнести к карбидной фазе.

Структура твердых сплавов традиционно характеризуется средним диаметром зерен WC (d_{WC}), средней длиной кобальтовых прослоек (λ_{Co}), объемной долей кобальта (V_{Co}) и смежностью зерен WC. Значения d_{WC} были определены методом секущих по результатам анализа микроструктур [36] (табл. 2). Величина V_{Co} рассчитана на основе известных значений массовой доли кобальтовой фазы ($m_{Co} = 0,08$), плотности WC ($\rho_{WC} = 15,6$ г/см³) и плотности Co ($\rho_{Co} = 8,8$ г/см³):

$$V_{Co} = \frac{m_{Co}}{\rho_{Co}} \left/ \left(\frac{m_{Co}}{\rho_{Co}} + \frac{1-m_{Co}}{\rho_{WC}} \right) \right. \quad (2)$$

Смежность вычислена с помощью известного эмпирического соотношения [37–39]:

$$C = 1,03 \exp(-5V_{Co}). \quad (3)$$

Полученные значения объемной доли кобальта ($V_{Co} = 13,36$ %) и смежности ($C = 0,53$) не зависят от размера частиц и лишь характеризуют стереологические соотношения, достигаемые в микроструктуре сплава в результате естественных процессов формирования границ зерен, происходящих во время спекания. Длину прослойки можно определить с помощью уравнения Герленда [40]:

$$\lambda = \frac{dV_{Co}}{(1-V_{Co})(1-C)}. \quad (4)$$

В табл. 2 также представлены средние диаметры зерен, твердость, трещиностойкость и прочность полученных твердых сплавов и их аналогов из литературных данных (содержание Co во всех сплавах составляет 8 мас. %).

Твердость TC, коррелирующая с износостойкостью, традиционно описывается законом Ли и Гёрленда [40], в основе которого лежит гипотеза о взаимном блокировании движения дислокаций в карбидном скелете и кобальтовых прослойках:

$$HV = H_{WC} V_{WC} C + H_{Co} (1 - V_{WC} C), \quad (5)$$

где твердость карбидного скелета (H_{WC}) и прослоек кобальта (H_{Co}) определяется законом Холла–Петча [40], ГПа:

$$H_{WC} = 1382 + 23,1/\sqrt{d}, \quad (6)$$

$$H_{Co} = 304 + 12,7/\sqrt{\lambda}. \quad (7)$$

¹ Снимки на растровом микроскопе получены в Дальневосточном центре электронной микроскопии на базе ИБМ ДВО РАН.

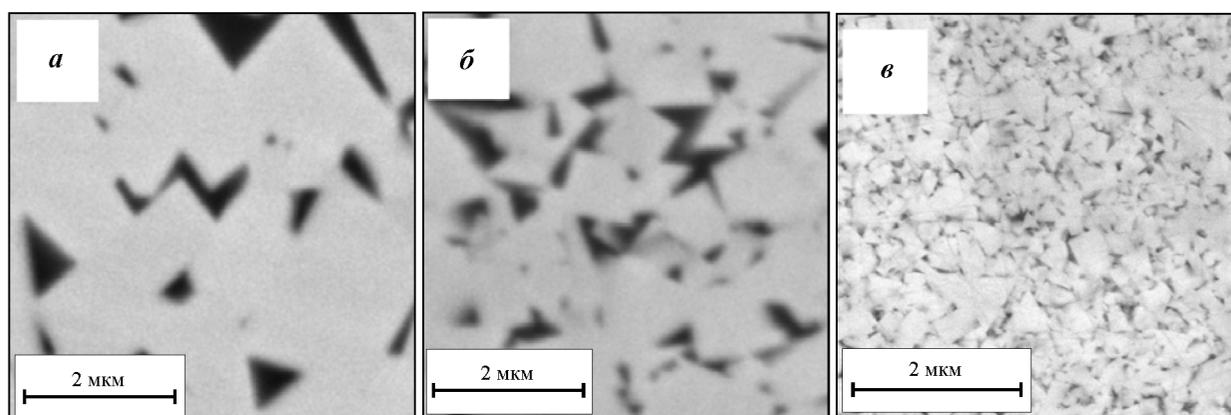


Рис. 1. Микроструктуры твердых сплавов: среднезернистого WC–8Co (а), субмикронного WC–8Co–1–Cr₃C₂ (б) и ультрамелкозернистого WC–8Co–0,4VC–0,4Cr₃C₂ (в)

Таблица 2. Свойства полученных сплавов и их аналогов

Сплав [источник]	Метод спекания	d_{WC} , мкм	Твердость HV	K_{Ic} , МПа·√м	σ_B , МПа
WC–8Co	Традиционный	1,65	135631	19,0±5,7	2080±208
WC–8Co–1Cr ₃ C ₂		0,75	1548±77	12,7±1,4	1670±180
WC–8Co–0,4VC–0,4Cr ₃ C ₂		0,37	1941±76	8,5±2,0	1210±250
[41]		1,43	–	14,21	–
		2,16	–	15,71	–
[24]		2,5	1184	–	480
		0,9	1694	–	190
		0,85	1388	–	90
		0,45	1337	–	280
		0,4	1582	–	490
[25]	Под давлением	1,57	1370	12,51	3153
		1,43	1430	11,78	3236
[29]		0,4	1907	9,2	3137
[26]	Горячее прессование	0,097	1600	7,0	–
[27]	Электроискровое	0,42	1881	10,5	–
[28]		0,44	1945	10,8	–
		0,49	1610	11,2	–
		0,53	1520	15,2	–
		0,73	1460	15,2	–
		0,76	1455	16,6	–
	Индукционное	0,41	1923	10,5	–
0,54		1650	11,2	–	
0,61		1625	12,7	–	
0,71		1550	13,4	–	

Непрерывный рост твердости, который предсказывает уравнение (5), в научной литературе является дискуссионным вопросом, так ряд исследователей предполагают замедление либо инверсию закономерности для ультрамелкозернистых и наноструктурных твердых сплавов из-за реализации недислокационных механизмов деформации. На рис. 2 видно, что полученные значения HV экспериментальных сплавов согласуются с (5). Низкую твердость отдельных образцов ТС из литературных данных можно объяснить значительными дефектами структуры [24], когда пористость превышает 5 %, а также недостоверностью определения среднего диаметра зерен (d_{WC}). Образцы, полученные в данной работе традиционным спеканием, не уступают по твердости сплавам, изготовленным новыми методами спекания [25–29] (см. табл. 2), значения HV которых располагаются вблизи кривой (см. рис. 2).

Трещиностойкость ТС (K_{Ic}) является наиболее интересной характеристикой сплава, однозначно связанной с его вязкостью (G_{Ic}), от которой зависят прочность, выносливость [42], частично — износостойкость [12, 13]. Процесс разрушения начинается с распространения трещины через разрушение хрупких фаз (WC, η -фаза) ($K_{Ic} \approx 6 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ [43]), примыкающих к дефектам при пониженной концентрации напряжений. Коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) достигает критического значения на второй стадии, когда происходят рост и слияние микрополостей [44, 45]. При этом трещиностойкость ТС не зависит от пористости (до 5 %) [46], но на нее влияют параметры микроструктуры.

Авторы [47] разработали простую модель, в которой трещиностойкость ТС определяется лишь вязкостью Co, которая зависит от среднего размера зерен WC, прослойки кобальта, его предела текучести (σ_{Co}), модуля Юнга ($E_{Co} = 207 \text{ ГПа}$), коэффициента Пуассона ($\nu_{Co} = 0,31$), а также некоторых констант ($R = 0,666, C_1 = 0,54$):

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{R(\lambda_{Co} + d_{WC})\sigma_{Co}\nu_{Co}E_{Co}}{C_1(1-\nu^2)}} \quad (8)$$

Предел текучести (в МПа) определен с помощью формулы, основанной на теории Холла—Петча [47]:

$$\sigma_{Co} = 480 + 1550/\sqrt{\lambda}. \quad (9)$$

На рис. 3 видно, что полученные значения трещиностойкости ультрамелкозернистого и субмик-

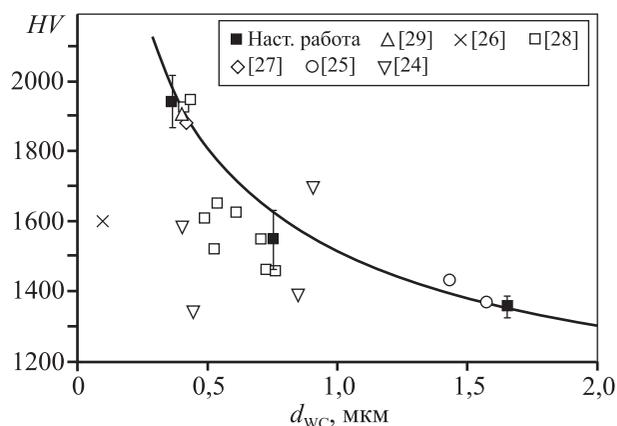


Рис. 2. Зависимость твердости от среднего диаметра зерен WC экспериментальных сплавов и их аналогов

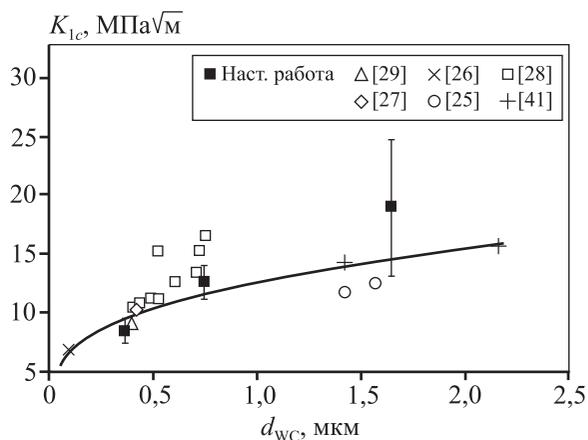


Рис. 3. Зависимость трещиностойкости от среднего диаметра зерен WC экспериментальных сплавов и их аналогов

ронного сплавов хорошо описываются закономерностью (8). Некоторое превышение значения K_{Ic} среднезернистого сплава WC—8Co можно объяснить особенностями формирования и выявления трещин при оценке трещиностойкости более вязкого материала по результатам индентирования. Лишь некоторые из значений K_{Ic} сплавов, полученных новыми методами спекания [25–29], оказались выше теоретической закономерности. Эти данные не могут быть подтверждением роста K_{Ic} при приближении к нанодиапазону, на который указывают многие исследователи. Значения трещиностойкости, в свою очередь, оказывают прямое влияние на прочность.

Прочность является основной характеристикой ТС, которая ограничивает допустимые нагрузки при эксплуатации [30, 31]. Ввиду высокой хрупкости ТС их прочность исследователи традиционно

описывают, основываясь на теории Орована—Гриффитса [5, 30, 31]:

$$\sigma_B = K_{Ic} / \sqrt{Q a_c}, \quad (10)$$

где a_c — длина критического дефекта, $Q = 1,21\pi$ — коэффициент его мультипликации [48].

Наилучшим образом зависимость (10) определяет прочность полученных сплавов при длине дефекта $a_c \approx 40$ мкм. Его размер зависит, в первую очередь, от применяемой технологии спекания. При использовании традиционной технологии спекания допустимый диаметр пор может составлять 50, 75 или 100 мкм (ГОСТ 4872-75). То есть длина дефекта, соответствующая прочности исследуемых сплавов (9), отвечает наиболее жестким требованиям, предъявляемым к максимальному размеру пор в ТС, которые получают по традиционной технологии. Пористость возрастает с 0,1 до 1,4 % при переходе от средnezернистых сплавов к субмикронным; для ультрамелкозернистых ТС она повышается до 2,5 %. Такой рост пористости связан с ухудшением прессуемости образцов, увеличением количества применяемого пластификатора и снижением температуры спекания.

Увеличение пористости объясняет ускоренное снижение прочности при уменьшении среднего диаметра зерен, что демонстрирует рис. 4. Также из его данных видно, что наибольшей прочностью обладают образцы, изготовленные с помощью новых методов спекания (горячее прессование и др.), позволяющих получать сплавы, размер пор в которых пренебрежимо мал [25, 29]. Наименьшая прочность присуща сплавам [24] с наибольшей пористостью (10—20 %). Вызывают сомнения неверо-

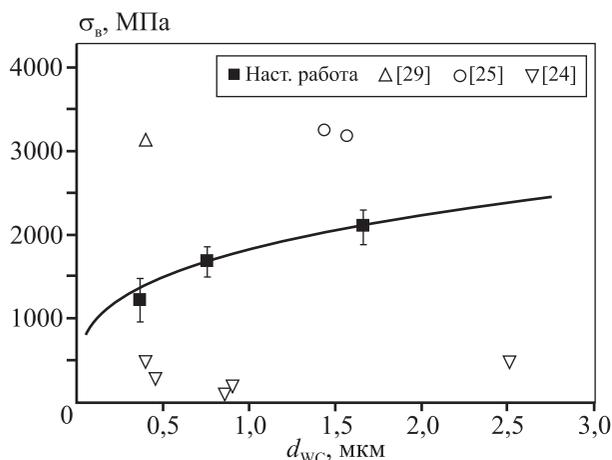


Рис. 4. Зависимость прочности от среднего диаметра зерен экспериментальных сплавов и их аналогов

ятно высокие значения прочности образцов субмикронного твердого сплава WC—10Co (до 5200 МПа), полученного традиционным спеканием в работе [23]. Несмотря на то, что полученные данные соответствуют традиционным теоретическим зависимостям (5), (8) и (10), их необходимо проверить для наиболее твердых и наиболее мягких сплавов с массовым содержанием кобальта менее 3 % и более 25 %.

Заключение

В ходе исследований установлено, что рост твердости с 1356 до 1941 HV и уменьшение трещиностойкости с 19,0 до 8,5 МПа·√м при переходе от средnezернистых (диаметр зерен 1,65 мкм) к ультрамелкозернистым ($d_{WC} = 0,37$ мкм) твердым сплавам хорошо описывается с помощью закономерностей Гёрленда, основанных на законе Холла—Петча. Одновременного роста твердости и трещиностойкости при уменьшении среднего диаметра зерен не наблюдается. По этим показателям субмикронные и ультрамелкозернистые сплавы, полученные традиционным спеканием, не уступают сплавам, приготовленным новыми методами, такими как горячее прессование, электроискровое спекание и др.

При уменьшении среднего диаметра зерен твердых сплавов из-за снижения трещиностойкости происходит падение прочности с 2080 до 1210 МПа, которое можно описать законом Орована—Гриффитса, исходя из предположения о размере критического дефекта длиной около 40 мкм. Из-за повышенной пористости (от 0,1 до 2,5 %) сплавов, полученных жидкофазным спеканием, их значения прочности ($\sigma_B = 2080 \div 1210$ МПа) оказались значительно ниже, чем у сплавов, спеченных по новым технологиям.

Работа выполнена при поддержке гранта № 9.251.2014/К, код проекта 251.

Литература/References

1. Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента. Старый Оскол: «ТНТ», 2011; Grigor'ev S.N., Tabakov V.P., Volosova M.A. Tekhnologicheskie metody povysheniya iznosostoikosti kontaknykh ploshchadok rezhushchego instrumenta [Technological methods to improve the wear resistance of the contact pads of the cutting tool]. Staryi Oskol: «TNT», 2011.

2. *Geoffrey E., Spriggs. A.* History of fine grained hard-metal. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P. 241–255.
3. *Панов В.С., Зайцев А.А.* Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов WC—Co // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 3. С. 38–48; *Panov V.S., Zaitsev A.A.* Tendentsii razvitiya tekhnologii ul'tradispersnykh i nanorazmernykh tverdykh spлавov WC—Co [Tendencies of development of the technology of ultrafine and nanosized hard alloys WC—Co]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2014. No. 3. С. 38–48.
4. *Zak Fang Z., Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y.* Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 288–299.
5. *Shatov A.V., Ponomarev S.S., Firstov S.A.* Fracture and strength of hardmetals at room temperature. *Compr. Hard Mater.* 2007. Vol. 1. P. 38–43.
6. *Mukhopadhyay A., Basu B.* Consolidation—microstructure—property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review. *Int. Mater. Rev.* 2007. Vol. 52. No. 5. P. 257–288.
7. *Gille G., Szesny B., Dreyer K., Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G.* Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20. P. 3–22.
8. *Hiroyuki Saito, Akira Iwabuchi, Tomoharu Shimizu.* Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear.* 2006. Vol. 261. P. 126–132.
9. *Jia K., Fischer T.E.* Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides. *Wear.* 2001. Vol. 203–204. P. 310–318.
10. *Krakhmalev P.V., Adeva Rodil T., Bergstrom J.* Influence of microstructure on the abrasive edge wear of WC—Co hardmetals. *Wear.* 2007. Vol. 263. P. 240–245.
11. *Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A.* The wear of ultrafine WC—Co hard metals. *Wear.* 2001. Vol. 250. P. 604–610.
12. *Дворник М.И., Зайцев А.В.* Сравнительный анализ износостойкости субмикронного твердого сплава WC—8Co—1Cr₃C₂ и традиционных твердых сплавов при сухом трении // Перспективные материалы. 2015. No. 5. С. 34–41; *Dvornik M. I., Zaitsev A.V.* Sravnitel'nyi analiz iznosostoikosti submikronnogo tverdogo splava WC—8Co—1Cr₃C₂ i traditsionnykh tverdykh spлавov pri sukhom trenii. [Comparative analysis of the wear resistance of WC—8Co—1Cr₃C₂ and traditional hard alloys under dry friction]. *Perspektivnye materialy.* 2015. No. 5. P. 34–41.
13. *Дворник М.И., Мокрицкий Б.Я., Зайцев А.В.* Сравнительный анализ микроабразивной износостойкости традиционных твердых сплавов и субмикронного твердого сплава WC—8Co—1Cr₃C₂ // Вопросы материаловедения. 2015. No. 1(81). С. 45–51; *Dvornik M.I., Mokritskii B.Ya., Zaitsev A.V.* Sravnitel'nyi analiz mikroabrazivnoi iznosostoikosti traditsionnykh tverdykh spлавov i submikronnogo tverdogo splava WC—8Co—1Cr₃C₂ [Comparative analysis microabrasive durability of traditional carbide and carbide submicron WC—8Co—1Cr₃C₂]. *Voprosy materialovedeniya.* 2015. No. 1(81). P. 45–51.
14. *Ken Brookes.* What's in a name? *Nano experts seek definitions.* 2006. Vol. 6. P.24–26.
15. *Zhi-Hui Xu, John Agren.* A modified hardness model for WC—Co cemented carbides. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 386. P. 262–268.
16. *Engqvist H., Jacobson S., Axen N.* A model for the hardness of cemented carbides. *Wear.* 2002. Vol. 252. P. 384–393.
17. *Makhele-Lecala L., Luiyckx S., Nabarro F.R.N.* Semi-empirical relationship between hardness, grain size and mean free path of WC—Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 245–249.
18. *Seung I. Cha, Kyong H. Lee, HoJ.Ryu, Soon H. Hong.* Analytical modeling to calculate the hardness of ultrafine WC—Co cemented carbides. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 489. P. 234–244.
19. *Jia K., Fischer T. E., Gallois B.* Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC—Co composites. *Nanostruct. mater.* 1998. Vol. 10. Iss. 5. P. 875–891.
20. *Binghai Liu, Yue Zhang, Shixi Ouyang.* Study on the relation between structural parameters and fracture strength of WC—Co cemented carbides. *Mater. Chem. Phys.* 2000. Vol. 62. Iss. 1. P. 35–43.
21. *Chongbin Wei, Xiaoyan Song, Jun Fu, Xuemei Liu, Hainbin Wang, Yang Gao, Yao Wang.* Simultaneously high fracture toughness and transverse rupture strength in ultrafine cemented carbide. *Cryst. Eng. Comm.* 2013. Vol. 15. P. 3305–3307.
22. *Leon L. Shawa, Hong Luob, Yang Zhong.* WC—18wt.%Co with simultaneous improvements in hardness and toughness derived from nanocrystalline powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 537. P. 39–48.
23. *Wu Chong-hu, Zhang Tai-quan.* Formation mechanisms of microstructure imperfections and their effects on strength in submicron cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 40. P. 8–13.
24. *Курлов А.С., Ремпель А.А., Leenaers A., Van Der Bergh S.* Прочность на изгиб и микротвердость твердых сплавов WC—8%Co на основе порошков разной дисперсности // Материаловедение. 2009. No. 4. С. 18–21; *Kurlov A.S., Rempel' A.A., Leenaers A., Van Der Bergh S.* Prochnost' na izgib i mикротverdost' tverdykh spлавov WC—8%Co na osnove poroshkov raznoi dispersnosti [Flexural strength and microhardness carbide WC—8%Co powder based on a different dispersity]. *Materialovedenie.* 2009. No. 4. P. 18–21.
25. *Zhigang Zak Fang.* Correlation of transverse rupture

- strength of WC—Co with hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23. Iss. 2. P. 119—127.
26. Sherif El-Eskandarany M., Amir A. Mahday, Ahmed H.A., Amer A.H. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC—Co powders and subsequent consolidations. *J. Alloys and Compounds.* 2000. Vol. 312. P. 315—325.
 27. Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, Jin-Kook Yoon, Jung-Mann Doh. Consolidation of ultra fine WC and WC—Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. Iss. 1. P. 46—52.
 28. Hwan Cheol Kim, In Kyoon Jeong, In Jin Shon, In Yong Ko, Jung Mann Doh. Fabrication of WC—8 wt.%Co hard materials by two rapid sintering processes. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. Iss. 4. P. 336—340.
 29. Friederichs J.W. Articles of ultrafine grained cemented carbide: Pat. 5368628 (USA). 2000.
 30. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001; Panov V.S. Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and products from them]. Moscow: MISIS, 2001.
 31. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия. 1976; Tretyakov V.I. Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov [Fundamentals of metallurgy and technology of sintered carbide]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
 32. Дворник М.И., Зайцев А.В., Ершова Т.Б. Повышение прочности и твердости субмикронного твердого сплава WC—8%Co—1%Cr₃C₂ за счет докарбидизации в процессе спекания // Вопросы материаловедения. 2011. No. 4(68). С. 81—88; Dvornik M.I., Zaitsev A.V., Ershova T.B. Povyshenie prochnosti i tverdosti submikronnogo tverdogo splava WC—8%Co—1%Cr₃C₂ za schet dokarbidizatsii v protsesse spekaniya [Increased strength and hardness of submicron cemented carbide WC—8%Co—1%Cr₃C₂ by dokarbidizatsii during sintering]. *Voprosy materialovedeniya.* 2011. No. 4(68). P. 81—88.
 33. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N. and Clauer A.H. Indentation fracture of WC—Co cermets. *J. Mater. Sci.* 1985. Vol. 20. P. 1873—1882.
 34. Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Sakuma T., Taniuchi Y., Okada K., Tanase T. High resolution microscopy study in Cr₃C₂-doped WC—Co. *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 3885—3890.
 35. Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T. High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC—Co compound. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. Vol. 1. P. 97—104.
 36. Yigao Yuan, Xiaoxiao Zhang, Jianjun Ding, Jun Ruan. Measurement of WC grain size in ultrafine grained WC—Co cemented carbides. *Appl. Mech. Mater.* 2013. Vol. 278—280. P. 460—463.
 37. Чернявский К.С., Травушкин Г.Г. Современные представления о связи структуры и прочности твердых сплавов WC—Co (Обзор) // Проблемы прочности. 1980. No. 4. С. 11—19; Chernyavskii K.S., Travushkin G.G. Sovremennye predstavleniya o svyazi struktury i prochnosti tverdykh splavov WC—Co (obzor) [Modern views on the communication structure and the strength of hard alloys WC—Co (Review)]. *Problemy prochnosti.* 1980. No. 4. P. 11—19.
 38. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия. 1975; Chaporova I.N., Chernyavskii K.S. Struktura spechennykh tverdykh splavov [The structure of sintered carbide]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
 39. Exner H.E., Fischmeister H.F. Structure of sintered tungsten carbide-cobalt alloys. *Arch. Eisenhüttenwesen.* 1966. Bd. 37. S. 417—426.
 40. Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Mater. Sci. Eng.* 1978. Vol. 33. Iss. 1. P. 125—133.
 41. Sigl L.S., Fischmeister H.F. On the fracture toughness of cemented carbides. *Acta Metal.* 1988. Vol. 36. No. 4. P. 887—891.
 42. Luyckx S., Love A. The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC—Co alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. P.75—79.
 43. Felten F., Schneider A., Sadowski T. Estimation of R-curve in WC/Co cermet by CT test. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 55—60.
 44. Cahal McVeigh, Wing Kam Liu. Multiresolution modeling of ductile reinforced brittle composites. *J. Mech. Phys. Sol.* 2009. Vol. 57. P. 244—267.
 45. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Моделирование процесса распространения трещины в субмикронных и наноструктурных твердых сплавах // Механика композиционных материалов и покрытий. 2014. Т. 20. No. 1. С. 197—210; Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Modelirovanie protsesssa rasprostraneniya treshchiny v submikronnykh i nanostrukturnykh tverdykh splavakh [Modelling of the spread of cracks in the sub-micron and nanostructured solid alloys. Mechanics of Composite Materials and Coatings]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i pokrytii.* 2014. Vol. 20. No. 1. P. 197—210.
 46. Mandel K., Kruger L., Schimpf C. Study on parameter optimisation for field-assisted sintering of fully-dense, near-nano WC—12Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. P. 153—159.
 47. Godse R., Gurland J. Applicability of the critical strain fracture criterion to WC—Co hard metals. *Mater. Sci. Eng. A.* 1988. Vol. 105-106. Pt. 2. P. 331—336.
 48. Osterstock F., Chermant J.-L. Some aspects of the fracture of WC—Co composites. *Sci. Hard Mater.* 1983. P. 615—629.

УДК 621.74+669.018

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-47-54

СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC© 2017 г. **В.А. Горшков, П.А. Милосердов, Н.В. Сачкова, М.А. Лугинина, В.И. Юхвид**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) РАН,
Московская обл., г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 12.02.16 г., доработана и подписана в печать 19.02.16 г.

Проведен обзор литературы по строению, свойствам, способам получения и областям применения материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC. Отмечено, что наиболее перспективным методом получения таких материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), одним из направлений которого является СВС-металлургия. В исследованиях в качестве базовой шихты использовали смесь порошков оксидов хрома III и хрома VI квалификации ЧДА, алюминия марки АСД-1 и углерода. Выполнены расчеты адиабатической температуры горения и состава конечных продуктов с использованием специальной программы THERMO. Эксперименты проводили в СВС-реакторе объемом V = 3 дм³ при начальном давлении инертного газа (Ar) P₀ = 5 МПа. В опытах изучено влияние соотношения исходных реагентов на параметры высокотемпературного синтеза (скорость горения, прирост давления, выход целевого продукта), состав и микроструктуру целевых продуктов. Разработан научный подход получения методом СВС-металлургии под давлением газа литых материалов в системе Cr–Al–C, состоящих из МАХ-фазы Cr₂AlC и фаз Cr₃C₂, Cr₅Al₈. Изучены структурно-фазовые состояния целевых продуктов. Экспериментально установлено, что, варьируя содержание исходных реагентов (алюминий и углерод) в шихте, можно существенным образом влиять на закономерности синтеза, состав и микроструктуру конечных продуктов. С ростом содержания углерода (выше стехиометрического) в исходной смеси происходят увеличение содержания МАХ-фазы Cr₂AlC в конечном продукте и уменьшение Cr₅Al₈. Повышение содержания алюминия (выше стехиометрического) в исходной смеси приводит к увеличению содержания МАХ-фазы Cr₂AlC в конечном продукте и уменьшению содержания фазы Cr₃C₂.

Ключевые слова: СВС-металлургия, СВС-реактор, давление газа, литые материалы, МАХ-фаза Cr₂AlC.

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

Милосердов П.А. – канд. техн. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотрудник лаборатории физического моделирования ИСМАН. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Лугинина М.А. – аспирантка лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: luginina@ism.ac.ru.

Юхвид В.И. – докт. техн. наук, профессор, зав. лабораторией жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Для цитирования: Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 47–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-47-54.

Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yukhvid V.I.

SHS metallurgy of Cr₂AlC MAX phase based cast materials

The paper reviews literature on the structure, properties, production processes, and fields of application of materials based on the MAX phase Cr₂AlC. It was noted that the most promising method for production of such materials was self-propagating high-temperature synthesis (SHS), with SHS metallurgy being one of its directions. A mixture of AR grade chromium III and chromium VI oxide powders, ASD-1 grade aluminum, and carbon was used as the base charge during studies. The adiabatic combustion temperature and the composition of final products were calculated using the special THERMO program. The experiments were carried out in the SHS reactor with a volume of V = 3 dm³ at the initial inert gas pressure (Ar) P₀ = 5 MPa. The experiments focused on the influence of the starting reagent ratio on parameters of the high-temperature synthesis (burning rate, pressure gain, and yield of the target product), composition and microstructure of target products. The paper develops a scientific approach to the production of cast materials by SHS metallurgy under gas pressure in the Cr–Al–C system consisting of the Cr₂AlC MAX phase, and Cr₅Al₈ and Cr₃C₂ phases. The paper studies structural-phase states of target products. It was experimentally established that by varying the content of starting reagents (aluminum and carbon) in the charge, it was possible to produce a significant effect on synthesis regularities, the composition and microstructure of final products. As the carbon content in the base mixture increases (above the stoichiometric content), the content of the MAX phase Cr₂AlC in the final product increases as well and content of Cr₅Al₈ reduces. An increase in the aluminum content (above stoichiometric) in the base mixture leads to an increase in the MAX phase Cr₂AlC content in the final product and to a reduction in the Cr₃C₂ phase content.

Keywords: SHS metallurgy, SHS reactor, gas pressure, cast materials, Cr₂AlC MAX phase.

Gorshkov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), Leading researcher, Laboratory «SHS melts and cast materials», Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Miloserdov P.A. – Cand. Sci., Junior researcher of the same Laboratory, ISMAN. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Sachkova N.V. – Senior researcher, Laboratory «Materials Science», ISMAN. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Luginina M.A. – Post-graduate student, Laboratory of the X-Ray investigation, ISMAN. E-mail: luginina@ism.ac.ru.

Yukhvid V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Head of the Laboratory «SHS melts and cast materials», ISMAN. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Citation: Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yukhvid V.I. SVS-metallurgiya litykh materialov na osnove MAX-fazy Cr₂AlC. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 47–54.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-47-54.

Введение

В последнее время в России и за рубежом возник большой научный и практический интерес к МАХ-фазам карбидных и нитридных соединений. МАХ-фазы карбидных соединений описываются общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1, 2$ или 3 , M — переходный металл (как правило, хром или титан), A — преимущественно элемент IIIA и IVA подгрупп Периодической системы, X — углерод. Эти соединения имеют слоистую структуру, в которой слои $M_{n+1}X_n$ чередуются с A . Атомы углерода занимают октаэдрические пустоты, образованные атомами M .

У МАХ-фаз не очень высокая твердость (2–8 ГПа), но они обладают повышенными тепло- и электропроводностью, стойкостью к агрессивным средам, термоударам и имеют низкий коэффициент термического расширения [1–4]. МАХ-фазы Cr₂AlC, полученные методами горячего прессования, имеют высокие механические свойства: плотность — 5,17 г/см³, твердость по Виккерсу — 4,9 ГПа, прочность на изгиб — 469±27 МПа, модуль Юнга — 282 ГПа, предел прочности при сжатии — 949±22 МПа, и устойчивы до 1500 °С в атмосфере аргона [5, 6].

Кристаллическая структура МАХ-фазы Cr₂AlC состоит из 6 плотноупакованных слоев, из них четыре — из атомов хрома, два — из атомов алюминия. Периоды решетки гексагональной фазы составляют $a = 2,866 \text{ \AA}$ и $c = 12,82 \text{ \AA}$.

В качестве практического использования МАХ-фаз наибольшее распространение получило их применение для нанесения защитных покрытий. Для получения тонких покрытий разработаны физические (PVD) и химические (CVD) способы осаждения [7]. Эти методы отличаются повышенной сложностью получения однофазных покрытий и необходимостью подогрева подложки. Для получения толстых покрытий на крупногабаритных деталях применяются газотермические мето-

ды [8, 9]. Однако в обоих случаях покрытия не обладают необходимой фазовой чистотой. Перспективной технологией нанесения защитных покрытий является метод электроискрового осаждения (ЭИО), основанный на переносе материала электрода (анода) на деталь (катод) при импульсных разрядах в газовой среде [10–12].

Из способов получения МАХ-фаз Cr₂AlC в литературе наиболее часто представлены методы горячего прессования и плазменного спекания [5, 6, 13–16]. При этом, как правило, процессы проводят при повышенных температурах (1400 °С), высоких давлениях прессования (до 20 МПа) и с использованием сложного оборудования. Они малопроизводительны и энергозатратны.

Наиболее перспективным способом получения таких материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), одним из направлений которого является СВС-металлургия. В этом методе используют исходные смеси, состоящие из оксидов металлов, металла-восстановителя (алюминия) и неметалла (углерод, бор, кремний). Температуры горения таких смесей превышают, как правило, температуры плавления исходных реагентов и конечных продуктов, получаемых в волне горения в жидкофазном (литом) состоянии [17–20].

Цель данного исследования — разработка научного подхода синтеза методом СВС-металлургии литых материалов в системе Cr–Al–C (МАХ-фазы Cr₂AlC, Cr₃C₂ и Cr₅Al₈) с различным заданным составом и изучение их структурно-фазовых состояний при различных условиях проведения процесса.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали смеси порошков оксидов хрома III и хрома VI квалификации ЧДА, алюминия марки АСД-1 и углерода.

В экспериментах определяли скорость горения (U_r), прирост давления в реакторе (ΔP) и полноту выхода металлической фазы в слиток (η_1):

$$U_r = h/t,$$

$$\Delta P = P_k - P_0,$$

$$\eta_1 = m_{\text{сл}}/m_{\text{см}} \cdot 100 \%,$$

где h — высота слоя смеси в кварцевом стакане, t — время горения, P_0 и P_k — начальное и конечное давления в реакторе, $m_{\text{см}}$ — масса исходной смеси, $m_{\text{сл}}$ — масса металлической фазы (слитка).

Соотношения компонентов исходной смеси рассчитывали, используя следующую химическую реакцию:



При этом содержание каждого компонента определяли по формуле

$$a_i = m_i/M,$$

где m_i — молекулярный вес одного компонента, M — молекулярный вес всех компонентов смеси.

Перед проведением опытов все реагенты просушивали в сушильном шкафу марки СНОЛ в течение 3 ч при температуре 80 °С. Исходные смеси массой 40 и 100 г готовили вручную в фарфоровой ступке. При изучении закономерностей горения смесей и фазоразделения конечных продуктов образцы шихты сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 16–25 мм и высотой 50–60 мм. При исследовании процессов формирования состава и микроструктуры целевых продуктов исходные смеси ($m_{\text{см}} = 40$ и 100 г) сжигали в графитовых стаканчиках диаметром 30–40 мм и высотой 50–100 мм.

В экспериментах реакционную форму с шихтой помещали в СВС-реактор объемом $V = 3 \text{ дм}^3$, после чего его герметизировали, создавали избыточное давление 5 МПа инертного газа (Ar) и воспламеняли исходную смесь с помощью металлической (Mo, Ni, Cr) спирали путем подачи на нее напряжения $U = 30 \text{ В}$. Процесс горения изучали визуально, а также с помощью видеокамеры.

Фазовый состав продуктов синтеза изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3М на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с монохроматором на вторичном пучке. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\div 100^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Количественный анализ проводили методом Ритвельда. Микроструктуру и

элементный анализ образцов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сверхвысокого разрешения ULTRA plus («Zeiss») с системой микроанализа INCA 350 («Oxford Instruments»).

Адиабатическую температуру горения и предполагаемый состав конечных продуктов рассчитывали на персональном компьютере по специальной программе THERMO.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Термодинамический расчет горения смеси, соотношение реагентов которой рассчитано по реакции (1), показал, что $T_r = 3180 \text{ К}$, а конечными продуктами являются $\text{Cr}_2\text{AlC}^{\text{к}}$, $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{к}}$, $\text{Cr}_7\text{C}_3^{\text{к}}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2^{\text{к}}$, $\text{Cr}_5\text{Al}_8^{\text{к}}$, $\text{CO}^{\text{г}}$, $\text{CO}_2^{\text{г}}$, $\text{Al}^{\text{г}}$, $\text{AlO}^{\text{г}}$ и $\text{Al}_2\text{O}^{\text{г}}$ (индексы «к» и «г» обозначают конденсированные и газообразные продукты соответственно). При сжигании исходных смесей со стехиометрическим соотношением реагентов, рассчитанным по реакции (1), было обнаружено, что смеси горят в стационарном режиме с ровным фронтом. Скорость горения $U_r = 7,2 \text{ мм/с}$, разброс массы из реакционной формы $\eta_2 \sim 3 \%$.

Конечные продукты в волне горения получают в жидкофазном состоянии и из-за различного удельного веса под действием гравитации разделяются на два слоя: нижний — металлический (Cr–Al–C), верхний — оксидный (Al_2O_3). Выход целевого продукта в слиток $\eta_1 = 44 \%$.

По данным рентгенофазового (рис. 1) и локального микроструктурного (рис. 2) анализов целевой продукт состоит в основном из МАХ-фазы Cr_2AlC

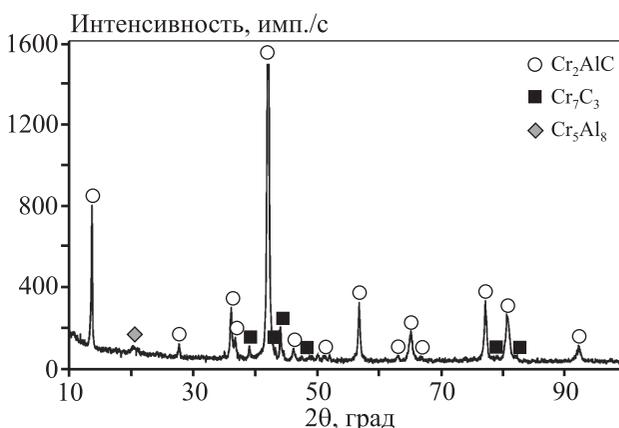
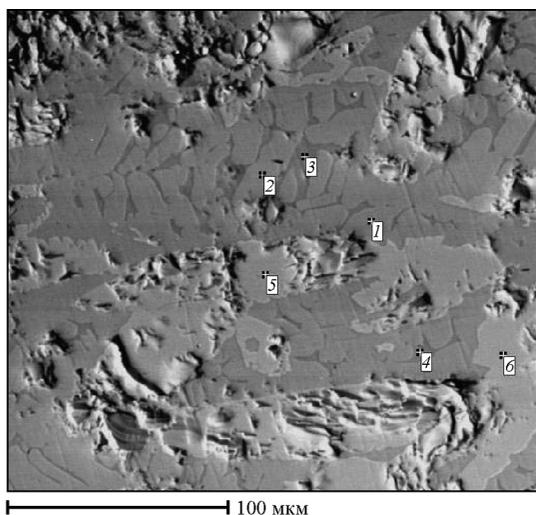


Рис. 1. Дифрактограмма (фазовый состав) образца, полученного из стехиометрической смеси по реакции (1)



Spect.	C	Al	Cr	Фаза*
1	8,6	18,7	72,7	Cr ₂ AlC
2	8,4	18,4	73,2	Cr ₂ AlC
3	0,3	44,2	55,5	Cr ₅ Al ₈
4	0,1	44,5	55,4	Cr ₅ Al ₈
5	15,5	0,4	84,1	Cr ₃ C ₂
6	14,9	0,3	84,8	Cr ₃ C ₂

* Определение фаз проводили по результатам рентгенофазового и локального микроструктурного анализов. Все результаты приведены в мас. %

Рис. 2. Микроструктура, элементный и фазовый составы металлического слитка, полученного из стехиометрической смеси по реакции (1)

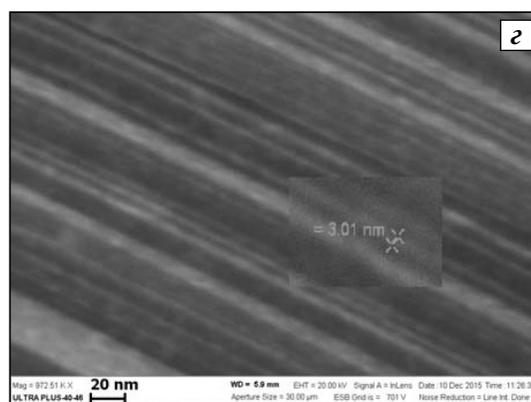
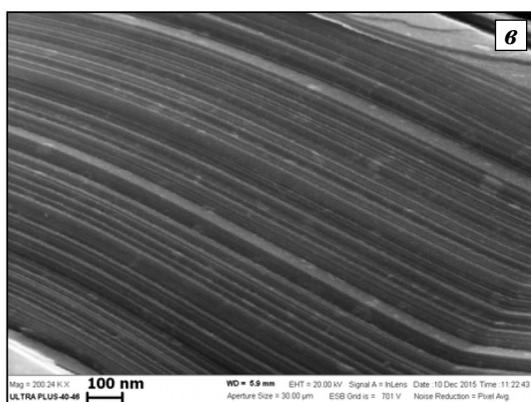
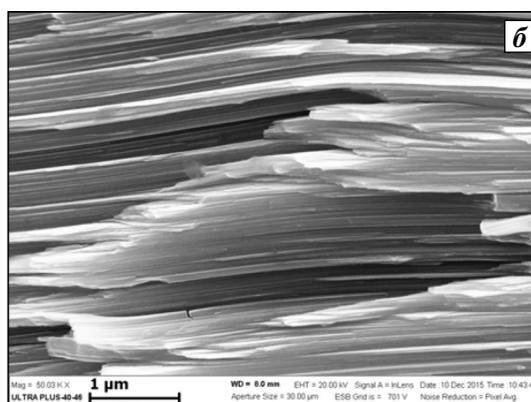
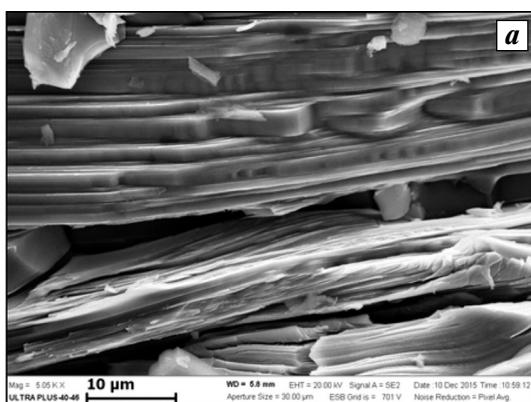


Рис. 3. Строение и микроструктура излома поверхности металлического образца, полученного из стехиометрической смеси (1)

и небольшого количества фаз Cr₇C₃ и Cr₅Al₈. Дифракционные линии МАХ-фазы Cr₂AlC узкие (рис. 1), что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры. Параметры элементарной ячейки экспериментально полученной МАХ-фазы Cr₂AlC ($a = 0,286, c = 1,283$) практически совпадают с теоретическими данными ($a = 0,286, c = 1,282$) параметров ячейки соот-

ветствующей фазы кристаллографической базы данных PDF2. Количественный анализ, проведенный методом Ритвельда, показал, что содержание фазы Cr₂AlC составляет 86 %, а Cr₇C₃ — 14 %.

На рис. 3 и рис. 4 представлены микроструктуры поверхности излома слитка. Видно, что материал имеет слоистую структуру. При этом наблюдается наноламинатная структура с толщиной слоев

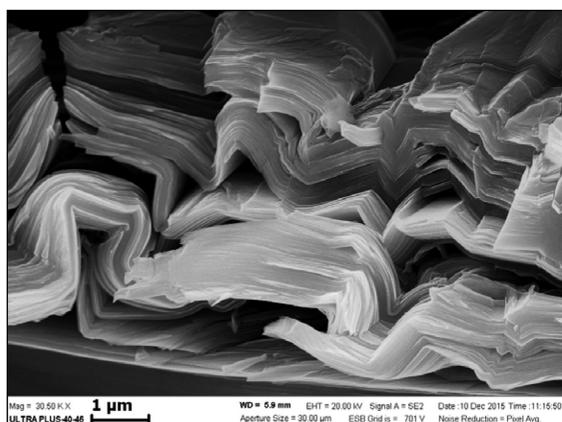


Рис. 4. Стрoение и микроструктура поверхности излома образца в поровом пространстве, полученного из стехиометрической смеси по реакции (1)

от 3 до 20 нм (см. рис. 3, з). В поровом пространстве образца формируется гофрированная наноламнатная структура (см. рис. 4).

Наличие фаз карбидов и алюминидов хрома в конечном целевом продукте объясняется тем, что СВС-металлургия — это сложный и многостадийный процесс [18–20]. Во время горения исходной смеси (1) углерод и алюминий в волне горения образуют газообразные продукты (CO , CO_2 , Al , AlO , Al_2O) и удаляются из расплава, в результате чего в системе образуется их дефицит по сравнению со стехиометрическим содержанием, что приводит к образованию фаз Cr_5Al_8 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 .

В последующих экспериментах изучали влияние сверхстехиометрического содержания углерода (ΔC) на закономерности синтеза, формирование состава и структуры конечных продуктов. При этом содержание углерода рассчитывали по формуле

$$\Delta C = (M_C - M_C^{\text{стех}}) / M_C^{\text{стех}} \cdot 100 \%,$$

где M_C — масса углерода в шихте, а $M_C^{\text{стех}}$ — в стехиометрической смеси (1).

По данным термодинамического расчета при увеличении ΔC от 0 до 50 % температура горения (T_r) падает с 3180 до 2920 К, и происходит снижение доли газообразных продуктов с 13 до 9 %.

Из результатов экспериментов следует (рис. 5), что с ростом содержания углерода в исходной смеси происходит снижение скорости горения, разброса реакционной массы и выхода целевого продукта в слиток, что объясняется падением температуры горения. С увеличением доли ΔC в конечных про-

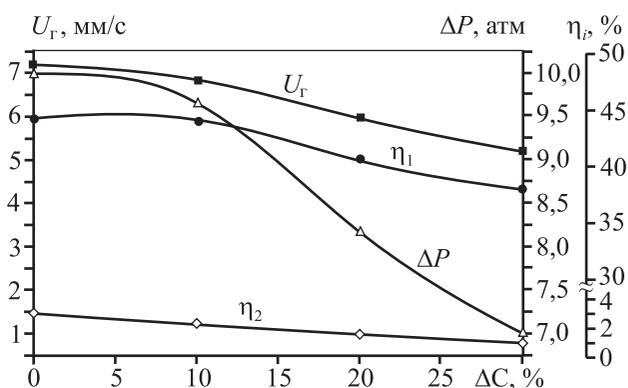


Рис. 5. Влияние содержания избытка углерода (ΔC) в смеси на скорость горения (U_r), прирост давления (ΔP), выход целевого продукта в слиток (η_1) и разброс (η_2)

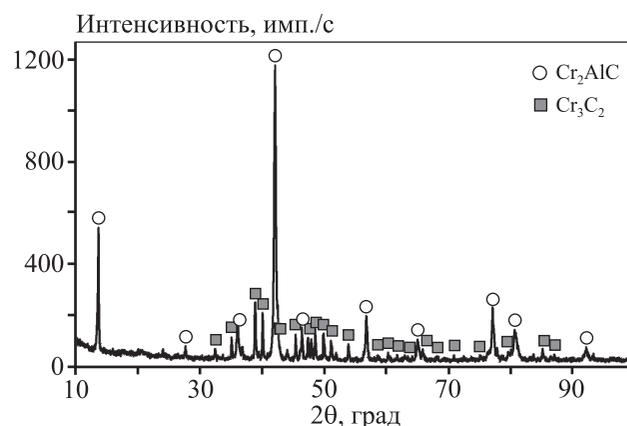


Рис. 6. Дифрактограмма (фазовый состав) образца, полученного из стехиометрической смеси (1) при $\Delta C = 20 \%$

дуктах растет содержание МАХ-фазы Cr_2AlC , а фаза Cr_7C_3 переходит в Cr_3C_2 (рис. 6).

На следующем этапе исследований изучали влияние сверхстехиометрического содержания алюминия (ΔAl) на закономерности синтеза, формирование состава и структуры конечных продуктов. При этом содержание алюминия в шихте рассчитывали по формуле

$$\Delta Al = (M_{Al} - M_{Al}^{\text{стех}}) / M_{Al}^{\text{стех}} \cdot 100 \%,$$

где M_{Al} — масса алюминия в шихте, а $M_{Al}^{\text{стех}}$ — в стехиометрической смеси, полученной по реакции (1).

Термодинамический расчет показал, что при увеличении избытка алюминия (ΔAl) от 0 до 50 % величина T_r падает с 3180 до 3000 К, что, в свою очередь, обуславливает снижение доли газообразных продуктов.

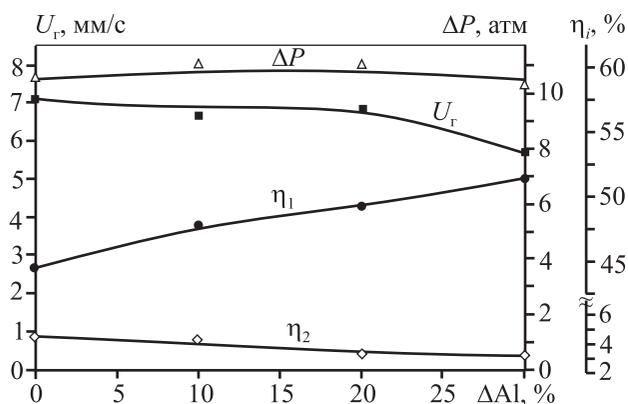


Рис. 7. Влияние содержания избытка алюминия (ΔAl) в смеси на скорость горения (U_r), прирост давления (ΔP), выход целевого продукта в слиток (η_1) и разброс (η_2)

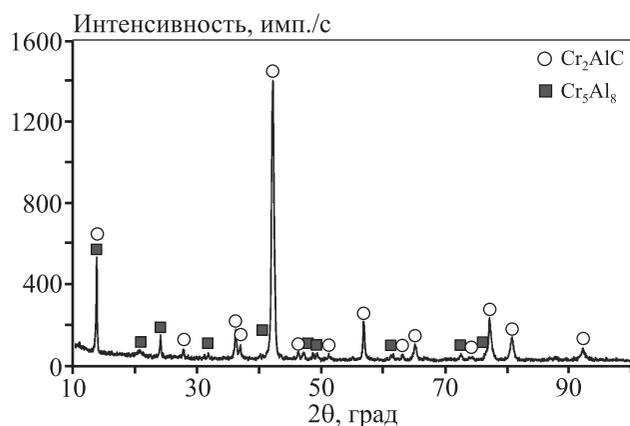


Рис. 8. Дифрактограмма (фазовый состав) образца, полученного из стехиометрической смеси (1) при ΔAl = 20 %

Таким образом, из результатов экспериментов следует (рис. 7), что с увеличением ΔAl в исходной смеси происходит падение скорости горения и разброса реакционной массы при росте выхода целевого продукта в слиток. Конечные продукты при этом состоят из МАХ-фазы Cr₂AlC и фазы Cr₃Al₈ (рис. 8).

Заключение

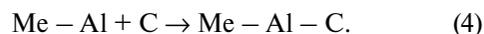
Таким образом, в работе показано, что методом СВС-металлургии в условиях избыточного давления газа из смеси со стехиометрическим соотношением компонентов согласно (1) получены литые материалы, состоящие из МАХ-фазы Cr₂AlC, а также фаз Cr₃C₂ и Cr₃Al₈. Присутствие карбида и алюминиды хрома в конечном продукте связано, по-видимому, с дефицитом углерода и алюминия

из-за их участия в окислительно-восстановительной реакции с образованием газообразных оксидов и субоксидов (CO^г, CO₂^г, Al^г, AlO^г и Al₂O^г), улетучивающихся из расплава.

Анализ результатов данного исследования и полученных в предыдущих работах по СВС-металлургии [17–20] свидетельствует о стадийности протекания химических превращений в волне горения. В зоне прогрева, после плавления исходного оксида, образуется сплошная среда, в которой распределены капли алюминия и частицы углерода. В начале зоны химического превращения они взаимодействуют с исходным оксидом независимо друг от друга:



Затем, после образования между ними «мостика» из Al₂O₃, протекают обменные реакции и происходит карбидизация металла, восстановленного по реакции (2):



Таким образом, в рамках рассмотренной схемы формируются два конденсированных продукта Me–Al–C и Al₂O₃, а также газ CO. Реально, согласно термодинамическим данным, образуются и другие газы — пары металлов и субоксиды (CO^г, CO₂^г, Al^г, AlO^г и Al₂O^г).

Экспериментально установлено, что, варьируя количество исходных реагентов (алюминий и углерод) в шихте, можно существенным образом влиять на закономерности синтеза, состав и микроструктуру конечных целевых продуктов. С повышением содержания (выше стехиометрического) углерода в исходной смеси происходит увеличение концентрации МАХ-фазы Cr₂AlC в конечном продукте и уменьшение доли фазы Cr₃Al₈. Повышение содержания (выше стехиометрического) алюминия в исходной смеси приводит к росту количества МАХ-фазы Cr₂AlC в конечном продукте и снижению содержания Cr₃C₂.

Из анализа результатов проведенных исследований следует, что методом СВС-металлургии можно синтезировать литые материалы, состоящие из МАХ-фазы Cr₂AlC и фаз Cr₃C₂, Cr₃Al₈ с различным их содержанием.

Авторы выражают благодарность и.о. заведующего лабораторией №8 ИСМАН, канд. техн. наук А.Е. Сычеву за участие в подготовке материала статьи.

Литература

1. Barsoum M.W., E-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials // *Amer. Sci.* 2001. Vol. 89. No. 4. P. 336—345.
2. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of $Ti_3AlC_{1.8}$ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. No. 4. P. 825—832.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195—227.
4. Li H., Li S., Zhou Y. Cyclic thermal shock behavior of a Cr_2AlC ceramic // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. Vol. 607. P. 525—529.
5. Ying G., He X., Li M. Du S., Han W., He F. Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr_2AlC ceramic // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. P. 2635—2640.
6. Xiao Li.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 1497—1502.
7. Eklund P., Beckers M., Jansson U. Högberg H., Hultman L. The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518(8). P. 1851—1878.
8. Frodelius J., Sonestedt M., Bjorklund S. Palmquist, J., Stiller K., Högberg, H., Hultman L. Ti_2AlC coatings deposited by high velocity oxy-fuel spraying // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5976—5981.
9. Pasumarthi V., Chen Y., Bakchi S.R. Agarwal A. Reaction synthesis of Ti_3SiC_2 phase in plasma sprayed coating // *J. Alloy. Compd.* 2009. Vol. 484. P. 113—117.
10. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука, 1988.
11. Замулаева Е.И., Левашов А.Е., Свиридова Т.А., Швындина Н.В., Петржик М.И. Электроискровое осаждение защитных покрытий на основе МАХ-фаз // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2013. No. 3. С. 73—81.
12. Гутлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985.
13. Li S.B., Yu W.B., Zhai H.X., Song G.M., Sloof W.G., Zwaag S. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr_2AlC ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. No. 31. P. 217—224.
14. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q. On the synthesis and properties of bulk ternary Cr_2AlC ceramics // *Mater. Sci.-Pol.* 2009. Vol. 27. No. 4/1. P. 973—980.
15. Zhu J., Jiang H., Wang F., Yang C., Xiao D. Synthesis, microstructure and mechanical properties of Cr_2AlC // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 4137—4144.
16. Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., Zwaag S., Sloof W.G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1393—1400.
17. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983.
18. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
19. Горшков В.А., Качин А.Р., Юхвид В.И. СВС-металлургия литого композиционного материала Cr_3C_2-NiAl и защитные покрытия на его основе // *Перспект. матер.* 2014. No. 10. С. 60—67.
20. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Yuxhvid V.I. High-temperature synthesis of cast Cr_2AlC at an inert gas overpressure // *Inorg. Mater.* 2013. Vol. 49. No. 8. P. 781—785.

References

1. Barsoum M.W., E-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials. *Amer. Sci.* 2001. Vol. 89. No. 4. P. 336—345.
2. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of $Ti_3AlC_{1.8}$. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. No. 4. P. 825—832.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195—227.
4. Li H., Li S., Zhou Y. Cyclic thermal shock behavior of a Cr_2AlC ceramic. *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. Vol. 607. P. 525—529.
5. Ying G., He X., Li M. Du S., Han W., He F. Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr_2AlC ceramic. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. P. 2635—2640.
6. Xiao Li.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 1497—1502.
7. Eklund P., Beckers M., Jansson U. Högberg H., Hultman L. The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518(8). P. 1851—1878.
8. Frodelius J., Sonestedt M., Bjorklund S. Palmquist, J., Stiller K., Högberg, H., Hultman L. Ti_2AlC coatings deposited by high velocity oxy-fuel spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5976—5981.

9. Pasumarthi V., Chen Y., Bakchi S.R., Agarwal A. Reaction synthesis of Ti_3SiC_2 phase in plasma sprayed coating. *J. Alloy. Compd.* 2009. Vol. 484. P. 113—117.
10. Verhoturov A.D., Podchernyaeva I.A., Pryadko L.F., Egorov F.F. Elektroodnye materialy dlya elektroiskrovogo legirovaniya [Electrode materials for spark alloying]. Moscow: Nauka, 1988.
11. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Petrzhek M.I. Elektroiskrovoe osazhdenie zaschitnykh pokrytii na osnove MAX-faz [Electrospark sedimentation of protective coatings on the basis of MAX-phases]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2013. No. 3. C. 73—81.
12. Gitlevich A.E., Mihailov V.V., Parkanskii N.Ya., Revutskii V.M. Elektroiskrovoe legirovanie metallicheskih pokrytii [Electric spark doping of metal surfaces]. Kishinev: Shtinitsa, 1985.
13. Li S.B., Yu W.B., Zhai H.X., Song G.M., Sloof W.G., Zwaag S. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr_2AlC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. No. 31. P. 217—224.
14. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q. On the synthesis and properties of bulk ternary Cr_2AlC ceramics. *Mater. Sci.-Pol.* 2009. Vol. 27. No. 4/1. P. 973—980.
15. Zhu J., Jiang H., Wang F., Yang C., Xiao D. Synthesis, microstructure and mechanical properties of Cr_2AlC . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 4137—4144.
16. Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., Zwaag S., Sloof W.G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1393—1400.
17. Merzhanov A.G. Samorasprostranyayuschisya vysokotemperaturnyi sintez. Fizicheskaya khimiya. Sovremennye problemy [Self-propagating high-temperature synthesis. Physical chemistry. Modern problems]. Moscow: Khimiya, 1983.
18. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayuschegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technology of Self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: MISIS, 2011.
19. Gorshkov V.A., Kachin A.R., Yukhvid V.I. SVS—metallurgiya litogo kompozitsionnogo materiala Cr_3C_2 —NiAl i zaschitnye pokrytiya na ego osnove [SHS metallurgy cast Cr_3C_2 —NiAl composite material and protective coatings based on it]. *Persp. Mat.* 2014. No 10. P. 60—67.
20. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. High-temperature synthesis of cast Cr_2AlC at an inert gas overpressure. *Inorg. Mater.* 2013. Vol. 49. No. 8. P. 781—785.

УДК 621.763:669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63

Исследование возможности получения однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta,Hf)C методом СВС

© 2017 г. **Е.И. Пацера, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, А.Н. Тимофеев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 30.01.17 г., подписана в печать 03.02.17 г.

Изучено влияние условий механического активирования (МА) на микроструктуру и фазовый состав реакционных смесей Ta–Hf–C и полученных из них методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) продуктов. Механическое активирование реакционных смесей Ta–Hf–C проводилось в центробежных планетарных мельницах с различной скоростью вращения барабанов. Выявлено, что повышение скорости вращения барабанов с 250 до 900 об/мин снижает масштаб гетерогенности реакционной шихты, уменьшает размер областей когерентного рассеяния тантала и гафния на порядок и приводит к росту степени микродеформации их кристаллических решеток в 1,5–2,0 раза. Экспериментально установлено, что при начальной температуре $T_0 < 550$ К инициировать СВС-реакцию в активированной смеси Ta–Hf–C не представляется возможным. Только при $T_0 = 800$ К, когда адиабатическая температура горения достигла значения 3274 К, в смесях, обработанных при скорости вращения более 678 об/мин, удалось реализовать процесс горения. Из реакционных смесей, активированных по оптимальным режимам, был получен однофазный карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки $a = 0,4487$ нм, что соответствует 18,0 ат.% растворенного HfC в TaC. Содержание оксида гафния в продуктах не превышает 1 %. Структура образцов характеризуется высокой пористостью (более 30 %) и малым размером карбидного зерна (менее 10 мкм), что позволило получить порошок (Ta,Hf)C путем измельчения СВС-продукта в шаровой вращающейся мельнице.

Ключевые слова: сверхтугоплавкие карбиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механическое активирование (МА), порошок.

Пацера Е.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Курбаткина В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: vvkurb@mail.ru.

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

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, 1-й зам. ген. директора ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.

Для цитирования: Пацера Е.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Тимофеев А.Н. Исследование возможности получения однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta,Hf)C методом СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 55–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63.

Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Timofeev A.N.

Research on the possibility of producing (Ta,Hf)C single-phase tantalum-hafnium carbide by SHS

The paper studies the effect of mechanical activation conditions (MA) on the microstructure and phase composition of Ta–Hf–C reaction mixtures and products derived from them by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The mechanical activation of Ta–Hf–C reaction mixtures was carried out in centrifugal planetary mills with different drum rotation speeds. It was found that an increase in the drum rotation speed from 250 to 900 rpm reduced the heterogeneity scale of the reaction charge, reduced the size of coherent scattering regions of tantalum and hafnium by an order of magnitude, and led to an increase in the strain degree of their crystal lattices by 1,5–2,0 times. It was experimentally established that initiation of the SHS reaction in the activated Ta–Hf–C mixture at an initial temperature $T_0 < 550$ K was not possible. The combustion process was realized in mixtures treated at the rotation speed of more than 678 rpm at $T_0 = 800$ K only, when the adiabatic combustion temperature reached 3274 K. The single-phase carbide (Ta,Hf)C with a lattice parameter $a = 0,44787$ nm corresponding to 18,0 at.% of HfC dissolved in TaC, was obtained from reaction mixtures activated under optimal regimes. The content of hafnium oxide in products does not exceed 1 %. The structure of samples is characterized by high porosity (more than 30 %) and a small carbide grain size (less than 10 μ m), which made it possible to obtain the (Ta,Hf)C powder by milling the SHS product in a ball mill.

Keywords: ultra-refractory carbides, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanical activation (MA), powder.

Patsera E.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, SEC SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Kurbatkina V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, SEC SHS MISIS–ISMAN. E-mail: vvkurb@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of RANS, Director of the Scientific-educational center SHS MISIS-ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Tech.), 1-st Deputy director general of the Open Joint Stock Company «Composit» (141070, Russia, Moskovskii region, Korolev, Pionerskaya str.,4). E-mail: info@composit-mv.ru.

Citation: Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Timofeev A.N. Issledovanie vozmozhnosti polucheniya odnofaznogo tantal-gafnievogo karbida (Ta,Hf)C metodom SVS. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 55–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63.

Введение

Перед современной аэрокосмической промышленностью стоит проблема разработки сверхтугоплавких материалов для применения в ракетных соплах и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателях с рабочими температурами более 3000 °С. В таких условиях традиционно используемые композиционные материалы на основе карбида кремния, армированного углеродными волокнами, быстро разрушаются вследствие окислительной эрозии. Для их замены перспективными являются сверхтугоплавкие материалы, которые помимо высокой температуры плавления обладают высокой фазовой стабильностью в широком интервале температур, химической стойкостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Известно, что у карбидов тантала и гафния одни из самых высоких температур плавления (3880 и 3890 °С соответственно [1–3]), и вместе с тем они устойчивы к коррозионным средам, термическим ударам и окислению [4–7]. Эти соединения имеют неограниченную взаимную растворимость. Как правило, твердые растворы обладают более высокими твердостью и термической стабильностью по сравнению с элементами, их образующими. В частности, температура плавления карбида (Ta,Hf)C с содержанием 20 % HfC, по данным [1–3], составляет 4215 °С.

Такие материалы очень перспективны для применения в аэрокосмической промышленности. Однако задача производства однофазного двойного карбида (Ta,Hf)C представляется затруднительной из-за необходимости длительного высокотемпературного спекания для завершения диффузионных процессов. Например, в работе [8] так и не было достигнуто однофазное состояние спеченных таблеток TaC–ZrC, TaC–HfC.

В большинстве случаев используются традиционные методы получения тугоплавких карбидов, такие как карботермическое восстановление оксидов или реакция металлов с углеродом (температуры синтеза обычно составляют 1800–2500 °С) [9].

Существуют и более современные технологии получения однофазных двойных карбидов заданного состава. Один из них — гибридный метод синтеза нанокристаллических тугоплавких карбидов, включающий несколько стадий: контролируемый гидролиз прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля; его сушка; предварительная термическая обработка с формированием высокодисперсной, химически активной исходной смеси «оксид металла — углерод»; карботермический синтез при пониженном давлении и умеренных температурах [9]. Имеются сообщения об электролитическом получении порошка карбида гафния в ванне расплава хлоридов [10].

Применительно к получению карбидов тугоплавких металлов большой интерес представляет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в силу простоты, экологической безопасности и экономической эффективности [11–18]. СВС-технологии относятся к числу энергоэффективных, так как позволяют за один технологический цикл синтезировать новые вещества и материалы, в том числе порошковые и объемные. Первые работы, посвященные получению карбидов циркония, тантала и гафния методом СВС и изучению его свойств, были выполнены А.Г. Мержановым и И.П. Боровинской еще в 1972 г. [19].

В системе тантал—углерод СВС характеризуется тем, что ведущей стадией процесса является твердофазная диффузия углерода в тантал, причем перенос углерода к поверхности тантала осуществляется через газовую фазу посредством рециркуляции CO и CO₂ по циклу Будуара—Белла. В работе [20] из механически активированных смесей (МА СВС) был синтезирован подобный двойной карбид в системе (Ta,Zr)C с содержанием ZrO₂ до 2 %. В работе [21] изучено влияние условий МА на состав и структуру реакционной смеси и конечного продукта, где найдены технические решения, позволившие получить однофазный твердый раствор (Ta,Zr)C без примесей оксида циркония.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Исходный материал	Марка порошка	Удельная пов-ть, м ² /г	Дисперсность, мкм
Тантал	ТаПМ (ТУ 95-251-83)	0,02	<150
Гафний	ГФМ-2 (ТУ 1870-258-00196109-01)	0,02	<200
Углерод технический	П804Т (ТУ 38-1154-88)	15	0,2

В данной работе исследована возможность получения методом МА СВС однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta,Hf)C.

Методика экспериментов

В качестве исходных материалов использовались порошки тантала, гафния и сажи, выпускаемые в России, характеристики которых представлены в табл. 1. Состав экспериментальной смеси следующий, мас. %: 75,21Ta—18,55Hf—6,24C.

Механическое активирование реакционных смесей Ta—Hf—C проводили в центробежных планетарных мельницах АИР-0.015 и Активатор 2S. Соотношение масс шаров и шихты составляло 20 : 1. Продолжительность МА варьировали от 1 до 15 мин, а сам процесс проводили в атмосфере воздуха по двум схемам:

1 — одновременная загрузка в барабаны мельницы всех компонентов;

2 — загрузка в барабаны первоначально гафния и сажи, их механическое активирование, затем добавление тантала и сажи и дальнейшее МА, после чего брикетирование МА-смеси до относительной плотности 55—60 %, загрузка в песчаную пресс-форму и СВС-компактирование при минимальном давлении. Таким образом были получены пористые заготовки, которые легко подвергались измельчению в шаровой мельнице в течение 3 ч до зернистости менее 3 мкм.

Исследования влияния начальной температуры (T_0) на температуру (T_r) и скорость (U_r) горения проводили с использованием лабораторного исследовательского СВС-реактора по методике [22] на цилиндрических брикетах диаметром 10 мм, высотой 15 мм и относительной плотностью 60 %. Величину T_r измеряли с помощью W—Re-термопары ВР5/ВР20, для установки которой в образце просверлили отверстие глубиной ~4 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения определяли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры Panasonic WV-BL600 при 15-кратном увеличении изображения.

Синтез образцов из МА-смесей осуществляли по технологии силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме [20]. При этом использовалась «химическая печь» из реакционной смеси состава Ti—В—С с температурой горения 3200 К [22]. Из опыта работы [28] выбрано соотношение масс шихты и «химической печи», равное 1 : 1,5.

Порошки двойного карбида (Ta,Hf)C получали измельчением пористых заготовок в щековой дробилке до получения гранул фракции менее 0,5 мм, которые подвергали размолу в герметичном барабане шаровой вращающейся мельницы объемом 3 л с твердосплавной футеровкой. Данная методика описана в работе [21]. Зернистость полученных порошков определяли методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22 microtec plus.

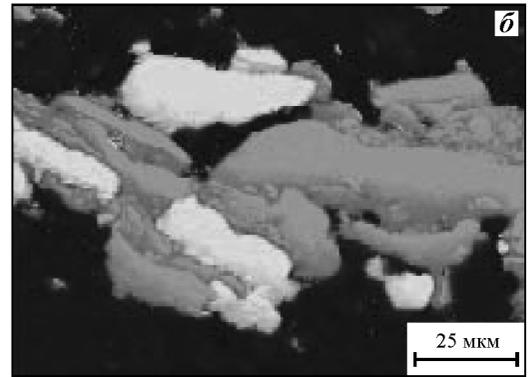
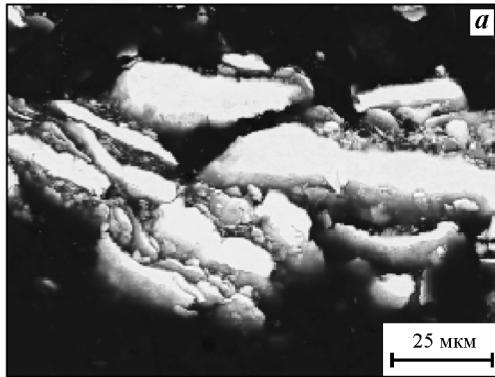
Металлографические шлифы готовили на установке Rotorol-21 фирмы «Struers». Для анализа микроструктуры исходной шихты и синтезированных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп S-3400N («Hitachi»), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Фазовый состав продуктов горения изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при экспозиции на каждую точку по 4 с. Полученные спектры обрабатывались по картотеке JCPDS.

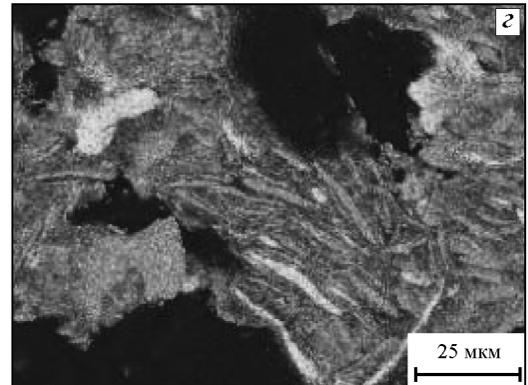
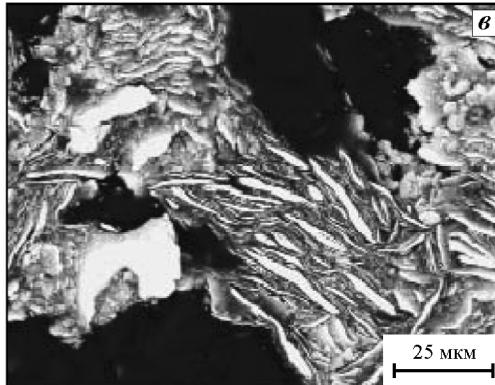
Результаты и их обсуждение

Исследования влияния продолжительности МА (τ) в мельнице АИР ($\omega = 250$ об/мин) на морфологию частиц Ta, Hf и сажи (рис. 1, а—г) показали, что частицы металлов измельчаются и расплющиваются, образуя через 10 мин композитные гранулы, состоящие из слоев тантала и гафния, разделенных тонкими прослойками сажи длиной несколько десятков микрометров и толщиной 1—3 мкм. Активирование более 10 мин приводит к

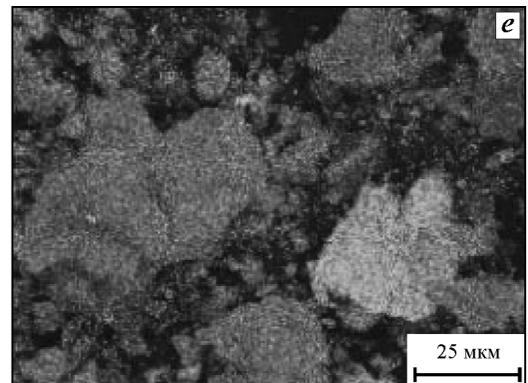
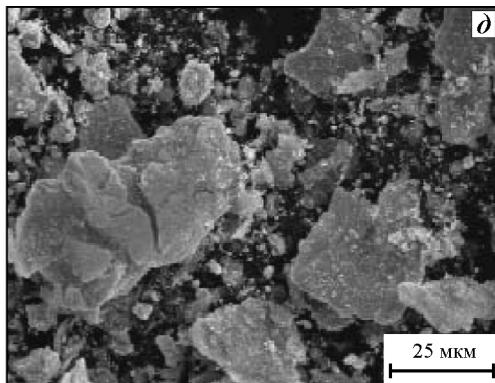
АИР
 $\tau = 10$ мин
 $\omega = 250$ об/мин



АИР
 $\tau = 15$ мин
 $\omega = 250$ об/мин



Активатор 2S
 $\tau = 10$ мин
 $\omega = 678$ об/мин



Активатор 2S
 $\tau = 10$ мин
 $\omega = 900$ об/мин

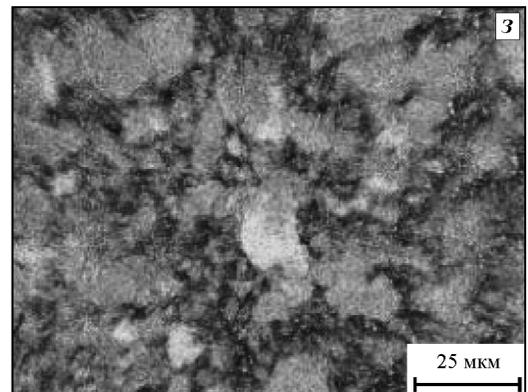
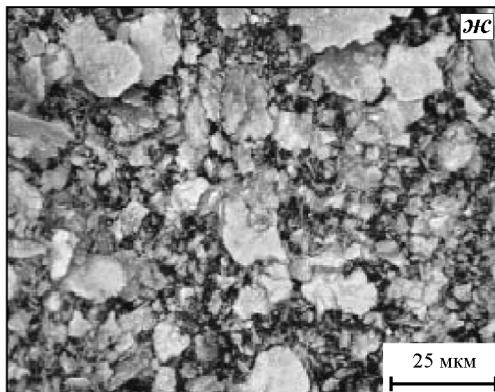


Рис. 1. Микроструктура шихты Ta–Hf–C и ЭДС карты (б–е) распределения элементов после МА в планетарных мельницах АИР (а–г) и Активатор 2S (д–з)

Ta – ●, Hf – ○

существенному уменьшению масштаба гетерогенности, однако из-за высокого сродства гафния к кислороду реакционные смеси становятся высокопирофорными, и работа с ними не представлялась возможной.

Оптимальному состоянию реагентов для осуществления СВС соответствуют определенная дислокационная структура металла и необходимая для стационарного горения реакционная поверхность смеси. Поэтому для оценки влияния МА на структуру компонентов исследовали уширение рентгеновских линий порошков гафния и тантала. Физическое уширение линий определяли методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии [23].

Было изучено влияние продолжительности активирования на изменение степени микродеформации кристаллической решетки (ϵ) и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) компонентов смесей в мельнице АИР при $\omega = 250$ об/мин. Как показало сравнение полученных данных, в интервале $\tau = 5\div 15$ минут изменение размера ОКР и ϵ незначительно и сопоставимо с ошибкой измерений. Так, ОКР для гафния после 5 мин обработки составила 37 нм, а после 15 мин — 34 нм, для тантала — соответственно 47 и 50 нм. Изменение степени микродеформации решетки гафния при 5 и 15 мин МА составило 0,38 и 0,33 %, а для тантала — 0,28 и 0,32 % соответственно.

В табл. 2 приведены значения ОКР и ϵ для смеси после 10 мин МА. Полученные результаты указывают на то, что обработка в данной мельнице не приводит к заметному росту внутренней энергии системы, что подтверждено дальнейшими экспериментами.

Для увеличения эффективности МА исследовали процесс в планетарной мельнице Активатор 2S с водяным охлаждением и возможностью изменения скорости вращения барабанов до 900 об/мин. В этом аппарате активирование проводилось при $\omega = 678$ и 900 об/мин. В обоих случаях смесь состояла из равноосных частиц раз-

мером до 30 мкм с равномерным распределением элементов. При скорости вращения 900 об/мин распределение элементов более однородное, а по размерам более узкое. На рис. 1, $d-z$ представлены микроструктуры и карты распределения элементов в реакционной шихты после МА при $\omega = 678$ и 900 об/мин.

Анализ тонкой структуры МА-смесей (табл. 2) показал, что на нее влияет скорость вращения мельницы. Обработка в Активаторе 2S по сравнению с мельницей АИР ($\omega = 250$ об/мин, см. табл. 2) привела к уменьшению размера ОКР на порядок, а степени микродеформации тантала и гафния решетки увеличились в 1,5–2,0 раза. Также в Активаторе 2S была опробована схема 2 — последовательная загрузка компонентов смеси в барабаны для более полного измельчения частиц гафния. В результате самые крупные из них уменьшились с 40–60 до 20–30 мкм, но на размер ОКР и степень микродеформации это не оказало существенного влияния.

Далее было проведено исследование процесса горения в МА-смесях Ta–Hf–C. С точки зрения механизма и кинетики горения система Ta–Hf–C схожа с ранее изученной Ta–Zr–C [20]. В обоих случаях имеются две основные химические реакции, одна из которых протекает по механизму реакционной диффузии через расплав, а другая — при существенной роли газофазного переноса одного реагента к другому. Экспериментально установлено, что при $T_0 < 550$ К смеси состава Ta–Hf–C не горят. По-видимому, это связано с недостаточной экзотермичностью и высокими температурами плавления исходных реагентов, в частности гафния ($T_{пл} = 2506$ К), по сравнению с цирконием (2128 К). Кроме того, частицы гафния являются более инертными из-за образования на их поверхности пассивирующей пленки оксида гафния, химическая стойкость которого выше, чем оксида циркония. В результате только при $T_0 = 800$ К, когда адиабатическая температура горения достигла 3274 К, в смесях после МА в Активаторе 2S удалось реализовать процесс горения.

Отметим, что измеренная температура горения составляла 2400 К — это значительно ниже расчетного адиабатического значения и связано с интенсивным газовыделением и теплообменом с окружающей средой, что привело к потере теплового контакта спая термпары с образцом в процессе горения.

Таблица 2. Значения размера ОКР и микродеформации после МА шихты в течение 10 мин

ω , об/мин	Hf		Ta	
	ОКР, нм	ϵ , %	ОКР, нм	ϵ , %
250	42	0,37	47	0,29
678	7	0,45	10	0,6
900	5	0,6	7	0,76

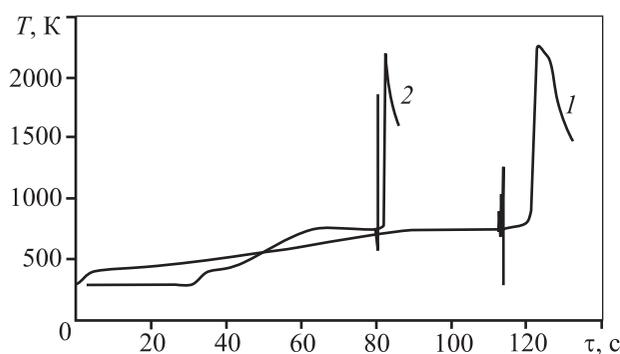


Рис. 2. Профиль волны горения смесей Ta–Hf–C (1) и (Hf + C)–(Ta + C) (2), механически активированных в планетарной мельнице Активатор 2S в течение 10 мин по схемам 1 и 2

Исследуя профили волны горения, была установлена аналогия с системой Ta–Zr–C [18], которая состояла в том, что при одновременном МА всех реагентов после начала нагрева отмечается саморазогрев смеси. Как видно из рис. 2 (кр. 1), при нагреве смеси, приготовленной по схеме 1, температура от момента включения печи достигала 432 К за 16 с, после чего темп нагрева образца замедлился. На 90-й секунде образец нагрелся до 750 К, и печь была отключена. На 113-й секунде был включен поджиг, и на 120-й секунде началось горение. Максимальная температура составила 2273 К. На профиле волны горения (рис. 2, кр. 2) представлено изменение температуры образца, активированного по схеме 2. Через 30 с от момента начала эксперимента был включен нагрев и за 7 с образец быстро нагрелся от комнатной температуры до 420 К, после чего внешний нагрев отключили. Когда образец нагрелся до температуры 764 К, темп саморазогрева замедлился и был произведен поджиг смеси с последующей СВС-реакцией. Температура горения составила 2200 К.

Вероятной причиной саморазогрева образца после МА по схеме 2 является реакция окисления гафния кислородом, накопившимся в шихте в процессе МА. По данным химического анализа с ростом времени МА концентрация общего кислорода увеличилась с 0,7 % в шихте, приготовленной в конусном смесителе, до 2,5 % после 10 мин МА в Активаторе 2S. В смеси, приготовленной по схеме 1, такой эффект не наблюдался. Вероятно, концентрация кислорода в смеси по схеме 2 выше из-за того, что он добавлялся в момент дозагрузки Ta + C. В дальнейших экспериментах использовали только смеси, приготовленные по схеме 1.

Из всех МА-смесей были изготовлены образ-

цы диаметром 48 мм и высотой 10 мм и проведены процессы синтеза по технологии СВС-компактирования при одинаковых технологических параметрах. Увеличение масштабного фактора и оптимизация условий проведения СВС-компактирования позволили инициировать СВС-реакцию во всех смесях. На рис. 3, а, б представлены микроструктуры продукта синтеза из смеси Ta–Hf–C после МА в планетарной мельнице АИР в течение 10 мин. Продукт представлял собой пористый брикет ($\Pi = 40\%$) с размером карбидных зерен 1–5 мкм. Повышенная пористость обусловлена тем, что температура горения оказалась ниже температуры плавления карбида, а твердофазное спекание за несколько секунд выдержки под давлением не могло привести к заметной усадке.

Исследования фазового состава продуктов синтеза показали наличие твердого раствора на основе карбида тантала TaC (84 %) с периодом решетки $a = 0,4452$ нм, а также карбида гафния (6 %) и диоксида гафния (10 %). Дальнейшее увеличение продолжительности МА в планетарной мельнице АИР не изменило концентрацию гафния в карбиде тантала, но привело к загрязнению смеси и продукта железом вследствие натирания мелющих тел и стенок барабанов.

Микроструктура продуктов синтеза из МА-смесей Ta–Hf–C, приготовленных по схеме 1 в планетарной мельнице Активатор 2S при $\tau = 10$ мин и $\omega = 678$ и 900 об/мин, приведена на рис. 3, в, г. Видно, что скорость вращения слабо влияет на морфологию продуктов. В образцах из смесей, полученных при $\omega = 900$ об/мин, средний размер зерна немного больше за счет уменьшения доли мелких зерен. В продуктах из смесей, приготовленных при 678 об/мин, объемная доля зерен размером менее 1 мкм составляет 30 %, а при 900 об/мин — не более 15 %.

Из данных РФА (табл. 3) следует, что при одинаковом времени МА, но более интенсивном режиме доля двойного карбида (Ta,Hf)C увеличивается и достигает максимума при скорости вращения $\omega = 900$ об/мин.

В результате оптимизации условий МА и последующего СВС-компактирования [21] был получен однофазный карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки 0,4487 нм и минимальным содержанием оксида гафния ($\leq 1,0\%$).

Порошок (Ta,Hf)C заданного состава с 18,0 ат.% растворенного HfC был приготовлен путем размола высокопористых продуктов синтеза с каркас-

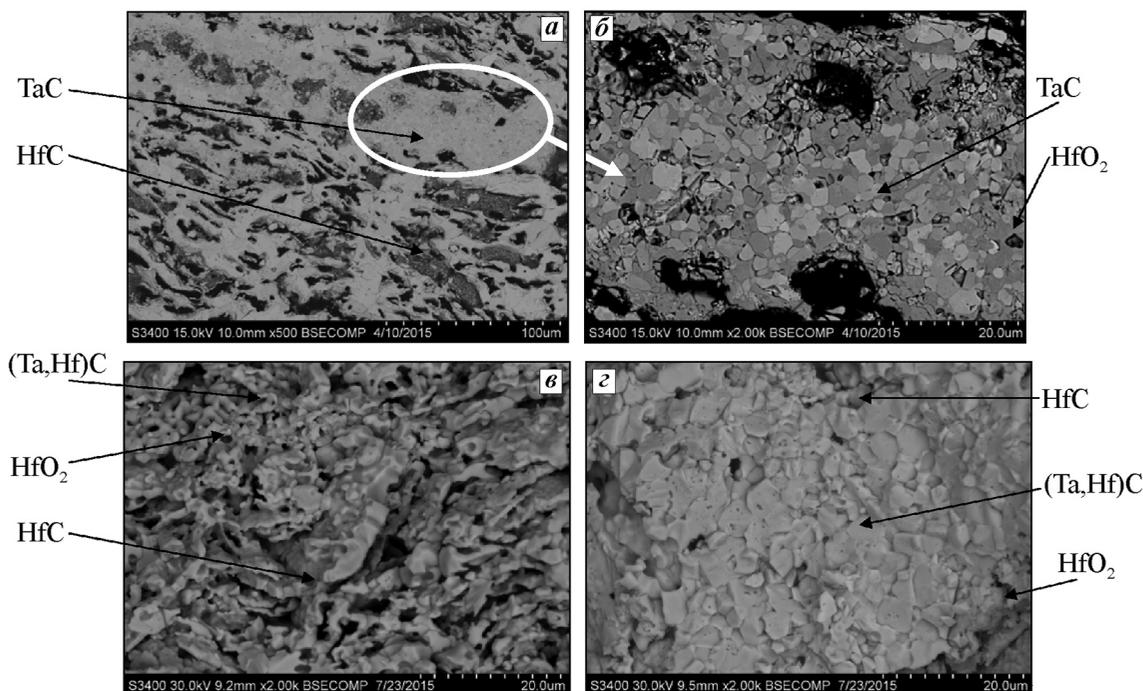


Рис. 3. Микроструктура продуктов синтеза из шихты Ta–Hf–C после 10 мин МА в планетарной мельнице АИР при $\omega = 250$ об/мин (*а, б*) и Активаторе 2S при $\omega = 678$ (*в*) и 900 (*г*) об/мин
а – увеличение 500 \times ; *б–г* – 2000 \times

Таблица 3. Фазовый состав продуктов синтеза из шихты Ta–Hf–C после 10 мин МА

ω , об/мин	Фазовый состав, %	Период решетки, a , нм
250	84TaC	0,4452
	6HfC,	0,4618
	10HfO ₂	–
678	81(Ta,Hf)C	0,44658
	5HfC,	0,4616
	14HfO ₂	–
900	2HfC	0,4614
	88(Ta,Hf)C	0,44868
	10HfO ₂	–

ной структурой. На рис. 4 показаны морфология и гранулометрический состав порошков. При разрушении каркаса частицы приобретают осколочную форму. Поскольку карбид (Ta,Hf)C является хрупким материалом, то через 60 мин измельчения в шаровой мельнице порошок имеет средний диаметр частиц 8–10 мкм (рис. 4, б). Доля частиц размером менее 1 мкм составляет 25–30 %. При увеличении времени обработки до 3 ч основная фракция порошка становится менее 3 мкм.

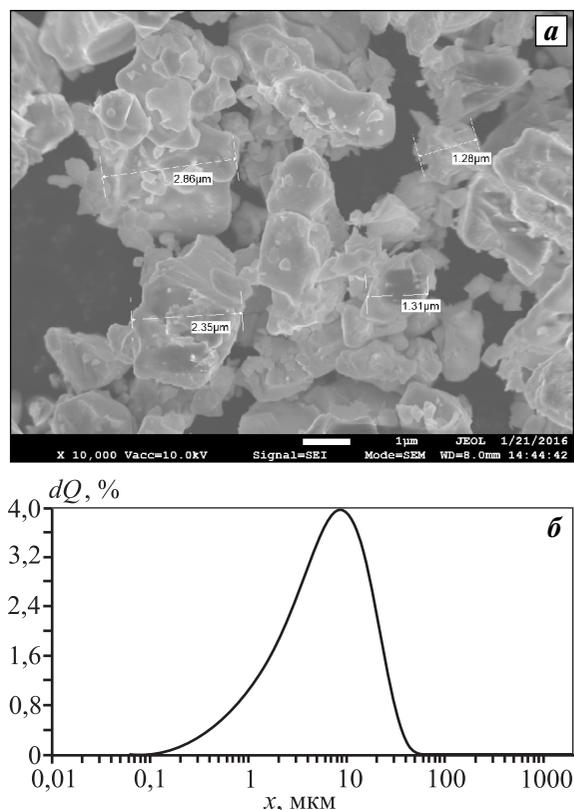


Рис. 4. Морфология (*а*) и дифференциальная кривая распределения частиц порошка (Ta,Hf)C по размерам (*б*) после обработки в шаровой мельнице в течение 60 мин

Заключение

Изучено влияние условий механического активирования на микроструктуру и фазовый состав реакционных смесей Ta—Hf—C и полученных из них продуктов. Найденны условия, при которых продукты синтеза представляют собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки $a = 0,4487$ нм, что соответствует 18,0 ат.% растворенного HfC, содержащего менее 1 % HfO₂. Получен субмикронный порошок (Ta,Hf)C с размером частиц менее 3 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (грант К2-2016-002).

Литература

1. Gaballa O., Cook B., Russell A.M. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta₄HfC₅ // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 293—299.
2. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681—1687.
3. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. Spark plasma sintering of TaC—HfC UHTC via disilicides sintering aids // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. No. 8. P. 1479—1484.
4. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides properties, characteristics. Processing and applications. Handbook, Noyes publ. Westwood, New Jersey, USA, 1996.
5. Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbri D.D., Belloni A. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi₂ or MoSi₂ // J. Mater. Res. 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056—2065.
6. Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H.-J. Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂ // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574—1579.
7. Osama Gaballa. Processing development of 4TaC—HfC and related carbides and borides for extreme environments: Graduate Theses and Diss. 12635. 2012.
8. Ghaffari S.A., Faghihisani M.A., Golestanifard F., Nojabbay M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 180—184.
9. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Игнатов Н.А., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез карбида тантала через транспарентный тантал-углеродсодержащий гель // Неорг. матер. 2010. Vol. 46. No. 5. P. 563—569.
10. Abdelkader A.M., Fray D.J. Electrochemical synthesis of hafnium carbide powder in molten chloride bath and its densification // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. No. 16. P. 4481—4487.
11. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического процесса. Черноголовка: Территория, 2003.
12. Varma A., Lebrat J.-P. Combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. 1992. Vol. 47. P. 2179—2194.
13. Lackner M. Combustion synthesis — novel routes to novel materials. Nanchang, 2010.
14. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2008. Vol. 12. No. 3—4. P. 44—50.
15. Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 90—102.
16. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. CRC Press, 2014.
17. Merzhanov A.G. Solid flames: Discoveries, concepts, and horizons of cognition // Combust. Sci. Technol. 1994. Vol. 98. No. 4—6. P. 307—336.
18. Munir Z., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. Vol. 3. No. 6. P. 279—365.
19. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. No. 2. С. 336—339.
20. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. No. 7. P. 8885—8893.
21. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Vorotilo S.A., Levashov E.A., Timofeev A.N. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures // Ceram. Int. 2016. Vol. 42. No. 15. P. 16491—16498.
22. Щербаков В.А., Питюлин А.Н. Особенности горения системы Ti—C—В // Физика горения и взрыва. 1983. Vol. 19. No. 5. С. 108—111.

23. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пос. для вузов. М.: МИСиС, 1994.

References

- Gaballa O., Cook B., Russell A.M. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta₄HfC₅. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 293–299.
- Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681–1687.
- Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. No. 8. P. 1479–1484.
- Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides properties, characteristics. Processing and applications. Handbook, Noyes publ. Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbriche D.D., Belloli A. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi₂ or MoSi₂. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056–2065.
- Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H.-J. Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574–1579.
- Osama Gaballa. Processing development of 4TaC–HfC and related carbides and borides for extreme environments: Graduate Theses and Diss. 12635. 2012.
- Ghaffari S.A., Faghihisani M.A., Golestanifard F., Nojabayy M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180–184.
- Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Ignatov N.A., Kuznetsov N.T. Nizkotemperaturnyi sintez karbida tantalala cherez transparentnyi tantaluglerodsoderzhashchii gel' [Low-temperature synthesis of tantalum carbide through a transparent tantalum-carbon-containing gel]. *Neorganicheskie materialy.* 2010. Vol. 46. No. 5. P. 563–569.
- Abdelkader A.M., Fray D.J. Electrochemical synthesis of hafnium carbide powder in molten chloride bath and its densification. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 16. P. 4481–4487.
- Merzhanov A.G. Kontseptsiya razvitiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza kak oblasti nauchno-tehnicheskogo protsessa [The concept of SHS as a field of scientific and technical process]. Chernogolovka: Territoriya, 2003.
- Varma A., Lebrat J.-P. Combustion synthesis of advanced materials. *Chem. Eng. Sci.* 1992. Vol. 47. P. 2179–2194.
- Lackner M. Combustion synthesis — novel routes to novel materials. Nanchang, 2010.
- Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. No. 3–4. P. 44–50.
- Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 90–102.
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. CRC Press, 2014.
- Merzhanov A.G. Solid flames: Discoveries, concepts, and horizons of cognition. *Combust. Sci. Technol.* 1994. Vol. 98. No. 4–6. P. 307–336.
- Munir Z., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Mater. Sci. Rep.* 1989. Vol. 3. No. 6. P. 279–365.
- Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez tugoplavkikh neorganicheskikh soedinenii [SHS refractory inorganic compounds]. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1972. Vol. 204. No. 2. P. 336–339.
- Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 7. P. 8885–8893.
- Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Vorotilo S.A., Levashov E.A., Timofeev A.N. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. No. 15. P. 16491–16498.
- Shcherbakov. V.A., Pityulin. A.N. Osobennosti goreniya sistemy Ti–S–V [Features of the system combustion Ti–C–B]. *Fizika goreniya i vzryva.* 1983. Vol. 19. No. 5. P. 108–111.
- Gorelik C.C., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: MISIS, 1994.

УДК 620.18 : 669.018.9

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-64-71

Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС

© 2017 г. **Г.А. Прибытков, В.В. Коржова, А.В. Барановский, М.Г. Криницын**

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 07.07.16 г., доработана 23.09.16 г., подписана в печать 27.09.16 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакционных порошковых смесях титана, технического углерода (сажи) и быстрорежущей стали ПР-10Р6М5 в режиме послыонного горения получены металлматричные композиционные материалы «карбид титана – связка из стали Р6М5». Дроблением и ситовым рассевом продуктов синтеза приготовлены композиционные порошки с различным содержанием стальной связки. Продукты синтеза исследованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что средний размер карбидных включений в структуре металлматричного композита зависит от содержания инертного в тепловом отношении стального порошка в реакционных смесях и может целенаправленно регулироваться в широких пределах. Образующийся в процессе СВС карбид титана имеет параметр решетки, меньший, чем известное значение для эквиатомного карбида титана. Основной причиной снижения параметра решетки является нестехиометрический состав карбида, обусловленный дефицитом углерода. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа включения карбида титана в структуре композита дополнительно содержат железо и легирующие элементы в количестве до 1 ат. %. Растворение железа и легирующих элементов приводит к некоторому увеличению параметра решетки карбида, которое частично компенсирует его уменьшение, вызванное дефицитом углерода. Феррит, являющийся основной фазой в металлической связке, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, имеет сверхравновесное содержание легирующих элементов. Отжиг СВС-продуктов при температуре 700 °С приводит к распаду остаточного аустенита и растворению карбидов легирующих элементов в феррите.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, металлматричный композит, структура, дисперсность, элементный состав.

Прибытков Г. А. – докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов (ЛФНФМ) ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4). E-mail: gapribyt@mail.ru.

Коржова В. В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник ЛФНФМ ИФПМ СО РАН. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Барановский А. В. – студент Томского политехнического университета (634050, г. Томск, пр. Ленина 30). E-mail: nigalisha@gmail.com.

Криницын М. Г. – технолог ЛФНФМ ИФПМ СО РАН. E-mail: krinmax@gmail.com.

Для цитирования: Прибытков Г.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г. Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 64–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-64-71.

Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskii A.V., Krinitsyn M.G.

Phase composition and structure of TiC – HSS steel binder produced by SHS method

The paper describes the production of «TiC – steel binder» metal matrix composites by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in reaction powder mixtures of titanium, black carbon (soot), and HSS powders in laminar burning mode. Composite powders with various steel binder contents were prepared by milling and screening the synthesis products. The synthesis products were studied by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and electron probe microanalysis. It was found that an average size of carbide inclusions in the structure of the metal matrix composite depends on the content of the heat inert steel powder in reaction mixtures and can be controlled over a wide range. The lattice parameter of the titanium carbide formed in the SHS process is smaller than that of equiatomic TiC. The main reason for decrease in the lattice parameter is the non-stoichiometric carbide composition preconditioned by the carbon deficit. According to the results of the electron probe microanalysis, titanium carbide inclusions in the composite structure additionally contain up to 1 at% of iron and other alloying elements. The dissolution of iron and alloying elements leads to a certain increase in the carbide lattice parameter, which partially compensates for decrease in the lattice parameter caused by the carbon deficit. According to the results of the X-ray microanalysis, ferrite as a main phase in the metal binder has an ultra-equilibrium content of alloying elements. SHS products annealed at 700 °C result in decomposition of retained austenite and dissolution of alloying element carbides in ferrite.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, metal matrix composite, structure, dispersity, elemental composition.

Pribytkov G.A. – Dr. Sci. (Tech.), Primary researcher of Physics nanostructure functional materials laboratory, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch Russian Academy of Science (LPNFM ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii av. 2/4). E-mail: gapribyt@mail.ru.

Korzhova V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, LPNFM ISPMS SB RAS. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Baranovskii A.V. – Student, Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Lenina av. 30). E-mail: nigalisha@gmail.com.

Krinityn M.G. – Technologist, LPNFM ISPMS SB RAS. E-mail: krinmax@gmail.com.

Citation: Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskii A.V., Krinityn M.G. Fazovyi sostav i struktura kompozitsionnykh poroshkov karbida titana so svyazkoi iz stali R6M5, poluchennykh metodom SVS. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 64–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-64-71.

Введение

Инструментальная быстрорежущая сталь Р6М5 традиционно используется в металлообработке, являясь основной легированной сталью при изготовлении режущего инструмента, сохраняющего работоспособность до 600 °С. Также ее применяют при нанесении покрытий методами порошкового напыления и наплавки. Свойства покрытий, наплавленных порошками Р6М5 с применением сканирующего электронного луча, наиболее подробно исследованы в работе [1]. Показано [2], что при многопроходной электронно-лучевой наплавке порошком Р6М5 можно получить покрытие толщиной несколько миллиметров, структура и свойства которого регулируются вариацией режимов наплавки и последующей термообработкой. Также имеется опыт применения стального порошка для нанесения покрытий методом плазменного напыления [3].

Сталь Р6М5 широко востребована в качестве связки в металломатричных композитах на основе карбида титана. Спеченные композиты такого типа называются карбидостаями [4] и обладают значительно более высокими твердостью и износостойкостью по сравнению как со стальным прокатом, так и с покрытиями, нанесенными с применением стальных порошков. В связи с этим предпринимаются попытки напыления и наплавки покрытий, имеющих структуру карбидосталей, состоящих из дисперсных частиц карбида титана, равномерно распределенных в стальной связке. Наиболее широко используют наплавку металломатричных композиционных покрытий на основе карбида титана [5–14]. В подавляющем большинстве случаев наплавляют механические смеси порошка карбида титана с порошками чистых металлов или сплавов в пропорциях, обеспечивающих при расплавлении и последующей кристаллизации необходимый элементный состав металлической связки [5–14].

Перспективным решением представляется замена механических смесей стального и карбид-

ного порошков композиционными порошками, гранулы которых состоят из частиц карбида титана заданной дисперсности в металлической связке необходимого элементного состава. В этом случае исключается опасность сегрегации порошковых компонентов при нанесении порошкового слоя для последующего оплавления или при подаче порошковой смеси в зону наплавки.

Наиболее экономичным и высокопроизводительным методом получения композиционных порошков с карбидной упрочняющей фазой следует признать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Физико-химические основы СВС и многочисленные примеры его применения для получения новых материалов описаны в монографии [15]. Этим методом из порошковых смесей титана, углерода и инертных в тепловом отношении металлических добавок были синтезированы и исследованы композиты на основе карбида титана с различными металлическими связками: меди [16], алюминия [17], железа [18], никеля [19]. При этом были обнаружены две характерные особенности синтезированных композитов:

— образование нестехиометрического, дефицитного по углероду карбида титана;

— появление в структуре интерметаллических соединений титана с металлом связки при его избытке в реакционных смесях по сравнению с количеством, требуемым для образования эквивалентного карбида титана.

Температура горения при синтезе металломатричных композитов на основе карбида титана обычно превышает температуру плавления большинства металлических компонентов реакционной смеси, включая титан. Высокие температуры на фронте реакции и существование раствора—расплава способствуют интенсивному массообмену компонентов реакционной смеси между карбидом и связкой. Конечные фазовый и элементный

составы карбида и связки определяются совокупностью термодинамических (теплоты образования соединений) и кинетических (коэффициенты диффузии, скорости охлаждения) факторов. В случае применения в качестве металлической связки многокомпонентных сплавов проблема получения заранее заданного элементного состава связки металломатричного композита становится еще более сложной, чем при использовании в качестве инертных добавок чистых металлов [16–19].

В настоящей работе проведено исследование продуктов СВС в режиме послойного горения в порошковых реакционных смесях титана, углерода и стали Р6М5, рассмотрены фазовый и элементный составы, микроструктура и морфология композиционных порошков, полученных дроблением и рассевом на фракции СВС-спеков.

Материалы и методики

Пористые спеки СВС-продукта с расчетным содержанием связки от 20 до 50 об.% получены послойным горением цилиндрических прессовок диаметром 20 и 35 мм из порошковых смесей титана ($d < 190$ мкм), сажи П-803 (8 мкм) и стали ПР-10Р6М5 (<90 мкм). Порошок титана марки ТПП-8 содержал не менее 99,4 % основного компонента и примеси железа (0,33 %), хлора (0,12 %), кислорода (менее 0,1 %). Состав стального порошка был следующим: С — 1 %; легирующие элементы (Cr — 4 %, W — 6,5 %, Mo — 5% и V — 2 %) и примеси (Si — 0,5 %, Mn — 0,55 % и Ni — 0,4 %). Смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в течение 4 ч. Пористость прессовок составляла около 40 %. Получить большую пористость не удалось по причине недостаточной прочности прессовок. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спирали.

Поверхностный слой пористых спеков СВС-продукта толщиной 1–2 мм удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции. Полученные композиционные порошки были исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, «Буревестник», Россия), оптической металлографии (АХИОVERT-200МАТ, «Carl Zeiss», Германия) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, «Carl Zeiss»).

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза

Рентгенограммы продуктов синтеза приведены на рис. 1. Объектом съемки были порошки дисперсностью менее 56 мкм. Съемку осуществляли в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с шагом 0,05°; время экспозиции составляло 5 с. Идентификацию фаз проводили с использованием картотеки рентгеновских данных ASTM. Содержание фаз в СВС-композитах (табл. 1) оценивали по площади под пиками.

В табл. 1 также представлен фазовый состав исходного стального порошка. Из ее данных видно, что по мере увеличения количества стального порошка в реакционных смесях уменьшается содержание карбида в СВС-продукте. При этом фазовый состав стальной связки в СВС-композитах отличается от фазового состава исходного стального порошка: связка состоит исключительно или в основном (для состава с расчетным содержанием 50 об.%) из α -фазы (феррит), в то время как исходный стальной порошок содержит значительное количество аустенита и карбида хрома.

Для того чтобы выяснить причины такого различия фазового состава исходного стально-

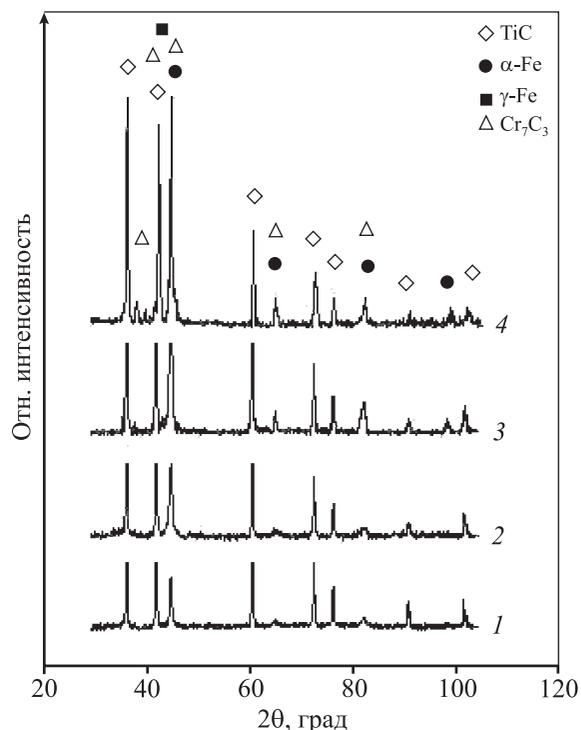


Рис. 1. Рентгенограммы композиционных СВС-порошков TiC со связкой Р6М5

Расчетное содержание связки в композитах об. %:
1 – 20, 2 – 30, 3 – 40 и 4 – 50

Таблица 1. Относительное содержание (%) и параметры решетки фаз

Состав порошка, об. %	TiC		α -Fe		γ -Fe		Cr ₇ C ₃
	%	<i>a</i> , нм	%	<i>a</i> , нм	%	<i>a</i> , нм	%
Без термообработки							
TiC–20P6M5	86,0	0,4323	14,0	0,2872	–	–	–
TiC–30P6M5	76,6	0,4322	23,4	0,2872	–	–	–
TiC–40P6M5	61,8	0,4322	38,2	0,2873	–	–	–
TiC–50P6M5	52,0	0,4322	36,7	0,2880	4,5	0,3585	6,8
ПР-10P6M5	–	–	71,3	0,2884	17,2	0,3640	11,4
После вакуумного отжига в течение 1 ч							
ПР-10P6M5 (700 °С)	–	–	99,3	0,2867	0,7	–	–
TiC–40P6M5 (700 °С)	60,1	0,4309	39,9	0,2865	–	–	–
TiC–50P6M5 (600 °С)	48,3	0,4312	51,7	0,2869	–	–	–

го порошка и стальной связки в композитах, был проведен дополнительный фазовый анализ после отжига порошков. В отожженном при $t = 700$ °С стальном порошке не обнаружено карбида хрома, а содержание аустенита ничтожно мало (см. табл. 1). В процессе отжига стального порошка, полученного быстрым охлаждением из расплава, происходит распад остаточного аустенита и карбида хрома, а параметр решетки феррита (a) уменьшается. Одновременно снижаются микроискажения кристаллической решетки ($\Delta d/d$) с $4,3 \cdot 10^{-3}$ до $2,6 \cdot 10^{-3}$ и увеличивается размер областей когерентного рассеяния (ОКР) с 18,5 до 29,7 нм.

Аналогичные изменения фазового состава стальной связки и параметра решетки феррита произошли при отжиге в композите TiC–50об.%P6M5 (см. табл. 1). В образце TiC–40об.%P6M5 изменился только параметр решетки феррита, который также уменьшился и оказался близким к параметру решетки феррита в отожженном стальном порошке. Так же, как и в стальном порошке, в стальной связке композитов двух исследованных составов при отжиге снизились в 3,8–1,4 раза микроискажения кристаллической решетки и увеличился в 2,1–1,2 раза размер ОКР.

Причиной уменьшения параметра решетки феррита при отжиге, по-видимому, является приближение концентрации легирующих элементов к равновесным значениям. Известно [20], что все легирующие элементы (W, Cr, Mo, V) увеличивают этот параметр. Так как исходный стальной порошок получен распылением расплава, а охлаждение продуктов после синтеза также достаточно быстрое, то стальной порошок и стальная связка в СВС-композитах содержат сверхравновесные концентрации легирующих элементов. Аналогичные

изменения фазового состава и параметра решетки феррита при отжиге в стальном порошке и стальной связке образцов сплавов с 40 и 50 об.% P6M5, а также близкие значения a после отжига позволяют предполагать, что элементные составы связки в композитах и исходного стального порошка отличаются незначительно.

Карбид титана во всех исследованных СВС-композитах имеет параметр решетки $a = 0,4322$ нм. Это значение меньше, чем известное $a = 0,4328$ нм для карбида эквиаомного состава, и может служить признаком нестехиометричности карбида титана в СВС-продуктах либо быть следствием растворения в карбиде кислорода, азота и металлов, образующих связку [21]. Обсуждение причин изменения параметра решетки карбида титана будет проведено ниже на основе определения элементного состава.

Морфология и структура продуктов синтеза

На рис. 2 приведены морфология гранул композиционного порошка и их внутренняя структура.

На оптических фотографиях с протравленных металлографических шлифов порошков, залитых в эпоксидную смолу (см. рис. 2, б, г, е, з), видно, что включения карбида титана имеют округлую форму и представлены в структуре композита либо в виде изолированных частиц, либо сростков из смежных частиц. Дисперсность карбидной фазы монотонно уменьшается с увеличением содержания стального порошка в реакционных смесях от $5,3 \pm 2,0$ % в образце с 20 об.% связки до $1,3 \pm 0,4$ % при ее количестве 50 об.% (рис. 3). По мере увеличения среднего размера частиц увеличивается разброс в размерах, который особенно велик в композите с 20 об.% связки. Фактически в этом образце

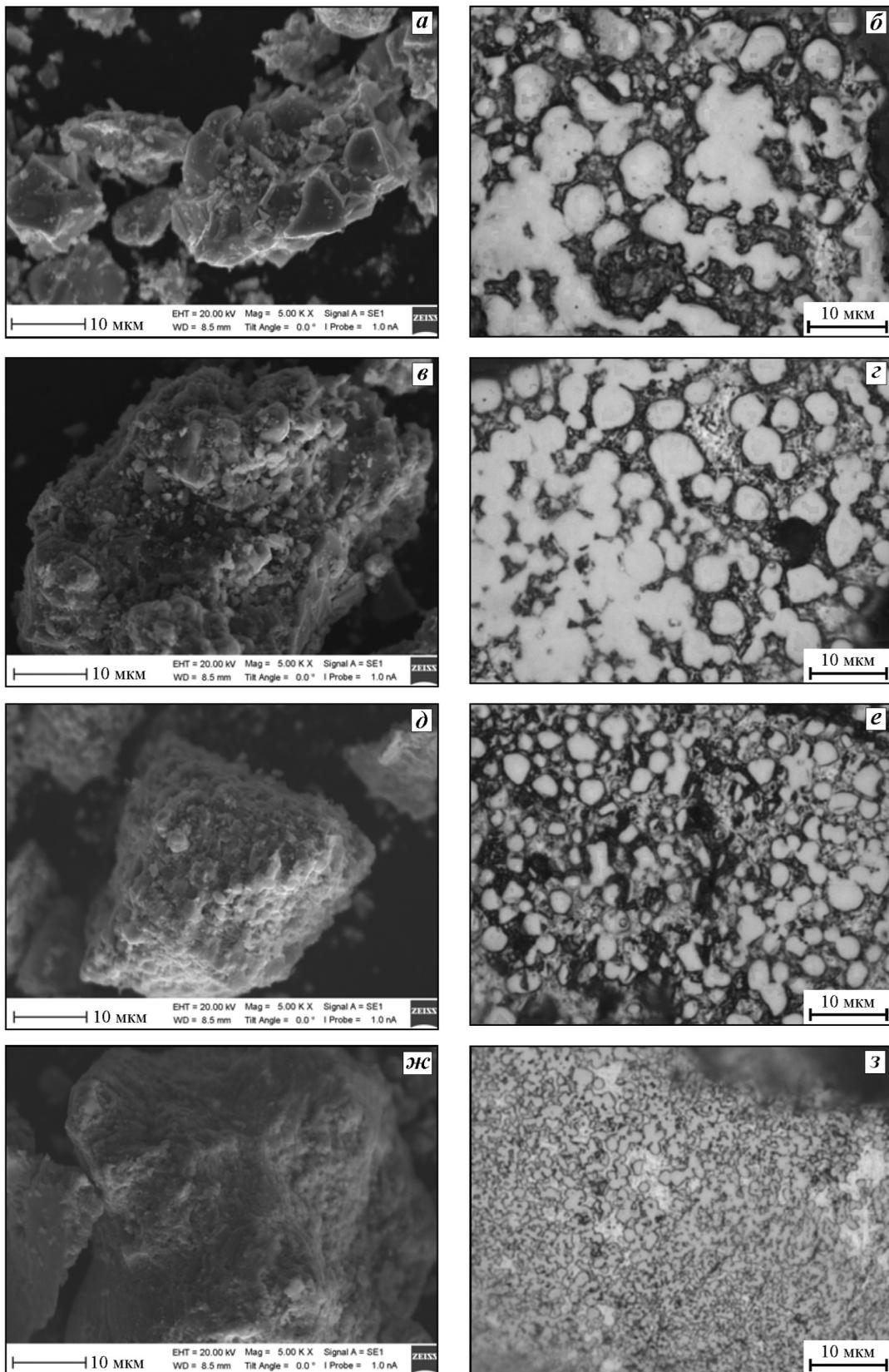


Рис. 2. Морфология (а, в, д, ж) и внутренняя структура (б, г, е, з) гранул композиционного порошка, содержащего стальную связку, об. %: 20 (а, б), 30 (в, г), 40 (д, е) и 50 (ж, з)

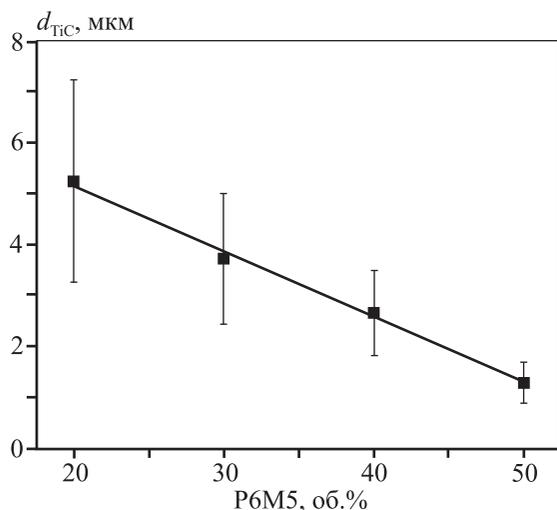


Рис. 3. Зависимость среднего размера карбидных частиц от расчетного объемного содержания стальной связки

карбидная фаза имеет бимодальное распределение по размерам.

Причиной уменьшения среднего размера карбидного зерна в СВС-композитах с увеличением содержания стальной связки в реакционных смесях является хорошо известный [15] эффект понижения температуры горения инертными в тепловом отношении добавками к реакционным смесям.

Элементный состав продуктов синтеза

Оценить элементный состав металлической связки методом точечного микрорентгеноспектрального анализа не представляется возможным либо по причине ее малого содержания, либо из-за высокой дисперсности структуры композита. Поэтому определяли элементный состав продуктов синтеза, усредняя значения в контурах, охватывающих отдельные гранулы композиционного порошка. Усреднение проводили не менее чем по 5 контурам (пример см. на рис. 4, а). Таким образом были проанализированы композиционные порошки всех исследованных составов с расчетным содержанием связки 20, 30, 40 и 50 об.%. При этом выяснилось, что элементный состав продуктов синтеза в разных контурах композиционного порошка одного состава сильно различается, что является следствием большой неоднородности СВС-продуктов, образующихся в неравновесных условиях. Концентрации железа и легирующих элементов при этом были примерно пропорциональными их содержанию в стали Р6М5. Сомнительным кажется большое количество кис-

лорода во всех исследованных СВС-продуктах (3–5 мас.%), так как номинальное его содержание в исходных порошках не превышало 0,1 %, а синтез проводили в инертной атмосфере.

Элементный состав карбида титана был определен для композита только одного из 4 составов (TiC–20об.%P6M5), так как в нем размер карбидных зерен был достаточным для оценки локального состава в точках на обнаженной поверхности крупных частиц (см. рис. 4, б).

Результаты определения элементного состава карбидных частиц методом локального анализа (точки на рис. 4, б) приведены в табл. 2. Характерно, что согласно этим данным кислород отсутствует в карбидной фазе композита. Таким образом, из сопоставления результатов определения кислорода в карбидных частицах и многокомпонентных гранулах можно предполагать, что он находится в виде дисперсных оксидных фаз, которые не выявляются РФА. Менее вероятно, что он растворен в

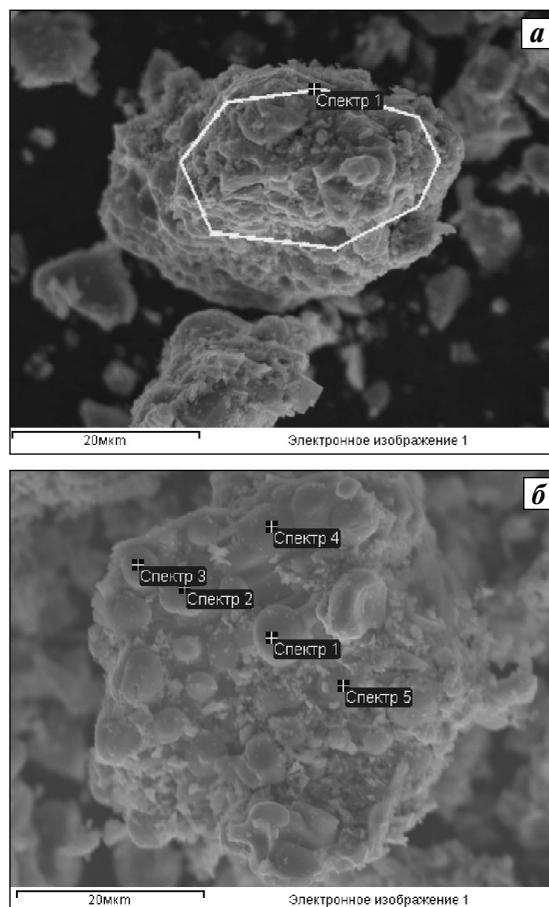


Рис. 4. Определение элементного состава в оконтуренных областях (а) и карбидных включениях (б) композиционных СВС-порошков состава TiC–20об.%P6M5

Таблица 2. Элементный состав включений карбида титана в СВС-композите TiC–20об.%Р6М5

Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Ti	76,5±4,5	54,8±6,8
C	16,0±3,7	45,0±7,3
Fe	1,6±1,2	0,95±0,67
Cr	0,5±0,2	0,34±0,17
Mo	1,8±1,4	1,00±0,54
W	3,9±2,2	0,72±0,437

феррите, так как растворимость кислорода в α -Fe ничтожно мала, а ожидать значительного увеличения его растворимости легирующими элементами нет оснований по причине их малых концентраций в феррите.

Атомное содержание углерода в карбиде титана, определенное по результатам микрорентгено-спектрального анализа, соответствует стехиометрической формуле $TiC_{0,82}$. Стехиометрический коэффициент $X = 0,82$ отличается от значения $0,72$, рассчитанного по приведенному в табл. 1 параметру решетки $a = 0,4322$ нм в предположении, что уменьшение величины a обусловлено только нестехиометричностью карбида [21]. Это различие может быть вызвано изменением параметра решетки карбида вследствие замещения части узлов в подрешетке титана другими металлическими атомами, которые, согласно результатам элементного анализа (см. табл. 2), в небольшом количестве (~1 ат.%) содержатся в карбидных включениях.

Заключение

С использованием СВС в порошковых реакционных смесях титана, технического углерода и стали Р6М5 получены композиционные порошки карбида титана со стальной связкой, структуру которых (морфология и дисперсность карбидной фазы и объемная доля металлической связки) можно целенаправленно регулировать в широких пределах.

Дисперсные включения карбида титана в структуре СВС-композитов имеют нестехиометрический состав и содержат в небольшом количестве (до 1 ат.%) металлические примеси железа и легирующих элементов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-38-00493, № 16-48-700381 и № 16-08-00493а).

Литература

1. Панин В.Е., Белок С.И., Дураков В.Г., Прибытков Г.А., Ремпе Н.Г. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: Оборудование, технология, свойства покрытий // Сварочное пр-во. 2000. No. 2. С. 34–38.
2. Гнюсов С.Ф., Игнатьев А.А., Дураков В.Г. Структура и износостойкость покрытий на основе стали Р6М5 // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 16. С. 19–26.
3. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Лидер М, 2008.
4. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.В. Карбидостали. М.: Металлургия, 1988.
5. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 284. P. 472–481.
6. Zhang Ke-min, Zou Jian-xin, Li Jun, Yu Zhi-shui, Wang Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC + Ti powders // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2010. Vol. 20. P. 2192–2197.
7. Weiping Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineering net shaping // Scripta Mater. 2003. Vol. 48. Iss. 9. P. 1337–1342.
8. Sun R.L., Lei Y.W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti–6Al–4V alloy using a CW CO₂ laser // Surf. Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 1395–1399.
9. Mahamood R.M., Akinlabi E.T. Laser metal deposition of functionally graded Ti₆Al₄V/TiC // Mater. Design. 2015. Vol. 84. P. 402–410.
10. Wang X.H., Zhang M., Liu X.M., Qu S.Y., Zou Z.D. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3600–3606.
11. Candel J.J., Amigó V., Ramos J.A., Busquets D. Sliding wear resistance of TiCp reinforced titanium composite coating produced by laser cladding // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 3161–3166.
12. Liu D., Zhang S.Q., Li A., Wang H.M. High temperature mechanical properties of a laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composite // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 496. P. 189–195.
13. Novichenko D., Marants A., Thivillon L., Bertrant Ph., Smurov I. Metal matrix composite material by direct metal deposition // Phys. Proc. 2011. Vol. 12. P. 296–302.
14. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi–TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. No. 11. С. 38–44.

15. *Рогачев А.С., Мукасян А.С.* Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
16. *Zarrinfar N., Shipway P.H., Kennedy A.R., Saidi A.* Carbide stoichiometry in TiC_x and $Cu-TiC_x$ produced by self-propagating high temperature synthesis // *Scripta Mater.* 2002. Vol. 46. P. 121–126.
17. *Li Y.X., Yu J.D., Guo Z.X., Chumakov A.N.* Thermodynamic and lattice parameter calculation of TiC_x produced from $Al-Ti-C$ powders by laser igniting self propagating high temperature synthesis // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 458. No. 1-2. P. 235–239.
18. *Saidi A., Crysanthou A., and Wood J.V.* Preparation of $Fe-TiC$ composites by the thermal explosion mode of combustion synthesis // *Ceram. Int.* 1997. Vol. 23. P. 185–188.
19. *Han J.C., Zhang X.H., Wood J.V.* In situ combustion synthesis and densification of $TiC-xNi$ cermets // *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 280. P. 328–333.
20. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 1979.
21. *Зуев Л.В., Гусев А.И.* Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана // *Физика твердого тела.* 1999. Т. 41. No. 4. С. 1134–1141.
8. *Sun R.L., Lei Y.W., Niu W.* Laser clad TiC reinforced $NiCrBSi$ composite coatings on $Ti-6Al-4V$ alloy using a CW CO_2 laser. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1395–1399.
9. *Mahamood R.M., Akinlabi E.T.* Laser metal deposition of functionally graded Ti_6Al_4V/TiC . *Mater. Design.* 2015. Vol. 84. P. 402–410.
10. *Wang X.H., Zhang M., Liu X.M., Qu S.Y., Zou Z.D.* Microstructure and wear properties of $TiC/FeCrBSi$ surface composite coating prepared by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 3600–3606
11. *Candel J.J., Amigó V., Ramos J.A., Busquets D.* Sliding wear resistance of $TiCp$ reinforced titanium composite coating produced by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 3161–3166.
12. *Liu D., Zhang S.Q., Li A., Wang H.M.* High temperature mechanical properties of a laser melting deposited $TiC/TA15$ titanium matrix composite. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 496. P. 189–195.
13. *Novichenko D., Marants A., Thivillon L., Bertrant Ph., Smurov I.* Metal matrix composite material by direct metal deposition. *Phys. Proc.* 2011. Vol. 12. P. 296–302.
14. *Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L.* Formirovanie kompozitsionnogo pokryitiya $NiCrBSi-TiC$ s povyishennoy abrazivnoy iznosostoykostyu metodom gazoporoshkovoy lazernoy naplavki [Formation of high abrasive wear $NiCrBSi-TiC$ composite coating by gas-powder laser cladding]. *Uprochnyayushchie tehnologii i pokryitiya.* 2013. No. 11. P. 38–44.

References

1. *Panin V.E., Belyuk S.I., Durakov V.G., Pribytkov G.A., Remppe N.G.* Elektronno-luchevaya naplavka v vakuume: Oborudovanie, tehnologiya, svoystva pokryitii [Electron beam cladding in a vacuum: the equipment, the technology, the coatings properties]. *Svarochnoe proizvodstvo.* 2000. No. 2. P. 34–38
2. *Gnyusov S.F., Ignatev A.A., Durakov V.G.* Struktura i iznosostoykost pokryitii na osnove stali P6M5 [The structure and wear resistance of coatings based on P6M5 HSS steel]. *Pisma v ZhTF.* 2010. Vol. 36. No. 16. P. 19–26.
3. *Kalita V.I., Komlev D.I.* Plazmennye pokryitiya s nanokristallicheskoj i amorfnoy strukturoj [Plasma sprayed coatings with nanocrystalline and amorphous structure]. Moscow: Lider M, 2008.
4. *Gurevich Yu.G., Narva V.K., Frage N.V.* Karbidostal. Moscow: Metallurgiya, 1988.
5. *Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G.* Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 284. P. 472–481.
6. *Zhang Ke-min, Zou Jian-xin, Li Jun, Yu Zhi-shui, Wang Hui-ping.* Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with $TiC + Ti$ powders. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. P. 2192–2197.
7. *Weiping Liu, DuPont J.N.* Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineering net shaping. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. Iss. 9. P. 1337–1342.
15. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Gorenje dlya sinteza materialov: vvedenie v struktur-nuyu makrokinetiku [Burning materials for the synthesis: introduction to structural macrokinetics]. Moscow: Fizmatlit, 2012.
16. *Zarrinfar N., Shipway P.H., Kennedy A.R., Saidi A.* Carbide stoichiometry in TiC_x and $Cu-TiC_x$ produced by self-propagating high temperature synthesis. *Scripta Mater.* 2002. Vol. 46. P. 121–126.
17. *Li Y.X., Yu J.D., Guo Z.X., Chumakov A.N.* Thermodynamic and lattice parameter calculation of TiC_x produced from $Al-Ti-C$ powders by laser igniting self propagating high temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 458. No. 1-2. P. 235–239.
18. *Saidi A., Crysanthou A., and Wood J.V.* Preparation of $Fe-TiC$ composites by the thermal explosion mode of combustion synthesis. *Ceram. Int.* 1997. Vol. 23. P. 185–188.
19. *Han J.C., Zhang X.H., Wood J.V.* In situ combustion synthesis and densification of $TiC-xNi$ cermets. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 280. P. 328–333.
20. *Mirkin L.I.* Rentgenostrukturnyy kontrol mashinostroitelnykh materialov: Spravochnik [X-ray control of engineering materials. Reference book]. Moscow: Mashinostroenie, 1979.
21. *Zuev L.V., Gusev A.I.* Vliyanie nestehiometrii i uporyadocheniya na period bazisnoy strukturyi kubicheskogo karbida titana [Effect of non-stoichiometry and ordering on the basic structure of cubic titanium carbide]. *Fizika tverdogo tela.* 1999. Vol. 41. No. 4. P. 1134–1141.

УДК 621.763 + 536.46

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-72-78

Особенности формирования микроструктуры в системе Ni–Al–W в процессе СВС

© 2017 г. А.С. Щукин, С.Г. Вадченко, А.Е. Сычёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 15.08.16 г., доработана 03.09.16 г., подписана в печать 28.10.16 г.

Суперсплавы нового поколения на основе интерметаллидов Ni обладают высокой термомеханической стабильностью при высоких температурах и широко используются в современной промышленности. Получение таких материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) имеет преимущество перед традиционными металлургическими технологиями за счет использования энергии химической реакции. Создание покрытий и наплавов на основе интерметаллида NiAl на поверхности вольфрамовых изделий в процессе СВС имеет большой практический интерес. В данной работе были проведены эксперименты по взаимодействию W-подложки и расплава на основе Ni–Al в режиме СВС. При ее соединении с интерметаллидом NiAl в ходе протекания СВС происходит формирование градиентного сварного соединения толщиной 200–400 мкм, имеющего сложное строение. При СВС-реакции имеет место образование расплава Ni и Al, в который диффундируют поверхностные слои W-подложки. В процессе охлаждения в приповерхностном слое происходит кристаллизация дендритов фазы на основе вольфрама (84–86 ат. % W и 16–14 ат. % Ni) и дендритов псевдобинарной эвтектики на основе NiAl (β -фазы), в которых присутствуют преципитаты W-содержащей фазы размером менее 50 нм и игольчатые включения Ni₃Al (γ' -фазы). В переходном слое обнаружена структурированная тройная эвтектика W + Ni + Ni₃Al ($\alpha + \gamma + \gamma'$), содержащая частицы твердого раствора на основе интерметаллида Ni₃Al размером около 100 нм. Продемонстрирована модификация поверхности W-подложки с формированием на ней глобулярных выделений W (α -фазы), что значительно увеличивает площадь поверхности.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), интерметаллид, NiAl, Ni₃Al, тугоплавкий металл, вольфрам (W), фазообразование, модификация поверхности, тройная эвтектика, наноразмерные частицы.

Щукин А.С. – науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Сычёв А.Е. – канд. техн. наук, зам. директора ИСМАН. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Щукин А.С., Вадченко С.Г., Сычёв А.Е. Особенности формирования микроструктуры в системе Ni–Al–W в процессе СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 72–78.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-72-78.

Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Sytshev A.E.

Features of microstructure formation in Ni–Al–W system during SHS

New generation superalloys based on Ni intermetallics exhibit high thermomechanical stability at high temperatures and are widely used in modern industry. The production of such materials by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) has an advantage over traditional metallurgical production methods due to reaction heat utilization. The creation of coatings and surfacing based on NiAl intermetallic on the surface of W products in the SHS process is of great practical interest. This paper describes experiments on the interaction of a W substrate and a Ni–Al-based melt in the SHS regime. When connecting the W substrate to the NiAl intermetallic during the SHS process, a gradient welded joint with a thickness of 200–400 μm with a complex structure is formed. During the SHS reaction, the formation of a Ni and Al melt occurs, in which surface layers of the W substrate are diffused. During cooling, the tungsten-based phase dendrites (84–86 at% W and 16–14 at% Ni) and the NiAl-based pseudobinary eutectic dendrites (β -phase) which include W-containing phase precipitates of less than 50 nm in size and needlelike Ni₃Al inclusions (γ' -phase) crystallize in the subsurface layer. A structured ternary eutectic W + Ni + Ni₃Al ($\alpha + \gamma + \gamma'$) containing particles of a solid solution based on Ni₃Al intermetallic of about 100 nm in size was found in the transition layer. The paper demonstrates a modification of the W substrate surface with the formation of globular W precipitates (α -phase), which significantly increases the surface area.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), intermetallic, NiAl, Ni₃Al, refractory metal, tungsten, W, phase formation, surface modification, ternary eutectic, nano particles.

Shchukin A.S. – Researcher of Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys. Math.), Ph.D., Senior researcher of the same Laboratory, ISMAN. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Sytshev A.E. – Cand. Sci. (Tech.), Deputy director, ISMAN. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Citation: Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Sytshev A.E. Osobennosti formirovaniya mikrostruktury v sisteme Ni–Al–W v protsesse SVS. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2017. No. 2. С. 72–78.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-72-78.

Введение

Многокомпонентные сплавы на основе интерметаллидов никеля обладают хорошей термомеханической стабильностью при высоких температурах и широко используются в автомобильной и авиационно-космической отраслях промышленности, в том числе в качестве материала лопаток газотурбинных двигателей и других конструкций [1]. К современным никелевым суперсплавам относятся твердые растворы на основе Ni (γ -фазы), упрочненные преципитатами Ni₃Al (γ' -фазы) [2]. Суперсплавы нового поколения на основе Ni-интерметаллидов представляют собой естественные эвтектические композиты и содержат до 95 мас.% Ni₃Al и 5–10 мас.% Ni [3]. В этих сплавах никель обеспечивает передачу скольжения по границам зерен, что повышает низкотемпературную пластичность Ni₃Al.

Замедление диффузионных процессов на межфазных границах γ/γ' достигается при помощи введения тугоплавких легирующих элементов (W, Re, Ta, Mo, Ru, Hf, Nb и др.), что приводит к повышению жаропрочности сплавов. Легирование Ni₃Al (γ' -фазы) с помощью W или Re в количестве 1–2 ат.% увеличивает прочность сплава, повышает сопротивление деформации и препятствует распространению трещин в материале [4]. Термическая и термомеханическая стабильность структуры и свойств таких материалов может быть также увеличена дисперсионным упрочнением субмикронными и наноразмерными частицами вторичных фаз (карбидов, нитридов и других соединений) на основе тугоплавких (W, Mo, Ta и др.) и редкоземельных металлов [5, 6]. В работе [7] показана возможность получения методом горячего изостатического прессования интерметаллических соединений на основе NiAl (содержащих более 10 об.% Mo или W) с высокими прочностными характеристиками до 700 °С.

Исследование тройной системы Ni–Al–W [8, 9] показало, что эвтектические сплавы NiAl–W могут также использоваться в качестве основы для получения нанопористых NiAl-фольг, вольфрамовых нанопроволочных матриц и нанопроволок [10–12]. Путем переплавления эвтектических сплавов NiAl–W методом Бриджмена получены материалы, содержащие непрерывные сопоставленные наноразмерные монокристаллические волокна из вольфрама [9].

Система Ni–W относится к системам с униполярной растворимостью, т.е. Ni практически не

растворим в W, в то время как W в Ni растворяется без проблем [13, 14]. То же самое относится и к сплаву на основе NiAl–W [15].

На границе раздела между NiAl и W в дисперсно-упрочненном композиционном материале NiAl–W, полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), происходит реактивная диффузия с предположительным образованием интерметаллидов W₂Ni и WNi [16, 17].

Создание интерметаллида NiAl методом СВС не требует длительного внешнего нагрева компонентов до температуры плавления NiAl ($T_{пл} = 1638$ °С) за счет использования энергии химической реакции. Создание покрытий и наплавов на основе интерметаллида NiAl на поверхности вольфрамовых изделий в процессе СВС имеет большой практический интерес.

Целью настоящей работы являлось изучение формирования микроструктуры на границе раздела между вольфрамом и интерметаллидной системой на основе Ni–Al.

Методика исследований

Для проведения экспериментов по взаимодействию вольфрама и расплава на основе Ni–Al в режиме СВС использовали W-фольгу толщиной 200 мкм и порошки Ni марки ПНЭ и Al — АСД-1. Фольгу из вольфрама запрессовывали в эквимолярную смесь порошков Ni+Al в виде прямоугольной таблетки размером 30×13 мм и массой 5 г (рис. 1, а). Эксперименты проводили в среде Ag при давлении 1 атм с приложением к образцам давления сжатия 6,65 кПа. При помощи нагревательного столика осуществляли предварительный нагрев исходного образца до температуры 510±10 °С с последующим инициированием СВС-реакции при помощи электрической спирали (см. рис. 1, а). Подогрев отключали через 60 с после начала СВС-реакции.

Микроструктурные исследования синтезированных образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе ULTRA Plus, «Carl Zeiss».

Результаты и их обсуждение

Предварительный нагрев спрессованного образца до температуры 510 ± 10 °С проводили специально для увеличения времени существования

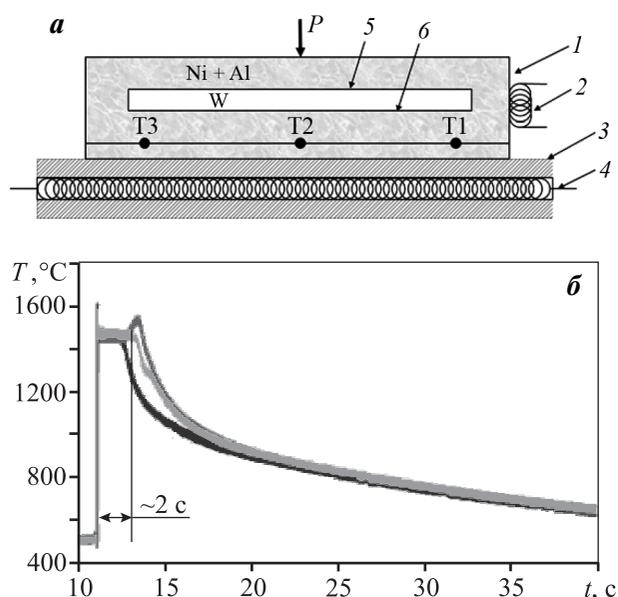


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и термограмма процесса (б)

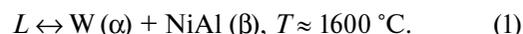
1 – таблетка из смеси Ni+Al с запрессованной W-фольгой; 2 – поджигающая спираль; 3 – графитовая подложка; 4 – нагревающая спираль; T1–T3 – термопары; P – нагрузка; 5 и 6 – верхняя и нижняя поверхности W-фольги

жидкой фазы (расплава), образующейся в процессе СВС-реакции (рис. 1, б). Скорость горения образцов, определенная по результатам термопарных измерений, составила 22–23 см/с. Реакция взаимодействия порошков Ni и Al ($Ni + Al \rightarrow NiAl + Q$) является высокоэкзотермической, ее тепловой эффект составляет 117,74 кДж/моль [18]. Температура горения реакционной смеси (см. рис. 1, б) близка к адиабатической температуре горения системы Ni–Al, равной 1640 °C [18], и выше температур плавления Ni (1453 °C) и Al (660 °C).

После резкого повышения температуры (рис. 1, б) наблюдается характерная температурная «полка» около 2 с. В течение этого времени происходят кристаллизация расплава на основе Ni–Al и следующее за этим постепенное снижение температуры образца.

В результате СВС-реакции сформировалось сварное двустороннее (на верхней и нижней поверхностях W-фольги, см. рис. 1, а) соединение вольфрама с интерметаллидом на основе NiAl с образованием переходных зон толщиной 200–400 мкм. На рис. 2, а представлена микроструктура переходного слоя NiAl–W, который образовался на верхней поверхности W-фольги. Она имеет дендритное строение, характерное для сплавов на основе NiAl (рис. 2, б) [19, 20]. Можно предпо-

ложить, что в результате СВС-реакции в образовавшемся расплаве Ni–Al сначала растворяются поверхностные слои W-фольги. Процесс растворения вольфрама и кристаллизации расплава длится около 2 с, что следует из термограмм процесса (см. рис. 1, б). В течение этого времени происходит первичное выделение кристаллов W (α -фазы) из расплава [19] и имеет место моновариантная эвтектическая реакция [15, 19]



В результате реакции (1) на поверхности W-фольги формируются глобулярные выделения, которые являются зародышами дендритов кристаллизующегося W (α -фазы). Как видно из рис. 3, некоторые глобулярные выделения на поверхности W-фольги имеют характерную для дендритов форму.

После первичной кристаллизации W (α -фазы) в соответствии с реакцией (1) образуются дендриты NiAl (β -фаза) (точки 1, 2 на рис. 2, б), в которых, согласно данным энергодисперсионного анализа, присутствует до 1,1 ат.% W, что свидетельствует об образовании псевдобинарной эвтектики W–NiAl ($\alpha + \beta$) и твердого раствора W в NiAl. Как видно из рис. 2, в и г, в дендритах этой псевдобинарной эвтектики присутствуют преципитаты W-содержащей фазы размером около 20–50 нм.

После кристаллизации дендритов W (α -фазы) и дендритов псевдобинарной эвтектики на основе NiAl (β -фазы) происходит взаимодействие NiAl (β -фазы) с оставшимся расплавом по схеме [19, 20]



В результате реакции (2) на поверхности дендритных зерен кристаллизуется интерметаллид Ni₃Al (γ' -фаза) (точки 3, 4 на рис. 2, б) в виде кольцевых структур. Одновременно внутри дендритов NiAl (β -фазы) происходит образование игольчатых выделений Ni₃Al (γ' -фазы) (рис. 3, б) [19, 20]. При дальнейшей кристаллизации расплава в междендритных областях формируется эвтектика Ni₃Al–W ($\gamma'+\alpha$) (точки 5–8 на рис. 2, б), в которой γ' -фаза содержит около 3 ат.% растворенного W. Причем размер преципитатов W (α -фазы) в междендритном твердом растворе на основе Ni₃Al достигает 1 мкм, что значительно больше размера преципитатов внутри первичных дендритов NiAl (β -фазы).

В случае формирования переходного слоя на нижней поверхности W-фольги (см. рис. 1) тепло-

потери при фазообразовании конечного продукта меньше вследствие контакта образца с нагревательным столиком и более длительного времени

существования расплава. Это привело к появлению на нижней поверхности W-фольги переходного слоя переменного состава, который отличается

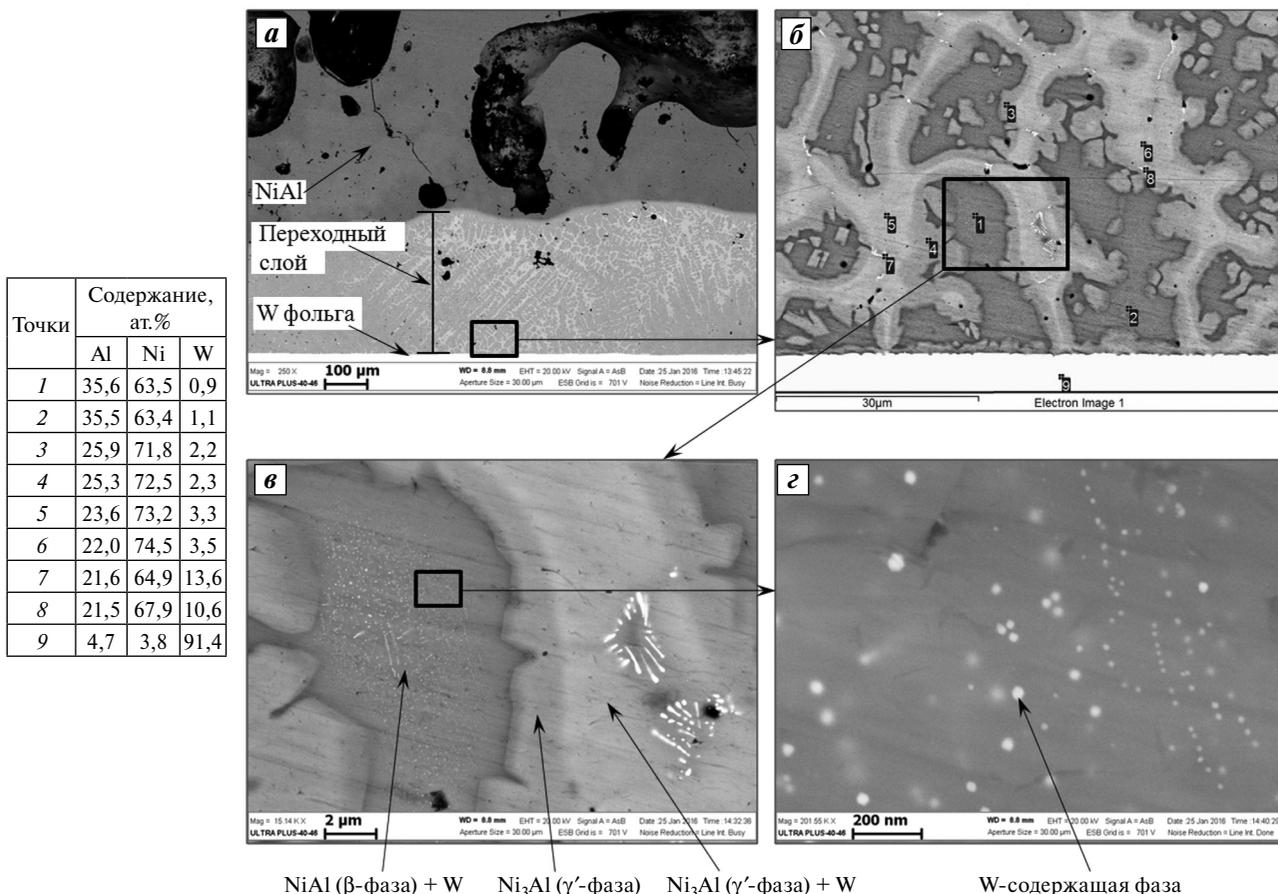


Рис. 2. Микроструктура сварного соединения верхней поверхности W-фольги с образованием эвтектики внутри дендритов β-фазы в переходной зоне между W и NiAl и результаты энергодисперсионного анализа для отмеченных на рис. б точек

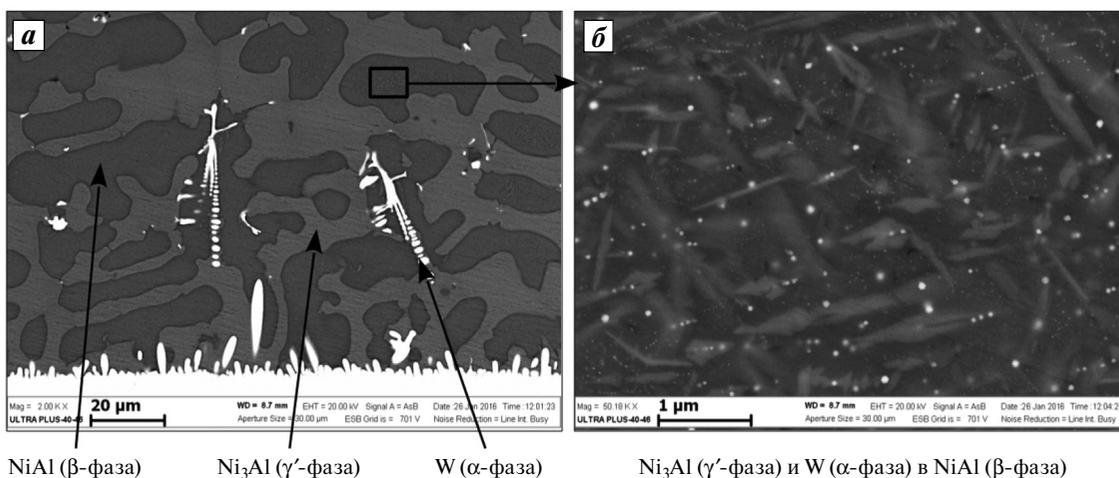


Рис. 3. Кристаллизация вольфрама (α-фазы) в виде глобулярных выделений и роста дендритов на верхней поверхности W-фольги (а) и игольчатые выделения Ni_3Al (γ'-фазы) в дендрите псевдобинарной эвтектики NiAl–W (α+β-фаз) (б)

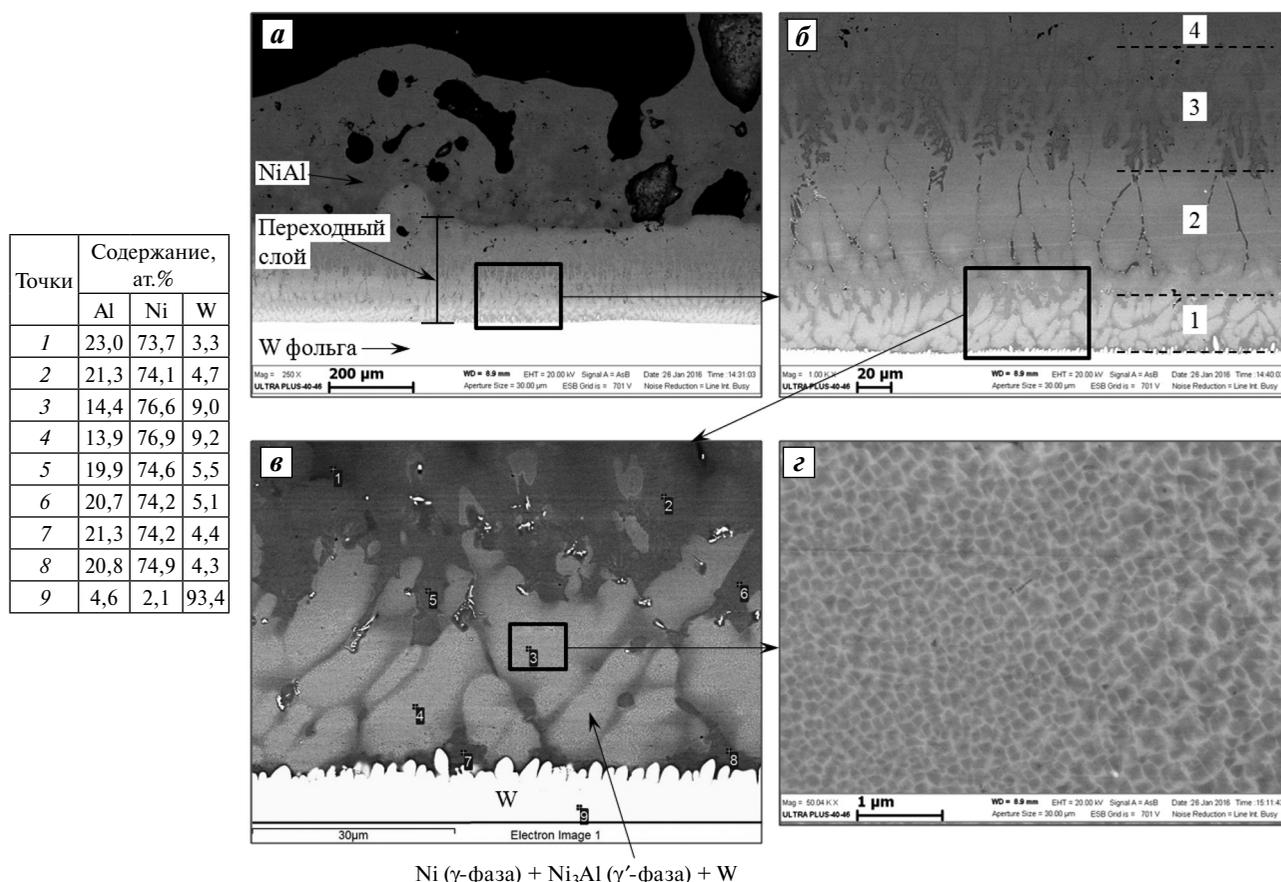


Рис. 4. Микроструктура сварного соединения между W и NiAl на нижней поверхности W-фольги с образованием тройной эвтектики и результаты энергодисперсионного анализа для отмеченных на рис. в точек

от сформированного на ее верхней поверхности (см. рис. 2 и 3).

Характерный вид нижней переходной зоны (толщиной 200–300 мкм) показан на рис. 4. На поверхности W-фольги имеются только зародыши дендритов α -фазы в виде глобулярных выделений, но в переходном слое отсутствуют крупные дендриты W, и его условно можно разделить на 4 зоны (рис. 4, б).

- Зона 1 имеет толщину 30–60 мкм и по составу попадает в область первичной кристаллизации α -фазы, но при этом содержит избыточное для фазы Ni_3Al количество Ni. Таким образом, при охлаждении происходит рекристаллизация α -фазы с образованием тройной эвтектики $\alpha + \gamma + \gamma'$ (точки 3, 4 на рис. 4, в) [21] по реакции [15, 19]



На рис. 4, г видно, что области тройной эвтектики $\alpha + \gamma + \gamma'$ имеют структурирование в виде темных зерен твердого раствора на основе Ni_3Al

(γ') размером около 100 нм и светлой сетчатой структуры W-содержащей фазы.

- Зона 2 толщиной до 100 мкм состоит преимущественно из твердого раствора Ni_3Al-W с содержанием около 3 ат. % W. Между зернами γ' -фазы имеются прослойки нестехиометрического NiAl с повышенной концентрацией Ni. По границам зерен Ni_3Al присутствуют выделения W (α -фазы).

- В зоне 3 толщиной около 100 мкм наблюдаются дендриты NiAl с большим содержанием игольчатых включений γ' -фазы. По мере удаления от поверхности W-фольги происходит постепенное уменьшение количества междендритных областей из Ni_3Al и включений γ' -фазы внутри дендритов NiAl (β -фазы). Также в этой зоне зафиксировано снижение содержания W, растворенного в Ni_3Al (γ' -фазе), до его полного исчезновения.

- В зоне 4 по всей толщине слоя уменьшается количество игольчатых включений Ni_3Al (γ' -фазы) в дендритных зернах NiAl (β -фазы) в направлении границы переходной зоны (Ni–Al)/W.

Выводы

1. При соединении W-фольги с интерметаллидом NiAl в процессе СВС происходит формирование градиентного сварного соединения, имеющего сложное строение.

2. В переходном слое (Ni—Al)/W образуются дендриты W (α -фазы) и псевдобинарная эвтектика на основе NiAl (β -фазы). В ее составе присутствуют преципитаты W-содержащей фазы размером менее 50 нм, игольчатые включения Ni₃Al (γ' -фазы) и тройная эвтектика $\alpha + \gamma + \gamma'$, состоящая из частиц твердого раствора на основе интерметаллида Ni₃Al размером около 100 нм.

3. Продемонстрирована (см. рис. 3, а и 4, в) модификация поверхности W-подложки с образованием на ней глобулярных выделений W (α -фазы), что значительно увеличивает площадь поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-38-00246 мол_а).

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

Литература

- Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys—current stage and potential perceptivities // *Materials*. 2015. Vol. 8. P. 2537—2568. DOI: 10.3390/ma8052537.
- Поварова К.Б., Базылева О.А., Дроздов А.А., Казанская Н.К., Морозов А.Е., Самсонова М.А. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Ni₃Al: Получение, структура и свойства // *Материаловедение*. 2011. No. 4. С. 39—48.
- Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Туренко Е.И. Интерметаллидные сплавы на основе Ni₃Al // *Все материалы: Энциклопедический справочник*. 2012. No. 5.
- Shu-Lan Liu, Chong-Yu Wang, Tao Yu. Effect of Re and W upon brittle fracture in Ni₃Al cracks by atomic simulation // *Comput. Mater. Sci.* 2015. Vol. 110. P. 261—269. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.08.037.
- Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998.
- Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А., Поварова К.Б., Грабовецкая Г.П., Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: МИСиС, 2008.
- Takahashi T., Dunand D.C. Nickel aluminide containing refractory-metal dispersoids 2: Microstructure and properties // *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. Vol. 192—193. P. 195—203. DOI: 10.1016/0921-5093(94)03235-1.
- Popovič J., Brož P., Buršík J. Microstructure and phase equilibria in the Ni—Al—W system // *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. No. 7. P. 884—888. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.04.003
- Milenkovic S., Schneider A., Frommeyer G. Constitutional and microstructural investigation of the pseudo-binary NiAl—W system // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. No. 3. P. 342—349. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.10.019.
- Hassel A.W., Smith A.J., Milenkovic S. Nanostructures from directionally solidified NiAl-W eutectic alloys // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 52. No. 4. P. 1799—1804. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.12.061.
- Cimalla V., Röhlig C.C., Pezoldt J., Niebelschütz M., Ambacher O., Brückner K., Hein M., Weber J., Milenkovic S., Smith A.J., Hassel A.W. Nanomechanics of single crystalline tungsten nanowires // *J. Nanomater.* 2008. Vol. 2008. Article ID 638947. DOI: 10.1155/2008/638947.
- Milenkovic S., Drenser S., Hassel A.W. A novel concept for the preparation of alloy nanowires // *Phys. Status Solidi A*. 2011. Vol. 208. No. 6. P. 1259—1264. DOI: 10.1002/pssa.201000968.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 183—185.
- Franke P., Neuschütz D. Ni—W // *Binary systems*. Pt. 4: Binary systems from Mn—Mo to Y—Zr. Landolt-börnstein - Group IV physical chemistry. 2006. Book DOI: 10.1007/b76778. Chapter DOI: 10.1007/10757285_38.
- Kornienko K., Kublii V., Fabrichnaya O., Bochvar N. Al—Ni—W (aluminium — nickel — tungsten) // *Light Metal Systems*. Pt. 3. Landolt-börnstein — Group IV physical chemistry, 2005. Book DOI: 10.1007/b96194. Chapter DOI: 10.1007/10915998_34.
- Sytshev A.E., Vrel D., Kolobov Yu.R., Kovalev D.Yu., Golosov E.V., Shchukin A.S., Vadchenko S.G. Combustion synthesis in the Ni—Al—W system: Some structural features // *Int. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 2. P. 110—113. DOI: 10.3103/S1061386213020118.
- Сычев А.Е., Vrel D., Колобов Ю.Р., Ковалев И.Д., Голосов Е.В., Шукин А.С., Вадченко С.Г. Особенности структуры и фазообразования в системе Ni—Al—W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Композиты и наноструктуры*. 2013. No. 2. С. 51—58.
- Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. С. 34.
- Новикова М.Б., Будберг П.Б. Фазовое состояние литых сплавов системы Ni—NiAl—W // *Металлы*. 1986. No. 4. С. 104—108.
- Базылева О.А., Туренко Е.Ю., Шестаков А.В. Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава на основе интерметалли-

да NiAl // Тр. ВИАМ. 2014. No. 9. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-2-2.

21. Brož P., Buršík J., Stará Z. Phase equilibria in the Ni—Al—W system at 900 °C // Monatshefte für Chemie. 2005. Bd. 136. No. 11. S. 1915—1920. DOI: 10.1007/s00706-005-0391-y.

References

- Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys—current stage and potential perceptivities. *Materials*. 2015. Vol. 8. P. 2537—2568. DOI: 10.3390/ma8052537.
- Povarova K.B., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Kazanskaya N.K., Morozov A.E., Samsonova M.A. Konstruktsionnye zharoprochnye splavy na osnove Ni₃Al: Poluchenie, struktura i svoistva [Ni₃Al based structural high-temperature alloys: Production, structure and properties]. *Materialovedenie*. 2011. No. 4. P. 39—48.
- Arginbaeva E.G., Basyleva O.A., Turenko E.I. Intermetallidnye splavy na osnove Ni₃Al. In: *Vse materialy: Entsiklopedicheskii spravochnik* [Ni₃Al based intermetallic alloys. In: *The materials are all: Encyclopedic reference*]. 2012. No. 5.
- Shu-Lan Liu, Chong-Yu Wang, Tao Yu. Effect of Re and W upon brittle fracture in Ni₃Al cracks by atomic simulation. *Comput. Mater. Sci*. 2015. Vol. 110. P. 261—269. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.08.037.
- Kolobov Yu.R. Diffuzionno-kontroliruemye protsessy na granitsakh zeren i plastichnost' metallicheskih polikristallov [Diffusion-controlled processes on grain boundaries and metallic polycrystal plasticity]. Novosibirsk: Nauka, 1998.
- Kolobov Yu.R., Kablov E.N., Kozlov E.V., Koneva N.A., Povarova K.B., Graboveczkaya G.P., Buntushkin V.P., Basyleva O.A., Muboyadjan S.A., Budinovskiy S.A. Structura i svoistva intermetallidnykh materialov s nanofaznym uprochneniem [Structure and properties of nanophase hardened intermetallics materials]. Moscow: MISIS, 2008.
- Takahashi T., Dunand D.C. Nickel aluminide containing refractory-metal dispersoids 2: Microstructure and properties. *Mat. Sci. Eng. A*. 1995. Vol. 192-193. P. 195—203. DOI: 10.1016/0921-5093(94)03235-1.
- Popovič J., Brož P., Buršík J. Microstructure and phase equilibria in the Ni—Al—W system. *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. No. 7. P. 884—888. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.04.003.
- Milenkovic S., Schneider A., Frommeyer G. Constitutional and microstructural investigation of the pseudo-binary NiAl—W system. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. No. 3. P. 342—349. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.10.019.
- Hassel A.W., Smith A.J., Milenkovic S. Nanostructures from directionally solidified NiAl—W eutectic alloys. *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 52. No. 4. P. 1799—1804. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.12.061.
- Cimalla V., Röhlig C.C., Pezoldt J., Niebelschütz M., Ambacher O., Brückner K., Hein M., Weber J., Milenkovic S., Smith A.J., Hassel A.W. Nanomechanics of single crystalline tungsten nanowires. *J. Nanomater.* 2008. Vol. 2008. Article ID 638947. DOI: 10.1155/2008/638947.
- Milenkovic S., Drenler S., Hassel A.W. A novel concept for the preparation of alloy nanowires. *Phys. Status Solidi A*. 2011. Vol. 208. No. 6. P. 1259—1264. DOI: 10.1002/pssa.201000968.
- Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniy dvoynykh metallicheskih sistem [Constitution diagrams of binary metallic systems]. Moscow: Mashinostroenie, 1996. Vol. 1. P. 183—185.
- Franke P., Neuschütz D. Ni—W. In: *Binary Systems. Pt 4: Binary systems from Mn—Mo to Y—Zr. Landolt-börnstein — Group IV physical chemistry, 2006. Book DOI: 10.1007/b76778. Chapter DOI: 10.1007/10757285_38.*
- Kornienko K., Kublii V., Fabrichnaya O., Bocharov N. Al—Ni—W (aluminium—Nickel—Tungsten). In: *Light Metal Systems. Pt. 3. Landolt-börnstein — group IV physical chemistry, 2005. Book DOI: 10.1007/b96194. Chapter DOI: 10.1007/10915998_34.*
- Sytshev A.E., Vrel D., Kolobov Yu.R., Kovalev D.Yu., Golosov E.V., Shchukin A.S., Vadchenko S.G. Combustion synthesis in the Ni—Al—W system: Some structural features. *Int. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 2. P. 110—113. DOI: 10.3103/S1061386213020118.
- Sytshev A.E., Vrel D., Kolobov Yu.R., Kovalev I.D., Golosov E.V., Shchukin A.S., Vadchenko S.G. Osobennosti strukturo i fazoobrazovaniya v sisteme Ni—Al—W v protsesse samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Features of structure and phase formation in Ni—Al—W system during self-propagating high-temperature synthesis]. *Kompozity i nanostruktury*. 2013. No. 2. P. 51—58.
- Itin V.I., Naiborodenko Yu.S. Vysokotemperaturnyi sintez intermetallicheskih soedinenii [High-temperature synthesis of intermetallic compounds]. Tomsk: Tomsk. Univ., 1989. P. 34.
- Novikova M.B., Budberg P.B. Fazovoe sostoyanie litykh splavov sistemy Ni—NiAl—W [Phase state of cast alloys of Ni—NiAl—W system]. *Metally*. 1986. No. 4. P. 104—108.
- Basyleva O.A., Turenko E.Yu., Shestakov A.V. Vliyanie termicheskoi obrabotki na mikrostrukturu i mekhanicheskie svoistva splava na osnove intermetallida NiAl [Heat treatment influence on microstructure and mechanical properties of NiAl based intermetallic alloy]. *Trudy VIAM*. 2014. No. 9. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-2-2.
- Brož P., Buršík J., Stará Z. Phase equilibria in the Ni—Al—W system at 900°C. *Monatshefte für Chemie*. 2005. Bd. 136. No. 11. S. 1915—1920. DOI: 10.1007/s00706-005-0391-y.

Валерию Ивановичу Костикову – 80 лет

11 июля 2017 г. исполняется 80 лет проф., докт. техн. наук, чл.-кор. РАН Валерию Ивановичу Костикову – выдающемуся ученому в области материаловедения тугоплавких соединений, порошковой металлургии, теории и технологии композиционных материалов, углеграфитовых материалов и покрытий.

Свою первую научную работу Валерий Иванович выполнил, будучи студентом 4-го курса Московского института стали и сплавов. От кафедры «Высокотемпературные материалы и порошковая металлургия», которой заведовал министр высшего образования, чл.-кор. АН СССР В.П. Елютин, он был командирован для прохождения студенческой практики в Институт порошковой металлургии Украины, где заместитель директора, проф., докт. техн. наук, чл.-кор. АН Украины Г.В. Самсонов лично участвовал в постановке научной задачи, заслушивал отчеты, делал замечания. А в 1960 г., через год после окончания с отличием В.И. Костиковым МИСиС, вышла книга Г.В. Самсонова с соавторами «Бор, его соединения и сплавы», где впервые были представлены результаты изучения свойств псевдобинарной системы Cr–ZrB₂. Среди исследователей значился и Валерий Иванович.

В 1959–1961 гг. В.И. Костиков работал в должности старшего инженера в Институте горючих ископаемых АН СССР, затем на Московском электродном заводе и в Научно-исследовательском институте конструкционных материалов на основе графита (НИИграфит). В 1961 г. он поступил в аспирантуру МИСиС на ту же кафедру, где обучался, в 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию и был назначен заведующим создаваемой при кафедре проблемной лаборатории высокотемпературных материалов.

Валерий Иванович всегда утверждал, что ему повезло с учителями. Таковыми он считал Г.В. Самсонова, В.П. Елютина, М.А. Маураха, а также известного ученого, зав. кафедрой физической химии МИСиС, проф. А.А. Жуховицкого.

В 1970 г. В.И. Костиков защитил докторскую диссертацию. В период с 1964 по 1975 г. он провел



фундаментальные исследования свойств жидких тугоплавких металлов и соединений; исследовал закономерности их взаимодействия с поверхностью твердых тел при высоких температурах; разработал основные принципы теории смачивания, растекания, капиллярной пропитки и адсорбции в условиях химического взаимодействия между жидкой и твердой фазами; внес существенный вклад в теорию и практику пресования порошков и наночастиц тугоплавких соединений и углерода, а также их спекания и высокотемпературной обработки.

В 1974 г. В.И. Костиков стал автором научного открытия «Явление ускоренного испарения углерода из металлокарбидных и карбидоуглеродных эвтектик». Оказалось, что скорость испарения углерода из жидкого металла, соприкасающегося с графитом, в одних и тех же условиях в несколько десятков раз выше, чем у 100 %-ного графита. Обнаруженное явление частично используется при получении искусственных алмазов. Также на его основе разрабатываются новые способы получения пиролитических покрытий.

В 1976 г. по рекомендации ректора МИСиС П.И. Полухина, зав. кафедрой В.П. Елютина и зам. министра Министерства цветной металлургии СССР Л.В. Козлова Валерий Иванович был назначен директором Научно-исследовательского института конструкционных материалов на основе графита, где работал до 2006 г. Его научный багаж был полностью востребован при создании и внедрении в промышленное производство новых углеродных материалов: углеродных волокон, углепластиков, углерод-углеродных и углерод-карбидных композиционных материалов, силицированных и рекристаллизованных графитов, ядерных графитов, композиционных материалов на основе графита для ракетной промышленности. Задача института состояла в разработке материалов с заранее заданными свойствами. Это требовало постоянного проведения научных исследований, тем более, что качество исходного сырья со временем менялось.

Научные разработки сотрудников института

систематически издавались в Трудах НИИграфита. Валерий Иванович непосредственно принимал участие в создании методов получения материалов для многих объектов авиационной и космической техники. Разработанные технологии, доведенные до уровня массового производства, передавались в другие организации и на заводы.

Вершиной технологических достижений НИИграфита было участие института в создании универсальной транспортной ракетно-космической системы Энергия–Буран, стартовавшей в ноябре 1988 г. Наиболее ответственные компоненты теплозащиты Бурана были разработаны и выполнены при самом деятельном участии большого коллектива научных сотрудников НИИграфита.

Личный вклад В.И. Костикова в разработку новых материалов и технологию их получения отмечен медалями лауреата государственных премий СССР и России. Он является заслуженным деятелем науки и техники РСФСР, был признан «Человеком 2000 года» в номинации «Военно-промышленный комплекс».

Валерий Иванович – автор 216 авторских свидетельств и патентов, более 700 научных работ, в

том числе 34 монографий и учебных пособий. Особо отметим следующие, написанные с соавторами или индивидуально: «Высокотемпературные материалы». Ч.2; «Искусственный графит»; «Рекристаллизованный графит»; «Силицированный графит»; «Плазменные покрытия»; «Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами»; «Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей»; «Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами»; «Сверхвысокотемпературные композиционные материалы»; «Физико-химические основы технологии композиционных материалов».

В.И. Костиковым подготовлено 130 кандидатов и 20 докторов технических наук. В настоящее время он – профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС».

Поздравляя с юбилеем, хочется пожелать Валерию Ивановичу здоровья, творческих сил, долгих плодотворных лет служения науке, реализации всех идей и замыслов в достойных учениках и продолжателях его дела.

Памяти выдающегося ученого – Анатолия Демьяновича Верхотурова

29 мая 2017 г. на 82-м году ушел из жизни выдающийся ученый, талантливый педагог, замечательный и отзывчивый человек – Анатолий Демьянович Верхотуров.

В 1959 г. он окончил Владивостокское высшее инженерное морское училище, в 1964 г. – Киевский политехнический институт, в 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1984 г. – докторскую. С 1968 по 1981 г. в Институте проблем материаловедения АН УССР прошел путь от аспиранта до заведующего лабораторией.

В 1981 г. Анатолий Демьянович был приглашен на работу в Дальневосточный научный центр АН СССР для организации в г. Хабаровске отдела физикохимии и технологии неорганических материалов Института химии. В 1988 г. назначен директором-организатором создаваемого Института машиноведения и металлургии ДВО АН СССР (г. Комсомольск-на-Амуре), а в 1992 г. – стал директором Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск), которым руководил до 2007 г. В 2009 г. был переведен в Институт водных и экологических проблем (ИВЭП ДВО РАН, г. Хабаровск) в связи с началом научных работ, связанных с решением экологических проблем при получении материалов. Там он развил исследования в области «экологизации» науки о материалах. Совместно с соавторами (Л.А. Коневцовым, Б.А. Вороновым, А.М. Шпилёвым, А.Е. Евстигнеевым, В.М. Макиенко, Б.Я. Мокрицким) был проведен критический анализ развития науки о материалах, предложена концепция развития, поставлены цели и задачи.

С 1982 г. А.Д. Верхотуров являлся профессором Дальневосточного государственного университета путей сообщения, до 2009 г. работал профессором кафедры технологии металлов и литейного производства Хабаровского государственного технического университета, участвовал в совместных проектах с другими кафедрами вуза, в 1995 г. был избран академиком Академии инженерных



наук и членом-корреспондентом Академии электротехнических наук, а в 1996 г. – академиком Академии минерального сырья. Он также был действительным членом международного научного общества «The Mineral, Metals and Materials Society» (TMS), США.

Круг научных интересов А.Д. Верхотурова охватывает ряд актуальных проблем современного материаловедения по созданию композиционных материалов (инструментальных, конструкционных, наплавочных), обладающих высокими твердостью, износо- и коррозионной

стойкостью. В области технологии композиционных материалов и защитных покрытий им были предложены методы порошковой металлургии легирующих гетерофазных материалов, позволяющих управлять составом, структурой и свойствами упрочненного слоя. Впервые в мировой практике были получены специальные электродные материалы для электроискрового упрочнения, в том числе на безвольфрамовой основе, предложены более 40 новых составов для упрочнения быстроизнашивающихся деталей машин, оснастки и инструмента.

В области технологии тугоплавких металлов и соединений А.Д. Верхотуровым проведены систематические исследования эрозии переходных металлов IV–VI групп Периодической системы и их соединений с углеродом, бором и азотом в процессах электроэрозионной, лазерной, электронно-лучевой и ультразвуковой обработок, которые позволили сформулировать принципы создания материалов, работающих в условиях импульсных тепловых и механических нагрузок.

Под его руководством и непосредственном участии был создан ряд новых материалов из минерального сырья с учетом его комплексного использования и ресурсосбережения, что является важнейшим направлением Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН, предложена концепция комплексного использования минерального сы-

рья Дальневосточного региона для получения инструментальных, электродных, наплавочных и конструкционных материалов. Исследования последних лет были направлены на превращение Дальневосточного региона из поставщика сырья в поставщика новых материалов и наукоемких технологий.

Анатолий Демьянович создал научную школу в области электроискрового легирования, под его руководством защищено 6 докторских и 16 кандидатских диссертаций. Большое внимание он уделял интеграции науки с высшей школой.

За создание новых электродных материалов для поверхностного упрочнения особо важных деталей А.Д. Верхотурову в 1986 г. присуждена премия Совета министров СССР. Цикл его работ по созданию новых композиционных материалов

к 150-летию открытия метода порошковой металлургии отмечен Первой премией им. П.Г. Соболевского. В 1996 г. Анатолий Демьянович был удостоен звания «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», в 2006 г. за плодотворную научно-организационную деятельность награжден почетной грамотой губернатора Хабаровского края.

А.Д. Верхотуров – автор более 650 научных работ, 67 авторских свидетельств и патентов, 22 монографий, в том числе за последние 5 лет издано свыше 60 научных работ с его участием, из них 7 монографий.

Память об Анатолии Демьяновиче навсегда сохранится в наших сердцах. Редколлегия нашего журнала выражает искренние соболезнования его родным и близким.