

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН

Российский фонд фундаментальных исследований

Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук



**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ
ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ»
(SCPM-2018)**

УДК 542.913; 544.778.4
ББК 24.6; 34.39; 30.36
С 38

Синтез и консолидация порошковых материалов: Сборник тезисов Международной конференции (23–26 октября 2018 г., Черноголовка) / [Под редакцией М.И. Алымова, О.А. Голосовой]. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. 784 с.

Сборник тезисов опубликован при финансовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-20077_г).

eISBN 978-5-94588-171-6

© ИСМАН, 2018
© Авторы, 2018
© ТОРУС ПРЕСС, 2018

Оглавление

POWDER METALLURGY OF CONSOLIDATED NANOMATERIALS <i>M. I. Alymov</i>	1
CONSOLIDATED POWDER NANOMATERIALS UNDER AND FOR EXTREMES <i>M. I. Alymov, A. V. Khachoyan, and T. Babul</i>	4
ALLOYING OF Nb–Si BASED COMPOSITE BY Hf VIA CENTRIFUGAL SHS-METALLURGY <i>D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, V. N. Sanin, N. V. Sachkova, A. I. Epishin, and M. I. Alymov</i>	10
SYNTHESIS OF NICKEL FERRITE NANOPARTICLES BY USING LEVITATION-JET GENERATOR UNDER DC ELECTRIC FIELD AND THEIR MÖSSBAUER STUDY <i>L. K. Bogart, Yu. G. Morozov, O. V. Belousova, and M. V. Kuznetsov</i>	15
ELECTROCONDUCTIVITY OF Al ₂ O ₃ /GRAPHENE NANOCOMPOSITE PROCESSED BY SPS TECHNIQUE <i>A. S. Bolinches, E. Klyatskina, E. F. S. López, A. Zholnin, and V. Stolyarov</i>	21
FABRICATION AND MICROSTRUCTURE DESIGN OF METAL MATRIX COMPOSITES USING MECHANICAL MILLING AND FIELD-ASSISTED CONSOLIDATION <i>D. V. Dudina</i>	26
SPARK PLASMA SINTERING OF AlCoCrFeNi <i>A. Fourmont, S. Le Gallet, O. Politano, and F. Baras</i>	29
ADVANCED METHODS FOR CONSOLIDATION OF POWDER MATERIALS BY IMPULSE ELECTROMAGNETIC FIELDS <i>E. G. Grigor'ev</i>	32
NICKEL-BASED NANOPARTICLES FOR CARBON MONOXIDE GAS SENSOR APPLICATION <i>P. T. Hernández, Yu. G. Morozov, O. V. Belousova, and M. V. Kuznetsov</i>	38
PROTECTIVE COATINGS OF CAST Mo ₂ NiB ₂ BASED COMPOSITE BY CENTRIFUGAL SHS PROCESS <i>D. M. Ikornikov, V. N. Sanin, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, B. Derin, and O. Yucel</i>	44

PREPARATION OF TiB ₂ /TiC CERAMIC COMPOSITES BY HIGH-GRAVITY COMBUSTION SYNTHESIS <i>G. Liu, W. Cui, S. Sun, Z. Tian, and J. Zhang</i>	48
SYNTHESIS OF MODIFIED STIM BILLETS BY SHS-COMPACTION (TT-3) FOR FRICTION PAIRS AND PARTS OF GEAR ROTOR WITH TROCHOID GEAR PROFILE <i>V. E. Loryan, E. A. Galiulin, E. M. Lisitsyna, and V. V. Tsuguliev</i>	49
SHS PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS AND PRODUCTION WASTES IN ATMOSPHERIC ENVIRONMENT <i>V. E. Loryan, A. R. Kachin, and I. P. Borovinskaya</i>	52
SPARK PLASMA SINTERING TECHNOLOGY: AN INTERESTING ROUTE TO PRODUCE DENSE MATERIALS WITH A FINE AND CONTROLLED MICROSTRUCTURE <i>L. Minier, F. Naimi, S. Le Gallet, M. Ariane, and F. Bernard</i>	56
MANUFACTURE OF PRODUCTS FROM BORON-CONTAINING MATERIALS BY THE METHOD OF COMBINED STATIC-PULSE COMPACTION <i>V. A. Mironov, V. A. Glushenkov, Yu. S. Usherenko, I. S. Belyaeva, P. I. Stankevich, and K. I. Irisheva</i>	63
SOME PECULIARITIES OF CERAMIC MATERIAL MICROSTRUCTURES SYNTHESIZED IN Ti–B–N–C–Me SYSTEMS <i>G. Oniashvili, Z. Aslamazashvili, G. Tavadze, A. Berner, M. Chikhradze, and G. Zakharov</i>	67
MULTI-SCALE MODELING OF THE MECHANICAL ACTIVATION OF METALLIC POWDERS IN PLANETARY BALL MILLS: FROM BALL MOTION TO POWDER TRANSFORMATIONS <i>O. Politano, A. Fourmont, S. Le Gallet, and F. Baras</i>	71
SYNTHESIS OF MATERIALS OF DIFFERENT POROSITY FROM MIXTURES OF OF ALUMINUM, BORON AND TITANIUM FINE POWDERS AND LARGE GRANULES OF VT6 ALLOY <i>M. A. Ponomarev and V. E. Loryan</i>	74
SIMULATION OF SPATIAL ORDERING OF POWDER MIXTURE PARTICLES WHEN PACKED IN SQUARE MATRICES USING AN EXAMPLE OF MONODISPERSE BALLS <i>M. A. Ponomarev and V. E. Loryan</i>	80

SHS-METALLURGY OF CAST FERROSILICON, FERROSILICO ALUMINUM, AND FERROBORON BY MILL SCALE RECYCLING <i>V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, N. V. Sachkova, and V. I. Yukhvid</i>	86
SHS METELLYRGY OF CAST CoCrFeNiMn BASED HIGH ENTROPY ALLOYS AND FORMATION OF COATINGS OF THEM <i>V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, S. V. Zherebtsov, and V. I. Yukhvid</i>	93
SHS RESEARCH AT THE UNIVERSITY OF TEXAS AT EL PASO E. Shafirovich	97
PROCESSING OF Ni–Al INTERMETALLIC WITH 2D CARBON FILMS <i>A. E. Sytshev, N. A. Kochetov, S. G. Vadchenko, D. Yu. Kovalev, and A. S. Shchukin</i>	99
SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF TUNGSTEN DISILICIDE WITH REDUCTION STAGE <i>V. I. Vershinnikov</i>	104
COMBUSTION SYNTHESIS OF MICA-CRYSTALLINE MEMBRANES FROM MINERAL RAW MATERIALS AND ALUMINUM PRODUCTION WASTES <i>V. I. Uvarov, M. I. Alymov, V. E. Loryan, A. R. Kachin, V. S. Shustov, A. S. Fedotov, and M. V. Tsodikov</i>	108
DEVELOPMENT OF SHS MEMBRANES FOR DEHYDROGENATION OF ISOAMYL ALCOHOL TO ISOPRENE <i>V. I. Uvarov, M. I. Alymov, V. E. Loryan, S. V. Uvarov, V. S. Shustov, A. S. Fedotov, and M. V. Tsodikov</i>	113
APPLICATION OF NICKEL NANOPOWDERS OF DIFFERENT MORPHOLOGY FOR THE SYNTHESIS OF HIGHLY POROUS MATERIALS BY THE POWDER METALLURGY METHOD <i>V. A. Zelenskii, A. B. Ankudinov, M. I. Alymov, N. M. Rubtsov, and I. V. Tregubova</i>	118
ГАЗОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ СПЛАВА АМг ₂ , СОДЕРЖАЩЕГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГРАФИТ <i>А. В. Аборкин и В. Д. Бербенцев</i>	122

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ АЗОТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ <i>Т. Г. Аюнджян и И. П. Боровинская</i>	127
МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА.... <i>А. П. Алдушин</i>	132
АЗИДНЫЙ СВС ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБОНИТРИДА ТИТАНА С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ЧАСТИЧНЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ ИЛИ ЧАСТИЧНОЙ КАРБИДИЗАЦИЕЙ ТИТАНА <i>А. П. Амосов и Ю. М. Марков</i>	138
ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ Mo–Si–V <i>Д. Е. Андреев, Ю. С. Вдовин и В. И. Юхвид</i>	144
СВС ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ГОЛЬМИЯ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ <i>С. С. Балабанов, М. Г. Иванов, Д. А. Пермин и С. В. Филофеев</i>	149
ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr(80)+CuO(20))–(ZrO ₂ +LiF+CaF ₂ +MgF ₂)–(Zr(15)+CuO(85)) <i>В. Ю. Баринов, С. Г. Вадченко, О. А. Голосова, Д. Ю. Ковалев, В. В. Просянюк, И. С. Суворов и С. В. Гильберт</i>	154
ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ТИТАН–САЖА И ТИТАН–АЛМАЗ В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ <i>В. Ю. Баринов и В. А. Щербаков</i>	160
ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОЭДС ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ <i>В. Ю. Баринов и В. А. Щербаков</i>	164
СВС ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА <i>Т. В. Баринова, В. Ю. Баринов, И. Д. Ковалев и Н. И. Мухина</i>	168

ОПТИМИЗАЦИЯ АЛКОКСО-СИНТЕЗА ПОРОШКОВ $ZnAl_2O_4$
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ГОРЯЧИМ
ПРЕССОВАНИЕМ

А. В. Беляев и С. С. Балабанов 172

ОБРАБОТКА ГАЗОЭКСТРУЗИЕЙ ПОРОШКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ

В. Д. Бербенцев..... 177

О ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ И
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

*В. Д. Бербенцев, А. В. Гулютин, В. И. Бугаков, М. И. Алымов
и И. В. Сайков* 183

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ
ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ
ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА

*Н. Н. Берендеев, А. А. Попов, В. В. Пятеникова, М. С. Болдин, А.
В. Нохрин и В. Н. Чувильдеев* 186

ГОРЯЧЕЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ,
ПОЛУЧАЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

А. Г. Береснев и И. М. Разумовский 193

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Al_2O_3/ZrO_2
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО
СПЕКАНИЯ

*М. С. Болдин, А. А. Попов, Е. А. Ланцев, А. В. Нохрин
и В. Н. Чувильдеев*..... 199

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
АКТИВНЫХ ФАЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ И НАНЕСЕННЫХ
СВС-КАТАЛИЗАТОРОВ

*В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук, И. М. Дементьева,
В. Н. Санин, Д. Е. Андреев и В. И. Юхвид* 202

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБОНИТРИДА ГАФНИЯ И
СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ЕГО
ОСНОВЕ

В. С. Буйневич, А. А. Непанушев и А. С. Мукасян 208

ДИНАМИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ВОЛЬФРАМ–АЛЮМИНИЙ–ТЕФЛОН	
<i>С. Г. Вадченко, М. И. Алымов, И. С. Гордополова, И. В. Сайков и И. Д. Ковалев</i>	211
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ	
<i>С. Г. Вадченко, А. С. Рогачев и Н. И. Мухина</i>	218
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВ TiZrNiCuAl ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	
<i>С. Г. Вадченко, А. С. Рогачев, Д. Ю. Ковалев, И. Д. Ковалев и Н. И. Мухина</i>	224
ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	
<i>И. Н. Волков, К. В. Кусков, Д. И. Архипов, А. А. Непанушев и Д. О. Московских</i>	227
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Hf НА СПЕКАЕМОСТЬ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ПОРОШКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiNi	
<i>С. С. Володько, А. В. Касимцев и С. Н. Юдин</i>	231
ОСОБЕННОСТИ СВС В СИСТЕМЕ Ta–Zr–Si–W И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ БОРИДНО-СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ	
<i>С. Воротыло и Е. А. Левашов</i>	237
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗРЫВУ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИЗГИБА ТОНКИХ ДИСКОВ НА КОЛЬЦЕВОЙ ОПОРЕ	
<i>В. Ю. Гольцев и Н. А. Грибов</i>	239
СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРЫВУ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ	
<i>В. Ю. Гольцев, Н. А. Грибов, Е. Г. Григорьев, А. В. Осинцев и А. С. Плотников</i>	244
ПРИМЕНЕНИЕ «БРАЗИЛЬСКОГО ТЕСТА» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ	
<i>В. Ю. Гольцев, Е. Г. Григорьев, Н. А. Грибов, А. В. Осинцев и А. С. Плотников</i>	250

**ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ НА РАЗРЫВ ОБРАЗЦОВ ЯДЕРНОГО
ТОПЛИВА**

В. Ю. Гольцев и А. В. Осинцев 256

**СПЕКАНИЕ КОМПОЗИТОВ ИЗ ПОРОШКОВ ЛИТОЙ
ОКСИДНОЙ И ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕЖУЩЕГО
ИНСТРУМЕНТА**

*В. А. Горшков, В. И. Юхвид, П. А. Милосердов,
В. И. Румянцев и Я. Г. Дятлова* 262

**ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ
АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ
КОМПОНЕНТОВ КОСМИЧЕСКИХ СПУТНИКОВЫХ СИСТЕМ**

*В. Н. Гульбин, Н. С. Колпаков, А. А. Непанушев,
С. И. Росляков и Д. О. Московских* 266

**ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЛНЫ СВ-
СИНТЕЗА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ
ПОРОШКОВ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ**

П. Ю. Гуляев 269

**ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИНАМИКА
ОЧАГОВ ГОРЕНИЯ В ВОЛНЕ СВС**

А. В. Долматов и А. А. Алимбиев 272

**ОПТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ УСАДКИ ПРИ
ВЫСОКОСКОРОСТНОМ МИКРОВОЛНОВОМ СПЕКАНИИ**

*С. В. Егоров, Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, И. В. Плотников,
К. И. Рыбаков, А. А. Сорокин и В. В. Холопцев* 277

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА С
ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ
МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОР КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНЫМИ ОКСИДНЫМИ ЦЕНТРАМИ**

*С. Ф. Забелин, В. А. Зеленский, И. В. Трегубова
и А. Г. Гнедовец* 283

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ α -Si₃N₄ С УЧАСТИЕМ
ЛЕГКОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ ДОБАВОК**

В. В. Закоржевский и Н. И. Мухина 288

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СВС НИТРИДА
АЛЮМИНИЯ

В. В. Загоржевский и Н. И. Мухина 294

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛО-
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНЫМИ
МЕТОДАМИ

*С. А. Зелепугин, О. А. Шкода, О. К. Лепакова,
А. С. Зелепугин и Н. Г. Касацкий* 300

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИСКРОВЫХ
ИМПУЛЬСОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

В. И. Иванов 303

О МЕТОДЕ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ
ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОВЫШЕННОЙ
СПЛОШНОСТИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИИ

В. И. Иванов и А. Ю. Костюков 309

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ
ФАЗЫ Ti_3SiC_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОРАЗМЕРНЫХ
НЕПОРОШКОВЫХ ФОРМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

*П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Е. И. Истомина
и В. Э. Грасс* 316

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА
КОМПОЗИТА $Al + Al_2O_3$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ
МНОГОКРАТНОГО МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО
ПРЕССОВАНИЯ

*А. С. Кайгородов, С. В. Заяц, В. Р. Хрустов
и А. В. Никонов* 320

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКА Ta НА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ Ti–Al–Ta

*О. К. Камынина, С. Г. Вадченко, Л. М. Умаров,
В. Г. Саламатов, И. Д. Ковалев, В. М. Орлов
и М. В. Крыжанов* 325

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОГНЕУПОРНЫХ И
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОСТАВОВ

Р. Д. Капустин 328

РЕГУЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ ТИТАНА

*А. Г. Князева, Е. Н. Коростелева, Г. А. Прибытков
и Ю. А. Чумаков*..... 331

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИБОРИДОВ
МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

*Д. Ю. Ковалев, Г. В. Калинин, С. В. Коновалихин
и С. П. Шилкин*..... 336

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МХen
ФАЗЫ Ti_3C_2

Д. Ю. Ковалев, С. В. Коновалихин и А. С. Щукин 342

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ
СПЛАВА Мо–30 мас. % W

В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко и Т. Ю. Прохорова 347

ПОРОШКИ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫЕ
МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ
ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко и В. М. Орлов 353

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА И
КРЕМНИЯ НА СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЮ
КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ
СПЕКАНИИ

В. Б. Кульметьева, М. Н. Каченюк и С. А. Оглезнева..... 358

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlN СПЕКАНИЕМ В ВАКУУМЕ

*А. А. Кондаков, И. А. Студеникин, А. В. Линде,
Н. А. Кондакова и В. В. Грачев*..... 361

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ШИХТОВОЙ СМЕСИ $TiV-xTi$
В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО ОДНООСНОГО СЖАТИЯ

А. С. Константинов, П. М. Бажин и А. М. Столин 366

ТВЕРДЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ TiC С
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ
СВЯЗКОЙ Fe–Cr–Co–Ni–Mn

*Н. А. Кочетов, А. Н. Грядунов, А. С. Щукин
и А. С. Рогачев*..... 371

МЕХАНИЧЕСКОЕ СПЛАВЛЕНИЕ С ЧАСТИЧНОЙ АМОРФИЗАЦИЕЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Fe–Cr–Co–Ni–Mn И ЕЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО МАТЕРИАЛА <i>Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, А. С. Щукин, С. Г. Вадченко и И. Д. Ковалев.....</i>	376
ГОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ni + Al + C: ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА <i>Н. А. Кочетов, А. Е. Сычев и М. Л. Бусурина</i>	382
ДИСПЕРСНОСТЬ, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА СВС МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ <i>М. Г. Криницын, Г. А. Прибытков, А. В. Барановский и В. В. Коржова.....</i>	388
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ВОЛНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ГОРЕНИИ ПОРИСТЫХ СРЕД <i>П. М. Кришеник, С. В. Костин, Н. И. Озерковская и К. Г. Шкадинский.....</i>	395
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ <i>К. В. Кусков, И. Н. Волков, Н. Ф. Шкодич, А. А. Непанушев, Д. И. Архипов и Д. О. Московских</i>	400
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe–C ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ <i>М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, Е. С. Афанасенкова, О. А. Сафронова, Н. Г. Березкина, В. В. Артемов, О. М. Жигалина и Д. Н. Хмеленин</i>	405
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ <i>М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, Е. С. Афанасенкова, О. А. Сафронова, Н. Г. Березкина и Г. А. Воробьева</i>	409

КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ
И ТИГЕЛЬНЫМ СПОСОБАМИ

*М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, А. Н. Горбачев,
Е. С. Афанасенкова и О. А. Сафронова*..... 414

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ Fe–W, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ

*Е. М. Куташова, А. В. Пятаев, Н. Ф. Шкодич
и А. С. Рогачев*..... 419

ГОРЯЧЕЕ ПЕССОВАНИЕ ПОРОШКОВ С ПРЯМЫМ
НАГРЕВОМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ: ДОСТИЖЕНИЯ И
ПРОБЛЕМЫ

А. М. Лаптев 426

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПРОПИТКИ ПОРИСТОГО КАРКАСА ИЗ
КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА МЕДЬЮ

*Е. И. Латухин, А. П. Амосов, А. М. Рябов, Э. Р. Умеров
и В. А. Новиков* 432

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СВС-КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ

*Е. А. Левашов, В. В. Курбаткина, Ю. С. Погожев
и С. Воротыло*..... 439

О ВЛИЯНИИ ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ НА
СВС КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Al–10% TiC

*А. Р. Луц, А. П. Амосов, Е. И. Латухин, А. Д. Рыбаков,
В. А. Новиков и С. И. Шипилов* 443

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОГО УДП НИКЕЛЯ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СЛОЯ
ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКЕ РАЗНОРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

А. В. Люшинский 450

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ТОМСКОМ
НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ

Ю. М. Максимов 452

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Mo–Nb–Si И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИХ СПЕКАНИЯ

*П. А. Милосердов, Д. Д. Титов, В. А. Горшков**и М. Г. Фролова 457*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВС СОЕДИНЕНИЯХ НА АНАЛИЗАТОРЕ «МЕТАВАК-АК»

О. М. Милосердова и Н. В. Чапышева 462

АНИЗОТРОПИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ СПЕКАНИЕМ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТИТАНА

Д. В. Минько и К. Е. Белявин 467

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРОЦЕССА НА СТРУКТУРУ РАЗНОРОДНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ СВАРКЕ

*С. В. Нескоромный, Е. Л. Стрижаков, А. А. Чуларис**и Г. И. Инасаридзе 474*

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ДИФФУЗИОННАЯ СВАРКА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ SPS

*А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, М. М. Востоков,**В. Н. Чувильдеев, В. И. Копылов, М. К. Чегуров**и Н. А. Козлова 481*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКАХ WC–Co НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ SPS

*А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, В. Н. Чувильдеев,**Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, П. В. Андреев,**К. Е. Сметанина, А. А. Мурашов, С. В. Шотин**и А. Ю. Зеленов 488*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ

С. А. Оглезнева, К. Л. Саенков и М. Н. Порталов 495

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРОШКОВ ГРАФИТА И МЕДИ ПРИ СПЕКАНИИ	
<i>С. А. Оглезнева, А. И. Талай и Н. Д. Оглезнев</i>	500
ОСОБЕННОСТИ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>В. М. Орлов и М. В. Крыжанов</i>	504
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИК	
<i>В. В. Осипов, В. А. Шитов, В. В. Платонов, Р. Н. Максимов и К. Е. Лукьяшин</i>	509
УДАРНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ ПЛЕНКАМИ Y_2O_3 И CoO	
<i>О. Л. Первухина и А. С. Шишкина</i>	514
ВАКУУМНОЕ СПЕКАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ОКСИДОВ ЛЮТЕЦИЯ И ИТРИЯ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ЛАНТАНА	
<i>Д. А. Пермин, С. С. Балабанов, Е. М. Гавришук и А. В. Новикова</i>	517
ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ПРЕГРАДЫ	
<i>Е. В. Петров</i>	521
ОСОБЕННОСТИ УДАРНОГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ПРИ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА	
<i>Р. Л. Плоmodityяло, Е. Г. Григорьев, Л. И. Свистун и Д. В. Дмитренко</i>	525
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОЙ КЕРАМИКИ $Me^{IV}B_2-(Me^{IV}, Me^{VI})Si_2$ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ	
<i>Ю. С. Погожев, А. Ю. Потанин, М. В. Лемешева, Е. А. Левашов и В. И. Вершинников</i>	531
АЛГОРИТМЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ВИБРОАКУСТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ	
<i>Е. А. Правоторова, О. А. Троицкий и О. Б. Скворцов</i>	536

ГИДРИРОВАНИЕ СВС И ДЕГИДРИРОВАНИЕ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ	
<i>В. К. Прокудина</i>	543
ДОКУМЕНТАЦИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРОДУКТОВ СВС	
<i>В. К. Прокудина и В. Э. Лорян</i>	549
ТЕРМООБРАБОТКА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА	
<i>Т. Ю. Прохорова, В. М. Орлов и А. Т. Беляевский</i>	554
О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	
<i>С. А. Рогачев</i>	559
РАСТЕКАНИЕ РАСПЛАВА БОРА ПО НИОБИЮ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВС ДИБОРИДА НИОБИЯ	
<i>А. С. Рогачев, С. Г. Вадченко, С. Рувимов и А. С. Мукасьян</i> ...	564
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА CoCrFeNiMn, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ И ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ	
<i>А. С. Рогачев, Н. А. Кочетов, С. Рувимов, С. Г. Вадченко, Д. О. Московских и А. С. Мукасьян</i>	567
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ НАПРАВЛЕННОЕ НА СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>С. И. Росляков, Д. О. Московских, А. А. Непанушев, К. В. Кусков, Г. В. Трусов, А. С. Седегов и А. С. Мукасьян</i>	571
ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И УДАРНО-ВОЛНОВОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ СВЯЗКЕ	
<i>И. В. Сайков, С. Г. Вадченко, М. И. Алымов и И. Д. Ковалев</i> ..	578
СВС ПОРОШКА КОМПОЗИТА TiC-Fe В РЕЖИМЕ СОПРЯЖЕНИЯ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $Fe_2O_3 + C$ С ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ $Ti + C$	
<i>А. Р. Самборук, А. П. Амосов и И. В. Яценко</i>	582

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ, КОМПОЗИЦИОННЫХ Fe/NiAl МИКРОГРАНУЛ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СВС и ВИП	
<i>В. В. Санин, М. Р. Филонов, Е. А. Левашов, Д. М. Икорников, В. И. Юхвид и Ж. А. Сентюрина</i>	588
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>А. С. Седегов и Д. О. Московских</i>	595
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Fe_2Ti_{1-x}SnV_x$ И $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$ МЕТОДОМ СВС И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	
<i>А. С. Седегов, А. И. Таранова, А. П. Новицкий, А. И. Воронин и Д. О. Московских</i>	602
УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОНВЕКТИВНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $Ti + xC$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА	
<i>Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков и Т. Г. Лисина</i>	605
ВЛИЯНИЕ СПУТНОГО ПОТОКА ГАЗА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В РАЗБАВЛЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЯХ $Ti+C$	
<i>Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков и Т. Г. Лисина</i>	610
ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ И СПУТНОГО ПОТОКА АЗОТА НА МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $Ti-C-Ni$	
<i>Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина и Н. И. Абзалов</i>	614
УПРОЧНЕНИЕ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА $Ni-Al$	
<i>С. А. Серопян, И. В. Сайков, С. Г. Вадченко и М. И. Алымов</i>	618
СВС НАПЛАВКА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ	
<i>С. Л. Силяков, В. Ф. Аулов, Ю. А. Рожков и В. И. Юхвид</i>	621
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСИ $WO_3/Al/Ca/C$	
<i>С. Л. Силяков, В. И. Юхвид, Т. И. Игнатьева, Н. В. Сачкова и Н. Ю. Хоменко</i>	627

ДИНАМИКА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ПО СЕЧЕНИЮ ПРОВОДНИКА ПРИ ПРОПУСКЕНИИ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА	
<i>О. Б. Скворцов, О. А. Троицкий и В. И. Сташенко</i>	631
ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ	
<i>А. А. Сметкин, С. А. Оглезнева и М. Н. Каченюк</i>	637
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ $AMg_{2+}TiC/MUNT$ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	
<i>А. В. Соболюков и А. В. Аборкин</i>	641
АРКТИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА	
<i>И. А. Сологубова, М. К. Котванова и С. С. Павлова</i>	645
УСИЛЕНИЕ СИЛОВОГО ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ИМПУЛЬСА ТОКА НА ПРОВОДНИК СКИН-ЭФФЕКТОМ	
<i>В. И. Сташенко, О. А. Троицкий и О. Б. Скворцов</i>	649
РЕОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>Л. С. Стельмах и А. М. Столин</i>	654
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>Е. Л. Стрижаков, С. В. Нескоромный, С. О. Агеев и В. Г. Виноградов</i>	658
ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ $TiCNiCr-Eu_2O_3$ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ГИБРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ИМПУЛЬСНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ	
<i>А. Д. Сытченко и Ф. В. Кирюханцев-Корнеев</i>	663
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ $Ni-Al-C$ СИНТЕЗИРОВАННОМ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	
<i>А. Е. Сычев, Н. А. Кочетов, А. В. Аборкин, Д. Ю. Ковалев и К. С. Хорьков</i>	668

ГИБРИДНОЕ АРМИРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА $Al-AIN-TiC$ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ <i>Ю. В. Титова, А. П. Амосов, Д. А. Майдан и Е. И. Латухин</i>	672
ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ Al_2O_3-SiC <i>К. С. Торосян, А. С. Седегов, Г. В. Трусов, К. В. Кусков</i> <i>и Д. О. Московских</i>	679
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ ПОНДЕРОМОТОРНЫХ СИЛ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА (ПИНЧ-ЭФФЕКТА) <i>О. А. Троцкий</i>	683
ДЕЙСТВИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ И РЕЛАКСАЦИЮ НАПРЯЖЕНИЙ ЗА ПРЕДЕЛОМ ТЕКУЧЕСТИ <i>О. А. Троцкий и В. И. Сташенко</i>	687
ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ YSZ И Al_2MgO_4 , ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ <i>О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, Е. Ф. Полисадова, В. Д. Пайгин,</i> <i>Д. Т. Валиев и С. А. Степанов</i>	693
ТОЧНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СВС В СИСТЕМАХ $Ti-V$ И $Ti-C$ НА ОСНОВЕ CALPHAD-ПОДХОДА <i>Б. Б. Хина</i>	698
ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА РАЗБУХАНИЯ СТРУИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ <i>А. П. Чижииков, П. М. Бажин и А. М. Столин</i>	703
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ФРОНТАЛЬНОГО СИНТЕЗА В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСПЛАВЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ И В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ <i>К. Г. Шкадинский, Н. И. Озерковская и П. М. Кришеник</i>	706
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОФАЗНОГО ПРОДУКТА В СИСТЕМЕ НИОБИЙ-КРЕМНИЙ <i>О. А. Шкода</i>	712

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗДЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КРЕМНИЯ И НИОБИЯ НА ПОСЛОЙНЫЙ РЕЖИМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

О. А. Шкода и В. Г. Саламатов 716

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CuCrFeTiNi, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Н. Ф. Шкодич, С. Г. Вадченко, А. С. Рогачев, И. Д. Ковалев,

А. А. Непанушев и Ю. С. Серегина..... 721

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Cu–Cr–W НА ОСНОВЕ ПСЕВДОПЛАВОВ МЕТОДАМИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Н. Ф. Шкодич, А. С. Рогачев, И. Д. Ковалев, К. В. Кусков

и А. А. Непанушев 725

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ГРАДИЕНТНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

В. С. Шустов 731

ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Zr + Cr + V В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

А. В. Щербаков, В. А. Щербаков и В. Ю. Баринов 737

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ni–Al–Ta С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ta

А. С. Щукин, С. В. Коновалихин, С. А. Гуда и А. Е. Сычёв 742

КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ti–Nb–Ta, Ti–Nb–Zr, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ

Е. Э. Юдина, С. Н. Юдин, С. С. Володько, А. В. Касимцев

и Е. В. Евстратов 747

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СВС-ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. И. Юхвид, В. А. Горшков, В. Н. Санин и В. Н. Борщ 751

Авторский указатель 758

POWDER METALLURGY OF CONSOLIDATED NANOMATERIALS

M. I. Alymov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia
e-mail: director@ism.ac

DOI: 10.30826/SCPM2018001

There are some various definitions of nanomaterials as a special class of materials. In accordance with the physical definition [1], the maximal size of the structural fragments of nanomaterials must be equal or lesser than the characteristic dimension of the chosen physical property or effect. For example, it can be the defect free crystal size, single domain size, electron free transit, etc. Obviously, we obtain the different characteristic values of structural elements for different materials and their properties.

The properties of nanomaterials change as the structural fragment sizes approach the nanoscale (less than 10–100 nm). This critical value can be different for the various properties (mechanical, electromagnetic, optical, and others). For example, the nickel particle becomes dislocation-free at a diameter of 140 nm and single-domain at 60 nm.

The simplest definition of nanomaterials is based on size only. The materials whose structural elements have dimensions in the 1 to 100 nm range are usually called nanostructured ones (nanophase, nanocrystalline) or supramolecular solid bodies [2]. It must be marked that the misorientation between the structural elements or fragments in nanomaterials should be high-angle [3].

With decreasing grain size the volume fraction of interfaces (including the grain boundaries and triple joins) increases [4]. The volume fractions of intergranular and intragranular components become equal to each other at the grain size about 5 nm. The triple

junction volume fraction increases markedly for grain size of less than 10 nm.

Many problems of materials science can be solved by powder metallurgy methods. The powder metallurgy methods are used for manufacturing materials from powders with an average particle size of less than 100 nm by a thermal process. The total characteristics of materials are determined both by the properties of fine structural fragments and by peculiarities of their interaction. The first products from platinum powder were made by P. G. Sobolevskii [5]. He proposed to press the sponge platinum in a heated state.

Interest in nanomaterials is caused by their structural and functional properties, which are sufficiently different from properties of their coarse-grain analogs. As the grain size decreases the strength of the material increases. The microstructural features and peculiarities of nanomaterials (grain size, fraction of interfaces regions and their state, porosity and other structure defects) are defined namely by the fabrication method (powder metallurgy methods, crystallization from an amorphous state, severe plastic deformation, etc).

At present time it becomes possible to form the nanostructures possessing new or improved properties that in turn allows to create the new in principle devices, constructions, and instruments with the operating characteristics, being inaccessible with usage of the traditional material. From other side, the materials with new advanced characteristics are very important for the modern direction of the science and technique development, such as space technologies, ecology and medicine, etc.

It worthy to mention that the possibility to increase the strength of material owing to the decrease in grain size was firstly pointed out by A. Griffiths in his publication in 1921 [6], where it was stated literally, that «the material yield limit point can be increased by its «comminution» up to a theoretical limit».

The various powders are used to produce bulk materials: nanopowders (with the particle size below 100 nm); nanocrystalline powders (with the particle size above 100 nm but having a complex structure containing nanoscale grains); amorphous powders, etc. The properties of nanopowders are defined mainly by the physical and

chemical conditions for their synthesis, and therefore it is necessary to study and develop their production methods.

The main principle of the nanopowder fabrication is a combination of high rate of the formation of particle centers and small rate of their growth. The technical and constructional solutions of this problem are various. The particle size histogram, structure and properties are defined mainly by the process of formation of particles and its given conditions. Thus the basic requirements for nanopowder production methods are associated with the possible selection of variants, which ensures the control of process parameters to obtain a narrow particle size distribution and a general reproducibility of powder production process with controlled dispersion, phase and chemical composition of the particles.

References

- [1] I. D. Morokhov, a.o. Soviet Physics Uspekhi, 2, (1981) 653–115.
- [2] H. Gleiter, Nanostructured Materials, 6, (1995) 13–14.
- [3] Powder metallurgy of nanocrystalline materials. Alymov M. I., Academizdat, Moscow, 2007, p. 169.
- [4] G. Palumbo, U. Erb, K. T. Aust, Scripta Met. Mater., 24, (1990) 1347–1350.
- [5] П. Г. Соболевский, Порошковая металлургия, 4, (1977) 1–6.
- [6] A. A. Griffith, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 221, (1921) 163–198.

CONSOLIDATED POWDER NANOMATERIALS UNDER AND FOR EXTREMES

M. I. Alymov¹, A. V. Khachoyan¹, and T. Babul²

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

²Institute of Precision Mechanics, Warsaw, Poland
e-mail: director@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018002

Preface. Technological progress is mainly defined by a growth of the used materials qualities. Now many problems of material creation with targeted characteristics can be solved by the powder metallurgy methods, because these materials have some unique properties, such as porosity, high hardness, special tribological or electromagnetic parameters, etc. In many cases, these materials are more interesting from the economical or ecological points of view. At present work the short survey is presented on the producing and possible usage of some perspective materials on the base of the consolidated nanopowders under and for extremes.

The synthesis of nanopowders. At present time there were developed many methods of nanopowders synthesis. The relation between a method productivity and a powders qualities is important for possibility to industrialize this method. The productivity is naturally decreasing with a rise of requirements to the powders quality (average size of particles, narrow size distribution function, low content of impurities, etc.). The mostly wide used methods are connected with synthesis of oxides, but other variants of metallic powder production are low productive [1].

Many new branches of technique are connected with materials based on non-organic high-melting compounds (carbides, borides, nitrides, etc) having not only the high melting temperatures, but the high hardness, fire-resistance, corrosion-resistance and so on. To produce the modern materials with nanostructures in the industrial and

commercial scales it is necessary to develop some new synthesis methods or to improve the existing ones. More over, often it is necessary to produce materials with specific characteristics for exploitation under severe and extreme conditions. These questions are partly surveyed and discussed in [2]. Strictly say, there are two different problems connected with extreme conditions and nanomaterials: first - one can create nanomaterials for usage in some extreme or special conditions and second - such materials can be created under the severe and extreme conditions. Problems and definitions of such conditions are very interesting itself. In general it will be useful to study the relations between extreme fabrication methods, nanostructures and properties of the material.

Very often as a base for the new materials traditional or new (or produced by new methods) inorganic compounds (carbide, nitrides, borides, etc) having the high melting points together with other characteristics (high refractory and corrosion resistance, etc) and important complex of the electro-physical properties) are used. The inorganic materials are widely fabricated by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. This method was developed by academician A. G. Merzhanov and coauthors in 1967 year. This method is an auto-wave (auto-oscillating) process, analogous to a combustion wave propagation, where the chemical reactions are localized in a narrow burning zone which is spontaneously spreading in a chemically active medium [3]. The extreme conditions of the SHS-process (synthesis temperature of up to 4000°C, temperature rise rate of 10^3 – 10^6 deg/s, the burning rates of 0.1–10 cm/s) influence not only on the chemical and phase composition of products, but on the morphology and size of forming particles.

Methods of nanopowders consolidation. Conditionally one can distinguish the two main methods of consolidation of nanopowders: first is connected with pressing of sample at room temperature followed by sintering, the second (called the sintering under pressure) is based on simultaneous pressing and sintering of powders.

Nanopowders pressing. The pressing or consolidation of powders means the densification of powder sample under pressure. The methods of consolidation of nanopowders are the following: an uniaxial static pressing, a dynamic magnetic-impulsive pressing, an isostatic (multifold) pressing, an ultrasonic consolidation, an intensive

plastic deformation, belts rolling, etc. The variety of consolidation methods gives many possibilities to produce the different dense-packed and porous nanomaterials. The density of dispersed powders depends on many factors, such as an average particle sizes, presence and distribution of impurities, surface state conditions, particle shape, strong agglomerate content [1], pressing methods, etc. In order to produce high density uniform materials, the comprehensive (isostatic) pressing: hydrostatic, gaseous static and quasi-hydrostatic in special high-pressure moulds under a high pressure is used. The severe plastic deformation methods are used sometimes.

As the particle size decreases the density of the pressed sample increases. Earlier the existence of some critical particle size d_{cr} was established (for iron d_{cr} is about 23 nm), below which the particles become dislocation-less. Particles are not densified upon pressing process even at relatively high pressure values (about 2 GPa for iron powders) [1]. If the particle size is larger they can be plastically deformed to the great deformation degrees under pressing. In [1] the compacts with density about 98% were obtained from Pd, Cu and Ag nanopowders (produced by a vaporization-condensation method at pressure 1.6–5 GPa in vacuum) by pressing.

Nanopowders sintering without pressure (free sintering). Sintering is a thermal activated (or initiated by an external action) process of contacting of solid bodies system (or a porous medium) into a more thermodynamically stable state due to a decrease of the system free surface area. The sintering is used to produce pore-less or porous materials (items) from powders at high temperatures. Sintering includes the heating of powder sample and holding at temperatures below the main component melting point.

The sintering is one of the very important technological processes and presents a very complex multi-stage kinetic process for dispersed system (that is a powder-like sample), which leads to an equilibrium state. The powder conglomerate deviations from equilibrium are stimulated with the pores and non-perfect states of contacts, concentration distributions, microscopic distortions of the crystalline lattice. The main driving force of the sintering process is an excess of the free surface energy. Other parallel processes leading to equilibrium (recrystallization, etc) are not connected with sintering.

An analysis of experimental curves demonstrates that there are several stages of the shrinkage. The most intensive sintering process occurs at the first stage. Since an active powder particle size growth takes place for several minutes and finishes with the shrinkage, one can consider that this is completing with the shrinkage, and the diffusion role in powder particle size growth negligible. The second and third stages of sintering are controlled by the diffusion.

The nanopowder sintering process without pressure and at relatively low temperatures doesn't allow to produce materials with a small grain size and without pores. At the higher temperatures the material density increases but the grain size grows too. The problem in some manner can be solved by a microwave heating with a high rate that allows to force a linear shrinkage during the nanopowder sintering [1].

The two-stage sintering method allowing to make a pore-less material with the retaining of the grain size is promising. For the controlled isothermal sintering of the yttrium oxide blanks the pore-less material is formed at grain size of up to 400 nm. The controlled two-stage sintering with overheating to 1250–1310°C and following sintering at 1150°C allows to reach the grain size about 100 nm and to avoid the presence of pores in pressed samples [1].

The nanopowders sintering under pressure. At sintering under pressure, the plastic deformation under external action of particles takes place, which leads to a sufficient growth of the densification rate and higher material density and, as a consequence, a increase in the mechanical properties. At sintering under pressure together with densification we see the recovery and recrystallization processes. The increase in the pressure upon sintering can favor a decrease in the process temperature and hence can retard the recrystallization process that contributes to the retaining of nanostructures.

In contrast to the free sintering, the hot pressing is carried out using special and complex equipment. The sintering under pressure is very effective to fabricate items from the hardly sintering materials (e.g. from refractory and composite ones). The choose of sintering method for the given material depends on the components, their shape and size, process temperature, etc.

Conclusions. It is known that many properties of nanomaterials are not used as far as possible until now, for example mechanical and

poly-functional properties of nano-metals, which can be used in the micro-electromechanical devices from items with sizes of about several microns. For usual polycrystalline materials in this case the grain boundaries will be located at the item cross-section and will decrease its strength.

There is one more problems, relating to the materials science in general, and we consider it only in common. Let's remind that by definition at least one the nano-materials dimension (or some of their elements, e.g., the grains) must have the nanometric dimensions, and namely this condition creates the specific characteristics and properties of such materials and items of them, involving the interest and curiosity of researchers. From other side, it is clear, that we try to consider these materials characteristics under various non-usual and so called extreme conditions, and this process naturally must markedly change the characteristics under study. This contradiction sufficiently complicates the tasks of investigation and results and analysis of results obtained. Are our results relating to the concrete extreme conditions or they have a more wide and general meaning. By other words, how the used external (and extreme) conditions of experiments and testing are corresponding the material properties. In some situations the results for one special extreme condition set can be senseless for other situation. More over, we can't study all "combinations" of external actions (mechanical stress + irradiation, for examples).

It is fanny, but the problem, arising in described situation is very similar to the problems in some humanitarian and political sciences (such as the jurisdiction, criminal law, etc): where the experts and judges always try to solve which processes or characteristics we can name "extremal" or even "extremistic" ones and how one can determine the degree of properties and actions "extreme character" for make an analysis or comparison. From other hand, just the same problem is arising in biology and zoology too, where specialists often are saying, that the experimental conditions are specific and "extremal" for the tested animals and therefore they can't compare their reaction with normal, usual behavior or parameters. Obviously this interesting problem is very general and "extremely" complex for the frames of our study, but may be it is worthy to discuss this results comparison problem for nanoscience especially, because in the most

cases it is accompanied with an absence of the reference information about the similar materials.

Besides it must mentioned that until now the researchers in the field haven't a system of the standard and specialized measuring equipment and units, allowing to compare and analyze the results obtained by various investigator groups in various countries and under various conditions. This problem has a great importance for nanomaterials studies in general and especially for studies at extreme conditions or environments, because such extreme properties and their measuring methods are usually very rare and has a specifically individual character by their nature. May be it necessary to collect a special data base (centralized library of measurements results and descriptions).

References

- [1] М. И.Алымов, Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М., Академиздат. 2007.
- [2] R. A. Andrievski, A. V. Khatchoyan, Nanomaterials in extreme environments: fundamentals and applications. Springer Series in Material Science, Vol. 230, Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [3] A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, Comb. Sci. Tech., 10, (1975) 195–201.

ALLOYING OF Nb–Si BASED COMPOSITE BY Hf
VIA CENTRIFUGAL SHS-METALLURGY

D. E. Andreev¹, V. I. Yukhvid¹, V. N. Sanin¹, N. V. Sachkova¹,
A. I. Epishin², and M. I. Alymov¹

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Technical University of Berlin, Berlin, 10587 Germany

e-mail: ade@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018003

Composites based on Nb–Si alloying system are promising materials for the manufacturing of turbine blades for aircraft jet engines [1, 2]. Usually, the alloys of this system are obtained by fusing or sintering of the components in high-temperature vacuum furnaces [3–5]. Centrifugal SHS-metallurgy is a new method which can be used to produce nanocrystals of Nb–Si based alloys [6–8]. The objective of this work was to alloy the Nb–Si based composite by Hf, which provides solid-solution strengthening of the material phases. Adding of Hf in the alloys of Nb–Si system is complicated. Our previous investigations showed that Hf actively participates in the reduction of Nb₂O₅ which leads to a lack of Hf and an excess of Al in the synthesized composites. In this work, it is proposed to solve this problem by replacing the pure Hf mixing component by a less active HfAl₃ intermetallic compound.

Experimental methods. Mixtures of Nb₂O₅, Al, Si, Hf, HfAl₃ and Ti were used to synthesize the Nb–Si based composite alloyed by Hf. The method called as “centrifugal SHS-metallurgy” was used for the synthesis experiments. The experiments were carried out using a radial centrifugal facility which allows burning high-exothermic mixtures of thermit type under overloading up to $a = 500g$. The combustion process was monitored by a video system which allows to determine the combustion rate (u), the scatter of the mixture (η_1) and the fraction of the alloy yield into the ingot (η_2): where $u = h/t_{\text{comb}}$, $\eta_1 = (\Delta m/m_0) \times 100\%$, $\eta_2 = (m_{\text{exp}}/m_{\text{cal}}) \times 100\%$, h is the initial height

of the mixture layer, t_{comb} is the combustion time of the mixture, Δm is the mass loss of the mixture during combustion, m_0 is the initial mass of the mixture, m_{exp} is the experimental mass of the metal product, and m_{cal} is the calculated product mass.

Investigation of the microstructure and chemical composition of the structural constituents of the synthesis products was carried out in the Carl Zeiss Ultra plus high-resolution SEM based on Ultra 55. The phase composition of the final products was determined using DRON-3M diffractometer with a Cu X-ray tube ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) of the BSV-27 type.

Experimental results. Two types of experiments were carried out, in which the effect of centrifugal overloading and dispersity of HfAl_3 granules on the synthesis process, composition and structure of cast alloys was studied. The experimental composition of the mixture and the calculated composition of composite are given in Table 1. HfAl_3 granules of the following sizes (d_{gran}) were used in the experiments: 0–40, 40–100, 100–160, and 160–300 μm . The granules were made from HfAl_3 ingots obtained by the SHS-metallurgy.

Table 1. Composition of mixture and calculated composition of composite.

Mixture composition, wt%		Calculated composition, wt%	
Nb_2O_5	54.6	Nb	58.5
Al	13.1	Si	5.9
Si	3.9	Hf	19.3
Ti	10.2	Ti	15.6
HfAl_3	18.2	Al	0.7

The experiments showed that with an increase of overloading from 1 to 500g the combustion rate of the mixture (u) and the fraction of the alloy yield to the ingot (η_2) increase from 0.8 to 1.5 cm/s and from 70 to almost 100 wt %, respectively (Fig. 1). With increasing g, the scatter of the mixture (η_1) decreases from 10 wt % to almost zero. The content of Hf in composites significantly decreases, while the concentrations of other target elements in the alloy change slightly (Fig. 2).

With increasing the size of HfAl_3 particles, the content of Hf in the composites grows, while those of Nb and Ti decrease. Concentrations of other alloying elements change insignificantly (Fig. 3).

The X-ray diffraction (XRD) spectrum of the composite synthesized using "large" fractions of HfAl_3 particles (Fig. 4) indicates 3 phases: Nb - the base, Nb_5Si_3 , and a small amount of Nb_3Si . There are no XRD-peaks indicating other phases based on Hf, Ti, and Al existing in significant amounts in the produced composite (Table 2). This leads to the conclusion that they are totally dissolved in the present phases via atomic substitution.

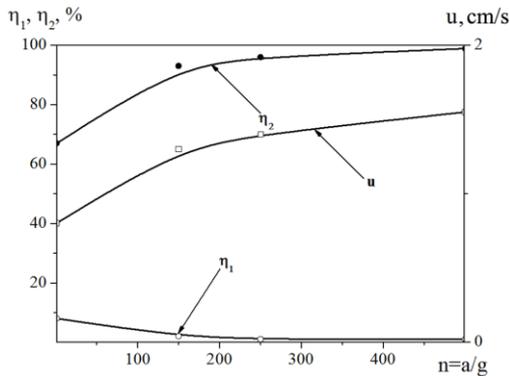


Fig. 1. Dependence of u , η_1 , and η_2 on overloading ($m_0 = 15 \text{ g}$; $d_{\text{gran}} = 0-40 \text{ }\mu\text{m}$).

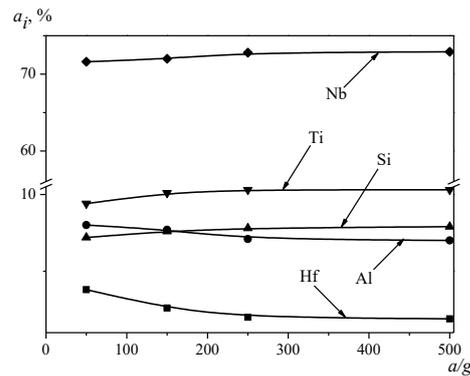


Fig. 2. Effect of overloading on chemical composition of composites ($m_0 = 100 \text{ g}$; $d_{\text{gran}} = 0-40 \text{ }\mu\text{m}$).

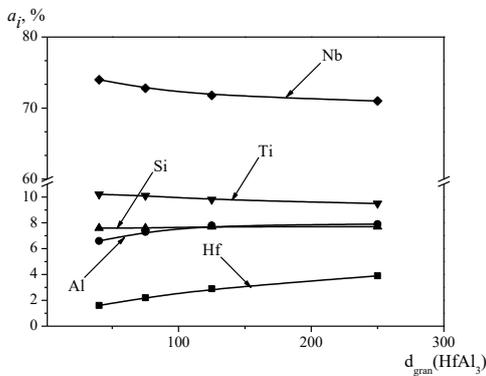


Fig. 3. Integral chemical composition of composite as a function of d_{gran} . $m_0 = 100 \text{ g}$, $a = 250 \text{ g}$.

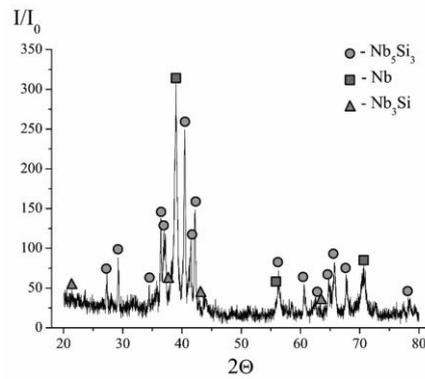


Fig. 4. XRD spectrum of composite, $m_0 = 100 \text{ g}$, $a = 250 \text{ g}$, $d_{\text{gran}} = 160-300 \text{ }\mu\text{m}$.

The comparison of the calculated and experimental compositions (Table 2) shows that there is a lack of Hf and Ti and an excess of Al in the synthesized composite. From the analysis of the integral chemical composition, the microstructure and the local composition of the oxide layer (slag) follows that this discrepancy between prediction and

experiment results from the activity of Hf and Ti in the reduction of Nb_2O_5 resulting in the formation of solid solutions based on Hf and Ti oxides. It should be noted that in the slag product Si and Nb oxides are practically absent, because silicon does not participate in the reduction, while the niobium oxide is completely reduced.

Table 2. Compositions of composite and oxide product, $a = 250\text{g}$, $m_0 = 100\text{ g}$, $d_{\text{gran}} = 160\text{--}300\ \mu\text{m}$.

Element content, wt %	Nb	Si	Hf	Ti	Al	O
Calculated composition	58.5	5.9	19.3	15.6	0.7	-
Experimental composition	72.1	7.8	3.5	9.5	7.1	-
Experimental composition of oxide layer	0.5	0.4	12.9	6.2	30.7	48.4

Discussion of experimental results. From the analysis of the experimental results one can propose the following schemes for the staged chemical transformation of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{Hf}/\text{Ti}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{HfAl}_3/\text{Ti}$ mixtures in the combustion wave:

1. The main leading stage determining the process of combustion of mixture $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{Hf}/\text{Ti}$ is $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Hf} \rightarrow \text{Nb}\text{--HfO}_2$. All the other stages $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al} \rightarrow \text{Nb}\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti} \rightarrow \text{Nb}\text{--Ti}_2\text{O}_3$, etc. occur in the confluence mode with the leading stage [9]. Due to high activity of hafnium, the combustion develops in an explosive mode and is accompanied by the release of the combustion products from the reaction mold. The reason for the release is the formation of gaseous products (metal vapors, suboxides, etc.) in the reaction volume ("champagne effect").

2. When Hf is replaced by HfAl_3 , then the main leading stage is $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al} \rightarrow \text{Nb}\text{--Al}_2\text{O}_3$. All the other stages $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{HfAl}_3 \rightarrow \text{Nb}\text{--HfO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti} \rightarrow \text{Nb}\text{--Ti}_2\text{O}_3$, etc. occur in the confluence with the leading stage. Due to the lower activity of Al and HfAl_3 compared to hafnium, the combustion proceeds stationary, at the rate of 0.8–1.5 cm/s, without significant mixture losses. With an increase of the size of HfAl_3 granules, the degree of participation of HfAl_3 in the reduction of Nb_2O_5 decreases, that leads to an increase of Hf content in the composites.

References

- [1] B. P. Bewlay, M. T. Jackson, J. C. Zhao, P. R. Subramanian, V. G. Mendiratta, J. J. Lewandovski, *MRS Bulletin*, 28(9), (2003) 646–653.

- [2] B. P. Bewlay, M. T. Jackson, M. F. X. Gigliotti, Niobium silicide-high-temperature in situ composite, in intermetallic compounds. Principles and practice. Reischer R.L and Westbrook (eds), Wiley J. & Sons, 2011.
- [3] P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk, M. A. Stucke, Mater. Sci. Eng., A239–A240, (1997) 1–13.
- [4] B. P. Bewlay, M. T. Jackson, P. R. Subramanian, J. Metal., 51(4), (1999) 32–36.
- [5] I. L. Svetlov, B. N. Babich, S. Ya. Vlasenko, I. Yu. Efimochkin, O. B. Timofeeva, Yu. A. Abuzin, Zhurnal funktsionalnyh materialov, 1(2), (2007) 48–53.
- [6] V. I. Yukhvid, M. I. Alymov, V. N. Sanin, D. E. Andreev, N. V. Sachkova, Inorganic materials, 51(12), (2015) 1347–1354.
- [7] M. I. Alymov, V. I. Yukhvid, D. E. Andreev, V. N. Sanin, Doklady Akademii Nauk. Fizicheskaya himiya, 460(2), (2015) 173–176.
- [8] V. Yukhvid, V. Gorshkov, P. Miloserdov, N. Sachkova, M. Alymov, G. Nolze, A. Epishin, Adv. Eng. Mater., 18(11), (2016) 1230–1235.
- [9] V. I. Yukhvid, G. A. Vishnyakova, S. L. Silyakov, V. N. Sanin, A. R. Kachin, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 1(1), (1996) 93–105.

SYNTHESIS OF NICKEL FERRITE NANOPARTICLES BY USING LEVITATION-JET GENERATOR UNDER DC ELECTRIC FIELD AND THEIR MÖSSBAUER STUDY

**L. K. Bogart¹, Yu. G. Morozov², O. V. Belousova²,
and M. V. Kuznetsov³**

¹Healthcare Biomagnetics Laboratory, University College London, 21 Albemarle Street, London W1S 4BS UK

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

³All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia, Moscow, 121352 Russia
e-mail: l.bogart@ucl.ac.uk

DOI: 10.30826/SCPM2018004

Nickel ferrite (NiFe_2O_4) is an intensively studied soft magnetic material due to its interesting physic-chemical properties such as large saturation magnetization, excellent chemical stability, and corrosion resistance etc. [1]. Nickel ferrite nanoparticles have also attracted a considerable attention because of their technological importance in industrially developed areas such as microwave devices in the GHz region, high-speed magnetic media recording, as well as catalysts [2, 3]. The unique magnetic properties of these nanoparticles are critically dependent on the distribution of divalent and trivalent cations amongst interstitial sites. But, ^{57}Fe Mössbauer spectra as one of the main technique for determination of such distribution in the nickel ferrites nanoparticles, has been relatively poor reported previously [4, 5]. In this work, we have determined Mössbauer parameters of mixed spinel NiFe_2O_4 nanoparticles, prepared using a gas-phase aerosol levitation-jet synthesis (LJS) accompanied with the application of a dc electric field [6, 7]. In this technique a piece of metallic nickel wire was wound around an iron wire in a volume ratio of $\text{Ni}:\text{Fe} = 1:2$ and suspended in

a quartz tube. This seed was subsequently heated up *via* the application of the electromagnetic field of a counter-current inductor until fusion into an iron-nickel droplet, which first levitated in the tube and then started its evaporation. The evaporated droplet was blown down by descending helium gas flow, resulting in its condensation at which point it was continuously fed with nickel and iron wires at a pre-set rate using a purpose-designed device in the volume ratio indicated above. The source wired materials were 0.2 mm in diameter for the pure nickel wire and 0.3 mm in diameter for the low-carbon iron wire. Nickel ferrite nanoparticles were finally obtained by adding a small amount of air the flowing gas upstream of the droplet. The amount of air was determined by the concurrence of the highest flow rate with a stability of the synthesis process for the preparation of nanoparticles with controlled average sizes. During the synthesis process, an electric field was applied to the condensation/cooling zone near the levitating droplet as well as in a transverse direction to the gas flow by means of two thin tungsten rods, anchored outside the quartz tube, which generated a dc electric field between 0 and 2.1 kVcm^{-1} .

Morphology and average particle sizes were examined using a scanning electron microscope (SEM) CARL ZEISS ULTRA PLUS, and transmission electron microscopy (TEM) using JEOL JEM100CX II. The specific surface area (S) of loose nanoparticles was explored using a 4-point method of measuring physical adsorption of nitrogen onto the materials (META SORBI-M). Crystal structures of nanoparticles were determined by X-ray powder diffractometer DRON-3M ($\text{Cu } K\alpha$). Their phase compositions were determined using JCPDS PDF, Crystallographica SearchMatch, and PowderCell software. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was performed at room temperature using SeeCo Inc., (USA) spectrometer. Spectra were recorded using ^{57}Co in Rh foil as a source of 14.4 keV γ -rays, which were driven at constant acceleration mode.

X-ray analysis confirms that all the samples prepared using this synthesis process were fully crystallized compounds with cubic spinel NiFe_2O_4 unit cell parameters, which were in the full agreement with reference data from JCPDS 74-2081, 10-0325, and 44-1485 ($a = 0.83384\text{--}0.83408 \text{ nm}$). Fig. 1 compares the XRD patterns of nanoparticles prepared under similar conditions, but with the different

electric fields applied to the reaction zone during LJS. An electric field of up to 2.1 kVcm^{-1} application has a strong effect on the phase composition of nanoparticles, leading to the presence of unreacted iron as well as partially oxidized Fe-Ni alloys. In contrast to those results, the application of an electric field strength of 2.1 kV/cm^{-1} resulted in almost single-phase nanoparticles.

Table 1. Comparison of selected synthesis conditions and chemical compositions ascertained from Mössbauer spectra for the samples prepared under similar conditions, but under the different electric fields.

ID	Selected structural parameters					Mössbauer fitting parameters		
	d , nm	a , nm	E , kVcm^{-1}	S , m^2/g	NiFe ₂ O ₄ , %	Fe, %	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$, T	Fe _{x} Ni _{$1-x$}
M13	36	0.83384	0	30.5	75.0	1.6	29.1	Fe ₂₀ Ni ₈₀
M14	31	0.83408	2.1	36.3	81.5	0.9	28.5	Fe ₂₅ Ni ₇₅
M15	69	0.83400	1.05	16.3	14.0	5.1	23.3	Fe ₆₅ Ni ₃₅
M19	53	0.83396	1.65	21.2	40.0	4.9	22.7	Fe ₆₅ Ni ₃₅

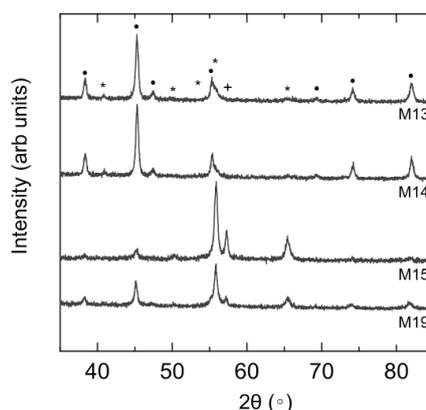


Fig. 1. XRD patterns of nanoparticles prepared using aerosol assisted levitation-jet synthesis (LJS) under conditions of an applied electric field, kVcm^{-1} : M13 – 0, M15 – 1.05, M19 – 1.65, and M14 – 2.1. Miller indices correspond to NiFe₂O₄ (●); FeNi (*) and unreacted Fe (+) respectively.

A comparative morphological analysis of particles projections in all the micrographs allows evaluating the average nanoparticle size (d), which are presented in Table 1. It was established, that nanoparticles synthesized under zero electric field tend to have a much broader size distribution than those prepared under the non-zero field. In the case of M14 sample, particles has pseudo spherical 14-hedron shapes with a small scatter in particle size, which follows a log-normal

distribution (Figs. 2a and 2b), whereas for the M15 and M19 nanoparticles core-shell structures with a shape between spherical and hexagonal types are evident from the corresponding images [7]. So, the dc electric field application may aid in controlling the oxidation reactions [8, 9], also providing the additional control of size, morphology and phase composition of nanoparticles.

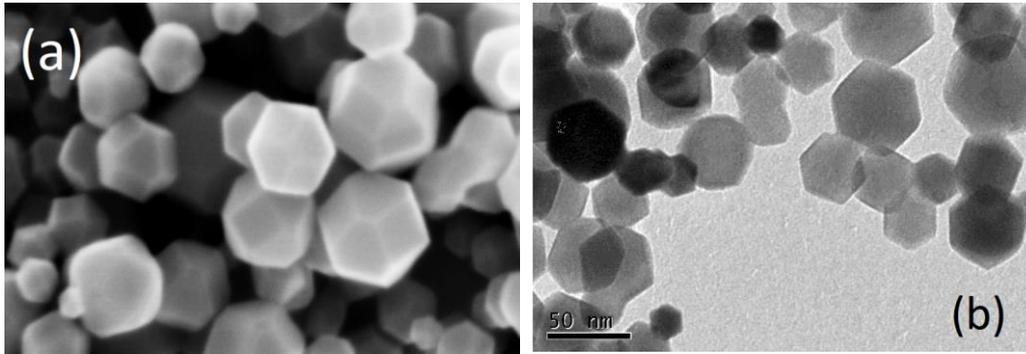


Fig. 2. SEM (a) and TEM (b) images of nanoparticles M14. Figures (a) and (b) have the same scale bar values.

Table 1 providing few correlations between the selected synthesis conditions and chemical compositions obtained from Mössbauer spectra. Visual inspection of the spectra in Fig. 3 shows that α -Fe exists in all the samples as indicated by the paramagnetic doublet at the center of each spectrum. Interestingly, XRD measurements indicate the presence of Fe in the samples of M15 and M19 only. All spectra were fitted using a model that assumed the presence of Fe in three phases: ferrimagnetic NiFe_2O_4 (i.e. two sextets arising from Fe^{3+} on both tetrahedral and octahedral sites), ferromagnetic $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ (one sextet of Fe^0) and paramagnetic α -Fe (singlet, Fe^0). For all the samples, starting values of bulk NiFe_2O_4 and $\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{67}$ were used to apply the initial model of the observed spectra [7, 10], after which all the fitting parameters were subsequently allowed to float with the only constraint being the maintenance of the area of absorption lines ratio 3:2:1. RT spectra and best-fit spectra are shown in Fig. 3.

All the spectra have broad absorption peaks, which are indicative of the fine particle nature of the samples. For the M13 and M14 samples, the majority of absorption arises from Fe^{3+} , located on A and B sites of the NiFe_2O_4 spinel, which comprises more than 75% (82%) of the sample, respectively. These two components have isomer shifts, (δ) at approximately 0.27 mm/s and 0.45 mm/s, with mean hyperfine fields close to 49 T and 48 T, respectively. The values of hyperfine

fields observed here are smaller than that of the bulk – 50.6 T and 54.8 T, respectively, which may be attributed to the presence of collective excitations, arises from the nanoscale dimensions of particles. The third sextet comprises *ca.* 23% (18%) of the spectral area, with δ close to zero, indicating the presence of Fe^0 , and a mean hyperfine field of *ca.* 29.0 T and 28.5 T, respectively. We observed that the large electric field (210 kVm^{-1}) application during synthesis has a very little effect on the hyperfine field values at the ^{57}Fe nucleus, in contrast to the magnetic properties of our nanoparticles discussed in [7]. This field is related to the stoichiometry of Fe–Ni alloys and the composition corresponds to a nickel content, was 85% and 75%, respectively [11].

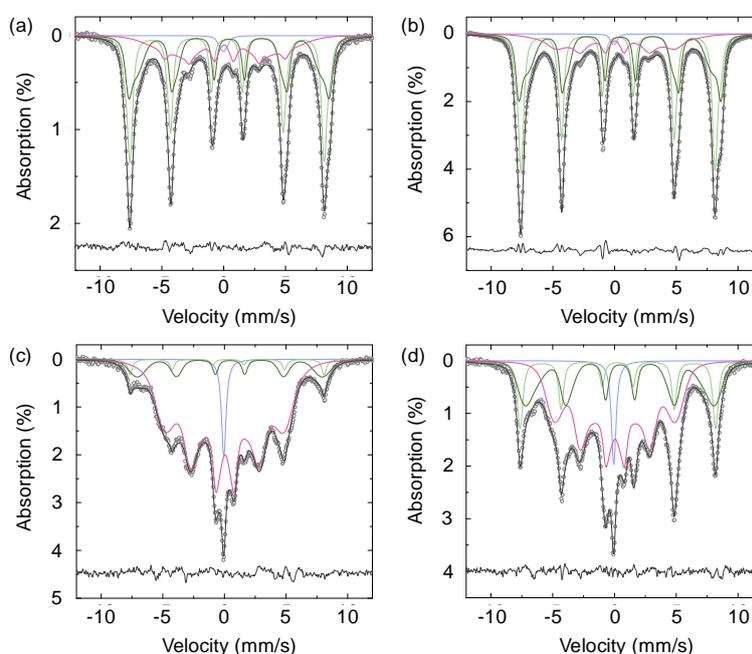


Fig. 3. Room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) M13, (b) M14, (c) M15 and (d) M19 samples. The solid grey lines represent the best-fit results of the recorded spectra (open circles), with the quality of fit indicated by residual. Sub-components are indicated as follows: green Fe^{3+} (light green A site, dark green B site); paramagnetic $\alpha\text{-Fe}$ (blue); Fe^0 in the form $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ (pink).

Finally, the best-fit model includes singlet at the center of the spectrum, which indicates a small amount of paramagnetic $\alpha\text{-Fe}$ (1.6% and 0.9%, respectively) within both samples. Interestingly, this key Mössbauer fitting parameters and deduced chemical compositions are sequentially compared to the synthesis conditions in Table 1. The

Mössbauer spectra of M15 and M19 samples clearly indicate that the predominant phase is the Fe–Ni alloys with less than 50% of material with respect to the intended NiFe_2O_4 phase. In M15 nanoparticles we observed, that ca. 81% of absorption arises from Fe^0 in FeNi, although this is slightly less, than in M19 at ca. 55%. In both samples, the mean hyperfine field of this phase is, approximately, 23 T and indicates that nickel content is closed to 35 at.%. For the M15 nanoparticles, the best-fit model indicates, that the remaining content of NiFe_2O_4 is 14% (40%) and 5% of α -Fe, which are in a good agreement with XRD data (Fig. 1).

References

- [1] X. Gu, W. Zhu, C. Jia, R. Zhao, W. Schmidt, Y. Wang, *Chemical Communications*, 47(18), (2011) 5337–5339.
- [2] Z. H. Zhou, J. M. Xue, J. Wang, H. S. O. Chan, T. Yu, Z. X. Shen, *J. Appl. Phys.*, 91(9), (2002) 6015–6020.
- [3] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.*, 200(1), (1999) 359–372.
- [4] M.N.B. Silva, J.G.d.S. Duque, D.X. Gouveia, J.A.C. de Paiva, M.A. Macedo, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43(8R), (2004) 5249.
- [5] J.A.C. de Paiva, M.P.F. Graça, J. Monteiro, M.A. Macedo, M. A. Valente, *J. Alloys Comp.*, 485(1), (2009) 637–641.
- [6] Y. G. Morozov, O. V. Belousova, M. V. Kuznetsov, D. Ortega, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.*, 22(22), (2012) 11214–11223.
- [7] D. Ortega, M. V. Kuznetsov, Y. G. Morozov, O. V. Belousova, I. P. Parkin, *Phys. Chem.*, 15(48), (2013) 20830–20838.
- [8] M. V. Kuznetsov, S. M. Busurin, Y. G. Morozov, I. P. Parkin, *Phys. Chem.*, 5, (2003) 2291–2296.
- [9] Y. G. Morozov, O. V. Belousova, M. V. Kuznetsov, *Inorganic Materials*, 47(1), (2011) 36–40.
- [10] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B*, 63(18), (2001) 184108.
- [11] C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, *Proceedings of the Physical Society*, 81(6), (1963) 1079.

ELECTROCONDUCTIVITY OF Al₂O₃/GRAPHENE NANOCOMPOSITE PROCESSED BY SPS TECHNIQUE

**A. S. Bolinches¹, E. Klyatskina¹, E. F. S. López¹, A. Zholnin²,
and V. Stolyarov^{2,3}**

¹Department of Mechanical and Materials Engineering, Universitat Politècnica de Valencia (UPV), Spain

²National Research Nuclear University MEPhI

³Mechanical Engineering Research Institute of RAS,
Moscow, 101990 Russia
e-mail: vlstol@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018005

Introduction. The study of the properties of ceramic composite materials is one of the priority trends in the development of modern materials science. Of particular interest is the introduction of a two-dimensional structure in the graphene composite. This chemically inert material has unique properties: very high electronic conductivity, thermal conductivity above 5000 W/mK and an elastic modulus close to 1 TPa, due to the large specific surface area of graphene plates [1–3].

The method of plasma spark-sintering (SPS) is one of the most used for the production of composite ceramic materials with a nanostructure, since it significantly reduces the sintering time. This makes it possible to avoid thermally activated structure-phase transformations in the nanopowder and to obtain a non-porous material [4, 5].

Al₂O₃ ceramics is the most studied material for a matrix of composites with graphene due to its wide use as a structural material in the automotive, aerospace and biomedical fields.

The present study of Al₂O₃/graphene composites is associated with the problem of increasing the electrical conductivity of aluminum oxide. It is assumed that the mechanism of the occurrence of conductivity can be associated with overlapping of the surfaces of graphene plates, which form a more efficient network than graphene

nanotubes, in which the contact is point like and leads to a higher resistance. When a sufficiently high electrical conductivity of 1 S/m is reached, this material can be used for the manufacture of complex ceramic parts by the methods of electric spark machining [6]. The authors of this paper investigated the dependence of the electrical conductivity measured on alternating current on the content of graphene and showed that when graphene is added above 8 wt %, the required electrical conductivity is achieved. With a graphene content below the percolation limit the electrical conductivity did not exceed 10^{-9} S/m. The authors of another work carried out similar studies of the electrical conductivity at a direct current of a composite with 2 wt % graphene and showed that the electrical conductivity was 10^{-2} S/m [7]. Such a large difference in the results may be due to different methods of measuring electrical conductivity. The goal of this paper is to investigate the effect of graphene additives in the range from 0 to 2 wt % on the electrical properties of the Al_2O_3 /graphene nanocomposite in the alternating current measurement process.

Experimental method and materials. Nanopowders δ - Al_2O_3 and graphene were used in the work. The starting powder δ - Al_2O_3 was obtained by oxidizing disperse aluminum in air plasma (IMET RAS). The average particle size was 36 nm, the surface area was 35–40 m^2/g . The particles of the original powders are rounded, but most of the particles are collected in agglomerates. Graphene was produced by the method of ultrasonic exfoliation by the firm Graphene-tech (Spain) and was not oxidized flakes whose thickness and length were 3 nm and 2–3 μm , respectively. A mixture of the components of the composite was ultrasonically dispersed in dimethyl formamide using a Sonicator Q500 ultrasound disperser at a power of 250 W. The optimum dispersion time was determined experimentally and was 40 minutes. The resulting suspension was air-dried by heating and constant stirring for 1 hour, and then triturated in a mortar.

SPS powder mixtures were conducted in a vacuum on a Labox-625 SinterLand in a graphite matrix with an internal diameter of 15 mm. To reduce heat losses due to radiation and to reduce the temperature difference between the matrix surface and the sintered object, the matrix was enveloped by a graphite felt 6 mm thick with a hole for the pyrometer. Thus the pyrometer measured the temperature of the lateral outer surface of the matrix at the level of location of the sintered

object. The sintering regime was chosen empirically for pure alumina from the condition of obtaining a high homogeneity of compacts with a maximum average microhardness of their surface [8]. The heating rate was 100°C/min; the maximum heating temperature measured by the pyrometer on the surface of the matrix was 1550°C; holding at maximum temperature was 10 min. To the punches a pressure of 50 MPa was applied. To prevent welding to the mold, the sintered powder is isolated from it by graphite paper. The thickness of the sample disk after sintering was 2 mm. The same sintering regime was also used in the preparation of composites with a content of graphene by mass of 0%, 1%, and 2%. The electrical properties, the relative permittivity (ϵ_r) and the loss tangent (D), in the thickness direction of sintered tablets, were measured in an alternating electric field from 50 Hz to 100 kHz using precision Hameg 8118 and Agilent 4294A devices with an accuracy of 0.05%.

Experimental results. Figure 1 shows the frequency dependences of the electrical properties of ϵ_r and D of a sintered composite with various graphene contents. In the absence of graphene (0%), these dependences reflect the classical behavior of the dielectric - a decrease in the dielectric constant (Fig. 1a) due to the disconnection of one of the polarization mechanisms (electronic or ionic) and an increase in dielectric losses (Fig. 1b). The samples with graphene show the same dielectric behavior for frequencies above 100 Hz.

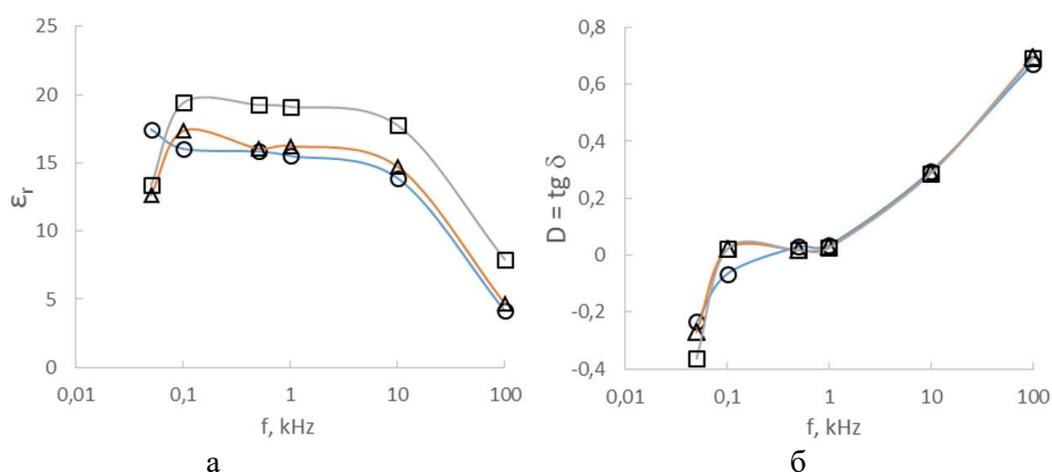


Fig. 1. Dependence of the relative permittivity (a) and dielectric loss (b) of the composite on the field frequency and graphene content. ○ 0%; △ 1%; □ 2%.

The increase in the graphene content is manifested in two ways. At low frequencies, up to 100 Hz (Fig. 1a), the presence of graphene

leads to dielectric constant values less than one of the pure alumina which indicates the appearance of conductivity. For higher frequencies the increasing in graphene content leads to the rise of the relative permittivity which means an easy sample polarizability.

The curves for D (Fig. 1b) reflect an almost monotonic increase with frequency, and are very similar for more than 700 Hz in all samples. The coincidence of all three curves for frequencies above 700 Hz and their consistency with the curves of the relative permittivity indicates the prevalence of dielectric losses in aluminum oxide. The curves from the samples with graphene indicate the existence of ohmic conductivity below 700 Hz.

The composites conductivity (σ) was calculated as the real part of their admittance: $\sigma = 2\pi f \epsilon_r \epsilon_0 / D$. Its dependence on the frequency and graphene content (Fig. 2) show that from the 0% of graphene the value of σ is quite high. It can be explained by the presence of traces of carbon due to the details of the SPS method. The growths of the conductance with the frequency is a quite general trend for the composite dielectrics [9].

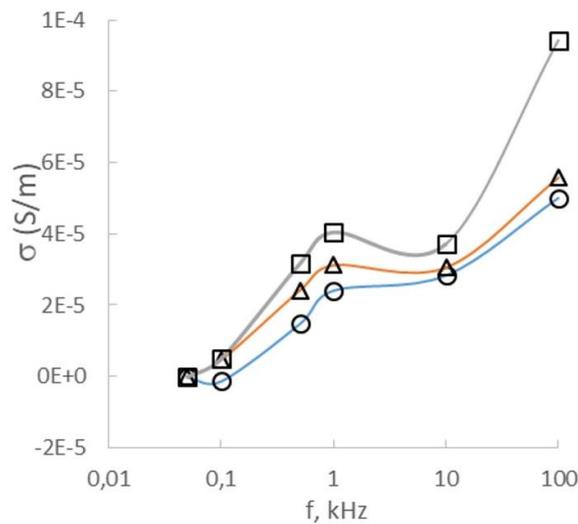


Fig. 2. Dependence of the composite relative conductivity on the field frequency and graphene content. ○ 0%; △ 1%; □ 2%.

Conclusions

The effect of the additive graphene and the frequency of alternating current on the electrical properties of SPS composites is established. It is shown that at frequencies up to 70 Hz, the addition of graphene up to 2% to the nanopowder of aluminum oxide can increase the electrical conductivity of the sintered composite in comparison

with the value for pure corundum. This is manifested in a decrease in the dielectric constant and an increase in the dielectric loss. An increase in the frequency of the current in the region up to 100 kHz promotes a stronger increase in electrical conductivity, with the effect of graphene weakening or even absent.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. 11.1957.2017 / 4.6; RNF, grant 16-19-10213.

References

- [1] K. Markandan et al., *J. Mater. Res.*, 32(1), (2017).
- [2] A. Nieto et al., *Int. Mater. Rev.*, 62(5), (2017) 241–302.
- [3] P. Miranzo et al., *J. Europ. Ceram. Society*, 37, (2017) 3649–3672.
- [4] C. R. Tubío et al., *Ceram. Int.*, 44, (2018) 5760–5767.
- [5] M. Kostecki et al., *J. Europ. Ceram. Society*, 36, (2016) 4171–4179.
- [6] O. Malek et al., *Mater. Today*, 14, (2011) 496–501.
- [7] A. G. Zholnin et al., *Inorg. Mater: Appl. Res.*, 9, 3 (2018) 498–503.
- [8] A. G. Zholnin et al., *Phys. Chem. Treat. Mater.*, 2, (2016) 71–77.
- [9] D. P. Almond et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, (2006) 1295–1304.

FABRICATION AND MICROSTRUCTURE DESIGN OF METAL MATRIX COMPOSITES USING MECHANICAL MILLING AND FIELD-ASSISTED CONSOLIDATION

D. V. Dudina

¹Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, SB, RAS,
Novosibirsk, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB, RAS,
Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
e-mail: dina1807@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018006

In this presentation, we will discuss the advantages of fabricating metal matrix composites by field-assisted consolidation (Spark Plasma Sintering (SPS) and induction heating sintering) of mechanically milled powders as well as issues associated with this processing route. The presentation will focus on the analysis of recent results obtained by the authors in the area of processing of metal matrix composites containing ceramic or metallic glass particles as the reinforcement. The structure formation features and mechanical properties of TiB₂-Cu, TiC-Cu, Ti₃SiC₂-Cu, carbon nanotube/TiC-reinforced titanium, WC-Ni, Ni₂W₄C-Ni(W) composites and metallic glass-reinforced Al and Mg alloy matrix composites will be discussed.

Mechanical milling results in grinding, mixing, nanostructure formation, and generation of defects in the powder materials. When, in a technological process, one proceeds from the powders to bulk materials, promising structural states achieved by mechanical milling should be preserved during consolidation. For this to become possible, the duration of the high-temperature exposure of the material during consolidation needs to be reduced to a minimum while high heating rates and non-conventional densification tools should be used [1].

The advantages of SPS are in enabling fast and efficient consolidation of powders preserving their valuable characteristics in

the bulk state. At the same time, the process features imposed by the powder heating method need to be considered.

During the consolidation processes, in which an electric current is directly passing through the sample, the particle morphology becomes an important factor determining the final sintering outcomes by affecting the development of inter-particle contacts and the probability of local melting [2, 3].

Our studies have shown that both induction heating sintering and SPS are suitable for making composites with metastable reinforcements [4–6]. Indeed, particles of metallic glass with a preserved amorphous structure played the role of reinforcement in the Al alloy and Mg alloy matrix composites.

A technologically significant factor in the SPS processing is carbon uptake by the sintered materials. We have found that the interaction of materials being sintered with carbon of the graphite foil/tooling during SPS can significantly influence the phase composition of the consolidated materials [7, 8].

Future research on the fabrication of metal matrix composites by consolidation of the mechanically milled powders and properties of the composites should capitalize on the following findings:

- metal matrix composites strengthened simultaneously through several mechanisms (grain boundary strengthening, dislocation strengthening, Orowan strengthening, load transfer) can be obtained [4, 9];
- the size and distribution character of the particles of the reinforcing phase can remain unaltered, if the consolidation conditions are properly selected (e. g., in electric current-assisted sintering, melting of the matrix metal at the inter-particle contacts is avoided);
- fully dense composites containing metastable reinforcements can be produced by consolidation of the powder mixtures [6–8].

When dealing with mechanically milled powders, the specifics of their behavior during field-assisted consolidation should be taken into account, such as:

- the sintering behavior is particle-morphology dependent when the sample is carrying an electric current [2, 3];
- the interaction of mechanically milled materials with carbon of graphite foil/tooling is more pronounced in comparison with non-milled mixtures of the same composition [8].

References

- [1] E. A. Olevsky, D. V. Dudina, *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*, Springer International Publishing, 2018, 425 p.
- [2] D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, N. V. Bulina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky, I. A. Bataev, V. A. Bataev, *Metals Mater. Intl.* 19 (6) (2013) 1235–1241.
- [3] D. V. Dudina, A. K. Mukherjee, *J. Nanomater.* (2013) article ID 625218, 12 p.
- [4] Z. Wang, K. Georgarakis, K. Nakayama, Y. Li, A. Tsarkov, G. Xie, D. Dudina, D. Louzguine, A. R. Yavari, *Sci. Rep.*, 6, (2016) Article number 24384.
- [5] D. V. Dudina, K. Georgarakis, Y. Li, M. Aljerf, M. Braccini, A. R. Yavari, A. Inoue. *Composites Part A*, 41, (2010) 1551–1557.
- [6] D. V. Dudina, K. Georgarakis, Y. Li, M. Aljerf, A. LeMoulec, A.R. Yavari, A. Inoue, *Comp. Sci. Tech.*, 69, (2009) 2734–2736.
- [7] B. B. Bokhonov, A.V. Ukhina, D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, I. S. Batraev, *RSC Adv.*, 5, (2015) 80228–80237.
- [8] D. V. Dudina, B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, M. A. Esikov, I. S. Batraev, O. O. Kuznechik, L. P. Pilinevich, *Mater. Lett.*, 168, (2016) 62–67.
- [9] D. V. Dudina, *Metal Working & Mater. Sci.*, 2, (2017) 45–54 (in Russian).

SPARK PLASMA SINTERING OF AlCoCrFeNi

A. Fourmont, S. Le Gallet, O. Politano, and F. Baras

ICB, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Av.
Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

e-mail: sophie.le-gallet@u-bourgogne.fr

DOI: 10.30826/SCPM2018007

High entropy alloys (HEAs) contain five or more principal elements with each elemental concentration between 5 at % and 35 at % [1]. They offer a wide range of properties and are a very promising field of study [2]. The AlCoCrFeNi composition has attracted much research in recent years because it can easily be compared to common materials composed of similar elements (e.g., steels or M–Cr–Al alloys).

Elemental powders of Al, Co, Cr, Fe, and Ni with high purity (all > 99.2 wt %, Alfa Aesar) were processed by high-energy ball milling (Fritsch Pulverisette 4). The particle size of the elemental powders is heterogeneous. Given that chromium is the hardest material with the largest particle size, a pre-milling of this powder was also considered to reduce its size before blending with the other powders. The ratio ω/Ω between the rotating speed of the sun wheel (Ω) and the rotating speed of the grinding vial (ω) was 0.2 and 1 (8.7g acceleration).

The highest ratio ω/Ω led to a larger size distribution of agglomerates with smaller ones. For a small value of ω/Ω , the microstructure is coarse and granular. For a large value of ω/Ω , the microstructure is fine and lamellar (Fig. 1a). A complete mechanosynthesis was never obtained, given the contrasts observed on the back scattering electron images. X-ray diffraction confirmed the presence of two phases: a BCC one and a FCC one (Fig. 2). Peak broadening and intensity decrease were also observed on the diffraction patterns. For a ratio ω/Ω equal to 1, the Al and Co peaks completely disappear. The milling conditions lead to a structure refinement and the substitution of Al and Co into the other phases. Ni, Fe, and Cr may be considered as the host matrices. However, there is

no significant shift of Fe or Ni peaks positions. Complementary Molecular dynamics simulations show that the lattice parameter increases significantly between a pure Ni phase and Ni(Al, Co) solid solution (+ 3.5%). On the other hand, the substitution of Al and Co into Fe structure slightly influenced the lattice parameter of the Fe(Al, Co) solid solution as compared to pure Fe (+ 1%). These results allow us to suggest that Al and Co atoms substitute Fe or Cr ones rather than Ni atoms.

The powders were then consolidated by Spark Plasma Sintering (FCT Systeme GmbH HPD 10). The milled powders obtained with initial Cr were sintered at 1000°C whereas the milled powders obtained with pre-milled Cr were sintered at 1100°C. No dwell time was applied in order to avoid grains growth and keep a nano-structured material.

Sintering allows us to attain a better chemical homogeneity, when the temperature is increased to 1100°C and chromium is pre-milled (Figs. 1b, 1c). After sintering, the FCC phase in is not pure Nickel anymore but Fe–Cr–Co rich. The BCC phase is Al–Ni rich. The proportion of FCC phase in the sintered samples is the highest (close to 50%) when the elemental powders are milled with a ratio ω/Ω equal to 1 (Fig. 2). Sintering leads also to the formation of two new phases: an ordered BCC phase (B2) and a tetragonal sigma phase. The sigma phase is present at 1000°C, or else there are only traces of this phase.

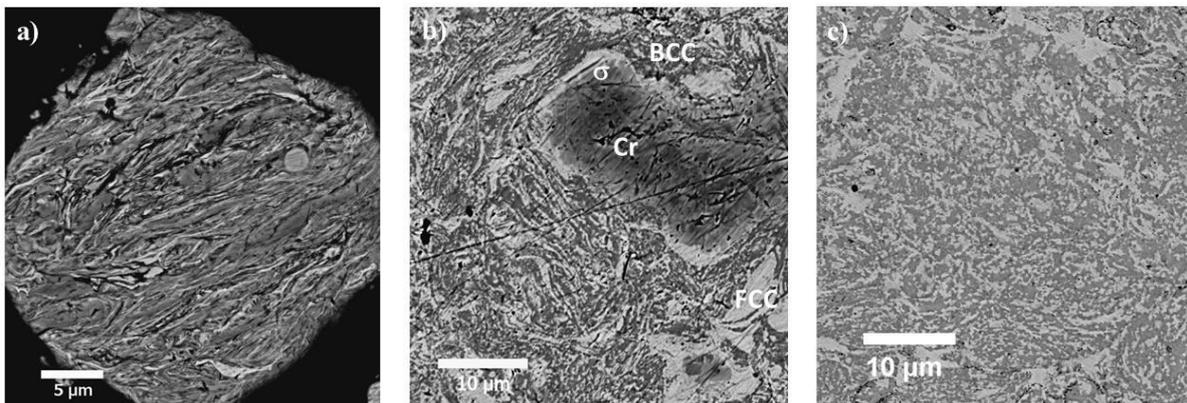


Fig. 1. SEM images (back scattering electron mode) of samples obtained with the ratio ω/Ω equal to 1: (a) cross section of an agglomerate, (b) surface of sample sintered at 1000°C, from initial chromium, and (c) surface of sample sintered at 1100°C, from pre-milled chromium.

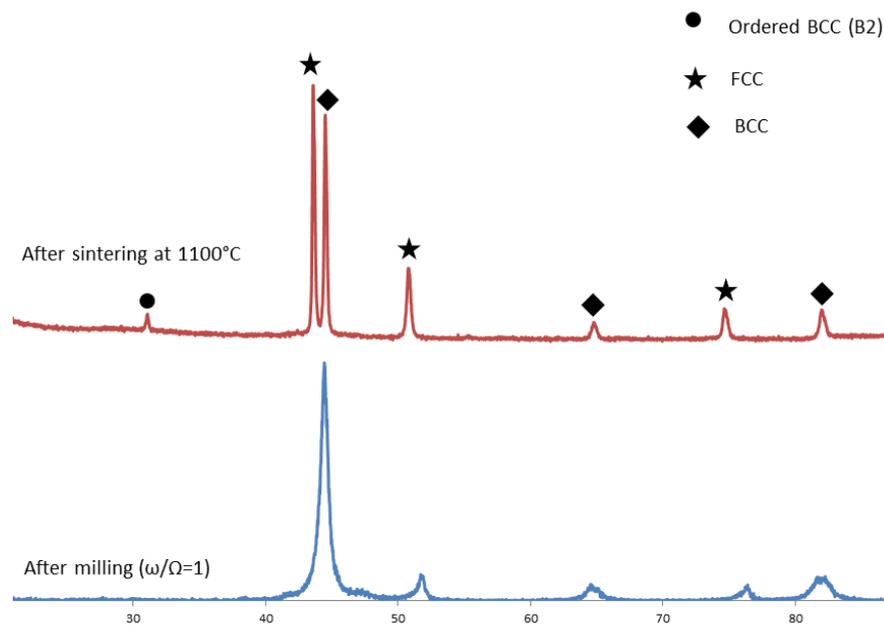


Fig. 2. XRD patterns of samples obtained with the ratio ω/Ω equal to 1 from pre-milled chromium: milled powder and after sintering at 1100°C.

A part of this study was realized in the framework of a joint French-Russian PRC project (SHEA) between ICB (Dijon) and ISMAN (Chernogolovka).

References

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, 6, (2004) 299–303.
- [2] D. B. Miracle, O. N. Senkov, *Acta Mater.*, 122, (2017) 448–511.

ADVANCED METHODS FOR CONSOLIDATION OF POWDER MATERIALS BY IMPULSE ELECTROMAGNETIC FIELDS

E. G. Grigor'ev

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: eugengrig@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018008

Introduction. Advanced technologies of consolidation of powder materials, based on various techniques using of electric current pulses and mechanical pressure, are widely studied in many research laboratories [1]. The interest in these methods is motivated by their ability to consolidate a large variety of nanostructure powder materials to high densities within short periods of time, without having to increase initial grain sizes. The unique potential of pulse electric consolidation methods of powders is reflected in the ever-growing number of scientific publications studying these technological approaches. The wide range of possible electrical and mechanical treatment modes of powder has resulted in a large number of these methods, including high-voltage electric discharge consolidation (HVEDC, also sometimes referred to as capacitor discharge sintering (CDS)), spark-plasma sintering (SPS), magnetic-pulse compaction (MPC), etc. [1–3]. The advantages of these techniques can be exploited only through the optimization of the consolidation parameters since excessive energy dissipation during this type of processing can lead to the instability of the compaction process, to the formation of an undesirable heterogeneous material structure, and even to the destruction of the sintered specimens and of the equipment used. The time dependence of the associated thermal processes at the interparticle contacts plays a key role in electric pulse powder consolidation [4]. To obtain materials with required properties, one has to know the macroscopic processes occurring in the volume of a

consolidated sample. Indeed, the kinetics of the consolidation of powder materials in various electric field-assisted methods is significantly different, and their duration changes from several tens of minutes for electric-discharge sintering and spark plasma sintering [1–3] to several milliseconds for high voltage electric discharge consolidation [4] and magnetic-pulse compaction [5].

In this paper, we report the results of studying the multiscale physical processes during the powder consolidation by pulse electric current methods. These physical processes are taking into account both as a whole specimen and in the particle contact zones. Also, we describe the experimental equipment for implementation spark-plasma sintering, flash sintering, high-voltage electric discharge consolidation and magnetic-pulse compaction of powder materials.

Research method. A mathematical model describing the multiscale physical processes occurring under the powder consolidation by pulse electric current methods is based on the conservation laws of mass (1), momentum (2), energy (3) and the electrodynamics equations (4, 5) for consolidated powder.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}, \nabla) \vec{v} \right)_i = \left(\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \right) + F_i \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \left(\varepsilon + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) = -\text{div} \left(\rho \vec{v} \left(w + \frac{v^2}{2} \right) - (\vec{v}, \hat{\sigma}') - k \nabla T \right) + \frac{\vec{j}^2}{\sigma} \quad (3)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \text{rot} \vec{H} = \vec{j}, \text{div} \vec{B} = 0 \quad (4)$$

$$\vec{F} = [\vec{j}, \vec{B}], \vec{j} = \sigma (\vec{E} + [\vec{v}, \vec{B}]) \quad (5)$$

where ρ – density, \vec{v} – velocity, $\hat{\sigma}$ – internal stress tensor, ε – internal energy, w – enthalpy, $\hat{\sigma}'$ – viscoplasticity tensor, T – temperature, \vec{j} – electrical current density, \vec{E} , \vec{H} – tensors of the electrical and magnetic fields, respectively, \vec{B} – magnetic field induction, \vec{F} – Ampere force; k – thermal conductivity; σ – conductivity of the powder material.

The system of equations (1–5) should be supplemented by the state equations of the powder material and electrodes-punches material. It is assumed that the electrode-punch material obeys Hooke's law. We used a visco-plastic material model [13] for the description of the powder compaction process.

$$P = \frac{2}{3} \sigma_T \ln \frac{\alpha}{(\alpha-1)} - \frac{4}{3} \eta \frac{\dot{\alpha}}{\alpha(\alpha-1)} - \frac{\rho_m b^2}{3(\alpha_0-1)^{2/3}} \frac{d}{d\alpha} \left\{ \frac{\dot{\alpha}^2}{2} [(\alpha-1)^{-1/3} - \alpha^{-1/3}] \right\} \quad (6)$$

where: P – compaction pressure, σ_T – yield stress of powder material, η – viscosity of a powder material, b – the initial size of pores, ρ_0, ρ_m – initial and theoretical density of powder material respectively, $\alpha = \rho_m / \rho$ ($\dot{\alpha} = d\alpha/dt$, $\alpha_0 = \rho_m / \rho_0$).

Set of equations (1–6) with the appropriate initial and boundary conditions allows the establishment of the laws governing the process of powder consolidation by pulse electric current of conductive powder materials. Preliminary numerical estimates can simplify the solution of system (1–6) while maintaining an acceptable accuracy of the results. Joule energy input into the powder sample was determined by the parameters of the pulse current: amplitude $J_0 \leq 500$ kA, pulse frequency $\omega \sim 10^4 \div 10^5$ Hz, pulse duration $\tau_0 < 10^{-3}$ s. Cooling time in the consolidated sample is determined by the heat sink in the electrodes-punches and the die, and depends on the thermal conductivity of the material of punches and dies, as well as on the geometrical dimensions of the sample. The duration of the compaction process of the powder material depends on the parameters of the pressing system, which creates pressure applied to the consolidated sample.

The simulation of the thermal processes in the interparticle contacts has identified the critical amplitude of the pulse current density, at which there is an electric thermal explosion of contact [4]:

$$j_0 = \sqrt{\frac{2\zeta\sigma}{\rho h} T_b^2} \quad (7)$$

here: j_0 is the pulse electric current amplitude, $\zeta \leq 1$, σ is the Stefan–Boltzmann constant, T_b is the boiling point of the material, ρ is the electrical resistivity of the contact spot, and h is the thickness of the contact area between two powder particles.

Eq. (7) is obtained from the analysis of the heat balance at the initial period of time when the pulse electric current density rapidly increases during the pulse (at its leading edge). The heat balance assumes the equivalence of the Joule heat generation rate and the heat dissipation by heat transfer through radiation. Criterion (7) is obtained based on Eqs. (1–5) for the temperature of the interparticle contact zone. If under the maximum value of the electric current density j_0 , the contact temperature reaches boiling point (or exceeds it), then this

results in a contact thermal explosion. Figure 1 shows the experimental points for SPS of heat-resistant steel (EP-741) powder (under a load of 10^{-2} N between two particles) and the respective calculated data based on Eq. (7) for the current amplitude at the explosion contact as a function of particle size [4].

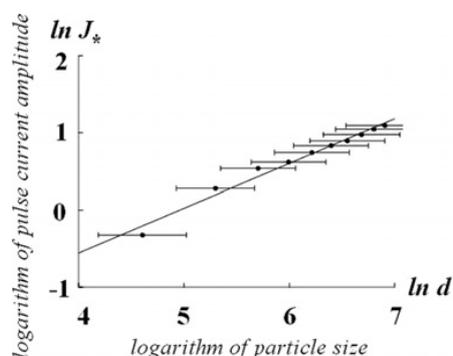


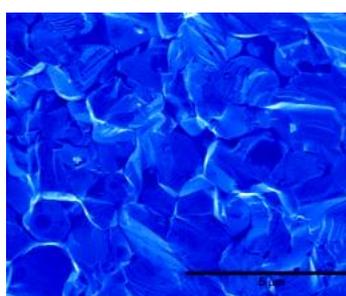
Fig. 1. Experimental points and the theoretical prediction for the pulse current amplitude J_* of the contact explosion as a function of particle size d .

The simulation results indicate the possibility of the localization of heat in the interparticle contacts for certain parameter values of the pulse electric current. An upper critical level has been determined for the pulse current amplitude beyond which the interparticle contacts in powder material disintegrate via an electrothermal explosion. For the implementation spark plasma sintering, microwave sintering, flash sintering, high voltage consolidation and magnetic pulsed compaction of powder nanostructured materials we used experimental equipment available in our lab.

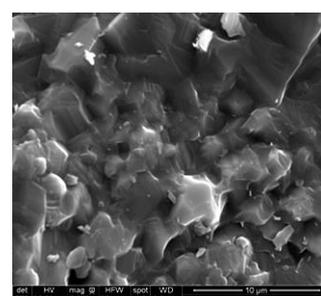
Results of the study. 1. We have done (by SPS) the processes of consolidation of high-strength high-refractory compounds, maintaining the grain size of the powders (Fig. 2):



Boron carbide (15 min)



Zirconium carbide (5 min)



Silicon carbide (less then 1s)

Fig. 2. Most significant experimental results of the study.

2. We have conducted successful experiments on consolidation using spark plasma sintering, and high voltage compaction of iron-titanium composite powders, of vanadium carbide powders, tantalum powders, zirconium nitride powders, alumina powders, ferritic-martensitic steels (ODS) powders with unique radiation-protective properties, tungsten carbide tools (Fig. 3).



Fig. 3. Most important application results.

We have shown the possibility of manufacturing samples with relative density of 85-95% for titanium nitride and uranium mononitride in less than 1 second. The resulting samples had a fine-grained microstructure with a grain size of about 1-2 microns.

Conclusions. For both techniques (SPS and HVEDC) there is an upper level for the local Joule heating of the inter-particle contacts beyond which the processing instability may occur. While for HVEDC the duration of a single pulse and the amplitude are process controlling parameters, SPS apparently can be controlled by multiple pulse on and off frequency. It is shown that an optimum current amplitude and pulse time are necessary to generate sufficient heat for producing strong inter-particle joining and to avoid local overheating phenomena. An important expression for the critical amplitude of the pulsed electric current is derived. This upper critical level has been assessed for the high voltage pulse current amplitude beyond which the inter-particle contacts in powder material disintegrate by an electro-thermal explosion.

Experimental results to consolidation metal powders, ceramic and composites powders by electromagnetic methods presage fruitful results.

The research was supported by Russian Science Foundation (project No. 16-19-10213).

References

- [1] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Mater. Sci. Eng. R*, 63 (2009) 127–287.
- [2] C. Manière, et al., *Sci. Rep.* 7, (2017) 15071.
- [3] E. A. Olevsky, E. V. Aleksandrova, A. M. Ilyina, D. V. Dudina, A. N. Novoselov, K. Y. Pelve, E. G. Grigoryev, *Materials*, 6, (2013) 4375–4440.
- [4] E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky, *Scripta Mater.*, 66, (2012) 662–665.
- [5] I. V. Kovaleva, et al., *Physics Procedia*, 72, (2015) 386–389.

NICKEL-BASED NANOPARTICLES FOR CARBON MONOXIDE GAS SENSOR APPLICATION

**P. T. Hernández¹, Yu. G. Morozov², O. V. Belousova²,
and M. V. Kuznetsov³**

¹Department of Security and Crime Science, University College London, London, WC1H 9EZ UK

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

³All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defence and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia, Moscow, 121352 Russia
e-mail: paula.tarttelin.10@ucl.ac.uk

DOI: 10.30826/SCPM2018009

In past decades, nanostructured materials have received steadily growing attention as a result of their peculiar and fascinating properties and suitability to a wide range of applications, superior to those found in the bulk counterparts [1]. Among the various nanomaterials that have been studied, metal oxide semiconductors (MOS) have attracted increasing technological and industrial interest due to their properties (optical, magnetic, electrical, catalytic, gas-sensing etc.), which are associated with their physico-chemical characteristics such as mechanical hardness, thermal stability or chemical passivity [2]. NiO has recently surfaced as sensitive materials for the detection of both reducing and oxidizing gases that are important from environmental. Besides, NiO nanoparticles exhibit multi-functional properties, suitable for a variety of applications including catalysis, electrochromic windows, battery cathodes and sensors [3].

Nanoparticles were synthesized by a levitation-jet method (LJS) [4]. In this technique, a metal nickel droplet is suspended inside an appropriate quartz tube and heated up to melting and vaporization onset by an electromagnetic field, generated by a counter-current

inductor and supplied from an industrial HF generator. The levitated droplet was blown down by an adjustable stream of He/Ar – the main inert gas. Nanoparticle formation occurs at normal gas pressure. As an evaporated material used a wire of pure metal nickel (0.2 mm in diameter 99.9 at. % pure) which, by means of the appropriate feeding device, continuously feeds the liquid droplet with a given constant rate. The vapor condensation rate is made equal to the rate of consumption of the metal wire, which can easily be regulated by varying the rotation speed of the feeding device rollers through a stepping motor. In order to synthesize the Ni/NiO nanoparticles, the necessary amount of gaseous oxygen/air was introduced into the main gas stream. As-prepared particles were collected on a cloth filter and hereinafter removed into a particles container.

The crystal structure and phase compositions of the nanoparticles were determined by X-ray diffraction using a DRON-3M diffractometer (CuK α radiation). The XRD phase analysis was performed by the Crystallographica Search-Match and PowderCell for Windows programs using a Powder Diffraction File database. Powder morphology was examined by transmission electron microscopy (TEM) using JEM-1200EX II (JEOL). The specific surface area of loose nanoparticles (S) was explored using the 4-point method that measures physical adsorption of nitrogen onto the materials. BET analysis together with SORBI-M META device was employed for that.

The as-prepared nanoparticles were mixed into an ink using the previously reported method [5]. The inks were screen printed directly onto the gold inter-digitated electrodes on 3×3 mm alumina chips. They were then treated in a furnace at 600°C for one hour to burn the organic phase of the ink off and ensure adherence of the powders to the sensor chips. Following heat treatment, $50 \mu\text{m}$ platinum wire was spot-welded onto the gold contacts on the fired sensor chips and, in turn, spot-welded on stainless steel pins in molded polyphenylene sulfide housings that enabled the sensor's suspension in the center of the housing. Gas sensing experiments were performed in an in-house gas-sensing rig designed to maintain up to twelve sensors at a constant operating temperature, which may be modified in the range of 300 – 600°C via a heater driver circuit, which is connected to each of the sensors' heater track. The sensors were exposed to a range of nitrogen

dioxide and carbon monoxide at environmentally-relevant trace gas concentrations. The gas concentrations investigated here are significant in air-quality and environmental monitoring and also in medical and security fields.

XRD patterns in Fig. 1a shows the reflections of pure rhombohedral NiO (JCPDS card No. 44-1159) with lattice parameters of $a = 0.2955$ nm and $c = 0.7228$ nm for some of the nanoparticles fabricated in this study, namely, N2, N3, and N5 (see Table 1 for details on the nomenclature and relevant parameters of each sample). For the sample N1, cubic Ni reflections (JCPDS card No. 04-0850) with $a = 0.3524$ nm were also identified as the main phase. No other phases or impurities were detected by XRD.

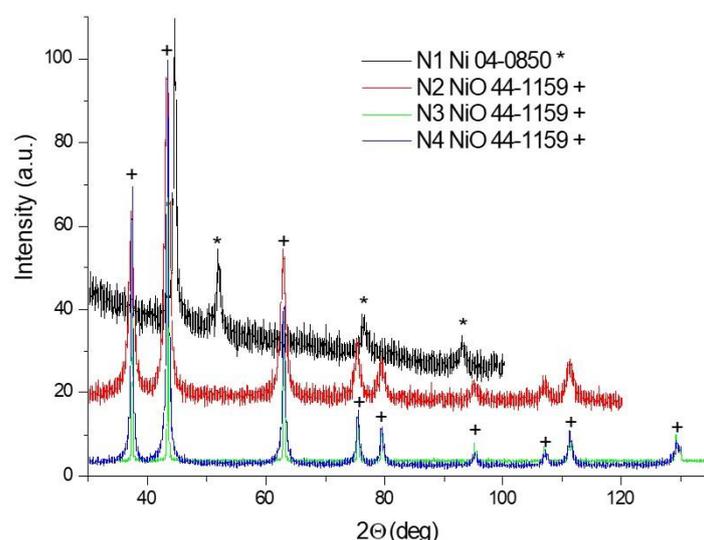


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ni-based nanoparticles. The sample nomenclature corresponds to that presented in Table 1.

Table 1. Sample numbers, synthetic conditions and some physico-chemical characteristics of the Ni-based nanoparticles produced using levitation-jet synthesis (LJS) method.

Sample ID	Synthesis conditions	$\langle d \rangle$ (nm)	at. % Ni	S (m ² /g)
N1	He – 500 l/h, Ni – 1 g/h	23	83	29.84 ± 0.89
N2	He – 1000 l/h, O ₂ – 200 l/h, Ni – 1 g/h	8	~0	103.4 ± 1.06
N3	He – 1000 l/h, O ₂ – 100 l/h, Ni – 0.4 g/h	7	~0	117.2 ± 1.21
N4	Ar – 40 l/h, O ₂ – 30 l/h, Ni – 10 g/h	230	~0	3.77 ± 0.065
N5	NiO Aldrich d-6-67	37	~0	23.55 ± 1.69

Transmission electron microscope imaging of the Ni-based nanoparticles (Fig. 2) indicated a cubic morphology with average particle sizes ($\langle d \rangle$) less than 100 nm for all the Ni/NiO samples,

except the commercial N5 material. The surface area of all the materials, found using BET analysis, proved to be comparable to the mean particle-size calculations carried out using relevant micrographic analysis.

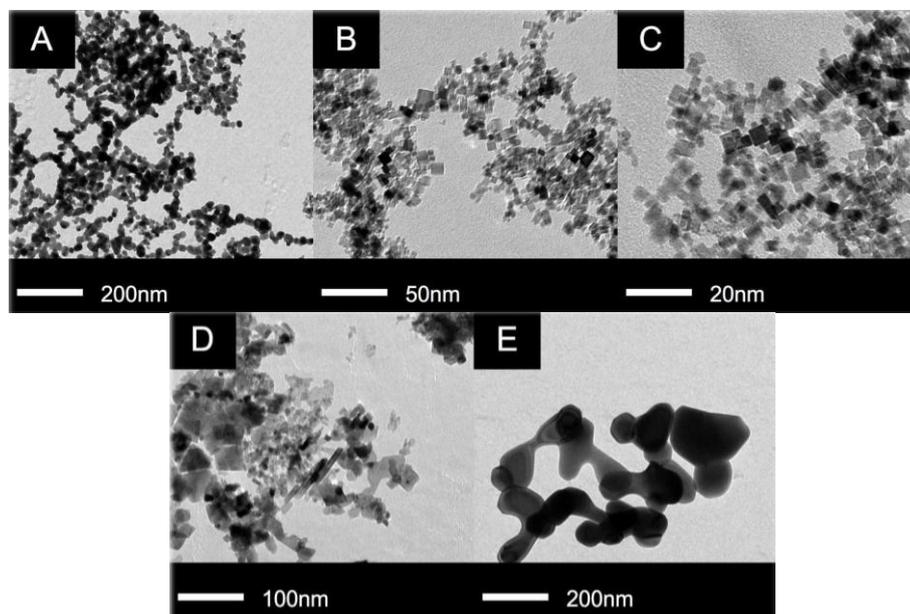


Fig. 3. TEM images of Ni-based nanoparticles a) N1 b) N2 c) N3 d) N4 e) N5 (all the sample numbers are detailed in Table 1).

The gas-sensing properties of nickel oxide (NiO) powder attained commercially, as well as those of NiO nanoparticles, fabricated with using LJS method, were investigated in this study.

The sensors were simultaneously exposed to a particular test gas using an in-house gas-sensing rig. They were exposed in the range of gas concentrations and tests were repeated at the different operating temperatures, so that the optimal experimental conditions for each individual sensor could be determined.

Bearing in mind that MOS-based sensors often see so-called ‘sensitivity maximum’ when they are exposed to a test gas and heated up to the temperatures, that typically fall in the range of 200–500°C [6]. It was key to understand how these newly-fabricated sensors behaved under varying conditions and how they might promote any sensitive and/or selective characteristics of the devices. Furthermore, it was especially noteworthy to investigate how the NiO gas sensor, fabricated with commercial NiO powder, performed in relation to the LJS-synthesized nanoparticles.

As extensively discussed in the field, it is often desired to have a device that will display complete specificity towards a gas, particularly when the analyte is in the presence of other interfering gases [7]. Although the explications behind the resistance change that occurs in a MOS sensor when it is exposed to a gas, are still a subject of debate, it is generally accepted that resistance changes occur either due to (1) space charge layer effects and surface potential variations – brought about by ionosorbed gaseous species; or (2) as a result of changes in the oxygen stoichiometry of the sensing material [8].

NiO is a p-type semiconductor material and its suitability as a gas sensor has already been established in the literature. In this study, the commercially-based NiO sensor and those fabricated with NiO nanoparticles displayed p-type conductivity, as originally expected. In general, the array of sensors provided different response patterns to the various analytes tested. The sensors were mildly sensitive to the carbon monoxide. The sensors were exposed to the carbon monoxide at concentrations that ranged between 50–500 ppm and also at various temperatures (300–500°C). However, the sensors were almost unresponsive to these test concentrations and this was true across the temperatures investigated. This can be observed in more detail in Fig. 3. Similar results were reported in [9] upon exposure to the CO concentrations < 500 ppm with the NiFe₂O₄ sensor. The sensor responses increased slightly when supplied with CO concentrations, that exceeded 1000 ppm [10], but it was unable to differentiate between CO and CH₄ gases.

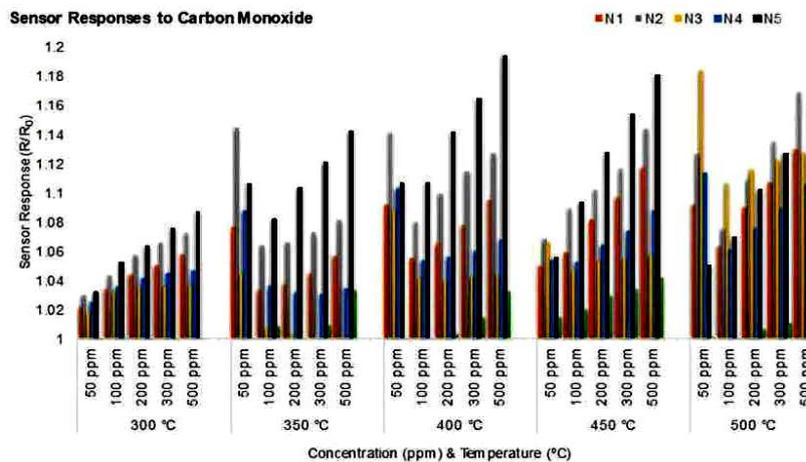


Fig. 3. Sensor responses to a range of carbon monoxide concentrations and temperatures.

References

- [1] S. Hu, X. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 42(12), (2013) 5577–5594.
- [2] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature*, 437(7055), (2005) 121–124.
- [3] G. Zhu, C. Xi, H. Xu, D. Zheng, Y. Liu, X. Xu, Xiaoping Shen, *RSC Advances*, 2(10), (2012) 4236–4241.
- [4] Yu. G. Morozov, O. V. Belousova, M. V. Kuznetsov, D. Ortega, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.*, 22(22), (2012) 11214–11223.
- [5] R. Binions, H. Davies, A. Afonja, S. Dungey, D. Lewis, D. E. Williams, I. P. Parkin, *J. Electrochem. Soc.*, 156(3) (2009) J46–J51.
- [6] R. Jaaniso, O. K. Tan, (Eds.). *Semiconductor Gas Sensors* (1st Editio), (2013), Woodhead Publishing.
- [7] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Sensors and Actuators B*, 19, (1994) 18–19.
- [8] A. Gurlo, N. Bârsan, A. Oprea, M. Sahm, T. Sahm, U. Weimar, *Appl. Phys. Lett.*, 85(12), (2004) 2280–2282.
- [9] J. Choi, J. Byun, S. Sub, *Sensors & Actuators, B. Chemical*, 227, (2016) 149–156.
- [10] L. Yang, *Solid-State Electronics*, 49, (2005) 1029–1033.

PROTECTIVE COATINGS OF CAST Mo_2NiB_2 BASED COMPOSITE BY CENTRIFUGAL SHS PROCESS

**D. M. Ikornikov¹, V. N. Sanin¹, D. E. Andreev¹, V. I. Yukhvid¹,
B. Derin², and O. Yucel²**

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia.

²Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey
e-mail svn@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018010

The unique mechanical properties of tungsten carbide provided it widespread use. WC–Co metal matrix composites (MMCs) are used for tool manufacturing industry with such diverse applications as machining of metallic and nonmetallic materials, chipless forming, industrial nozzles and wear parts, cutting tools, guide rolls, seal rings, for armor protection and functional applications still.

Existing MMCs based on tungsten carbide have excellent wear-resistant properties, but they have insufficient chemical resistance to corrosion, low electrical and thermal conductivity, high specific gravity, etc. This stimulates research on the search for new alternative (tungsten free) materials with a complex of new functional properties. Now almost all countries with developed economies are searching for new alternative tungsten free materials.

Therefore, like cemented carbides, borides of transition metals (Cr, Ti, Mo, Fe, Co etc.) are also strong candidates for applications as functional materials. Among hard materials the borides of transition metals have the set of many popular features and are considered as one of the most promising candidates for production new tungsten free MMCs. The materials based on binary systems (Ti–B, Cr–B, WB, etc.) are difficult to sinter, have high brittleness, which makes them inapplicable in wide use.

The study of Mo–Ni–B, Mo–Fe–B etc. diagrams suggest that ternary borides Mo_2NiB_2 , Mo_2FeB_2 etc. may come in thermodynamic

equilibrium with a metal matrix of Ni, Fe or Co. This circumstance gives hope for preparation of stable metal-matrix composites (MMCs) in the form of a ductile metal matrix doped with uniformly distributed particles of hard and refractory ternary transition-metal borides. Such MMCs have shown a unique combination of properties [1]: high strength and excellent corrosion resistance in conditions of heavy loading and friction at high temperatures.

From the literature data it follows that two methods are used to produce materials based on complex borides:

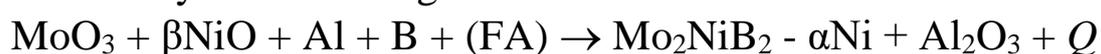
1-method of powder metallurgy followed by sintering at high temperature and treatment with HIP,

2-method of spark plasma sintering (SPS).

The methods used are low-productive, energy-consuming, multi-stage and require the use of expensive equipment. Therefore, the creation of new fundamental knowledge aimed at developing scientific foundations the basis for obtaining new tungsten free MMCs and effective methods for their preparation is an urgent task.

This work aimed at developing a new cost-effective process for fabricating cast $\text{Mo}_2\text{NiB}_2-\alpha\text{Ni}$ metal-matrix composites and protective coatings of them through thermite-type SHS reactions in centrifugal machines [2].

The SHS reaction yielding cast $\text{Mo}_2\text{NiB}_2-\alpha\text{Ni}$ composite can be represented by the following scheme:



where FA - functional additives which promote phase separation, α , β stand for respective mass fractions of Ni and NiO, Q - energy evolved.

The steel substrate were used for hardfacing by MMCs in-situ SHS. The flowsheet is follow: after initiation with an igniting coil, SHS reaction frontally propagates downward (Fig.1).

Because the attained temperatures (up to 3000°C) are well above the m.p. of reaction products, the melt represents a mixture of mutually insoluble metallic (MMC) and oxide (Al_2O_3) phases. Due to strongly different specific weights, these phases undergo gravity-assisted phase separation and subsequent interaction between high temperature alloys and substrate. As a result, the cast protective coatings are formed. In preliminary experiments the technique was same but without steel substrate. Combustion was performed at centrifugal acceleration $a = 10-400$ g. In this way we expected to (a)

improve the yield of target product, (b) remove gaseous byproducts, (c) diminish the grain size in the product, and (d) make product composition more uniform.

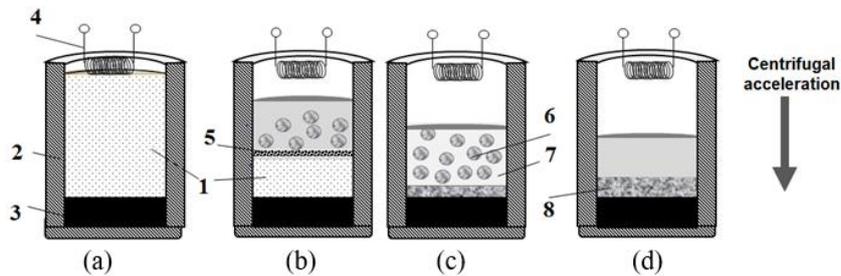


Fig. 1. Schematic of SHS process for fabrication of cast materials: (a) charge preparation, (b) combustion, (c) phase separation, (d) pattern formation: 1 green composition; 2 refractory mold; 3 steel substrate; 4 igniting coil; 5 combustion front; 6 MMC globules in the melt; 7 oxide phase melt (Al_2O_3); and 8 cast protective coating (MMC).

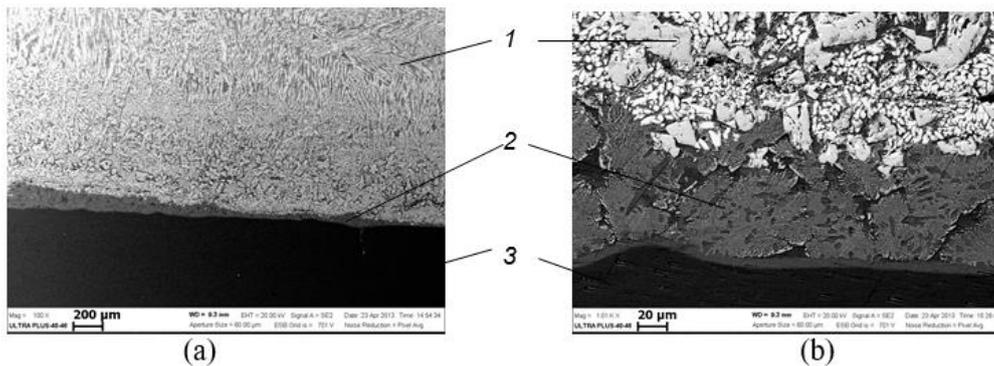


Fig. 2. Section-view SEM image (a) the MMC/steel SHS composite coating, (b) is the magnified image of (a). 1 protective coating; 2 intermediate layer; and 3 steel substrate.

As follows from SEM images (Fig. 2), the cast SHS coating has a clearly pronounced composite structure. Due to intensive heat exchange between high temperature alloys and substrate top part of steel substrate are melted. It results in formation the intermediate layer providing strong interaction cast coating/substrate. According XRD patterns the surface layer contained orthorhombic Mo_2NiB_2 and MoNi_4 intermetallic.

The Vickers hardness of synthesized SHS coating was found to vary between 1000 and 1200 Hv. This makes such samples promising candidates for use in marine and aerospace propulsion engineering, power engineering, gas/oil transportation, as structural engineering

materials, armoring materials, etc. The technique can be recommended for practical implementation in production of cutting tools, tribological materials, moulds, and deposition of protective coatings. This work can be regarded as the first positive experience of SHS surfacing by metal matrix composites based on ternary borides Mo_2NiB_2 .

References

- [1] K. Takagi, *J. Solid State Chem.*, 179, (2006) 2809–2818.
- [2] V. I. Yukhvid, V. N. Sanin, A. G. Merzhanov, The influence of high artificial gravity on SHS processes, in *Processing by Centrifugation*, ed. L.L. Regel, W.R. Wilcox, Kluwer Academic, Amsterdam. 2001.

PREPARATION OF TiB_2/TiC CERAMIC COMPOSITES BY HIGH-GRAVITY COMBUSTION SYNTHESIS

G. Liu, W. Cui, S. Sun, Z. Tian, and J. Zhang

School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of
New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University,
Beijing 100084, China

DOI: 10.30826/SCPM2018011

TiB_2/TiC ceramic composites have been prepared by high-gravity combustion synthesis. The effects of starting compositions and the processing parameters on the phase assemblage and microstructure of the ceramic composites are discussed. It is found that the high-gravity factor has an evident influence on the microstructure of the ceramic composites. The samples prepared by high-gravity combustion synthesis show more homogenous microstructure with well-developed faceted grains compared with that prepared under normal gravity. The phase assemblage of the products is little affected by the high-gravity factor, and depends more on the starting composition.

SYNTHESIS OF MODIFIED STIM BILLETS BY SHS-COMPACTION (TT-3) FOR FRICTION PAIRS AND PARTS OF GEAR ROTOR WITH TROCHOID GEAR PROFILE

**V. E. Loryan¹, E. A. Galiulin¹, E. M. Lisitsyna¹,
and V. V. Tsuguliev²**

¹ISMAN, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

²RIPI, Moscow, 127490 Russia

e-mail: loryan@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018012

Synthesis by forced SHS compaction is thoroughly described in [1, 2]. This paper demonstrates the investigation results of the obtaining process of compact billets from modified STIM materials.

Synthesis of antifriction composite material containing TiC and MAX-phase 312–Ti₃SiC₂ for friction pairs by combination of self-propagating high-temperature synthesis with compaction of a hot billet by pressing (SHS-pressing) is studied. Presence of titanium carbosilicide will provide the material with:

- Higher crack resistance;
- Lower friction coefficient due to the effect of self-lubrication.

Besides TiC will provide the material with excellent abrasive strength. Titanium of PTM-1 grade, silicon carbide, and soot were used in the experiments. Synthesis by forced SHS-compaction of MAX phase 312–Ti₃SiC₂ was shown to be possible. Compact composite material containing titanium carbosilicide (Ti₃SiC₂), titanium carbide (TiC) and titanium silicide (Ti₅Si₃) was synthesized. The X-ray diffraction pattern (1a) and characteristic structure of the obtained material (1b–1d) are demonstrated in Fig. 1.

Submicron layers of titanium carbosilicide and grains of titanium carbide are clearly seen.

Titanium boride-based material was developed for the parts of a gear rotor with trochoid gear profile.

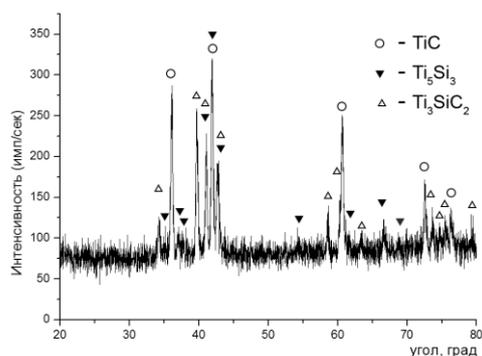


Fig.1a. X-ray diffraction pattern of the composite material.

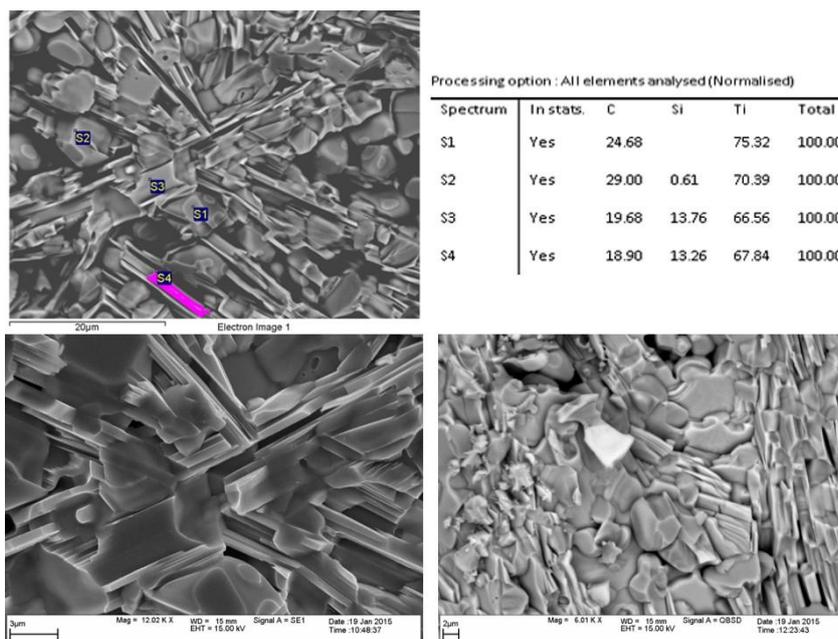


Fig. 1b–1d. Characteristic structure of the composite material (fracture surface).

Previously involute gearing with a solid lubricant coating based on molybdenum disulfide was used in the gear units working in space. Solid lubrication required some run-in of the gear pairs but it reduced the accuracy of the geared rotation. The operation life was equal to the time of the solid lubricant abrasion. The geared teeth worked in bending, and in the case of high contact loads the pairs were welded together. These mechanisms frequently failed.

Nowadays, gear units for space applications do not have involute gear pairs. Instead of the involute, the trochoid is used, and the counterpart is a roller tooth. In operation, the trochoid gearing does not have sliding friction, only rolling, the teeth work without bending but in compression. Trochoid gearing appears to be multi-pair. Within one stage 50% min of all teeth come in contact under loading. These transmissions are distinguished by high specific power and gear ratio

in one stage (up to 201) with a low moment of inertia. And there is practically no backlash.

The features of this trochoid gearing developed for operation in outer space required the search for a new material. Such material is to be characterized by low density, high surface hardness, low coefficient of linear thermal expansion, excellent compression strength, anti-friction properties, capability of working in vacuum, and resistance to temperature changes. Cermet material based on titanium diboride meets these requirements.

Compact billets from the modified STIM material were synthesized in ISMAN for the parts of a gear rotor with trochoid gear profile. Titanium PTM-1 and amorphous boron were used as initial agents in the synthesis. The physical and mechanical properties of the obtained material are given below:

Hardness, HRA	80 min
Compression strength, MPa	2000 min
Bending strength, MPa	700 min
Density, kg/m ³	4500...4650
Impact strength, J/cm ²	0.1–3

Various items have been made from the STIM billets (Fig.2); they are being tested in RIPI, Moscow.

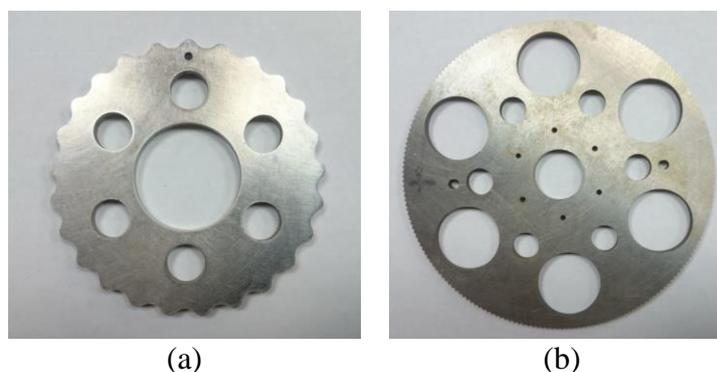


Fig. 2. Gear rotors with trochoid gear profile. (a) gear ratio $I = 25$; (b) gear ratio $I = 201$.

References

- [1] A. G. Merzhanov, Combustion processes and material synthesis, Chernogolovka, 1998.
- [2] A. N. Pityulin, Forced compaction in SHS processes, in “Self-propagating High-temperature Synthesis: theory and practice”, Chernogolovka, 2001.

SHS PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS AND PRODUCTION WASTES IN ATMOSPHERIC ENVIRONMENT

V. E. Loryan, A. R. Kachin, and I. P. Borovinskaya

ISMAN, Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: kachin@ism.ac.ru

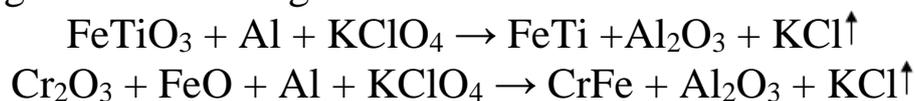
DOI: 10.30826/SCPM2018013

The aim of the research is to find optimum compositions of initial mixtures which allow using ore concentrates, mineral raw materials (quartz sand) and production wastes (secondary cryolite) as components for synthesis of target products in industry.

The following research was carried out:

- Synthesis of ferroalloys – ferrochromium and ferrotitanium [1, 2]; the annual production output of the materials is hundreds of thousands tons in Russia;
- Synthesis of fluorophlogopites ($\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) [3], which is used as a material of corrosion-resistant refractories working in aggressive melts of nonferrous metals (aluminum, zinc, chlorides) at T up to 1373 K.

The ferroalloys were synthesized by aluminothermic reduction of ore concentrates in a graphite pot of 40 mm in diameter and 60 mm in height in the air at $P = 1$ atm using the energy additive (KClO_4) according to the following chemical schemes:



Chromium concentrate from Shorzha (Armenia) and ilmenite from the Crimea were used as initial materials (Table 1, 2).

Table 1. Chemical composition of chromium-containing concentrate (mass. %).

Cr	Fe	O	Mg	Si	Al	Ca
35.3	13.0	27.3	9.33	4.07	3.64	0.5

Table 2. Chemical composition of titanium-containing concentrate (mass. %).

Ti	Fe	O	Cr, Mg, Mn, V, P, Si
30.3	31.0	30.4	8.3

A mixture of oxides (quartz sand, magnesium oxide), metals (magnesium, aluminum), fluorine-containing (aluminum waste - Na_3AlF_6) and oxygen-containing components (KClO_4 energy additive) was used as the initial mixture for mica synthesis ($\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$):



As a result of the research, the following compounds were synthesized:

- **ferrochromium** (Fig. 1) with iron and chromium content in the target product of 32% and 66%, respectively. When analyzing the chemical composition of the ingot, we established that it consisted mainly of Cr, Fe and Al and was a solid solution of Fe-Cr. With an increase in the aluminum content in the initial mixture (from 21.5 to 28%), its content in the product increases from 0.25% to 9.0%, and the content of Cr and Fe gradually decreases from 66 to 60% and from 32 to 28%, respectively. Metallographic analyses revealed the identity of the product structure in the ingot center and its periphery. The microstructure of the alloy is represented by large crystals of ferrochrome solid solution separated by light boundaries. The grain microhardness at 50 g loading is $H_\mu = 290\text{--}410$ (kg/mm²). It has been established that the use of ASD-1 aluminum with potassium perchlorate as a reducing agent, the target product yield is 72%. The regularities of phase separation were studied by the authors more thoroughly in [1].

- **ferrotitanium** (Fig.2) with the content of Fe - 60%, Ti - 28.2%, and Al - 10%. Two structural components were revealed: a light phase based on $\text{Fe}_2\text{Ti}(\text{Fe}_2\text{AlTi})$, $H_\mu = 750\text{--}890$ (kg/mm²), and a dark field which is possibly Fe-Ti solid solution, $H_\mu = 490\text{--}580$ (kg/mm²), loading is 50g.

- **fluorophlogopite**-based mica (Fig.3). X-ray phase studies have shown that the synthesized product is a composite material based on monoclinic sodium fluorophlogopites $\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ and $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ and contains MgAl_2O_4 , SiO_2 , and some amount of free silicon in its composition (Fig. 3).

Metallographic studies have established that microhardness of the SHS-fluorophlogopite matrix (Fig. 4) at 50 g loading is $H_{\mu} = 140\text{--}300$ (kg/mm²), with the synthesized material density reaching 2.57 g/cm³.

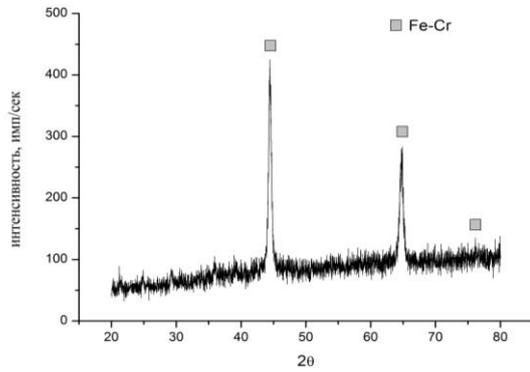


Fig. 1. X-ray pattern of synthesized ferrochromium.

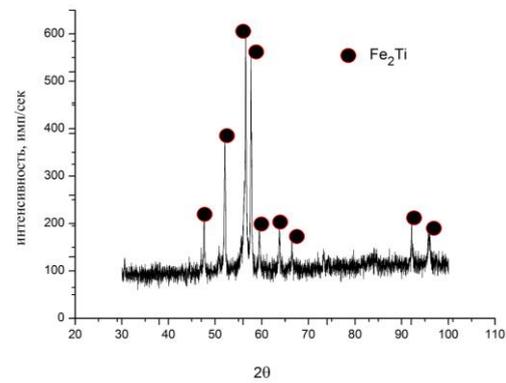


Fig. 2. X-ray pattern of synthesized ferrotitanium.

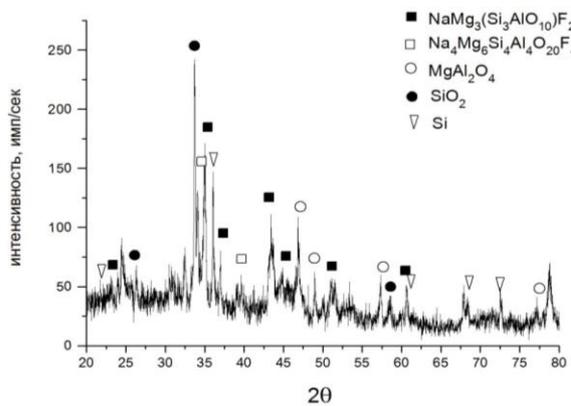


Fig. 3. X-ray pattern of synthesized material.

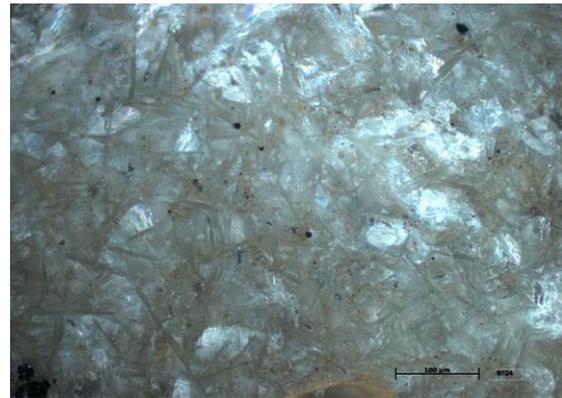


Fig. 4. Structure of the synthesized material based on SHS-fluorophlogopite.

Conclusions

According to the classification accepted in industry, the synthesized ferrochrome can be considered as a low-carbon ferrochrome with carbon content of 0.2% [4].

Ferrotitanium, close in composition to the industrial grade FTi30, artificial mica - fluorophlogopite and composite material on its basis of $\text{K(Na)Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4\text{--SiC}$ composition were synthesized.

References

- [1] A. R. Kachin, V. E. Loryan, I. P. Borovinskaya, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25(1), (2016) 59–61.
- [2] Sh. T. Azizov, A. R. Kachin, V. E. Loryan, I. P. Borovinskaya, A. S. Mnatsakanyan, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 23(3), (2014) 161–164.
- [3] V. E. Loryan, A. R. Kachin, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25(3), (2016) 155–158.
- [4] M. I. Gasik, N. P. Lyakishev, B. I. Emlin, *Theory and technology of ferroalloy production*. Moscow, Metallurgiya, 1998.

SPARK PLASMA SINTERING TECHNOLOGY: AN INTERESTING ROUTE TO PRODUCE DENSE MATERIALS WITH A FINE AND CONTROLLED MICROSTRUCTURE

**L. Minier¹, F. Naimi^{1,2}, S. Le Gallet¹, M. Ariane^{1,3},
and F. Bernard¹**

¹Lab. ICB, UMR 6303 CNRS-UBFC, 9 av. Alain Savary, B.P. 47870, 21078 DIJON Cedex, France;

²SINTERMAT SA, 7 Rue Alapetite 21150 Venarey-Les-Laumes, France

³SAYENS SATT, 64 Rue de Sully 21000 Dijon, France
e-mail: fbernard@u-bourgogne.fr

DOI: 10.30826/SCPM2018014

1. INTRODUCTION

The preparation of highly dense bulk materials with a grain size in the range of few hundred nanometers is currently the objective of numerous studies. The relative dearth of experimental data on mechanical properties of nanomaterials has been attributed to the difficulty in preparing dense bodies [1]. In fact, different processes have emerged during the twenty last years and allow today to attain materials having an ultra-fine grains and/or a nanometric structure. What they be produced by severe deformation plastic (SPD) or by consolidation of nanostructured agglomerate powders, these materials impose a perfect control of the processing parameters. Four decades ago, high energy ball milling of powder mixtures were reported to be efficient techniques for the preparation of nanostructured alloys. However, in such a case, it is necessary to add a consolidation step to obtain a fully dense material with a fine microstructure. However, during this operation along with densification, the grain growth also takes place and can dramatically change the nanostructure to microstructure [2]. Consequently, to obtain materials which are dense and nanostructured, it is necessary often to use non-conventional sintering techniques. One promising technique was the combination of

mechanical and field activations [3, 4]. A few years ago, the simultaneous effect of an electrical field combined with an applied pressure during the the sintering of mechanically activated powders was found to be suitable to produce good quality dense intermetallic compounds in a one step process [5, 6].

In this work, two solutions using mechanical and field activations will be investigated to - (i) synthesize and simultaneously densify nanostructured materials (i.e. reactive sintering including an exothermic reaction). The objective of the first part was to demonstrate the effectiveness of this approach in forming a variety of highly dense nanostructured intermetallics. - (ii) consolidate different nanostructured metallic powders prepared by ball milling for enhanced mechanical properties. The rapidity of the SPS process which limits the grain growth leads to a finer microstructure allowing a higher resistance.

Finally, many studies on the SPS technology concern often samples with small diameters for which homogeneous microstructures and densities are obtained. The originality of this work is to perform a sintering of metallic powders for producing large samples up to 250 mm in diameter.

2. SPS TECHNOLOGY

A process which also relies on field activation, called Spark Plasma Sintering (SPS), has been also developed and has received increased attention [7, 8]. The combination of mechanical activation and the SPS has been shown to be suitable for the production of materials having a microstructure and a consolidation level controlled [8]. In fact, the SPS process is a newly developed synthesis and sintering process that, it is claimed uses microscopic electric discharges between the particles under pressure [9]. This has been acknowledged to reduce significantly the synthesis and densification temperatures limiting the grain growth. This process is similar to conventional hot pressing, in that, the powders are loaded in a die (typically graphite) and a uniaxial pressure is applied during the sintering. However, instead of using external heating source, a pulsed DC current is allowed to pass through the sample and also through the electrically conducting pressure die (Fig. 1).



Fig. 1. Left: General view of SPS, Right: Schematic description of the SPS chamber.

Consequently, the powder is heated directly by Joule effect, by heat conduction or/and by both contributions. The main asset of SPS is to provide extremely rapid heating (up to several hundreds of $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) and cooling, which is an invaluable advantage in order to limit the grain growth during their processing. Finally, the production of industrial parts with microstructures to evolved properties is possible with costs and investments in terms of technology and process control [10–12].

3. RESULTS

a) Synthesis and simultaneously densification of nanostructured powder mixture [6]. It concerns the production of MoSi_2 by reactive sintering including an SHS reaction. Solid reactants (Mo and Si) in a stoichiometric ratio are milled for producing mechanically activated agglomerate composed of Mo and Si nanocrystallites. The green body is then exposed to sufficient pulsed DC current to a temperature at which the reaction occurs and, to a uniaxial pressure to consolidate the product. Thus, the control of SPS processing parameters allowed obtaining dense nano-organized MoSi_2 compounds, with a relative density of 98%. Specifically, an increase of the heating rate makes it possible to control the chemical composition by avoiding the formation of secondary phases such as Mo_5Si_3 . The dense nano-organized MoSi_2 produced at 1200°C reveals excellent mechanical properties. Indeed, a Vickers hardness of 13 ± 0.5 GPa and a fracture toughness of 5.8 ± 0.2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ are obtained for this latter whereas a dense commercial MoSi_2 (SuperKanthal 1800) presents a lower Vickers hardness (9.9 ± 0.6 GPa) and a lower fracture toughness (4.4 ± 0.2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

b) Consolidation of nanostructured powders prepared by mechanical activation [11]. Samples with a density greater than 99% were obtained starting from a micrometric powder (3–7 μm) with a true elongation of 42% and yield strength of 230 MPa. To increase the mechanical strength of the material, it is necessary to turn to other types of microstructures. Based on the Hall-Petch law which establishes the relationship between the elastic limit and the crystallite size of a polycrystalline material (Fig. 2), it is essential to get crystallite size as small as possible to increase the yield strength. For this, a mechanical activation on the previous Ni powders was accomplished by high energy planetary milling in order to reduce the crystallite size and to increase the rate of structural defects. However, to reach a density higher than 98% with milled powders, it is required to apply a higher uniaxial pressure compared to a micrometric powder. This is due to the fact that the milled powder grains are much harder making plastic deformation more difficult. This requires the use of SPS tools in WC–Co to apply axial stresses greater than 90 MPa. Consequently, for the realization of Ni disk of 60mm in diameter and 10mm in thickness, a sintering temperature of 750°C during 10 minutes (graphite tools) at 75 MPa and 550°C for 10 minutes with a higher pressure of 155 MPa (WC–Co tools). Currently the best compromise between yield strength and ductility is an Rp0.2% of 498 MPa and an elongation of 28%. These results are reported on the Fig. 2.

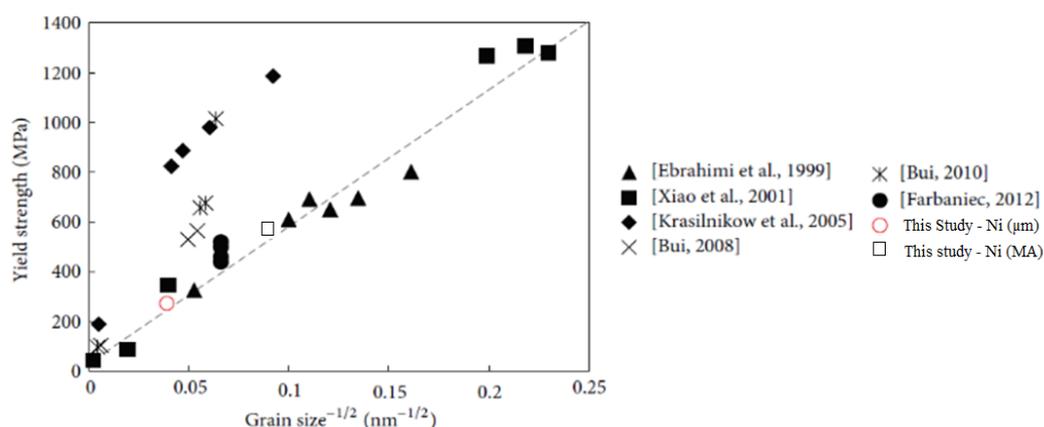


Fig. 2. Evolution of the yield stress versus the grain size for Ni.

c) Production of tungsten alloy large part by SPS [13]. In the literature, it is often reported the presence of thermal gradient on

larger specimens, these latter may be overcome by the use of Hybrid-SP machine developed by the company FCT System (H-HPD 320). As well, it was decided to verify the influence of this hybrid system on samples of larger diameters for which the complete protection via the use of graphite felt is no possible. Indeed, from simulations, it has been shown the need to limit the losses to the outside (i.e. temperature gap between axial and frontal pyrometers) by using an additional heating of the large die (Fig. 3a). Consequently, to produce larger W-alloy part (in diameter), the hybrid heating is essential to ensure the thermal homogeneity within the sample as shown in Figure 3b which compares the temperature gap between frontal and axial pyrometers in the case of hybrid and non-hybrid SPS.

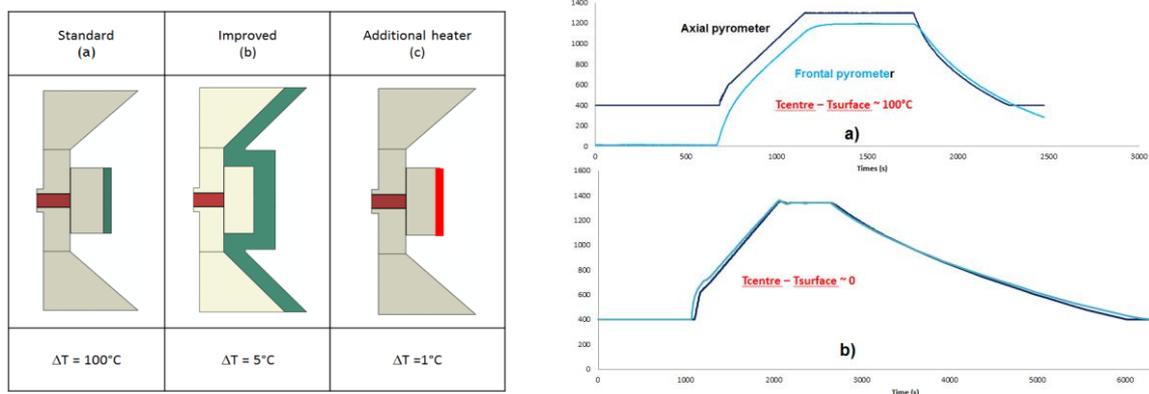


Fig. 3. Left part: SPS configurations: a) “standard” insulation using only graphite felt on die surface, b) “complete” insulation using graphite felt on all graphite parts c) using an “additional heating” available on SPS hybrid machine; Right part : Evolution of the temperature gap on the case of : a) “standard” configuration” and b) with an additional heating.

Consequently, a large disk of 250 mm (13 mm in thickness) has been sintered by Hybrid-SPS. The results summarized show a very good homogeneity of the microstructure all along the sample. Indeed, the variation of the density along the diameter is low, since the density remains close to 99% of the theoretical density. Similarly, analyzes of the tensile curves, show a good homogeneity in terms of tensile strength and elongation which is a close to respectively 780 MPa and 8%. Thus, this work clearly highlights the interest of the SPS hybrid machine to produce large components with a homogeneous microstructure and a uniform density.

4. CONCLUSION

SPS technology is really an attractive method, in the scope of the powder metallurgy, for sintering different kind of powders (metallic, ceramics, polymers) in order to produce dense materials with an ultra-fine microstructure. In addition, many authors showed clearly the formation of thermal gradient associated with the use of electric current for heating by Joule effect a powder. Such a thermal gradient is often amplified for the larger samples. However, we show that it is possible to limit this thermal gradient by using a specific insulation system when the dimension of sample is small or by using an additional heating system when the dimension of parts is larger. Finally, a homogenous disk of 250 mm in diameter made from W-alloy powder was obtained using the hybrid SPS machine. A verification of the homogeneity was performed using tensile tests and density measurements. The production of pieces with microstructures to evolved properties is possible with costs and investments in terms of technology and process control. The creation of SINTERMAT is one of a perfect example.

References

- [1] H. Hahn, K. A. Padmanabhan, *Phil. Mag.*, B, 76, (1997) 559–571.
- [2] R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic, C. J. Maggiore, *Mater. Sci. Eng. A*, 155, 75, (1992).
- [3] Z. A. Munir, I. J. Shon, K. Yamasaki, U.S. Pat. No. 5 794 113, Aug. 11, (1998).
- [4] Z. A. Munir, F. Charlot, E. Gaffet, F. Bernard, US Pat. No. 6 200 515, March 13, (2001).
- [5] F. Bernard, F. Charlot, E. Gaffet, Z. A. Munir, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(5), (2001) 910–915.
- [6] C. Gras, F. Bernard, F. Charlot, E. Gaffet, Z. A. Munir, *J. Mater. Res.*, 17(3), (2002) 542–549.
- [7] M. Tokita, *J. Soc. Powder Technol.*, Jpn., 30(11), 790, (1993).
- [8] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. C. Cao, *Mater. Sci. Eng. Reports*, 63(4–6), (2009) 127–287.
- [9] M. Omori, *Mater. Sci. Eng A*, 287, (2000) 183–188.
- [10] C. Wolff, S. Mercier, H. Couque, A. Molinari, F. Naimi, F. Bernard, *Mechanics of Materials*, 100, (2016) 126–147.

- [11] F. Naimi, L. Minier, S. Le Gallet, H. Couque, F. Bernard, *Journal of Nanomaterials*, 2013, Article ID 674843, (2013) 11 pages.
- [12] G. Ji, F. Bernard, S. Launois, T. Grosdidier, *Mat. Sci. Eng. A*, 559, (2013) 566–573.
- [13] H. Couque, F. Bernard, F. Naimi, M. Ariane, On the homogeneity of nanostructured tungsten alloy plates 30 to 250 mm in size elaborated by SPS, *Proceedings POWDERMET 2016* edited by C. Blais and J. Hamilton, 90 (2016).

MANUFACTURE OF PRODUCTS FROM BORON-CONTAINING MATERIALS BY THE METHOD OF COMBINED STATIC-PULSE COMPACTION

V. A. Mironov¹, V. A. Glushenkov², Yu. S. Usherenko³,
I. S. Belyaeva², P. I. Stankevich¹, and K. I. Irisheva¹

¹Riga Technical University, Riga LV-1658, Latvia

²Korolev Samara National Research University,
Samara, 443086 Russia

³Belarusian National Technical University, Minsk, 220013 Belarus

DOI: 10.30826/SCPM2018015

Introduction. One of the directions of the method of magnetic-pulse compaction of powder materials (MPCP) is the production of tubular and rod products [1]. However, the main limitation in the application of the method are related to the quality of products as pressing in a rigid mold with a planar inductor does not provide the desired density and compaction of the powder material in a thin-walled shell with radial inductor does not allow to obtain a uniform density along the length [2, 3]. In this connection, a great interest is caused by the combined methods of MPCP, in particular static-dynamic compaction [4, 5]. In [6, 7] these methods were considered in connection with the utilization of brittle, solid and hazardous process waste. This paper presents the results of experimental studies of long-length products obtained from boron-containing powder materials.

Experimental part. Samples were made from boron-containing compositions with a boron content of 80%, tungsten 3–5%, and the rest is aluminum. The compositions are prepared by pre-grinding the boron-tungsten filaments into powder of average particle size of 20 μm and subsequently mixed with aluminum powder. The composition was filled into an electrically conductive copper shell with a diameter of 18 mm with a wall thickness of 1.0 mm. The volume of powder in each sample was 2.5 cm^3 . To obtain the samples, the scheme of the combined MPCP method combining the dynamic radial load (magnetic-pulse compaction) and the static longitudinal

load (longitudinal drawing) was used (Fig. 1). The dynamic load was effected periodically with a repetition rate of 1–2 s and a magnetic pressure of 150–350 MPa.

During the magnetic pulse compaction of the powder composition on the MIU-10 [8] unit, the magnetic field strength was measured using an inductance sensor of sensitivity $S = 1.75 \times 10^9$ [(A/m * Hz/V)], which was located in the gap between shell and turns of the inductor. An inductor with a diameter of 20 mm was used. The sensor was connected to a 44X_s-A memory oscilloscope through a voltage divider with a factor ($K = 1:10$) [9].

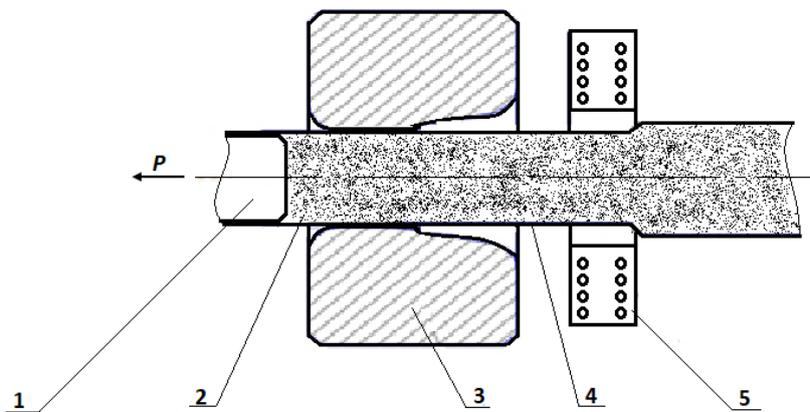


Fig. 1. Scheme of combined compaction of powder in a shell. 1 stub, 2 metal thin-walled shell, 3 drag, 4 powder, 5 coil.

At discharge energy $W = 2.9$ kJ (charge voltage $U = 12.5$ kV) the discharge pulse frequency was $f = 25.6$ kHz. The voltage amplitude in the sensor for the first half-wave $U = 240$ – 250 V. The calculated value of the maximum intensity of the electromagnetic field H was $16,7 \cdot 10^6$ A/m, and the magnitude of the impulse pressure $P = 175$ MPa. Compaction was carried along the length of the shell.

Static step is a drawing of a shell with a powder composition while moving it through a die. Static axial loading of the powder composition was carried out on a universal testing machine TSDMU-30 type with a maximum force of 30 tons-force [9]. Samples after drawing and subsequent sintering have a smooth calibrated surface, are easily machined (Fig. 2).

The microstructure of the material differs from the original (a) higher density and has a fine-grained structure (b).



Fig.2. General view of samples after MPCP, drawing and sintering at a temperature of 900°C. Diameter- 16 mm and length- 50 mm.

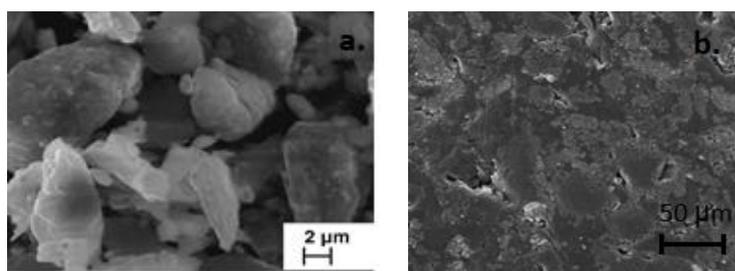


Fig. 3. The microstructure of the Al–W–B after MPCP (a) and after drawing and sintering at a temperature of 900°C (b).

Conclusions. The possibility of performing combined (static-dynamic) compacting of powders encased in a shell is investigated. The method provides an improvement in the quality of the surface and increases the density of the material.

References

- [1] V. Mironov, Magnetic pulse pressing of powders and spaping of powder products. In Proc. of the Int. Conf. Powder metallurgy PM-94, Paris, 1994.
- [2] V. Ivanov, A. Kaigorodov, V. Hrustov, S. Pararin, A. Spirin. Hard alumina-based ceramics fabricated by the use of magnetic pulsed compaction of composite nanopowders. www.nanorf.ru | Bd 1 | №1—2, 2006 (in Russian).
- [3] I. Molochkov, M. Leruma, V. Mironov, U. Sedmalis, *Glass and Ceramics*, 10, (1989) 15–17.
- [4] V. Mironovs, A. Korjamins, A. Tatarinov, E. Barone, V. Glushchenkov, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 251, (2017) 012020.
- [5] V. Mironov, P. Stankevich, I. Belajeva, V. Glushchenkov. Static – dynamic compaction of powder materials. *Proceeding of the 15th*

International Scientific Conference “Engineering for rural development”, Vol.15, Jelgava, 2016.

[6] V. A. Glushenkov, V. A. Mironov, I. A. Belyaeva, A. E. Burmistrov, I. S. Usherenko, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 218, (2017) 012005.

[7] V. Mironovs, Y. Usherenko, P. Stankevich, E. Barone, Key Eng. Mater., 721, (2017) 275–279.

[8] R. Yusupov, V. Glushchenkov, Installations for magnetic-impulse processing of materials. Samara, (2013) 213 p. (In Russian).

[9] V. Gluchenkov, V. Karpuhin, Tehnology of magnetic-pulsed Processing, Samara, ZAO Publishing house Fedorov (2014), 208 p. (In Russian).

SOME PECULIARITIES OF CERAMIC MATERIAL MICROSTRUCTURES SYNTHESIZED IN Ti–B–N–C–Me SYSTEMS

**G. Oniashvili, Z. Aslamazashvili, G. Tavadze, A. Berner,
M. Chikhradze, and G. Zakharov**

Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute,
Tbilisi, 0186 Georgia
e-mail: Oniash@gtu.ge

DOI: 10.30826/SCPM2018016

In line with the scientific and technical development of materials science it is important to elaborate effective technologies for production of new multifunctional materials that can work in extreme conditions [1, 2]. At the same time one of the main aim of scientific researches is to focus the production on energy and resource saving ecologically safe technologies and their realization. In this point one of the prospective directions is the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

One of the main goals of this work was to avoid applying deficit, expensive, limited materials and complicated technologies for obtaining high-quality, ceramic materials. Accordingly, our product will be cheap and easy for production in both technological and economic aspects.

At this stage we have decided to elaborate materials, possible to obtain by using relatively simple technology- SHS compaction in combustion regime and not in hot explosive compaction regime which itself requires increased power/energy expenses.

While obtaining compact synthetic composite ceramic material by pressing of synthesized hot SHS product, it is most important to select optimal technology parameters. These parameters are the time and pressure characteristics. After correct selection of these characteristics the authors obtained compacts in the Ti–B–N–Me and Ti–B–N–C–Me systems with the following characteristics: they are practically non-porous materials, the porosity – 0.4% and 1.2% respectively, hardness

– 91.5–92.5 HRA and 92.3–93.3 HRA respectively, density - 4.3–4.4 g/cm³ and 4.5–4.7 g/cm³ respectively (with porosity – 0.4% and 1.2%, hardness – 91.5–92.5 HRA and 92.3–93.3 HRA, density - 4.3–4.4 g/cm³ and 4.5–4.7 g/cm³ respectively).

These materials resist once-only (single) dynamic impact possessing energy 18000–20000 joules, with the weight of manufactures 68–65 kg/m² (6.8–6.5 g/cm²).

The knowledge of regularity of transformation of initial components into a final product allows identifying not only the optimal composition and the technological parameters for obtaining the materials, but also we can forecast exploitation properties of these materials [3].

Fig. 1 represents the Ti–B–N–C–Me microstructure. In the points on this microstructure, which are corresponding to different phases on the Ti–C–N and Ti–B systems basis and to the fourth period d-element metal and/or the alloys on their basis. The phases chemical microanalysis is made by means of electron probe and for each point is defined the composition of these phases and the elements concentration (Table 1).

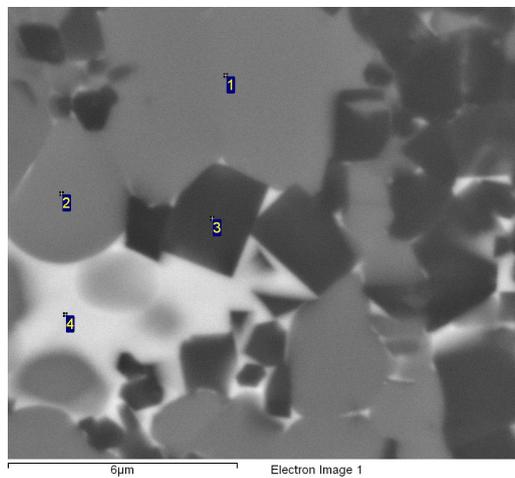


Fig. 1. Microstructure of Ti–B–N–C–Me.

Table 1.

Point 1			Point 2			Point 3		
Element	Weight	Atom %	Element	Weight	Atom %	Element	Weight	Atom %
C K	7.1	21.3	C K	6.6	20.1	B K	27.7	62.9
N K	5.1	13.0	N K	4.6	12.0	Ti K	72.3	37.1
Ti K	87.8	65.7	Ti K	88.8	67.9			

The material mainly consists of two phases: one of them based on Ti–B (Titanium Diboride) system ~ 16–17% and the second based on Ti–C–N (Titanium CarbonNitride) system ~ 79–80%.

For more clarification on Fig. 2 there is shown as evidence different phases in various colors. In red - phase TiB_2 , in green – phase on T–C–N elements, and in blue – copper.

The fundamental study of microstructure and content showed (Fig.3) that the material obtained in Ti–B–N–C–Me system consists of 2 two types of grains: pillar/needle type, and round/ spherical.

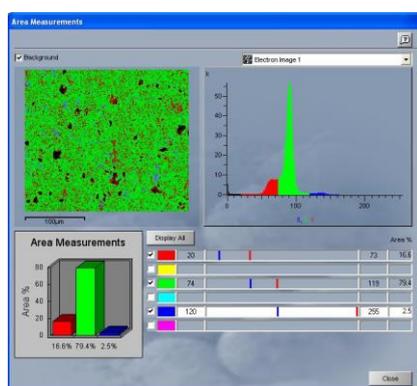


Fig. 2 Microstructure of Ti–B–N–C–Me. In red - phase TiB_2 , in green – phase on T–C–N elements and in blue – copper.

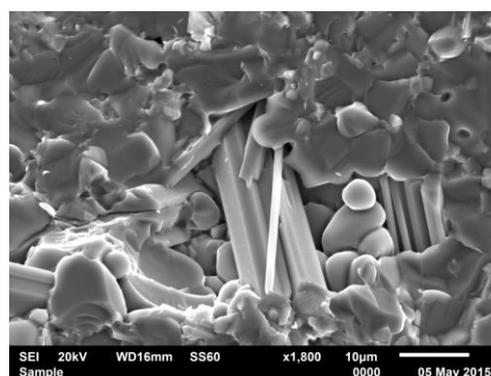


Fig. 3 Microstructure of material obtained in Ti–B–N–C–Me system.

The chemical microanalysis by electrical probe showed that the pillar/needle type grains belong to the TiB_2 phase, while round/spherical grains belong to the phase on TiCN base (Fig. 4, Table 2).

The microstructure is ultrafine dispersed. It is particularly typical to the one dimension of pillar/needle type grains of TiB_2 phase, which is several hundred nanometers.

According to the authors opinion the resistance against high dynamic loadings and blows of the materials fabricated in Ti–B–N–Me and Ti–B–N–C–Me systems by SHS method, can be explained by the peculiarities of microstructure, which cause the accumulation of destroying energy and as a result increases the resistance of material. It can be predicted that while penetrating the destroying energy indenters in materials of above-mentioned systems, at first stage there is a crash of pillar/needle type grains. Those grains have higher hardness than the spherical grains on the base of TiN and TiCN phase.

Those spherical grains itself have higher viscosity and plasticity than the grains of TiB₂ phase. While crashing the pillar/needle type grains there is accumulation of portion of destroying energy, though at the first stage there is no disorganization of TiN and TiCN phases, as they are characterized with higher viscosity and plasticity. As a result, we have delayed crack formation and crashing, which provides the crack-resistance and increasing the lifetime of product.

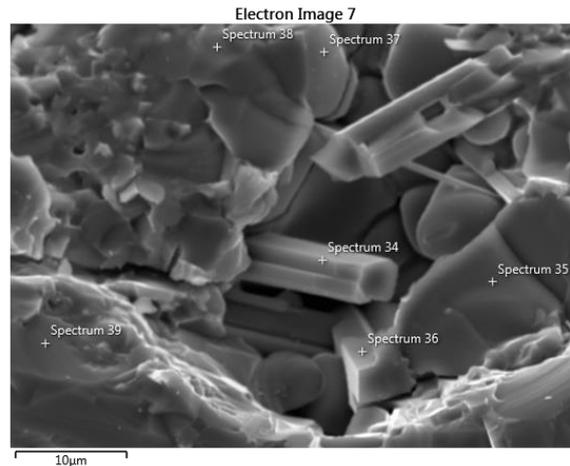


Fig. 4 Microstructure of material of Ti–B–N–C–Me system with microanalysis of relevant spectrums (Table 2).

Table 2.

Result Type	Weight %					
Spectrum Label	Spectrum 39	Spectrum 34	Spectrum 35	Spectrum 36	Spectrum 37	Spectrum 38
B		25.10		22.65		
C	9.26	11.16	9.20	11.42	7.08	7.91
N	13.08		12.64		10.75	14.46
Ti	77.66	63.26	78.16	65.92	82.17	77.63
Cu		0.48				
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

References

- [1] G. A. Steinlage, R. K. Roeder, K. P. Trumble, K. J. Bowman, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 75(4), (1996).
2. I. P. Borovinskaya, *SHS-Ceramics: Synthesis, Technology, Production, Science for Production*, 10 (42), 2001.
3. G. Sh. Oniashvili, Z. G. Aslamazashvili, G. V. Zakharov, G. F. Tavadze, M. N. Chikhradze, T. A. Dzigrashvili, A. Berner, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 22(4), (2013) 185–188.

MULTI-SCALE MODELING OF THE MECHANICAL ACTIVATION OF METALLIC POWDERS IN PLANETARY BALL MILLS: FROM BALL MOTION TO POWDER TRANSFORMATIONS

O. Politano, A. Fourmont, S. Le Gallet, and F. Baras

ICB, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté,
9 Av. Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

DOI: 10.30826/SCPM2018017

Despite the large use of High Energy Ball Milling (HEBM) in labs [1], many open questions remain about the efficiency of the process as a function of grinding parameters. It was commonly admitted that the efficiency of HEBM results from high-energy hits with the balls. Recent works [2] contradict this assessment. Indeed, the dynamics of the ball motion during high energy ball milling was investigated *in-situ* using high speed video recording and the conclusion was that shear deformation due to friction do play a major role in the microstructural transformations [2]. Another important aspect concerns the transformations induced by HEBM in reactive powder mixtures to produce new phase (i.e. mechanical alloying) or to enhance their reactivity. In order to investigate these aspects, we developed a multi-scale modeling ranging from the ball motion in the vial to the effect of ball hit on the powder at the nanometric scale.

We focused on the case of HEBM with a small number of balls (1–5). The *in-situ* images of milling (Activator-2S) were analyzed and the milling mode was described as a function of milling parameters (number of balls, size of the balls, vial and disk angular velocities). The trajectory of grinding balls was calculated using discrete element modeling (DEM) in the conditions corresponding to experiments. The behavior of a grinding ball was characterized and classified as stagnant, centrifugal or free-flying. In each case, the associated processes were evaluated. In the case of a free-flying ball, the number of collisions between the balls or between the balls and the walls was estimated. In the case of a stagnant or centrifugal ball, the

sliding/rolling ratio was obtained. In the case of two stagnant balls, Fig. 1 shows the specific rolling done by the balls. The analysis based on one single ball demonstrates the inadequacy of the usual geometrical model [3] and provides a new insight in the understanding of milling effects. This study aimed at providing a guide for a more efficient use of HEBM.

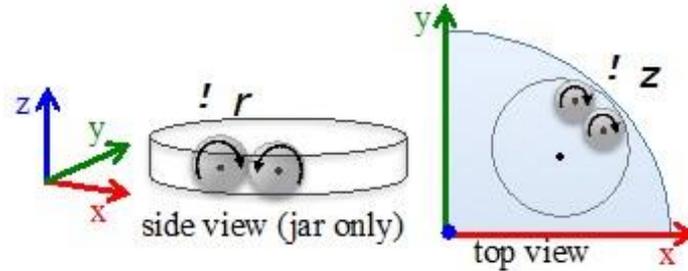


Fig. 4: Schematic representation of two balls in the jar. Side view with rotation around the instantaneous radial direction of the ball inside the jar. Top view with rotation of balls around the z-axis. Only a quarter of the disk is represented.

The effects due to the ball on a powder particles mixture were analyzed by means of a microscopic approach. The idea here is to develop molecular dynamics simulations in order to study the possible mechanisms (compaction, shear, plastic deformation, welding, fracturing) that can be observed during HEBM when we vary the ratio ω/Ω between the rotating speeds of the sun wheel (Ω) and grinding vial (ω). These elementary processes could be incorporated into a Monte-Carlo model to reach long time scale behavior [4].

We will present here our calculations to mimic the first impact due to grinding balls. We considered a set of spherical Al and Ni particles submitted to a rapid compression. As shown in Fig. 2, the compression produces a compaction of the powder by removing empty spaces between the particles. Once the particles are compacted, they start to undergo a plastic deformation. Indeed, the ductile Al mostly deforms whereas Ni remains more spherical. An increase of the number of atoms in mixing zones is observed. A detailed atomistic analysis allows us to follow the progressive amorphization, the induced chemical mixing and the possibility of recrystallization due to this first hit.

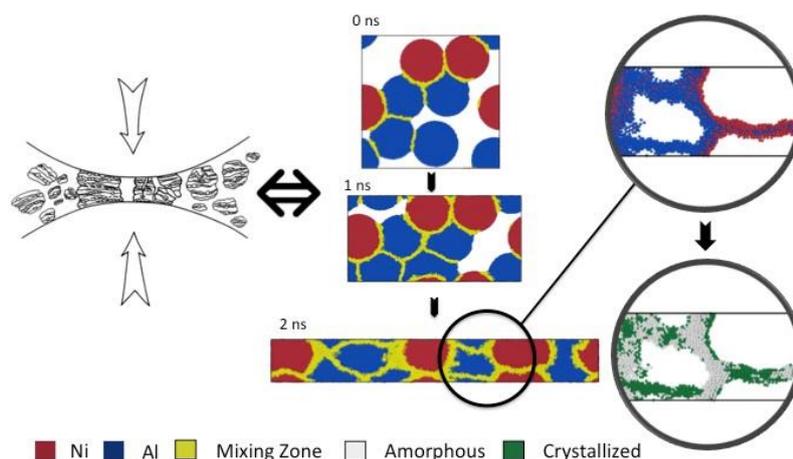


Fig. 5. Schematic representation of the impact between two spherical grinding balls and powder (left). Snapshots of the simulated system (right). Initial system with randomly distributed particles in a cubic simulation box (0 ns). Final system after 75% of compression (2 ns). Red particles are Ni and blue ones are Al. Particle diameter is 9 nm. Yellow atoms are atoms that belong to a mixing zone. An atom is considered as "mixed" if one of its nearest neighbors was initially in another particle.

These investigations were realized in the framework of a joint French-Russian PHC Kolmogorov 2018 project between the laboratory ICB (University of Burgundy, Dijon) and the Functional Nanoceramics Laboratory (National University of Science and Technology Misis, Moscow).

References

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progr. Mater. Sci.*, 46, (2001) 1–184.
- [2] A. S. Rogachev, D. O. Moskovskikh, A. A. Nepapushev, T. A. Sviridova, S. G. Vadchenko, S. A. Rogachev, A. S. Mukasyan, Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures, *Powder Technol.*, 274, (2015) 44–52.
- [3] M. Abdellaoui, E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment, *Acta Metall. Mater.*, 43, (1995) 1087–1098.
- [4] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron, G. Martin, Order-disorder transformation in Fe–Al under ball milling, *Phys. Rev. B*, 52, (1995) 4006–4016.

SYNTHESIS OF MATERIALS OF DIFFERENT POROSITY FROM MIXTURES OF OF ALUMINUM, BORON AND TITANIUM FINE POWDERS AND LARGE GRANULES OF VT6 ALLOY

M. A. Ponomarev and V. E. Loryan

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, RAS, Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: map@ism.ac.ru; loryan@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018018

The aim of the study was to obtain a porous material in Al–Ti–B system in a single technological stage by of self-propagating high-temperature synthesis in specially structured, lay-by-layer-pressed samples from model mixtures consisting of fine powders of titanium and boron with coarse powder additives in the form of spherical aluminum-clad granules of titanium alloy VT6. In model powder mixtures (Ti–Al, Ni–Al, Ti–B systems) with coarse particles of one of the components studied earlier, the compacts were preliminary heated in the furnace to 800–1000°C for initiation of the synthesis [1]. In Al–Ti–B system under study synthesis can be carried out without a preliminary heating because the chemical reaction between fine powders of titanium and boron, acting as a "chemical furnace" [2], can provide heating and reaction with large clad granules of the titanium alloy. A wide range of particle dispersion of the metal components of the powder mixture can provide a multiscale porosity of the resulting material: from macropores of several hundred microns to pores of submicron size. Stages in the course of the synthesis make it possible to obtain a product similar in structure to the composite material [3], since the pores of the boride matrix resulting from the chemical reaction between the fine components can be filled with a melt (intermetallic compound and metal alloy) formed by melting and chemical reaction in the clad granules, with the formation of the material final structure.

(Ti + Al) + (Ti + 2B) model mixtures were used in the experiments. Black amorphous boron (99.8 wt %) with a particle size $d_b = 0.2\text{--}6\ \mu\text{m}$ was used as the nonmetal component in the mixtures. The metal components included:

- Ti powder of the type PTS (average particle size – $d_1 \approx 120\ \mu\text{m}$, chemical impurities content in titanium (wt %): N – 0.08, C – 0.05, H – 0.35, Fe + Ni – 0.4, Si – 0.1, Cl – 0.004.
- Large particles of Ti(s) + Al consisting of mono-dispersed spherical granules of titanium alloy covered with aluminum layer. The chemical composition of Ti(s) granules obtained by PREP (plasma rotate electrode process) corresponded to VT6 alloy (major elements (wt %): Ti – 86.45–90.9, Al – от 5.3 up to 68, V – 3.5 up to 5.3). The specific surface area of the granules was $0.64\ \text{m}^2/\text{g}$; the average diameter - $d_1 = 290 \pm 30\ \mu\text{m}$. To obtain clad particles, the powder mixture of Ti(s) + Al (36 wt % aluminum powder ASD–4 and 64 wt % of VT6 alloy granules) was pressed into billets (up to a relative density of 0.5) and heated in argon atmosphere above the melting point of aluminum (to $\sim 700^\circ\text{C}$) during a short time ($< 10\ \text{min}$) with the following cooling (to 20°C); then the billets were crushed into separate rounded forms of clad particles (Ti(s) + Al) with the coating thickness $\sim 20\text{--}30\ \mu\text{m}$ and average diameter (d_2) – $d_2 = 320 \pm 30\ \mu\text{m}$. The composition, element distribution and particle structure are shown in Fig.1.

A mixture of Ti (d_1) + 2B (69 wt % titanium and 31 wt % boron on the expectation of the final TiB_2 product) was prepared from titanium Ti (d_1) and boron. Mixtures of $a(\text{Ti}(s) + \text{Al}) + (1-a)(\text{Ti}(d_1) + 2\text{B})$ were formed from Ti (d_1) + 2B and clad particles (Ti (s) + Al) (a is the mass fraction of clad particles in the mixture, the change interval $a = 0\text{--}0.8$). Sequential portion packing of "thin" layers of $a(\text{Ti}(s) + \text{Al}) + (1-a)(\text{Ti}(d_1) + 2\text{B})$ mixture was used when filling cylindrical shapes (length - 43 mm, inner diameter – $D = 4\text{--}4.4\ \text{mm}$, outer diameter – $D_o = 7.8\ \text{mm}$) made of quartz glass ($D/d_2 > H$, $D/d_2 \gg H$, $D/d_2 \gg 1$, $D/d_2 \sim 13$) [4].

Each layer of the mixture was packed due to the momentum received from the impactor of $m = 684\ \text{g}$ falling from the height $h = 43\ \text{mm}$. The height of the layers was $1200\text{--}1400\ \mu\text{m}$. The sample contained 19–23 layers. The size of the portions contributed to the formation of fragments with ordered arrangement of clad granules in the layers. Packing within "thin" layer was achieved due to the

movements and stacking of clad particles into denser and ordered fragments (without particle destruction). Boron ($D/d_b \sim 1000$, $d_2/d_b \sim 100$) and titanium particles Ti ($d1$) ($d_1/d_{d1} \sim 2.5$, $d_2/d_{d1} \sim 3$) being finely dispersed in the mixture served as a "solid lubricant" for coarse-dispersed clad particles (Ti (s) + Al), increased their mobility, and provided structuring. The synthesis proceeded in argon atmosphere (at 1 atm). The quartz form and the plugs at its ends prevented a change in the dimensions of the sample. The temperature in the synthesis wave was recorded with tungsten-rhenium thermocouples (type A, the diameter of the junction with the protective layer 0.25–0.35 mm) with a QMBox 4050–8–1 temperature recorder to the computer ASUS–A52J. The combustion rate was determined from video recording with Sony HDR–CX130E. Electron microscopy was performed using a field-emission SEM LEO 1450 VP Carl Zeiss.

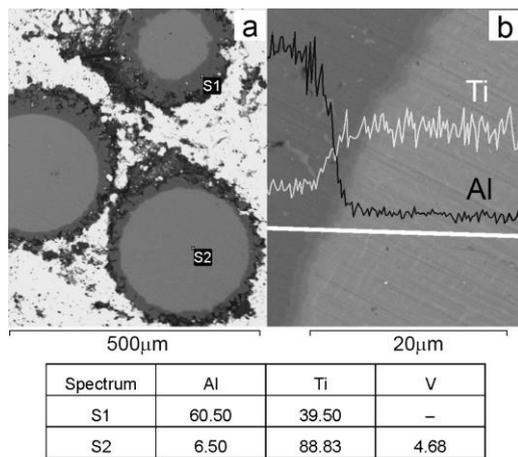


Fig. 1. Structure and composition (wt %) (polished particles in Wood alloy): a) composition in the layer (S1) and in the center of the clad particles (S2); b) distribution of elements (Ti and Al) near the transition zone.

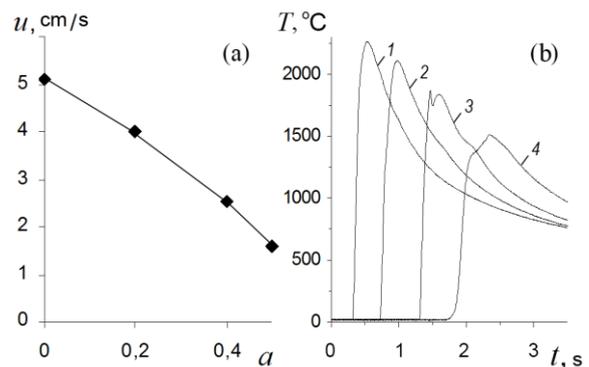


Fig. 2. Dependence of combustion parameters on a : a) average burning rate; b) thermograms: 1 $a = 0$; 2 $a = 0.2$; 3 $a = 0.4$; 4 $a = 0.5$.

The synthesis in the samples from the mixtures of $a(\text{Ti (s) + Al}) + (1-a) (\text{Ti (d1) + 2B})$ proceeded in the combustion mode at $a = 0-0.5$ with the initial temperature $T_0 = 20^\circ\text{C}$. The average combustion rate (u) decreased from 5 cm/s at $a = 0$ to 1.5 cm/s at $a = 0.5$ (Fig. 2a). The temperature profiles in the combustion wave $T_b = f(t)$ are shown in Fig. 2b. With an increase in a the maximum temperature T_b in the

combustion wave decreased from 2260°C – at $a = 0$ to 1515°C – at $a = 0.5$. At $a \geq 0.6$ and $T_0 = 20^\circ\text{C}$ the samples did not burn. On thermograms $T_b = f(t)$ nonmonotonic changes were observed (curve 3 in Fig. 2b), which are related to the stage-character of the synthesis process. The interlayers of Ti (*d1*) + 2B mixture between titanium clad particles in the samples of $a(\text{Ti} (s) + \text{Al}) + (1-a) (\text{Ti} (d1) + 2\text{B})$ are 100–200 μm thick. In the heating zone titanium particles of the dendritic structure and, in particular, the finest particles undergo the fastest heating (the fraction of particles smaller than 40 μm in the Ti (*d1*) composition is ~ 30 mass %). In thin (up to ~ 150 μm) samples between their flat walls the synthesis in Ti + 2B can pass with high combustion rates [5]. It explains the fact that the rapid heating of a Ti (*d1*) particle to the titanium melting point causes Ti (*d1*) + 2B combustion in the interlayers around the clad particles located in a single transverse monolayer. Combustion of Ti (*d1*) + 2B mixture acts as a "chemical oven" and leads to heating of clad particles, melting of aluminum coating and Ti (*s*) granules and their mutual reaction. The resulting melt will penetrate into the surrounding boride layer.

The synthesis product has a developed porous structure (depending on a) and the total porosity of ~ 45 –60%; the closed porosity being 1–5%. With an increase in a , the total porosity decreases and the closed porosity increases. Four types of the pore size are distinguished (Fig. 3):

- large spherical macropores (~ 300 –350 μm in diameter, Fig. 3a) connected with each other by capillaries (diameter: ~ 20 –30 μm at $a = 0.2$, ~ 20 –100 μm at $a = 0.5$); they appeared on the spot of clad particles as a result of capillary spreading of the melt into the pores of boride matrix;
- pores of irregular shape of medium size (~ 10 –120 μm) which appeared in the spot of Ti(*d1*) particles after melting and spreading of the melt into the surrounding boron [6];
- small pores of round shape (~ 1 –5 μm in diameter) which appeared in the interaction stage of the finest titanium particles Ti(*d1*) with boron; when the melt is spreading from the particles (Ti(*s*) + Al) into the boride matrix, the fine pores are partially or completely filled with aluminum and titanium aluminide;

– pores of submicron size ($< 1 \mu\text{m}$) which appeared during phase formation and located between the grains or were captured by the growing faces of crystalline boride grains.

The synthesis product microstructure around macropores depends on the parameter a – at $a = 0.2$ it is fine-grained, at $a = 0.5$ – coarse with elongated crystallites (Fig. 3). The presence of the structures with elongated crystallites in the near-surface layer ($\sim 10 \mu\text{m}$) indicates intensive interaction of the melt with the matrix material. The transition from the coarse-grained structure near the macropores to the fine-grained structure of the boride matrix (with crystals of submicron and micron size $\sim 200\text{--}1000 \text{ nm}$) apart the macropores is shown in Fig. 3c. At low values of $a = 0.2$, the melt from $(\text{Ti}(s) + \text{Al})$ particles completely spreads through the capillaries of the matrix, and the matrix structure from titanium diboride crystallites is clearly visible on the inner surface of the macropores (Fig. 3b). At $a = 0.5$, there is more melt and the structure of the matrix on the macropore surface is hardly seen under a thin layer of the intermetallic compound (Fig. 3c). The phase composition of the synthesis product and the distribution of elements in different sections of the sample correspond to the staged nature of the processes occurring in the synthesis wave (Fig. 4). The areas with a dark-gray phase correspond to an increased content of boron and titanium (points $S3$ and $S4$) and TiB_2 phase (according to X-ray phase analysis). In the lighter regions around the grains of the dark gray phase ($0.5\text{--}1.5 \mu\text{m}$), distinct broad light gray interlayers predominate ($0.3\text{--}0.6 \mu\text{m}$) and an increased content of aluminum, titanium and vanadium (points $S2$ and $S5$) is observed; it corresponds to titanium aluminides (Ti_3Al and TiAl – according to XRA) which appears as a result of the reaction in the melt of the particles $(\text{Ti}(s) + \text{Al})$ and capillary spreading of the melt into the pores of the matrix. The presence of aluminum in some dark regions and the absence of vanadium (points $S1$, $S3$ and $S4$) in the same place may indicate the filling of the smallest micropores of the matrix fragments with only the aluminum melt from the clad layer during the first stage of synthesis – combustion of $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$ interlayers. The element distribution between the macropores proves that the melt spread from the clad particles into the matrix over a distance of more than $70 \mu\text{m}$ (since vanadium from the VT6 alloy granules is detected at $S5$). The main phases present in the synthesis product are TiB_2 , TiAl , Ti_3Al and

a relatively small amount of TiB phase. The content of other phases is not sufficient for confident identification. With an increase in the fraction of clad particles of VT6 alloy ($a = 0.2$ – 0.5), the content of TiAl, Ti₃Al, TiB phases increases.

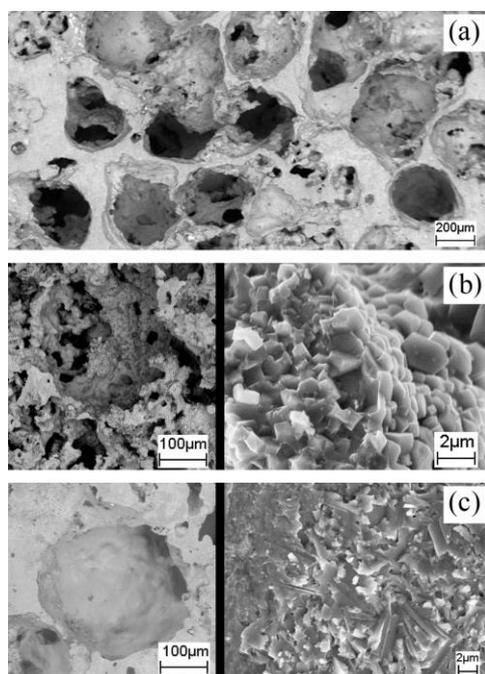


Fig. 3. Structure consisting of macropores ($a = 0.4$, polished section) – (a); macropore and cleavage structure: $a = 0.2$ – (b); $a = 0.5$ – (c).

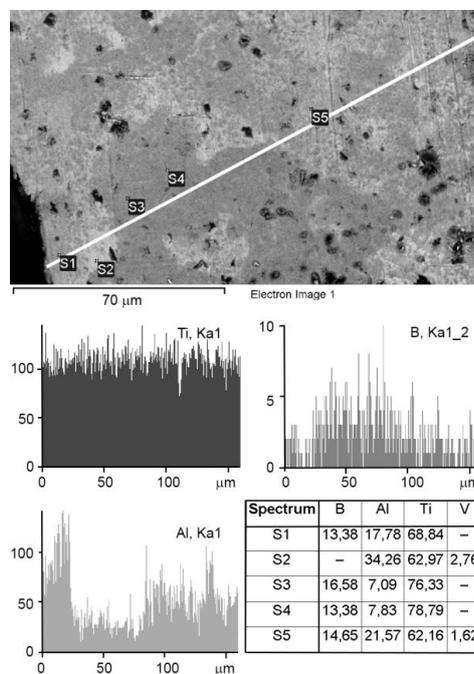


Fig. 4. Synthesis product microstructure, composition in the points, and element distribution along the line (wt %), ($a = 0.5$, polished section).

References

- [1] M. A. Ponomarev, V. E. Loryan, A. S. Shchukin, A. G. Merzhanov, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 22(4), (2013) 202–209.
- [2] A. G. Merzhanov, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 20(1), (2011) 61–63.
- [3] O. K. Lepakova, L. G. Raskolenk, Yu. M. Maksimov, *Comb. Explos. Shock Waves*, 36, (2000) 575–581.
- [4] M. A. Ponomarev, V. E. Loryan, A. G. Merzhanov, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 21(1), (2012) 51–54.
- [5] M. A. Ponomarev, V. A. Shcherbakov, A. S. Shteinberg, *Doklady Akademii Nauk - Proceedings of the Russian Academy of Sciences (Doklady Chemical Technology)*, 340, (1995) 642–645.
- [6] T. S. Azatyan, V. M. Mal'tsev, A. G. Merzhanov, V. A. Seleznev, *Comb. Explos. Shock Waves*, 16(2), (1980) 163–167.

SIMULATION OF SPATIAL ORDERING OF POWDER MIXTURE PARTICLES WHEN PACKED IN SQUARE MATRICES USING AN EXAMPLE OF MONODISPERSE BALLS

M. A. Ponomarev and V. E. Loryan

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, RAS, Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: map@ism.ac.ru; loryan@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018019

The process of ordered arrangement of particles in the mold during the axial compression of thin layers of powder multicomponent mixtures, including SHS ones, is still poorly known. Investigation of the peculiarities of structural ordering in powder systems of different fractional compositions and control of this process are necessary to increase homogeneity of long compacted items and improve characteristics of synthesized materials as well as to study combustion in the model heterogeneous mixtures with ordered arrangement of components and reaction cells. At the beginning of the investigation it is reasonable to reveal the compaction regularities in model systems of particle-balls in matrices of different cross sections. The aim of the work was to study experimentally the structuring features in a model system of monodisperse solid spheres when compacted in a square matrix. The influence of the cross-section shape of the matrix on the frequency of ordered structure fragments appearance was studied; these structures consisted of the balls similar to ideal balls in regular packages [1].

In the experiments, the samples consisted of calibrated steel balls of 1.000 ± 0.005 mm in diameter were subjected to single-sided axial compaction in a square steel mold (square side $L = 14.2$ mm, $L/d \approx 14$). The influence of uniformity of the initial distribution of the balls in the matrix on the process of compaction and ordering of spheres in a thin layer was studied (it is important for comparison with the compaction results of powder SHS mixture samples). Due to the fixation of the

mold in a sloping position to the vertical axis (angles of slope $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$), the initial non-uniformity in the balls distribution by the matrix cross-section was achieved and compression was carried out. At the chosen compaction pressures (P), the balls did not collapse or significantly deform – the density of the sample increased only due to the movement of the balls during repackaging and their spatially ordered arrangement in the volume bounded by the punch planes and the matrix base and walls. The number of the balls in the sample (N) varied from 0 to 900 with a step of 5 particles for the range $N = 0–570$ and with a step of 10 for $N = 570–900$. The height (H) of the compacted sample was registered as a packing of a ball layer. The sample contained from 1 to 5 monolayers of balls in height. For $N=1–900$ the condition of $H \ll L$ was satisfied. Relative density of the "thin layer" (ρ_o) was defined as $\rho_o = \rho/\rho_s$, (ρ_s is the density of the ball; ρ is the ratio of the balls mass to their full volume (V_c) in the "thin layer" ($\rho = \rho_s \cdot V_b \cdot N / V_c$, where, V_b is the volume of one ball)) and was calculated by the formula: $\rho_o = \pi d^3 N / (6HL^2)$. In the compacted "thin layers" various packages occurred; at values of N they could have a structure close to that of fragments of regular dense packages of ideal balls [1–4]. It was expected that the chosen shape of the matrix cross section (square) would stimulate the formation of fragments of the cubic package.

Dependences of the height $H = f(N)$ and density $\rho_o = f(N)$ of the compacted "thin layer" on the number of calibrated balls in the sample were obtained (Figs. 1, 3). Most of the experimental points fall on the curves $H = f(N)$ with an increasing form for all the angles of slope. The characteristic feature of the experimental curves $H = f(N)$ is a discontinuous, periodic increase in the height of the thin layer with a constant interval; it occurs after each stage of monotonic growth of H . The compacted samples containing the same number of balls can have discretely different heights. In such samples, at the same values of N , various structures of balls are obtained – dense (with a minimum of voids) and non-dense (with vast voids and vacancies for balls), the interval of N values between the steps on the curves $H = f(N)$ is commonly kept constant.

In the square matrix, at the formation of thin layers, non-dense structures are observed more often, and the corresponding range of values of N is wider than in the cylindrical matrices [4]. In the thin

layer in the square matrix, up to four monolayers with dense structure can be contained, more than in the cylindrical matrices. In inclined matrices the non-uniformity of filling sample distribution is more pronounced, non-dense structures are more often realized. For $\alpha = 0^\circ$, voids are observed in the upper monolayers of the structure, near the punch; at $\alpha = 45^\circ, 90^\circ$ they are located at the lateral face of the matrix on the top.

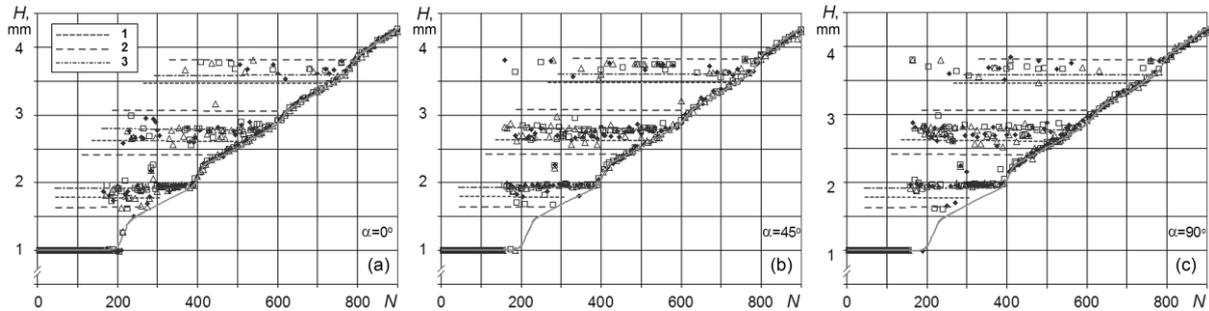


Fig. 1. Dependence of balls layer height on their number: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 45^\circ$; (c) $\alpha = 90^\circ$.

Different sections of the stepped experimental curves $H = f(N)$ and horizontally located arrays of experimental points in Fig. 1 can correspond to the thin layers with fragments structurally similar to regular arrangement of ideal balls – cubic, tetrahedral (1), octahedral (2), rhombohedral (3) (the names are given in accordance with the type of unit cell [1, 4]). The heights H_n of the regular packages consisting of n monolayers are shown in Fig. 1 with horizontal dashed lines (1–3). A certain correspondence of H in the horizontal arrays of experimental points to the values of H_n is observed.

The frequency histograms in Fig. 2 have a pronounced discrete form. The values of N_c reach local maxima at certain values of H , which coincide or are close to vertical lines (dashed and dash-dotted lines) that correspond to the heights H_n for regular packages of balls of $n = 1–5$ monolayers (tetrahedral (1), octahedral (2), rhombohedral (3)). The location of N_c maxima near these lines indicates the possibility of formation of thin layers containing fragments of regular structures. When α changes from 0° to 90° , the characteristic shape of the frequency histogram, the number of N_c maxima and their location on the histogram, are basically preserved (Fig. 2). In the square matrix, when the balls are arranged along the faces near the vertex of the inner right angle in the matrix space, there are more favorable

conditions for formation of fragments of such regular packages as rhombohedral, octahedral, and cubic ones. Due to the presence of right angles along the perimeter of the layer, the motion of the balls along the face, during movements and repackages, is limited to a perpendicular face, which increases the stability of the rhombohedral and cubic fragments in the corners of the matrix. In the volume of a thin layer removed from the corners and faces of the matrix, there are no obstacles for the appearance of fragments of stable and denser tetrahedral package.

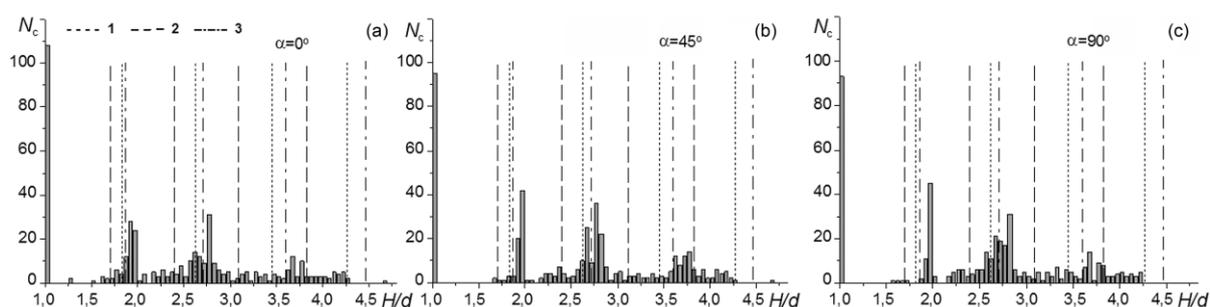


Fig. 2. Distribution of number of sample fillings N_c according to compact heights: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 45^\circ$; (c) $\alpha = 90^\circ$. Vertical lines indicate the heights for regular packages of 2–5 monolayers of balls.

The relative density of thin layers is shown in Fig.3. At all the values of α the dependences of the relative density on the number of balls $\rho_0 = \rho(N)$ have a nonmonotonic form with periodical density maxima and minima. The density extrema are similar to those for theoretical dependences for ideal balls. In Fig. 3, broad broken lines 6–9 correspond to the curves of the dependence of the density of thin layers of balls with regular structures (rhombohedral, octahedral, tetrahedral) on the basis of the square shape – for $L/d \approx 14$, which can be obtained by theoretical consideration of sequential package "ball-by-ball" of monolayers of a thin layer (only with minimal distortion of the structure) in the matrix. The period of the change in the amount of sample filling with which density maxima (ΔN_{\max}) appear is $N_{\max} = 180\text{--}205$ balls.

Relative frequencies of denser structures appearance in the volume of the matrix, in fractions as a percentage of $W_i = (J_i/J) \cdot 100\%$, depending on the number of balls N in the sample filling are shown in Fig. 4 (the data correspond to the "intrinsic" curve 1 in Fig. 3a, the value of $J = 18$ corresponds to the number of experimental points for

the intervals $\pm\Delta N/2$ within the selected values of N with $\Delta N = 30$ in the range of $N = 0-570$ and $\Delta N = 60$ at $N = 570-900$). The period of W_i maxima appearance is: $\Delta N \approx 190$ – for dense structure (curves 1–3) and $\Delta N \approx 150$ – for loose structures.

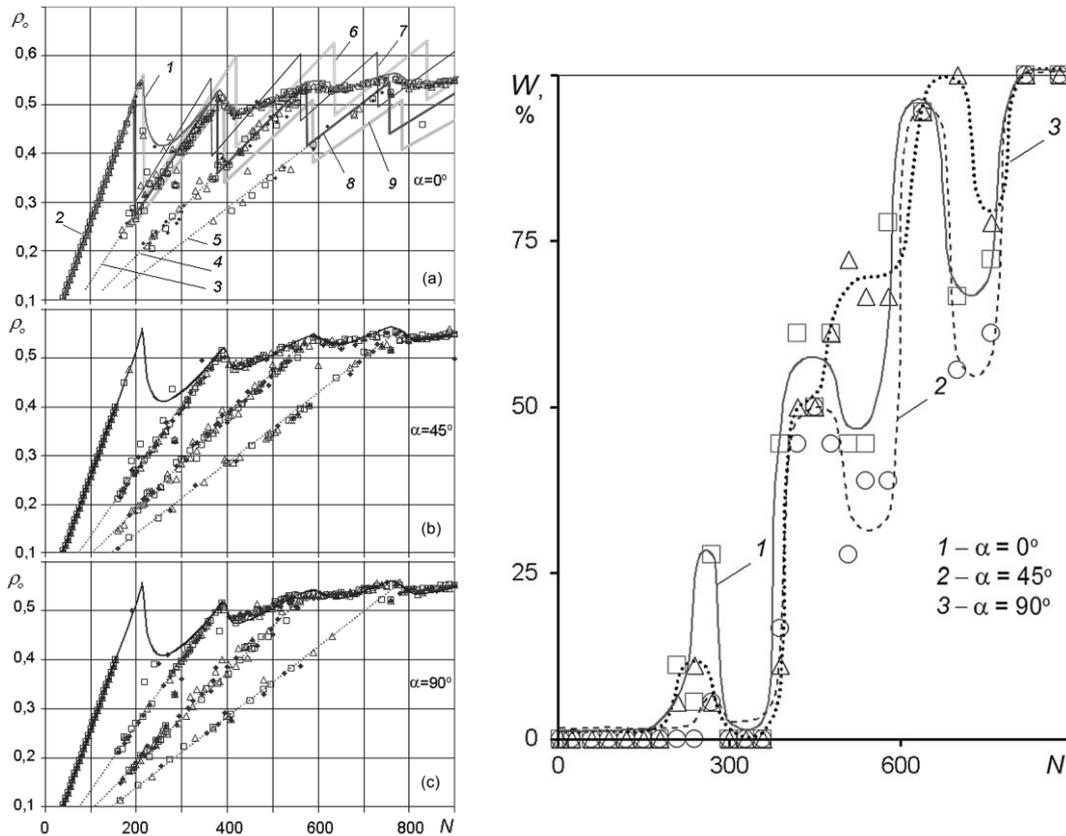


Fig. 3. Dependence of relative density of thin layer of balls on their number: 1 experimental “intrinsic” curve (at $\alpha = 0^\circ$); 2–5 lines corresponding to densities of loose structures of 1–4 monolayers; 6–9 calculated densities of structures in square matrices ($L/d \approx 14$) at consecutive arrangements of ideal balls into tetrahedral (6), octahedral (7), rhombohedral (8) or cubic (9) packages ((a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 45^\circ$; (c) $\alpha = 90^\circ$).

Fig. 4. Dependence of frequency of denser structures corresponding to the “intrinsic” curve, on the number of balls N in the sample filling – for different angles of matrix inclination: 1 $\alpha = 0^\circ$; 2 $\alpha = 45^\circ$; 3 $\alpha = 90^\circ$.

The peculiarities of structuring in thin layers of powders must be taken into account when producing long multilayer compacts from powder mixtures by sequential layer-by-layer compaction. The choice of a single sample filling with a value corresponding to one of the maxima of the thin layer density will contribute to the formation of a

long compact containing significant fragments with ordered structure of coarse-grained component of the mixture. In this case, homogeneity of the multilayer compacts and constancy of the density along the length will increase. The obtained results can be used in developing recommendations for increasing density, homogeneity and ordering of structure of compacts and products obtained by SHS or powder metallurgy when the initial mixtures contain spherical components, granular powder mixtures, clad or composite particles.

References

- [1] M. A. Gol'dshtik, *Protsessy perenosa v zernistom sloe* [Transfer Processes in a Granular Layer]. Novosibirsk: Izd. Inst. Teplofiz. 2005.
- [2] M. A. Ponomarev, *Fizicheskaya mezomekhanika*, 13(2), (2010) 103–110.
- [3] M. A. Ponomarev, V. E. Loryan, A. G. Merzhanov, *Fizicheskaya mezomekhanika*, 15(5), (2012) 85–90.
- [4] M. A. Ponomarev, V. E. Loryan, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25(1), (2016) 43–49.

SHS-METALLURGY OF CAST FERROSILICON, FERROSILICO ALUMINUM, AND FERROBORON BY MILL SCALE RECYCLING

**V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, N. V. Sachkova,
and V. I. Yukhvid**

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia
e-mail: svn@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018020

The metallurgical industry is one of the most massive material-forming industries. High amount of by-products, in the form of mill scale sludge is generated every year in each section of steel making plants due to hot rolled metal processing at elevated temperatures. Mill scale, often called as scale, is the flaky surface consisting of the iron oxides iron (II) oxide (FeO), iron (III) oxide (Fe₂O₃), and iron (II, III) oxide (Fe₃O₄, magnetite). It can be considered as a valuable metallurgical raw material for iron and steel making industry [1, 2]. The strict environmental regulations as well as the valuable metallic content cause the ability to recycle mill scales become an important issue. Currently, many metallurgical plants have accumulated large amounts of mill scale in the dumps, containing oils (4–12%), moisture (4–18). After the removal of oil and water, this material contains up to 70% of iron with the minimum amount of sulfur compounds and can be effectively used in both blast and steel smelting operations. The solution of this task is becoming more effective due to the world deficit and the constant growth of the cost of iron ore, as it allows to reduce raw materials dependence and improve the ecology. So, there has been a big tendency to recover the valuable iron content in the production process.

Accordingly, most used route to recycle the iron content wastes, briquettes are charged into blast furnace due to its reducing atmosphere or into the electric arc furnace (EAF) during the melting

of stainless steel scrap [3]. These processes allow the processing of mill scale in the metal product, but the economic efficiency remains at a sufficiently low level.

The most effective approach is the use of energy efficient technologies and the expansion of nomenclature of the products obtained from the recycled scale. In this regard, the present study to evaluate the possibility, efficiency, and consequences of the reduction of mill scale in combustion mode was conducted. A promissory route to production of cast different composition ferroalloys is using technique, which was called the “SHS-technology of high temperature melts” or the “SHS-metallurgy” [4, 5]. This is an energy-saving technique due to the use of internal energy released in high-caloric combustion reactions. Early, the possibility of preparation on cast ceramic coatings inside metallic pipes firstly was demonstrated by reprocessing of mill scale [6].

This study involved three stages:

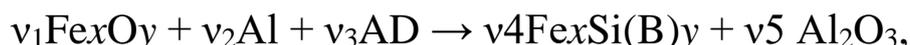
(i) the preliminary investigation of the starting reagents (industrial mill scale) and the selection of optimal modes of their heat treatment for purification;

(ii) the study of mutual relationship the initial mixture compositions and final composition of the ferroalloys (ferrosilicon, ferrosilicoaluminum and ferroboration);

(iii) the phase and chemical composition investigations of synthesized ferroalloys and the study of experimental condition effect on formation of final compositions.

We investigated the feasibility of using iron oxide mill scale (Fe_xO_y) and recycled aluminum as the components of aluminothermic mixture for obtaining the cast ferroalloys as master alloys for following use in steel making industry.

The overall scheme of reaction taking place in graphite crucible can be written in the form:



where AD stands for some alloying additive such as Si, SiO_2 , B and B_2O_3 .

In the work, the scales generated from steelmaking plants were collected and used for reparation of powder mixtures with the reducing agent (Al) and alloying additives (AD). The average particle size was 50–100 μm for the scale and less than 140 μm for aluminum

(brand PA-4). The weight of the initial mixture for combustion was constant in all experiments (1200 g). Combustion was carried out in graphite moulds 80 mm in diameter. The inner surface of the graphite molds was laminated with Al oxide (Al_2O_3) to ensure minimal reactive interaction between the form material and metal melt.

The initial compositions of mill scales contained also admixtures such as iron, oil, paraffin, etc.

In order to remove the organic additives, we calcined the scales in shallow trays and found out that the optimal conditions of such a thermal treatment were 300–350°C for 2–3 h. After calcining, the scales were ground down to a particle size of below 400 μm .

Fig. 1 schematically illustrates the SHS process for fabrication of cast materials.

After initiation with an igniting coil, the reaction frontally propagates downward. Because the attained temperatures (up to 3000°C) are well above the m.p. of reaction products, the melt represents a mixture of mutually insoluble metallic (alloy) and oxide (Al_2O_3) phases. Due to strongly different specific weights, these phases undergo gravity-assisted phase separation and subsequent crystallization. As the result the lower layer is target material (ferroalloys) while the upper one, Al_2O_3 .

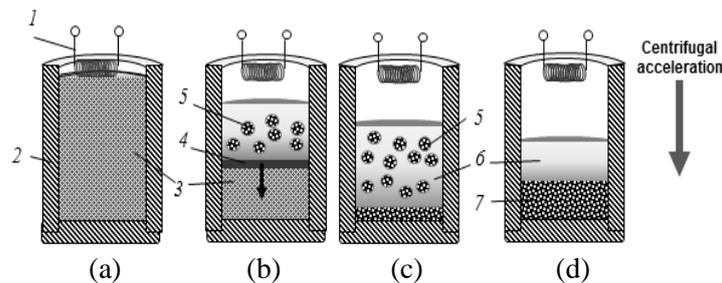


Fig. 1. Schematic of the SHS process for fabrication of cast materials: (a) charge preparation, (b) combustion, (c) phase separation, (d) pattern formation. Here 1 stands for igniting coil; 2, refractory mould; 3, green composition; 4, combustion front; 5, MMC globules in the metal melt; 6, oxide phase (Al_2O_3); and 7, cast alloy (ingot).

Our previous studies have demonstrated that the SHS process carried out under high gravity conditions affords the best separation of the target product (ingot) from the slag (Al_2O_3) and convective mixing of all alloy components, which becomes especially important with an increase in the number and concentration for alloys with an increased

number of components and their concentration of components in the alloy. Therefore, the synthesis of the as cast alloy under study was carried out in a centrifugal SHS setup [4].

The investigation is a universal axial centrifugal installation with the possibility of forming the necessary synthesis conditions in a broad range of specified overloads. Its main feature of the SHS installation included systems for initiating the reaction mixture, controlling the rotation velocity of the samples, and measuring the sample temperature after synthesis (at the cooling stage). The centrifugal installation has a working rotation range from 50 to 3000 rpm, which makes it possible to implement the overloads from 10 to 1200 g.

To calculate the ratio of the starting components, we should know the mutual concentration of iron and oxygen in the scale (values x and y) exactly. The chemical and the phase analyses of two studied scale compositions (Table 1), which were supplied from different plants, revealed the difference in the mutual relationship of iron oxides.

Table 1. Main characteristics of the scale types.

Sample no.	FeO : Fe ₂ O ₃ , wt %	Particle size, mm	Impurities, wt %
1	46 : 48	1–5	6
2	68 : 28	0.5–10	4

The first party contained a larger amount of Fe₂O₃ (48 wt %), while the second one, on the contrary, preferentially consisted of FeO. The size of scale particles was from 0.5 to 10 mm. Both compositions had impurities, which included inclusions of iron, silicon oxide, alumina, and organic compounds (oil, paraffin, etc.). The presence of the latter can substantially affect the flow character of the SHS process due to intense gas liberation (gasifying the impurities) and lead to the complete or the partial emission of reaction products in the course of combustion. Therefore, it became necessary to organize preliminary scale calcination. The use of various thermal treatment modes and the subsequent analysis of the composition of the processes scale allowed us to reveal the optimal temperature range for calcination, which was $t = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ for 2–3 h (in the plane bottom plates). Calcination at $t < 300^\circ\text{C}$ led to an essential increase in the calcination time (up to 10 h), and at $t < 200^\circ\text{C}$ it led only to the partial gasifying of organic impurities. The performance of annealing at $t >$

400°C is undesirable because the selfignition of the evaporating gases occurring in some cases.

After calcination and cooling, the scale was subjected to mechanical milling. It was found experimentally that the optimal particle size should be smaller than 400 μm . It should be noted that the most expensive component of the starting mixture is the aluminum powder. According to our analysis, it was established that the substitution of chemically pure aluminum (brand PA-4) by a secondary one (the worked scrap) allowed us to decrease the cost of the starting mixture by more than 25%. However, the processed aluminum mostly contains impurities, the basic ones being iron (up to 5 wt %) and silicon (up to 1 wt %). It should be noted that these impurities cannot be attributed to “harmful” from the viewpoint of implementation of the SHS process. It even seems likely that their presence is desirable, since makes it possible to somewhat reduce the synthesis temperature, while the presence of silicon promotes the formation of target product (ferrosilicon and ferrosilicoaluminum).

It is well known that complete melting of system components is a prerequisite for good sensitivity of the process to gravity forces [5, 6]. The investigation on III stage (the effect of experimental condition on formation of final compositions) revealed that the burning velocity (U) goes up with increasing a/g (overload). The effect is most pronounced within the range of $a = 10\text{--}200$ g.

Strong influence of mass forces on burning velocity was associated with intensification of convection and deformation within the reaction zone, which improves the completeness of combustion reaction. An increase in a/g (where a - artificial gravity, g - earth gravity) is also accompanied by a decrease in material loss (η_{sput}) and an increase in the yield of target product (η_{ingot}). Above 50(± 5) g, the η_{ingot} values get close to theoretical ones.

The results revealed that 3 synthesized ferrosilicoaluminum alloys can be obtained within a wide range of parameters α Si (the mass fraction of Si and Al in final ingot). Thus, prepared ferrosilicon samples exhibited no residual porosity, that is, had a character of cast materials, with a small contraction cavity at the center. An increase in α Si was found to have slight influence on U it decreased from 4 to 3 cm/s.

The XRD data in Fig. 3 suggest that cast ferrosilicon is formed by three (Fe_2Si , FeSi , FeSi_2). The incising of αSi in initial mixture leads to formation of high concentrated ferrosilicon phases (FeSi_2).

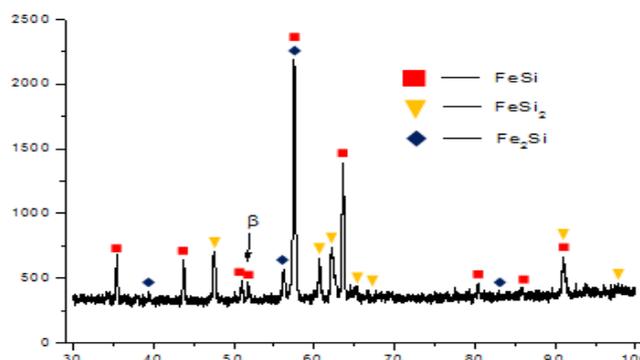
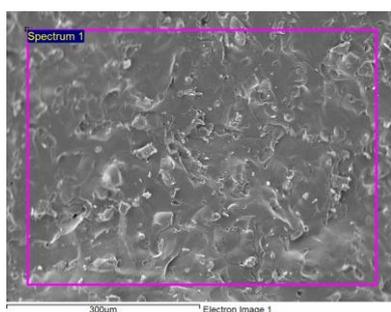


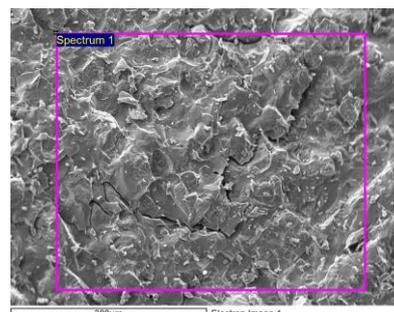
Fig. 3. Typical diffraction pattern of synthesized Fe–40Si cast ferrosilicon by SHS.

Fig. 4 and 5 illustrates composition and the microstructure of SHS produced as-cast ferro alloys by reprocessing of mill scale wastes.



	Al	Si	Mn	Fe	Total
Sp.1	4.3	23.2	0.6	71.9	100

Fig. 4. The microstructure (fissure) and microanalysis of chemical composition (EDS) synthesized cast ferro alloy Fe–Si–Al.



	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Total
Sp.1	4.0	20.0	3.4	4.8	67.8	100.0

Fig. 5. The microstructure (fissure) and microanalysis of chemical composition (EDS) synthesized cast ferro alloys: (a) Fe–Si–Al, (b) Fe–Si–Al (Cr, Mn).

The analysis of the obtained data allows drawing a conclusion about the prospects of the materials under investigation and the method of their production for the formation of volumetric materials for steel making industry. The production of complex alloyed ferroalloys can be realized in combustion mode (SHS) for powder mixtures based on scale. The process of obtaining high-alloy

ferroalloys is completely energy independent, which makes it attractive for practical realization.

The Program of Fundamental Research of the Presidium RAS no. 39 supported the research.

References

- [1] V. I. Shatokha, O. O. Gogenko, S. M. Kripak, *Res. Cons. and Recyc.*, 55, (2011) 435–440.
- [2] D. Cartwright, J. Clayton, *Steel Times Int.*, 24, (2000) 42–43.
- [3] Q. Yang, N. Holmberg, B. Bjorkman, *Steel Res. Int.*, 80, (2009) 422–428.
- [4] V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, *Russ. J. Non-Ferr. Metal.*, 55(6), (2014) 613–619.
- [5] V. N. Sanin, V. I. Yukhvid, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, N. V. Sachkova, M. I. Alymov, *Dokl. Phys. Chem.*, 470, (2016) 145–149.
- [6] V. N. Sanin, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 54(3), (2013) 274–279.

SHS METELLYRGY OF CAST CoCrFeNiMn BASED HIGH ENTROPY ALLOYS AND FORMATION OF COATINGS OF THEM

**V. N. Sanin¹, D. M. Ikornikov¹, D. E. Andreev¹, S. V. Zherebtsov²,
and V. I. Yukhvid¹**

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

²Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia
e-mail: svn@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018021

High entropy alloys (HEAs) have recently emerged as a new class of advanced metallic materials promising for various applications [1, 2]. Their main feature is high complexity of chemical composition; according to original definition, HEAs should be composed of at least 5 principal elements in close to equiatomic concentrations (5–35 at %) [3].

One of the promising classes of the HEAs which attained particular attention is fcc-structured Co–Cr–Fe–Ni–Mn system alloys. The alloys have unique mechanical properties: very high ductility at room temperature becomes even higher when the temperature decreases into the cryogenic interval. Although composition-structure-properties relations of the Co–Cr–Fe–Ni–Mn system alloys are under extensive investigation at the moment, many aspects of behaviour of these alloys have not received significant attention yet.

Also, the problematic aspect is the production of HEAs with liquation free structure. Conventional casting processes for production of HEAs are the multistage vacuum-arc or induction remelting of extra-pure grade elements. To achieve the desired homogeneity, 4–6 remelts may be required, depending on the composition and content of the alloying components. Therefore, the conventional metallurgical technologies are rather expensive and energy-consuming. A promissory route to production of cast HEAs is using technique which

was called the “SHS-technology of hightemperature melts” [4] or the “SHS-metallurgy” [5]. This is an energy-saving technique due to the use of internal energy released in high-caloric combustion reactions. Recently, the one firstly was demonstrate to prepare cast high-entropy transition metal alloys [6].

Powder mixtures of metal oxides—the components of the (Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MnO_2) alloy, along with the reducing agent (Al) and pure C and ScF_3 as a dopant, were used as the starting components to produce the cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn alloy. The procedure of fabricating the SHS alloy and investigation have been thoroughly described in [6, 7]. Figure 1 illustrates phase composition and the microstructure of SHS produced as-cast CoCrFeNiMn alloy without additives.

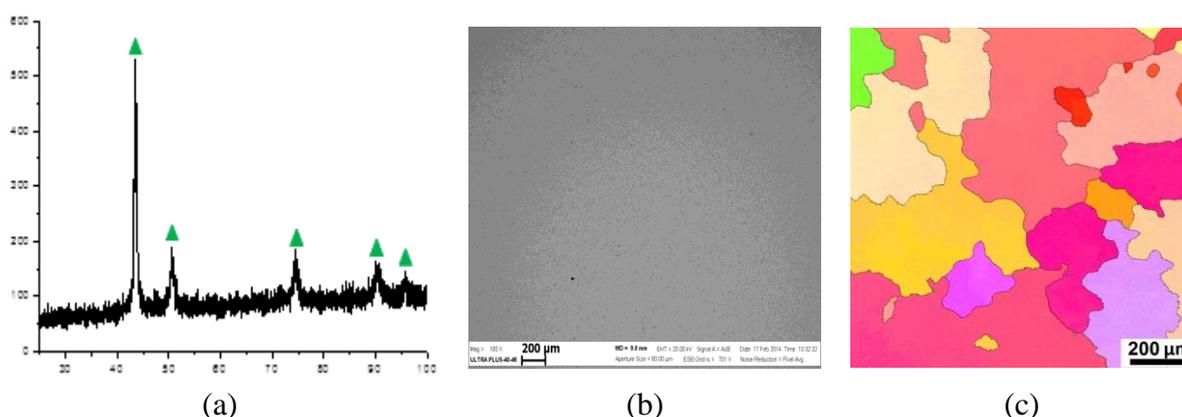


Fig. 1. Phase composition and microstructure the as-cast CoCrFeNiMn alloy: (a) – XRD pattern (\blacktriangle FCC ($Im\bar{3}m$)), (b) – SEM, (c) – EBSD IPF map.

The XRD pattern and microstructure both demonstrate presence of single phase with fcc lattice. According to XRD, the fcc lattice parameter is $a = 3.588$ nm. In addition, both XRD and EBSD data show strong crystallographic texture, typical for the cast materials. The alloy has coarse structure with the grains size of 250–400 μm . The grain boundaries are often curved, and the shape of the grains is irregular. Additional investigations by SEM and TEM also have not revealed presence of any second phases.

To obtain the doped alloy compositions on the basis of the studied CoCrFeNiMn alloy in the starting mixture introduced alloying components which also took part in the formation of chemical composition directly in the combustion wave. The studies of doped

components showed that the introduction of carbon to 0.2 wt % does not have a noticeable effect on the phase composition formation but significantly increases the hardness of the alloy. The introduction of Sc has a similar impact. The introduction of Al in the composition of the alloy markedly reduces the density of the alloy. The formation of intermetallic phase NiAl is observed at high concentrations of Al and it promote sharp decrease in plasticity.

Also in the work the possibility of forming the coating in-situ SHS (SHS-coating) for HEAs on a metal substrate (Ti alloy) was investigated for the first time. Figure 2 shows the transition zone structure of the deposited coating layer/Ti substrate .

Analysis of the microstructure of the deposited layer revealed the presence of three zones (Fig. 2a) where the base material (Ti) gradient distributed over the height of the deposited layer. Fig. 2b shows that the hardness of the substrate and coating has a difference in hardness of more than 3 times.

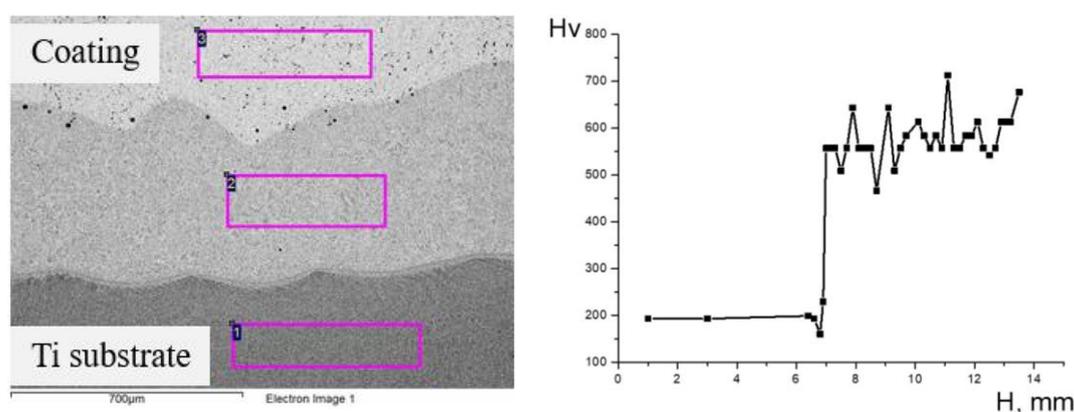


Fig. 2. The microstructure the SHS surfacing (a) and dependence of microhardness (b) on height of coating.

The analysis of the obtained data allows drawing a conclusion about the prospects of the materials under investigation and the method of their production for the formation of volumetric materials and coating of them. The production of metallic composite materials based on the new principle of formation of polymetallic alloys can significantly expand the basis for the creation of new materials and facilitate the creation of new technological models.

The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research, (project no. 16-08-00398).

References

- [1] D. B. B. Miracle, O. N. N. Senkov, *Acta Mater.*, 122, (2017) 448–511.
- [2] M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, 2, (2014) 107–123.
- [3] D. Miracle, J. Miller, O. Senkov, C. Woodward, M. Uchic, J. Tiley, *Entropy*, 16, (2014) 494–525.
- [4] A. G. Merzhanov, *J. Mater. Process. Tech.*, 56, (1996) 222–241.
- [5] V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 55(6), (2014) 613–619.
- [6] V. N. Sanin, V. I. Yukhvid, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, N. V. Sachkova, M. I. Alymov, *Dokl. Phys. Chem.*, 470, (2016) 145–149.
- [7] V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, N. V. Sachkova, V. I. Yukhvid, *Adv. Mater. Tech.*, 3, (2017) 24–33.

**SHS RESEARCH
AT THE UNIVERSITY OF TEXAS AT EL PASO**

E. Shafirovich

Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at El Paso, 500 W. University Ave., El Paso, TX 79968, USA
e-mail: eshafirovich2@utep.edu

DOI: 10.30826/SCPM2018022

Studies in the area of heterogeneous combustion have been conducted at the University of Texas at El Paso (UTEP) since 2009. Here we will present our research on combustion synthesis. Combustion of lunar and Martian regolith simulants with magnesium was studied with the goal of developing a technique for fabricating construction materials on the Moon and Mars [1–5]. Recently, the research involving regolith simulants was extended to investigate combustion joining of regolith tiles for building launch/landing pads [6]. Mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS) has been used to fabricate molybdenum silicides/borosilicides and niobium silicides, promising high-temperature structural materials [7, 8], as well as to obtain magnesium silicide, which is of interest for thermoelectric applications [9]. Magnesiothermic MASHS of zirconium and hafnium diborides from oxides was studied for applications to magnetohydrodynamic generators [10].

References

- [1] C. White, F. Alvarez, E. Shafirovich, J. Thermophysics Heat Transf., 25, (2011) 620–625.
- [2] F. Álvarez, C. White, A. K. Narayana Swamy, E. Shafirovich, Proceedings of the Combustion Institute, 34, (2013) 2245–2252.
- [3] F. Álvarez, A. Delgado, J. Frias, M. Rubio, C. White, A. K. Narayana Swamy, E. Shafirovich, J. Thermophysics Heat Transf., 27, (2013) 576–583.
- [4] A. Delgado, E. Shafirovich, Combustion and Flame, 160, (2013) 1876–1882.

- [5] A. Delgado, S. Cordova, E. Shafirovich, *Combustion and Flame*, 162, (2015) 3333–3340.
- [6] R. E. Ferguson, E. Shafirovich, *Combustion and Flame*, 197, (2018) 22–29.
- [7] M. S. Alam, E. Shafirovich, *Proceedings of the Combustion Institute*, 35, (2015) 2275–2281.
- [8] A. A. Esparza, E. Shafirovich, *J. Alloys Comp.*, 670, (2016) 297–305.
- [9] A. Delgado, S. Cordova, I. Lopez, D. Nemir, E. Shafirovich, *J. Alloys Comp.*, 658 (2016) 422–429.
- [10] S. Cordova, E. Shafirovich, *J. Mater. Sci.*, 53, (2018) 13600–13616.

PROCESSING OF Ni–Al INTERMETALLIC WITH 2D CARBON FILMS

**A. E. Sytshev, N. A. Kochetov, S. G. Vadchenko, D. Yu. Kovalev,
and A. S. Shchukin**

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: sytshev@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018023

Ni–Al intermetallics despite their advantages exhibit an insignificant ductility especially at room temperature. Due to a combination of high-temperature strength, heat resistance, high thermal conductivity, and good corrosion resistance, Ni–Al intermetallic is widely used in the automotive industry, aerospace engineering, and power plants. The addition of a negligible amount of carbon can significantly affect the strength, modulus of elasticity, and viscosity of materials.

In this paper, we studied the peculiarities of the structure formation Ni–Al intermetallic modified by carbon-containing components (nanofibers, graphite, soot) in the mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), spark plasma sintering (SPS) and the influence of preliminary mechanical activation (MA) on the structure. The synthesized products were characterized by XRD, SEM and EDS.

The solubility of C (0.22 to 0.71 at. %) in liquid Al (800–1200°C) is probably one order of magnitude too high. The solubility of C in solid Al (0.04 to 0.08 at. %) is also about one order of magnitude too high. The Ni–C system consists of a simple eutectic, with limited terminal solid solubility of C in *fcc* (Ni) and very limited terminal solid solubility of Ni in (C, graphite).

The adiabatic combustion temperature (at $T_0 = 298$ K) corresponds to the NiAl melting point, and part of the product is in the liquid state. The critical value of the carbon concentration in the mixture (which does not form compounds with nickel and aluminum and is an inert

additive), in which all products are in the solid state, lies in the range of (7–10) wt %.

At the initial temperature of the mixture close to the melting temperature of Al, the amount of NiAl melt increases and the limits of the existence of the liquid phase expand. The critical value of the carbon concentration in this case lies in the range of (7–8) wt % C. Above this value NiAl appears in the products in the solid phase.

XRD analysis of the synthesized material showed only the presence of the NiAl phase, cubic system, the space group Pm3m (PDF card № 000-44-1188). X-ray diffraction patterns of the material synthesized with the addition of 2, 4 and 6% carbon, only NiAl. X-ray diffraction analysis showed that the NiAl diffraction lines are shifted to smaller angles with an increase in the carbon content in the initial charge, which indicates an increase in the cell parameters.

Calculation of the NiAl cell parameters confirmed that with an increase in the carbon content, the parameter increases. The observed effect is a result of the carbon atoms incorporation of into the crystalline structure of NiAl forming solid solution Ni(Al,C). It can be assumed that during combustion, the carbon dissolves in the NiAl melt. During crystallization, the bulk of the dissolved carbon will be released at the interfaces. However, a small amount of carbon is retained in NiAl crystals. As a result, a pseudobinary NiAl-C solution is formed, whose cell parameters increases with increasing carbon content in the initial mixture.

The registration of X-ray diffraction patterns with a long exposure in a narrow angular interval of $2\theta = 25^\circ \div 32^\circ$ allowed to reveal a weak diffraction line (002) of graphite. The relative intensity of the carbon line does not exceed 1–3% of the line intensity (100) of NiAl. As the carbon content increases, the intensity of this line increases. Taking into account that amorphous carbon was used as the carbon source, the crystalline phase of graphite was formed when it was separated from the NiAl–C melt. This confirms the assumption made earlier about the dissolution of carbon in a melt formed upon the passage of a combustion wave.

The microstructural studies showed that as a result of the synthesis, a close-packed intermetallic matrix based on NiAl with a grain size of about 5–10 μm was formed. The fine precipitate formed along the grain boundaries is pure carbon in the form of graphite. Graphite films

are tightly linked with the NiAl-based matrix, and some 2D graphite films were well bound to the NiAl matrix. The microstructures are very similar for all studied composition with different carbon contents.

In the case of using carbon soot in the synthesis product, the carbon predominantly located along the boundaries of intermetallic NiAl grains forms a continuous/ continuous multilayer coating/film on the their surface with a thickness of about 66 nm (Fig. 1).

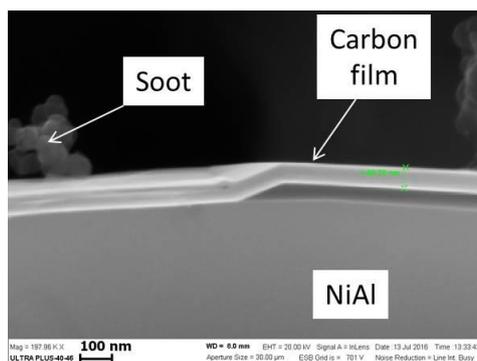


Fig. 1. Cross section of Ni-Al based intermetallic material (I case of carbon soot).

The same formation of carbon multilayered films occurred in the case of carbon nanotubes. It can be assumed that the formation of multilayer carbon nanofilms occurred as a result of allotropic conversion of carbon into graphite only at the point of direct contact of the Ni–Al melt with carbon nanotubes (Fig. 2).

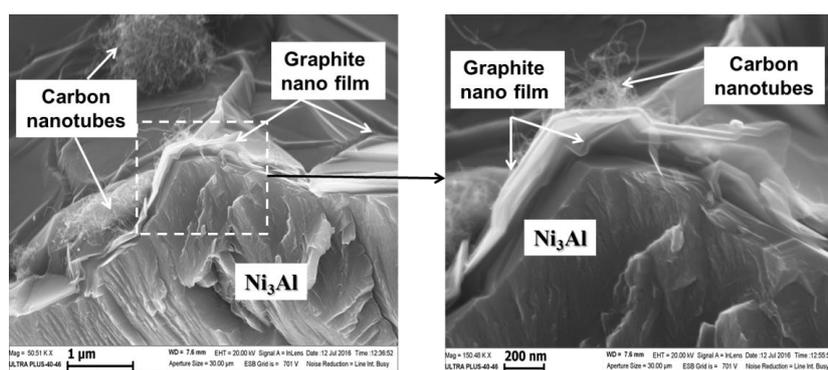


Fig. 2. Formation of carbon multilayered films on the surface of Ni₃Al.

Figure 3 shows the graphite film which has been formed on top of NiAl upon complete solidification of the melt. The film has a specific morphology of smooth surface areas separated from each other by out of plane faceted wrinkles. The structure at the joint between the

wrinkles is more complicated, but the faceted structure is still evident. The graphitic nanofilm wrinkled, due to its thermal expansion coefficient mismatch with NiAl intermetallic.

It is known that if the carbon concentration in the solid exceeds the limit of solubility at a given temperature, it is possible to segregate excess of carbon to the surface to form graphene structure. A well-known example of this approach is segregation on the Ni surface. The solubility of carbon in nickel increases with increasing temperature. Therefore, it is possible to create an excess concentration of carbon in Ni as a result of cooling the metal saturated with carbon at high temperature.

The graphitic film is thin enough to serve as a window for 10 KeV electron pass along (Fig. 4).

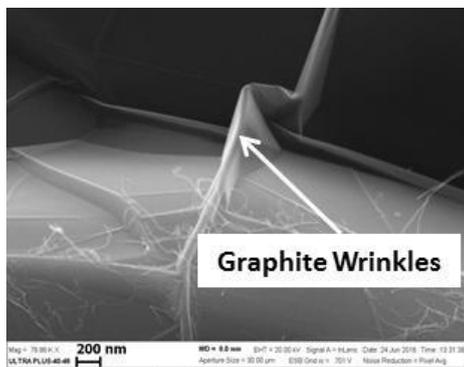


Fig. 3. Formation of a carbon film on the NiAl surface.

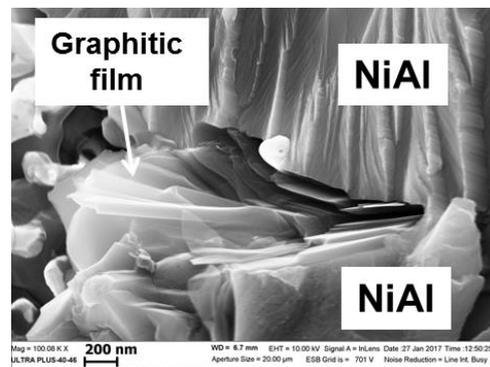


Fig. 4. Transparent graphitic film on the surface of the NiAl grain.

The mechanism of carbon film formation during SHS can be associated with dissolution of carbon (soot, graphite, carbon nanotubes) in the Ni–Al melt at the combustion temperature that is followed by the growth as graphite films on the melt surface during cooling down.

SPS experiments in the Ni–Al–C system are also showed the possibility of synthesizing material with 2D carbon film using soot. Figure 5 shows similar microstructures of NiAl intermetallics with different carbon content. NiAl grains have regular shape with the size about 20 μm .

Ni and Al are melted in contact with a carbon at a reaction temperature to saturate with carbon at a concentration corresponds to the binary phase diagram of metal–carbon. Upon cooling, as the solubility of carbon in the Ni–Al melt decreased, the excess carbon

formed on top of the Ni–Al melt as well as other sites within the melt. The solubility of carbon in Ni–Al melts increases with increasing combustion temperature. It is possible to create an excess concentration of carbon in Ni–Al melt as a result of cooling the melt saturated with carbon at high temperature.

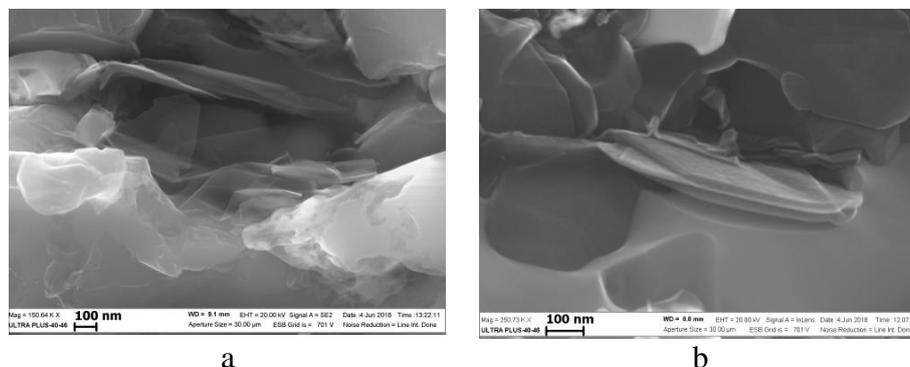


Fig. 5. Fracture surface of NiAl/C samples with different carbon content produced by SPS: (a) 2 wt % and (b) 4 wt %.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18–08–00181\18).

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF TUNGSTEN DISILICIDE WITH REDUCTION STAGE

V. I. Vershinnikov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: vervi@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018024

Molybdenum disilicide is well-known for its excellent resistance to gas corrosion in oxidizing media up to 1500°C. At higher temperatures silicides containing refractory tungsten in their composition, (Mo,W)Si₂ и (Mo,W)Si₃C are resistant to oxidation.

These compositions have thermal expansion coefficients close to silicon carbide. Synthesis of these compounds will significantly increase the service life of the ceramic material in the heating-cooling mode. That's why in the initial stage of (Mo,W)Si₂ и (Mo,W)Si₃C powder production, the process of SHS of single-phase tungsten silicide is of a particular interest.

The oxidation rate of WSi₂ at 1800°C is lower than that of MoSi₂. At this temperature, an oxide film that adheres to the substrate and resist to thermal cycles is formed. With an increase in the oxidation temperature, the protective properties of the oxide film on WSi₂ are improved [1].

Tungsten silicide was obtained by combustion synthesis in argon medium by the reaction:



Magnesium oxide, sodium chloride and WSi₂·MgO semiproduct were used as regulating additives *R* with the following separation of silicides by washing-off in the solutions of mineral acids.

In the experiments, the following powders were used: magnesium with the main substance content 98.5–99.5% of the grade MPF-3, MGP-99, with the particle size of 250 μm and 250–400 μm,

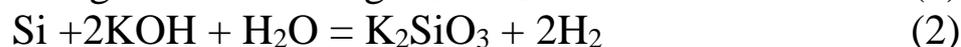
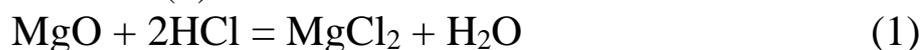
correspondingly, WO_3 with the main substance content 99.98 %, and sodium chloride. For separation of tungsten silicide, hydrochloric acid of the type “HCh” was used (35% solution, GOST 3118-77).

The initial components were mixed in drum type mills. Samples with bulk density were used in the experiments. The green mixture of 200 g was poured on a graphite boat. The samples were ignited from the end with a tungsten coil. Combustion was carried out in the SHS-8 reactor in argon at $P = 1.6$ MPa.

The effect of the thermal insulation coating of magnesium oxide on the phase composition of the synthesized tungsten silicide powder was studied using the samples with bulk density of 200 g in weight. The sample was placed on a layer of magnesium oxide poured onto a graphite boat and covered with magnesium oxide powder.

The burned samples were ground in a jaw crusher, in drum-type mills and subjected to chemical enrichment in solutions of mineral acids.

The intermediate $\text{WSi}_2 \cdot \text{MgO}$ was treated with hydrochloric acid to remove magnesium oxide by reaction (1) and refined in a 5% KOH alkali solution by reaction (2) to remove free silicon.



In all the cases when the samples of bulk density were burned on a graphite boat, W, WSi_2 and free silicon were present in the final product. If the samples were placed in a shell of magnesium oxide excluding heat removal, W was not formed.

After chemical enrichment and refinement of these samples, single-phase tungsten silicide powders were obtained. The morphology and particle size were studied using an X-ray microanalyzer JCSA-733 Superprobe. The specific surface area was measured by the method of low-temperature adsorption of nitrogen using a gas chromatographic unit.

X-ray powder analysis was performed using a DRON-2 X-ray diffractometer and ASTM standards.

Thermodynamic analysis of system (1) combustion showed that the adiabatic combustion temperature is 2900 K. At this temperature, the initial and final products are in the gas phase. A regulating additive of sodium chloride was used to reduce the combustion temperature and create a liquid phase in the combustion front.

When the sodium chloride content in the green mixture of equation (1) was changed from 10 to 30%, a multiphase product formed during the synthesis. After acid enrichment, the product consisted of two phases: WSi_2 and W_5Si_3 .

The formation of W_5Si_3 indicates a lack of silicon in the green mixture. An increase in silicon from 10 to 25% in the mixture with 30% of sodium chloride resulted in the formation of free tungsten. The product after the acid enrichment consisted of WSi_2 , W and Si.

The use of the intermediate product $WSi_2 \cdot MgO$ to reduce the combustion temperature also led to the formation of a multiphase product.

The effect of heat removal on the final product composition was studied for the compound with 30% sodium chloride additive and 10% excess silicon in the green mixture of equation (1).

Analysis of the samples burned in magnesium oxide shell showed that no metal tungsten was observed in the final product. After acid enrichment, the product consisted of WSi_2 , Si. The final refinement in the alkali solution resulted in a single-phase pure product of WSi_2 tungsten silicide.

The photo proves that the powder is polydisperse. The particles of 500 nm to 6 μm in size are assembled into conglomerates of up to 16 μm in size.

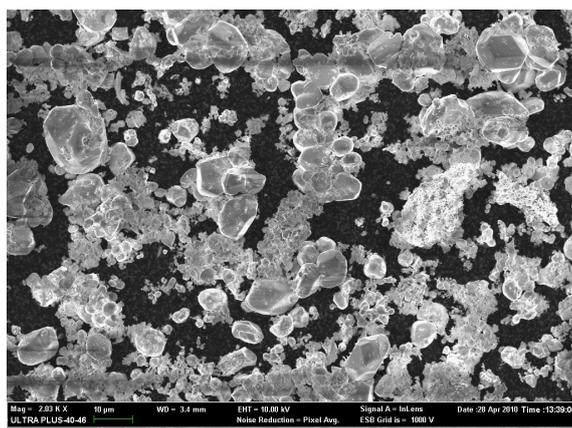


Fig. 1. Microphoto of tungsten silicide powder. Green mixture composition: 40.6% WO_3 + 12.6% Mg + 19.8% Si + 27% NaCl. Bulk density. Combustion in magnesia shell.

Conclusions

1. It is possible to obtain tungsten silicide by SHS with a reduction stage.

2. A single-phase product of molybdenum silicide is obtained by using sodium chloride and excess silicon as regulating additives in the green mixture, the combustion process being carried out in a heat-insulating shell.

3. A single-phase polydisperse powder of tungsten silicide with the particle size from 500 nm to 6 μm and with the specific surface area of 1.6 m^2/g was synthesized. The conglomerates can reach 16 μm or more in size.

References

[1] G. V. Samsonov, L. A. Dvorina, B. M. Rud. Silicides. Metallurgiya, M., 1979, p.190–196.

.

COMBUSTION SYNTHESIS OF MICA-CRYSTALLINE MEMBRANES FROM MINERAL RAW MATERIALS AND ALUMINUM PRODUCTION WASTES

**V. I. Uvarov¹, M. I. Alymov¹, V. E. Loryan¹, A. R. Kachin¹,
V. S. Shustov¹, A. S. Fedotov², and M. V. Tsodikov²**

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow
e-mail: uvar @ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018025

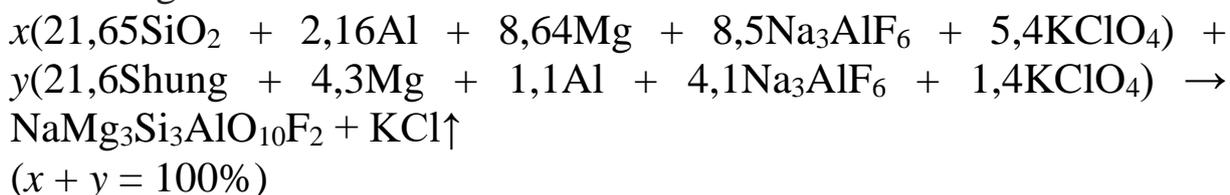
Items made of fused mica-crystalline materials are successfully used as corrosion-resistant refractories which work reliably in the environment of aggressive melts of non-ferrous metals (aluminum, zinc, bismuth, chloride salts) [1, 2] at T up to 1373 K. Fluorophlogopites are known to possess high ion exchange capacity and can be used to bind and conserve heavy metal ions due to hetero-valent substitution of the Na⁺ ion for metal ions, that determine water hardness (Ca⁺, Mg⁺, Sr₂⁺, Ba₂⁺). Filters based on fluorophlogopite can be used for fine purification of air and process gases from aggressive dispersed microimpurities and radioactive aerosols. Introduction of up to 5% iron oxide and chromium into the porous sample will make it possible to obtain catalytically active membranes for hydrocarbons dehydrogenation.

The work is dedicated to combustion synthesis of catalytically active mica-crystalline membranes based on fluorophlogopite from mineral raw materials and aluminum waste. The membranes will be used to carry out high-speed hybrid membrane-catalytic dehydration processes with the following dehydrogenation of fermentation products containing butanol and isoamyl alcohol to valuable monomers such as butadiene and isoprene to be used for production of synthetic resins, rubber, plastics, chemical fibers, pharmaceuticals, fragrant substances, etc. with simultaneous extraction of purified

hydrogen suitable for feeding medium- and low-temperature fuel elements on palladium-containing membrane.

Quartz sand (SiO_2), aluminum PAD-1 (GOST 6058-73), and magnesium MPF-3 (GOST 6001-79) were used as initial elements for the membrane synthesis in the experiments; aluminum production wastes – recycled cryolite Na_3AlF_6 were used as a source of fluorine and potassium perchlorate KClO_4 (TU 6-09-3801-76) – as an oxygen source. Some amounts (up to 5%) of iron and chromium oxides were introduced into the mixture as catalytically active additives. The quartz sand was crushed into powder of less than 150 and 50 μm in ball drums. The particle size was measured using a MicroSizer 201 analyzer. The phase composition of the product was determined with CuK α -radiation diffractometer DRON-3M. Metallographic investigations were realized with the help of Axiovert 200 MAT microscope. The quantitative elemental composition of the phases was carried out using a Zeiss Ultra Plus high-resolution scanning microscope with INCA 350 Oxford Instruments X-ray microanalysis system.

The composition of the initial mixture was estimated by the following chemical scheme:



The initial billets of 40 mm in diameter and ~5 mm in height were sintered in the furnace at $T = 930^\circ\text{C}$ in the air of atmospheric pressure. The temperature was being raised during 1 h. The exposure time at 930°C was 10 min.

The value of the open pores of the synthesized material was estimated from the capillary desaturation model on the basis of Laplace formula for the cylindrical pore model. The maximum pore value was calculated by the formula:

$$2\pi R\sigma\cos\theta = \pi R^2 \cdot (\Delta P - h\gamma g),$$

where R is a capillary radius, σ is the liquid surface tension force, θ is the wetting angle, h is the height of liquid column over the sample surface, γ is the liquid density, g is the gravity acceleration, and $\Delta P = (P_\infty - P_g - P_v)$ is the gas phase pressure during pore formation,

P_{∞} is the pressure in the reaction chamber, P_v is the pressure of liquid phase vapor, P_g is the pressure of impuritive gases.

The calculated open pore size of the synthesized sample is 1–3 μm . The appearance of the synthesized sample is shown in Fig. 1. The main phases of the synthesized material are the phases of spinel and fluorophlogopite in approximately equal mass fractions (Fig. 2). At the same time, the presence of unidentified lines indicates a more complex composition of the material.



Fig. 1. Appearance of the synthesized sample.

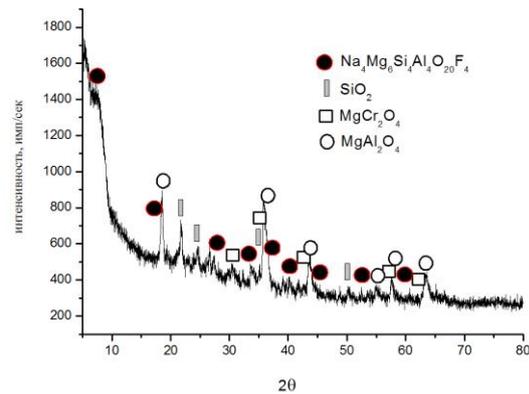


Fig. 2. Phase composition of the synthesized material.

Figure 3 demonstrates the fracture structure (3a), characteristic for mica-like materials, and the synthesized sample porosity (3b). According to the analysis, the material porosity is 60%, with the open porosity of 45%. The measured value of open pores (according to GOST 26849-86) in the synthesized material is 1–3 μm . The sample bending strength is 5.5–6 MPa.

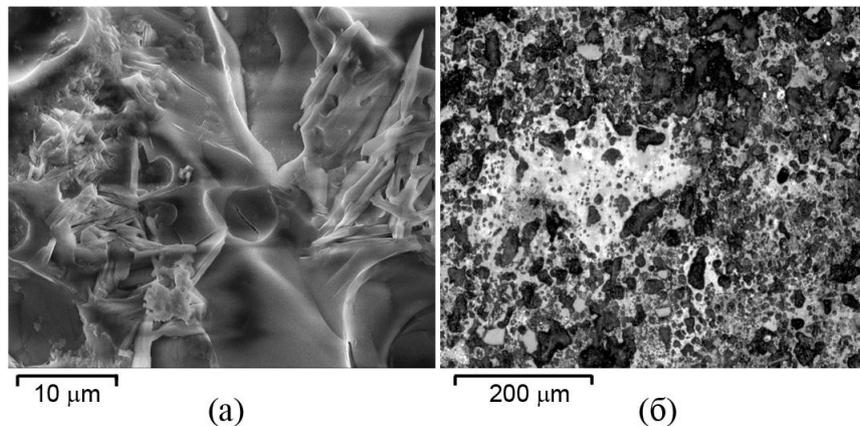
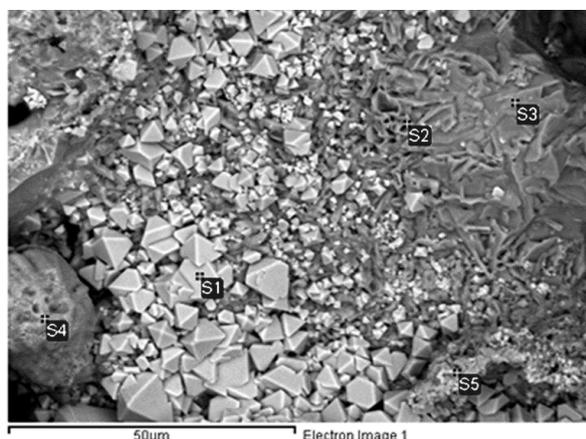


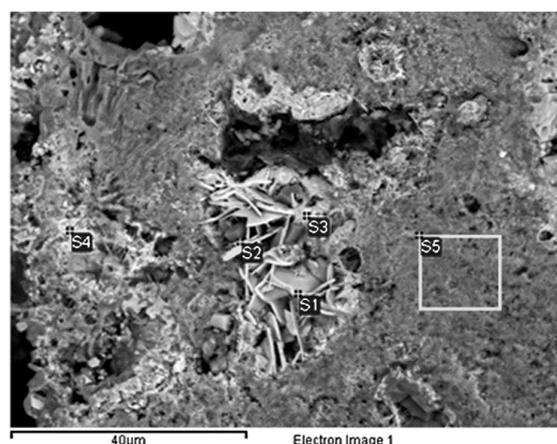
Fig. 3. Synthesized material structure.

The material elemental composition is shown in Figs. 4 and 5. The analysis confirms the formation of spinel based on Cr, Mg and Al (Fig. 4) and the presence of fluorophlogopite (Fig. 5) in the material composition.



Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr
S1	32.40		6.67	0.71				60.22
S2	39.09	0.74	3.03	3.61	15.88	1.36	0.72	35.56
S3	45.08	1.13	3.48	12.68	16.69	1.75		19.20
S4	49.47		3.93		4.60		25.85	16.15
S5	37.38	0.51	4.64	4.79	12.40	2.04	0.62	37.63

Fig. 4. Spinel elemental composition.



Spectrum	O	F	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Cr
S1	37.83			0.72	0.59	1.46			59.40
S2	35.85	18.78	1.00	4.86	1.31	6.51			31.69
S3	39.54			4.75	3.71	1.01	0.37		50.62
S4	41.75		2.07	1.21	5.47	1.82		0.40	47.27
S5	39.14	18.95	0.47	10.78	4.82	15.16	0.51		10.17

Fig. 5. Elemental composition of mica-like matrix.

As a result of these studies, original porous ceramic converters based on Cr, Mg and Al spinels (Fig. 4) and fluorophlogopite $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ with a pore diameter of 1–3 μm and porosity of more than 50% were developed and synthesized. The active components K, Ce, Cr (5%) + Fe (5%) were applied to the synthesized membranes using the sol-gel method. Further, high-speed two-step transformations of substrates of enzymatic origin such as n-butanol and isoamyl alcohol were carried out into the corresponding valuable monomers (1,3-butadiene and isoprene).

It has been found that the catalyst based on fluorophlogopite $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ + K, Ce, Cr (5%) + Fe (5%) with separate application of the active components and synthesized by the sol-gel method, is the best one and allows obtaining diene hydrocarbons such as 1,3-butadiene and isoprene with equivalent industrial yields per one pass of the corresponding olefin fraction through the reactor. At the same time during 20 hours of the experiment no decrease in the catalytic activity of the system was observed, in contrast to industrial methods with a regeneration step carried out every 8–15 min.

References

- [1] S. G. Tresvyatski, M. A. Parkhomenko, A. D. Kondratenko, Study on microcrystalline materials of mica-like structure, *Neorg. Materialy*, 1 (4), (1965) 449–459.
- [2] P. S. Gordienko, S. B. Yarusova, I. A. Shabalin, S. N. Somova, Sorption of Cs⁺ ions from sea water by nano-structured aluminosilicate sorbent, IV Int. Conf. on Chemical Technology, Yerevan, September 14–18, 2015, IGIC NAS RA, P. 31–34.
- [3] V. A. Novikov, A. V. Komzolov, A. A. Zhadyaev, Investigation of solution SHS of nanopowders of complex oxides of copper and chromium and their application in CO catalytic oxidation, *Vestnik of Samara State Technical University, Technical Sciences*. 2017, No. 2 (54), P. 182–190.

DEVELOPMENT OF SHS MEMBRANES FOR DEHYDROGENATION OF ISOAMYL ALCOHOL TO ISOPRENE

**V. I. Uvarov¹, M. I. Alymov¹, V. E. Loryan¹, S. V. Uvarov¹,
V. S. Shustov¹, A. S. Fedotov², and M. V. Tsodikov²**

¹Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials
Science, RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow
e-mail: uvar @ism.ac. ru

DOI: 10.30826/SCPM2018026

The work is dedicated to the synthesis of catalytically active membranes for dehydration and dehydrogenation of isoamyl alcohol to produce hydrogen and isoprene to be used for production of synthetic resins, rubber, plastics, chemical fibers, pharmaceuticals, fragrances, etc. Isoprene is mostly used in synthesis of cis-1,4-polyisoprene-isoprene rubber, which resembles natural rubber by its properties and structure, and is widely used in production of automobile tires. Modern methods of production of these monomers include numerous technological processes such as refining, organic synthesis, separation of hydrocarbon mixtures, etc. All the methods are multistage, energy-intensive and, therefore, expensive, and the use of fossil fuels as raw materials increases the environmental load at their production sites [1]. It should be noted that hydrogen formed during dehydrogenation of C3-C5 aliphatic hydrocarbons is of great value because it is one of the main energy carriers and chemical reagents widely used in organic and petrochemical synthesis, ammonia production, metallurgy, food, glass, electronics, electrical and fuel industries. Hydrogen can be potentially used in internal combustion engines, gas turbines and fuel cells (FC). The growing consumption of hydrogen causes an increase in the world volume of its production, estimated at present at 65 million tons/year. One of the important features implies that this gas has an almost unlimited raw material base [2, 3]. The hybrid membrane-catalytic technology has

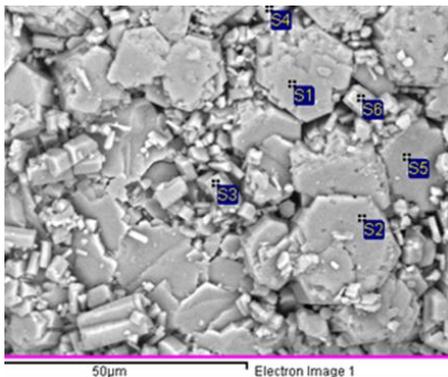
been proposed for dehydrogenation of isoamyl alcohol into isoprene by combining a reaction stage with a hydrogen separation stage on a palladium-containing membrane, integrated in the cavity of the porous converter. A porous converter based on γ - Al_2O_3 was obtained. The synthesis was carried out using aluminum hydroxide powder $\text{Al}(\text{OH})_3$ with addition of gel of a pseudobimite structure AlOOH . The samples were pressed at 30–90 MPa and then sintered at $T = 750^\circ\text{C}$.

Fig. 1 shows a micrograph of the original aluminum hydroxide powder $\text{Al}(\text{OH})_3$. The elemental analysis of the powder proved that the initial aluminum hydroxide powder had no additional inclusions.

Fig. 2 shows the phase analysis of the synthesized sample carried out on a DRON-3M diffractometer. It can be seen that the main phase of the sample is γ - Al_2O_3 .



Fig. 1.



Spectrum	In stats.	O	Al	Total
S1	Yes	63.9	36.0	100
S2	Yes	65.3	34.6	100
S3	Yes	68.8	31.1	100
S4	Yes	68.0	31.9	100
S5	Yes	69.2	30.8	100
S6	Yes	60.0	39.9	100
S7	Yes	69.5	30.4	100

Fig. 2.

Fig. 3 demonstrates the results of the sample phase analysis carried out on a DRON-3M diffractometer. It can be seen that the main phase of the sample is γ - Al_2O_3 .

The increased conversion of isoamyl alcohol at 300°C on the γ - Al_2O_3 converter prepared by the SHS method indicates an improved mass and heat transfer of the substrate in the synthesized porous

material as compared to that of industrial granules. It is important to note that in the well-known process of obtaining isoamylenes from isoamyl alcohol on $4\%Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$ catalyst with exhaustive dehydration is $600^\circ C$ that is 300 degrees higher than the result obtained in this study.

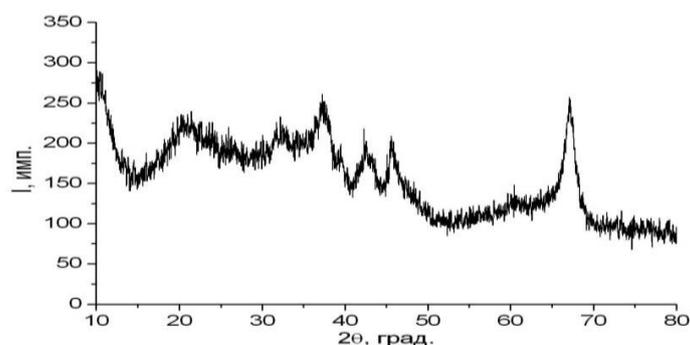
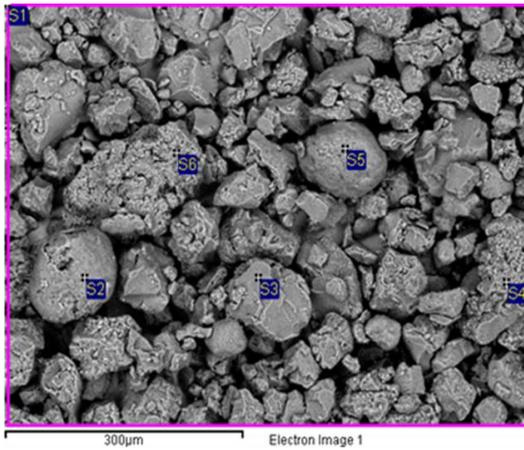


Fig. 3.

The technology of the isoamylenes dehydrogenation into isoprene by combining the reaction stage with hydrogen separation on a palladium-containing membrane, integrated in the cavity of the porous converter, has been studied. For production of catalytically active membranes with specified parameters in the second cascade, $\alpha-Al_2O_3$ powder of a large fraction, Electrocorundum white, $100 \mu m$, was used. Fig. 4 shows the elemental analysis of the particles of the original Al_2O_3 powder (to $100 \mu m$), carried out using SEM LEO 1450 with energy-dispersive system INCA Energy 300. It can be seen that the original Al_2O_3 powder does not have significant additional inclusions.

The powders were mixed in a ball mill with Al_2O_3 balls for 1 hour. Then the powder mixture was pressed at 30–90 MPa. At the sintering temperatures of 1100 to $1450^\circ C$, a liquid phase consisting of the mixture of the eutectic powders of magnesium oxide and silicon carbide as clinoenstatite was formed; it wetted Al_2O_3 particles and formed a strong porous, membrane skeleton. At $1260^\circ C$ clinoenstatite turned into protoenstatite Mg_2SiO_4 . Additions of silicon organic binders during firing form active SiO_2 and bind the alumina particles, partially interacting with it and forming mullites (indialite - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ and spinel $MgAl_2O_4$).

Figure 5 demonstrates the synthesized membrane.



Processing option: All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Al	Total
S1	Yes	3.89	52.5	43.6	100.0
S2	Yes		43.2	56.7	100.0
S3	Yes		57.3	42.6	100.0
S4	Yes	2.47	54.1	43.3	100.0
S5	Yes		51.7	48.2	100.0
S6	Yes	13.5	18.8	67.6	100.0

Fig. 4.

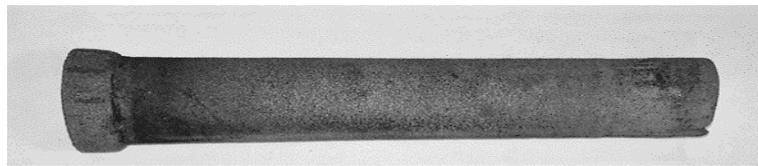


Fig.5.

Characteristics of the porous ceramic membrane:

- Total length, mm 137
- Operation zone length, mm 120
- Pipe outer diameter, mm 25
- Wall thickness, mm 7

The value of the open pores of the synthesized material was estimated using the capillary displacement model on the base of Laplace formula for cylindrical pore model. The maximum pore value was calculated from the formula:

$$2\pi R\sigma\cos\theta = \pi R^2(\Delta P - h\gamma g),$$

where R is the radius of the capillary, σ is the liquid surface tension, θ is the wetting angle, h is the height of the liquid column above the sample surface, γ is the liquid density, g is the gravity acceleration, $\Delta P = (P_\infty - P_g - P_v)$ is the gas phase pressure during pore formation, P_∞ is the pressure in the experimental chamber, P_v is the liquid phase vapor pressure, and P_g is the impurity gas pressure.

The calculated open pore size of the synthesized sample is 5.1–5.3 μm . Also, the open pore size was measured using a mercury porosimeter and according to GOST 26849-86. The pore size was 4.6–5.1 μm . The value of open pores is the equivalent hydraulic diameter of the channel along which the fluid (gas or liquid) moves. The open porosity of the samples measured by hydrostatic weighing method

was 41%. As a result of dehydrogenation of the obtained isoamylene fraction at 600 ° C in the presence of the most active catalytic system $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{K, Ce, Cr (5\%)} + \text{Fe (5\%)}$ (with separate application of active components), the isoprene selectivity was $\sim 15\%$; it corresponds to the result obtained in the one-stage process on multicomponent industrial catalysts 1707 and Dow Type B. The yield of isoprene at 24-fold dilution of the substrate with water reached $\sim 5\%$, and at 36-fold $\sim 8\%$; the productivity in this case was respectively 38 and 67 l/(h·g_{act.comp}). In order to increase the efficiency of the converter in the dehydrogenation process, using the molecular layering method, a method has been developed for forming a catalytic coating on the inner surface of open pores with the same composition as that of the most active iron chromium catalyst. Our experiments show that the yield of isoprene on a modified porous ceramic catalytic converter grew by up to 10 % at 24-fold dilution with water and 600° C, selectivity $\sim 16\%$, and productivity ~ 118 l/h·g_{cat}. Thus, the use of the modified porous ceramic catalytic converter with increased selectivity allowed us to double the main process indicators in comparison with the process using a granular catalyst. It should be noted that in the process with the porous convertor, a decrease in its activity was not observed during 20 hours in contrast to the known dehydrogenation processes in which the catalyst loses its activity in 8-15 minutes of operation. Therefore the use of the proposed two-step process based on the SHS method and sol-gel technology for preparation of isoprene from isoamyl alcohol using the synthesized catalysts allows us to realize self-consistent dehydration and dehydrogenation processes to yield such a valuable monomer as butadiene and isoprene and so to solve modern fundamental problems of organic synthesis and significantly expand the possibilities of “green” chemistry.

References

- [1] E. K. Karimov, et. al., Theoretical foundations of chemical engineering, 50(1), (2016) 92–96.
- [2] J. Sun, et. al., Amer. Chem. Soc., 133, (2011) 11096–11099.
- [3] M. V. Tsodikov et. al., Kinetics and Catalysis, 47, (2006) 29–40.

APPLICATION OF NICKEL NANOPOWDERS OF DIFFERENT MORPHOLOGY FOR THE SYNTHESIS OF HIGHLY POROUS MATERIALS BY THE POWDER METALLURGY METHOD

V. A. Zelenskii¹, A. B. Ankudinov¹, M. I. Alymov^{1,2},
N. M. Rubtsov², and I. V. Tregubova¹

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia
e-mail: zelensky55@bk.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018027

The purpose of this work is to reveal the influence of the morphology of nickel nanopowders, synthesized by various methods, on the properties of porous nickel samples obtained by the powder metallurgy method. Three different nickel nanopowders were used. The two have been synthesized by us independently in the process of this work. The first is made by the chemical-metallurgical method [1], the second - by the decomposition method of nickel formate [2]. The third is commercial powder, obtained by electric explosive technology. A comparative analysis of the characteristics of these nanopowders and highly porous materials, synthesized from them, was carried out.

Synthesis of nanopowders and their characterization

1. *Chemical-metallurgical method for obtaining nanopowders.* The production of powders by the chemical-metallurgical method is carried out in two stages. First, low-water nickel hydroxide is synthesized. For synthesis, the sample of the solid salt of nickel chloride was treated with 6 mol/l alkali solution NaOH at a constant pH = 9 and held for 45 min. The alkali solution was taken 2.5 times the amount required by stoichiometry. The washed powders were dried in air at room temperature for one day prior to dusting. The

nickel hydroxide obtained as a result of precipitation has the structural formula $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The specific surface area of the resulting hydroxide is $154 \text{ m}^2/\text{g}$.

The resulting hydroxide was reduced for 60 minutes in hydrogen at a temperature of 180°C to the metal. Recovery mode was selected based on the balance: complete reduction of the hydroxide to the metal while maintaining the minimum particle size. The size of the crystallites of the obtained nickel nanopowder, calculated by the Selyakov-Scherer formula, is about 30 nm. The particle size determined by the BET method is about 70 nm. Electron microscopy of the reduced nickel nanopowder is shown in Fig. 1.

2. *Obtaining nanopowders by decomposition of unstable compounds.* This method is one of the easily realized and low-cost. To produce nickel nanopowders nickel formate $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used, which has the property of decomposing when heated to pure nickel and waste gases. The decomposition reaction was carried out in a quartz reactor in an argon stream at a temperature of 210°C for 70 min. Electron microscopy of the obtained nanopowder is shown in Fig. 2. The particle size of the powder is about 70 nm.

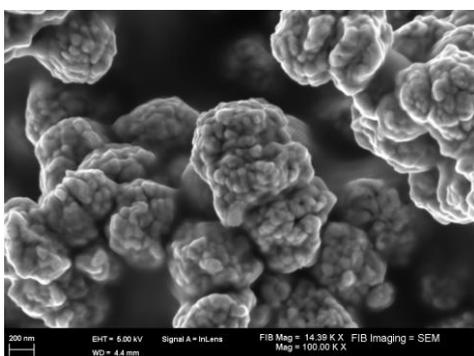


Fig. 1. Electron microscopy of reduced nickel nanopowder.

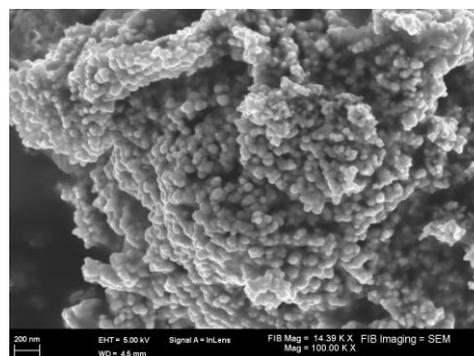


Fig. 2. Electron microscopy of nickel nanopowder obtained by decomposition of nickel formate.

3. *Electrospark technology of nanopowder production.* In the case of electric explosion of conductors, the wire material, when a powerful current pulse passes through it, is destroyed to form particles from 5 nm to 1 mm, as a result, the wire material is partially vaporized or dispersed in the form of liquid droplets. From the evaporated phase, due to the condensation process, particles of very small size form in the rapidly expanding vapor stream. The technology is quite

productive and to date worked, although it is not without flaws. The main disadvantage is the presence in the nanopowders of this type of a small amount of coarse powder. Figure 3 shows the electron microscopy of commercial nickel powder with an average particle size of 68 nm obtained using this technology. It can be seen that along with the smallest nanoparticles there are quite large round particles of submicron size.

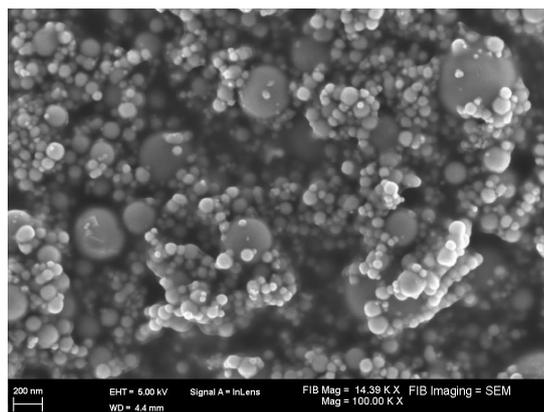


Fig. 3. Electron microscopy of nickel nanopowder obtained by electrospray technology.

Production of highly porous nanopowder samples

Ammonium bicarbonate of narrow fractional composition (40–50 μm) was used as a blowing agent. Mixing of the charge was carried out for 60 min at a speed of 7 in a turbulent mixer C 2.0. A mixture of nickel nanopowder with ammonium bicarbonate in a volume ratio of 30% + 70%, respectively, was filled and treated together with balls with a diameter of 3.0 mm. Pressing of cylindrical specimens was carried out in a metal matrix with a diameter of 26.7 mm, pressing pressure was 300 MPa. The stripping of the blowing agent from the samples was carried out in an oven in an argon stream - the compacts were heated at a rate of 0.5°C/min to 160°C and cooled with an oven to room temperature. Sintering of the samples was carried out at a temperature of 700 °C for 120 minutes in a stream of hydrogen (flow rate 60 l/hr). The rate of reaching the sintering temperature was 10°C/min. The properties of highly porous samples, synthesized from powders obtained by different technologies, are presented in the table.

As can be seen, the maximum value of the total and open porosity is observed on a material synthesized from nickel powder obtained by electric explosion technology. The other two materials have a lower

porosity. The minimum porosity is observed on a sample synthesized from nickel powder obtained by the technology of decomposition of formate. At the same time, the maximum value of the closed porosity is fixed for this material.

Table. Properties of highly porous nickel samples.

Method for obtaining nickel powder	Density, g/cm ³	Relative density, %	Open porosity, %	Closed porosity, %
Chemical-metallurgical	3,78	42,4	57,5	0,1
Decomposition of nickel formate	4,08	45,8	53,0	1,2
Electro-explosive	2,75	30,1	65,8	0,7

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant No. 17-03-00867, and the Presidium of the Russian Academy of Sciences, the Program of Basic Research of the Russian Academy of Sciences 34P. Investigations by electron microscopy and X-ray phase analysis were carried out with the involvement of government funds No. 007-00129-18-00.

References

- [1] I. V. Tregubova, M. I. Alymov, A. B. Ankudinov, V. A. Zelenskii, S. A. Tikhomirov, O zakonomernostyakh i usloviyakh sinteza metallicheskih nanoporoshkov, *Tsvetnyye metally*, 5, (2011) 47–52.
- [2] M. I. Alymov, N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, V. A. Zelensky, and A. B. Ankudinov, Combustion and passivation of nickel nanoparticles, *Mendeleev Commun.*, 27, (2017) 631–633.

ГАЗОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ СПЛАВА АМг₂, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГРАФИТ

А. В. Аборкин¹ и В. Д. Бербенцев²

¹ФГБОУ ВО Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, 600000 Россия

²ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук, Троиц, 108840 Россия
e-mail: aborkin@vlsu.ru; berbentsev@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018028

Введение. Композиционные материалы на основе наноструктурированной алюминиевой матрицы, содержащей углеродные наноструктуры, являются перспективными для высокотехнологичных областей промышленности. Одним из способов получения таких композитов является предварительный механический синтез наноструктурированных композиционных порошков и дальнейшая их консолидация обработкой давлением. Для консолидации могут быть использованы как стандартные (прессование, прокатка) методы обработки давлением, так и перспективные методы, имеющие высокую производительность [1] и/или способствующие повышению физико-механических свойств консолидируемого материала за счет высокого гидростатического давления в очаге деформации.

К последним следует отнести метод высокотемпературной газовой экструзии, разработанный в ИФВД РАН [2]. Данный метод показал свою эффективность при деформационно-термической обработке, как компактных материалов (например, конструкционных и инструментальных сталей [3, 4], титановых сплавов [4, 5]), так и некомпактных материалов [6–8], в том числе композиционных [9].

Методы исследований и оборудование. Исходная шихта представляла собой гранулы глобулярной формы диаметром

1–2 мм из алюминиевого сплава АМг2 с добавлением 1 вес. % порошка графита (чистотой 99.0%) фирмы Acros Organics с размером частиц менее 20 мкм.

Механическая обработка исходной шихты была проведена в шаровой планетарной мельнице FRITSCH PULVERISETTE 6 с применением поверхностно активных веществ (стеариновая кислота 1 вес. %). Для размола использовали стальные шары диаметром 8 мм при соотношении массы загружаемых компонентов к массе мелящих тел 1:15. Обработку проводили при частоте вращения 600 об/мин в течении 6 часов [10].

Изучение морфологии полученных порошков проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Гранулометрический состав пороша определяли на приборе Микросайзер-201С. Исследования структурно-фазового состава порошков проводили с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для этого использовали установки D8 ADVANCE и NTEGRA Spectra. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера. Усредненные по объему размеры областей когерентного рассеяния были рассчитаны исходя из предположения о сферической форме кристаллитов.

Консолидацию полученного композиционного порошка проводили методом газовой экструзии. Предварительно композиционный порошок капсулировали. Экструзию производили при газостатическом давлении 380 МПа и температуре 340°C с коэффициентом вытяжки 3,35. Получаемые изделия представляли собой стержни диаметром 6 мм.

Твердость консолидированных образцов измеряли на поперечных шлифах методом Виккерса с помощью микротвердомера SHIMADZU HNV-2 при нагрузке на индентор 10 Н и выдержке 12 с. Прочность на разрыв определяли с помощью машины для механических испытаний WDW-100E, при этом скорость перемещения траверсы составляла 5 мм/сек.

Результаты исследований. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения композиционных порошков на основе сплава АМг2, полученных в ходе механического синтеза. Из рис. 1 видно, что

частицы полученных порошков имеют размеры, изменяющиеся в широком диапазоне $\sim 5\text{--}300$ мкм. Для частиц характерна округлая или вытянутая форма с угловатой поверхностью. Средний размер частиц порошка составил $d_{50} = 59,2$ мкм.

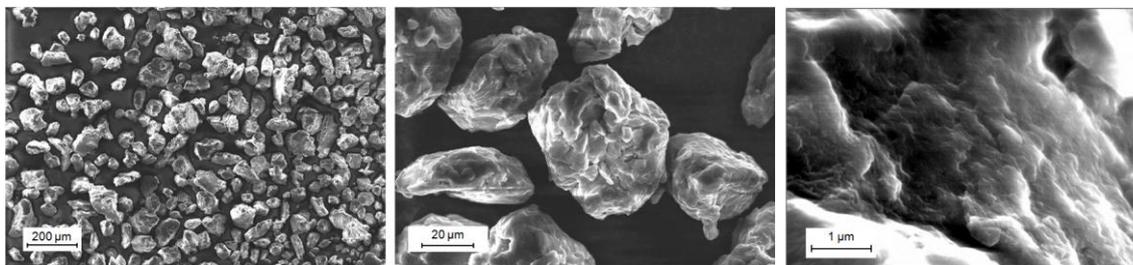


Рис. 1. СЭМ-изображения, характеризующие морфологию частиц порошка.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, фазовый состав композиционного порошка аналогичен исходному матричному сплаву АМг2. Уширение и смещение пиков алюминия в сторону меньших углов объясняется изменением параметра кристаллической решетки ввиду увеличения концентрации легирующих элементов в твердом растворе алюминия.

При расчете размеров области когерентного рассеяния (ОКР) установлено, что для полученного композиционного порошка данный параметр составляет 55 нм. Расчетные значения размера ОКР почти в 6 раз меньше значений ОКР, полученных для исходного матричного материала. Это позволяет сделать предположение о значительном вкладе уменьшения размера зерна в упрочнение синтезированных порошков. Кроме того, сравнение размеров ОКР полученного композиционного порошка с ОКР сплавов системы Al–Mg, подвергнутых интенсивной пластической деформации [11, 12], позволяет сделать вывод о том, что механический синтез позволяет достичь меньших размеров ОКР.

Также можно отметить отсутствие пиков, соответствующих углероду или фазам, образовавшимся в результате его взаимодействия с алюминием, например, фазы Al_4C_3 . Это вызвано тем, что в процессе механической обработки происходит не только механическое расщепление графита, но и образуется аморфный (неупорядоченный) углерод [13], что снижает

интенсивность дифракционных линий графита [14, 15]. В тоже время, атомы аморфного углерода могут диффундировать в решетку алюминия с образованием твердого раствора [16].

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, изучены исходный порошок графита, а так же композиционный порошок. На спектре исходного графита хорошо видны основные D, G и 2D моды, углерода, причем наблюдаемая линия G является суперпозицией близко расположенных линий G и малоинтенсивной D'. Линиям D, G и 2D соответствуют следующие частоты 1350 см^{-1} , 1570 см^{-1} и 2707 см^{-1} .

Иная картина наблюдается для композиционного порошка. Можно отметить значительное снижение интенсивности, ярко выраженной в исходном графите, линии 2D. Также изменяются полуширины D и G линий. Так, например, полуширина линии D увеличивается в $\sim 3,5$ раза от $51,7$ до $185,6\text{ см}^{-1}$. Схожая картина наблюдается и для G линии, полуширина которой увеличивается в $\sim 4,1$ раза от $23,4$ до $96,9\text{ см}^{-1}$. Уширение и сдвиг в сторону более высоких частот линии G говорит о переходе графита от поликристаллического к нанокристаллическому [17]. Величина отношения I_D/I_G , характеризующая разупорядоченность составила $0,99$. Также нужно отметить наличие плато в интервале $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$. По всей видимости, данное плато принадлежит связи «алюминий–углерод» и может свидетельствовать об образовании твердого раствора углерода в алюминии [16], наличие которого является признаком одного из механизмов упрочнения [18]. Анализ микроструктуры консолидированных образцов показал, что частицы порошка плотно упакованы и вытянуты в направлении экструзии. Образец имел высокую твердость 177 HV , превосходящую твердость матричного сплава, как с микрокристаллической, так и с субмикрокристаллической структурой. При механических испытаниях на разрыв определен предел прочности консолидированных образцов, который составил 500 МПа , и показатели пластичности – относительное сужение $9,2\%$ и относительное удлинение $3,3\%$.

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

Литература

- [1] А. В. Аборкин, А. И. Елкин, Д. М. Бабин, Известия вузов. Цветная металлургия, 6, (2015) 23–29.
- [2] Ю. С. Коняев, В. Д. Бербенцев, Кузнечно-штамповое производство, 10, (1980) 13–16.
- [3] В. Е. Ваганов, А. В. Аборкин, В. Д. Бербенцев, В. И. Бугаков, С. В. Жилияев, С. Д. Кугультинов, Металлург, 12, (2015) 58–62.
- [4] В. Е. Ваганов, А. В. Аборкин, М. И. Алымов, В. Д. Бербенцев, Металлы, 5, (2015) 67–74.
- [5] Н. А. Ночовная, В. Е. Ваганов, П. В. Панин, А. А. Ширяев, В. Д. Бербенцев, А. В. Аборкин, Титан, 4, (2015) 22–28.
- [6] Н. П. Лякишев, М. И. Алымов, Российские нанотехнологии, 1–2, (2006) 71–80.
- [7] В. Д. Бербенцев, М. И. Алымов, С. С. Бедов, Российские нанотехнологии, 7–8, (2007) 116–120.
- [8] М. И. Алымов, А. И. Епишин, Г. Нольце, Т. Линк, С. С. Бедов, А. Б. Анкудинов, Российские нанотехнологии, 3–4, (2007) 124–129.
- [9] В. Д. Бербенцев, В. И. Бугаков, В. Е. Ваганов, М. И. Алымов, А. В. Аборкин, Металлы, 6, (2016) 90–94.
- [10] А. В. Аборкин, М. И. Алымов, А. В. Киреев, А. И. Елкин, А. В. Соболев, Российские нанотехнологии, 7-8, (2017) 66–70.
- [11] А. В. Аборкин, Д. М. Бабин, А. А. Захаров, Материаловедение, 11, (2013) 33–38.
- [12] H.-J. Lee, J.-K. Han, S. Janakiraman, V. Ahn, M. Kawasaki, T. Langdon, J. Alloys Comp., 686, (2016) 998–1007.
- [13] F. Salver-Disma, J.-M. Tarascon, C. Clinard, J.-N. Rouzaud, Carbon, 37, (1999) 1941–1959.
- [14] C. P. Marshall, M. A. Wilson, Carbon, 42, (2004) 2179–2186.
- [15] А. В. Аборкин, И. А. Евдокимов, В. Е. Ваганов, М. И. Алымов, Д. В. Абрамов, К. С. Хорьков, Российские нанотехнологии, 5–6, (2016) 30–36.
- [16] Y. Zhou, Z. Q. Li, J. Alloys Comp., 414, (2006) 107–112.
- [17] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys Rev B, 64, (2001) 075414.
- [18] A. Santos-Beltrán, V. Gallegos-Orozco, R. Goytia Reyes, M. Miki-Yoshida, I. Estrada-Guel, R. Martínez-Sánchez, J. Alloys Comp., 489, (2010) 626–630.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ АЗОТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ

Т. Г. Акопджанян и И. П. Боровинская

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Россия
e-mail: TigJ@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018029

Керамика из оксинитрида алюминия широко известна благодаря сочетанию оптических [1–3] и высоких механических [4] свойств, что позволяет применять ее в различных областях [5]. К известным методам получения порошков AlON следует отнести твердофазную реакцию между AlN и Al₂O₃ [6–8] и карботермическое восстановление оксида алюминия [9–12] при температуре выше 1700°C в течение нескольких часов. Кроме того, предложены методы плазменно-дугового плавления [13] и азотирования прекурсоров алюминий–глицин гель методом [14]. Указанные методы обладают рядом недостатков, в числе которых высокая стоимость исходного сырья (например, AlN), наличие примесного углерода (что приводит к порам в спеченной керамике), низкая энергетическая эффективность и сложность технологии.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) известен как эффективный метод получения порошков и плотных керамических материалов, в частности нитридной керамики [15]. СВС позволяет получать широкий спектр тугоплавких соединений и материалов. Известно несколько работ, посвященных получению порошков AlON методом СВС. Сообщалось, что Попенко Е.М. с сотрудниками получили порошок оксинитрида алюминия сжиганием коммерческих порошков алюминия и оксида алюминия на воздухе в 2002 году

[16]. Однако образование однофазного твердого раствора AlON вызывает сомнения из-за термической нестабильности AlON на воздухе при температуре выше 1200 °С [2]. В работе [17] проведен синтез AlON азотированием алюминия в смеси Al/Al₂O₃. Порошок оксинитрида алюминия обнаружен при различных давлениях азота от 1 до 5 МПа. При давлении 5 МПа происходит полное азотирование алюминия. Рост давления повышает долю оксинитрида алюминия в продуктах синтеза. Другая работа [18] так же изучала азотирование алюминия в смеси Al/Al₂O₃. Была изучена смесь с 15–50 масс. % алюминия. Реакция инициировалась нагревом графитового стакана. При содержании 40 масс. % алюминия в продуктах горения обнаружено только 50% AlON смеси. В продуктах горения смеси, содержащей 15 масс. % Al, было обнаружено 75% Al₂O₃, что свидетельствует о низком тепловом эффекте реакции. Таким образом, получение однофазного порошка AlON методами горения до сих пор является актуальной проблемой. До настоящего времени не был получен однофазный порошок AlON, а также отсутствует информации о получении прозрачной керамики из СВС порошков.

В настоящей работе изучаются механизмы реакций, протекающих при синтезе оксинитрида алюминия при горении в атмосфере азота смеси Al/Al₂O₃ с добавлением перхлората калия KClO₄.

Эксперименты проводились в СВС-газостате при давлениях азота от 5 до 80 МПа. Использовался азот чистотой $\geq 99.4\%$. В состав исходной шихты входили следующие реагенты: порошок алюминия марки АСД-4 ($d < 5 \mu\text{m}$), порошок оксида алюминия Al₂O₃ (чистота 95%, $\sim 5 \mu\text{m}$), порошок KClO₄. Скорости горения и температуры регистрировались с помощью вольфрам–рениевых термопар ВР5-ВР20. Исследования продуктов горения проводили с помощью рентгенофазового и химического анализов, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ осуществляли с использованием дифрактометра DRON-3М, PDF-2 базы данных. Микроструктуру материала и морфологию частиц порошков изучали с применением сканирующего электронного микроскопа SEM/EDS

(LEO-1450 микроскоп + INCA ENERGY 350 дополнительное оборудование).

В данной работе было изучено влияние добавки KClO_4 на фазо и структурообразование оксинитрида алюминия. Исследование влияния начального давления азота выявила изменение скорости горения и температур от начального давления газа.

До 20 МПа включительно, показания верхней (T_1) и нижней (T_2) термопар отличаются на 100–150°C (Рис. 1). Это объясняется недостатком азота в нижней части образца, вызванным фильтрацией азота снизу вверх в зону горения. Возникший недостаток азота в нижней части не восполняется ввиду низкого давления азота.

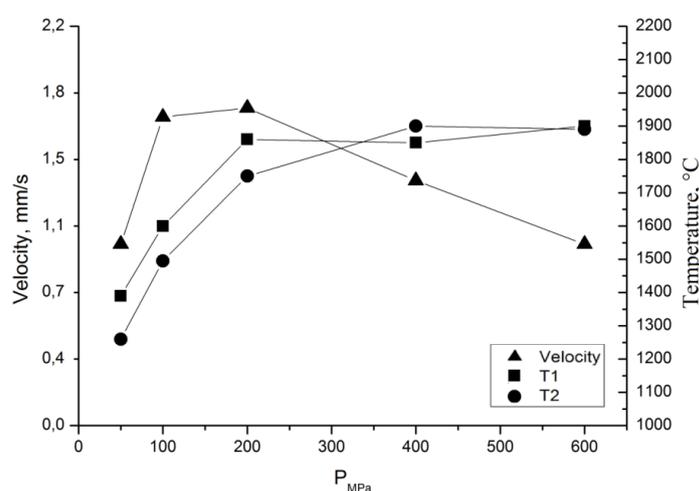


Рис.1. Зависимость скорости горения и температур от начального давления газа.

Повышение начального давления до 20 МПа позволяет поднять температуру синтеза до необходимой. Температурная кривая выравнивается, а скорость горения максимальная. Дальнейшее повышение начального давления азота до 40 МПа приводит к плавному подъему температуры, что говорит о достаточном количестве азота в порах шихты для полноценного азотирования. Об этом также свидетельствует выравнивание температуры по длине образца. В то же время наблюдается снижение скорости горения, которое можно объяснить разбавлением шихты реагирующим газом. С повышением давления до 60 МПа скорость горения продолжает снижаться, что подтверждает версию о разбавлении.

Также следует отметить, что с повышением давления реагирующего газа повышается скорость остывания образца. Так при увеличении начального давления газа с 40 до 60 МПа время остывания с температуры 1800 до 1600°C снижается примерно в полтора раза с 33 до 21 с.

Влияние давления газа на фазовый состав продуктов горения установлено методом РФА. Дифрактограммы продуктов горения показаны на рис. 2.

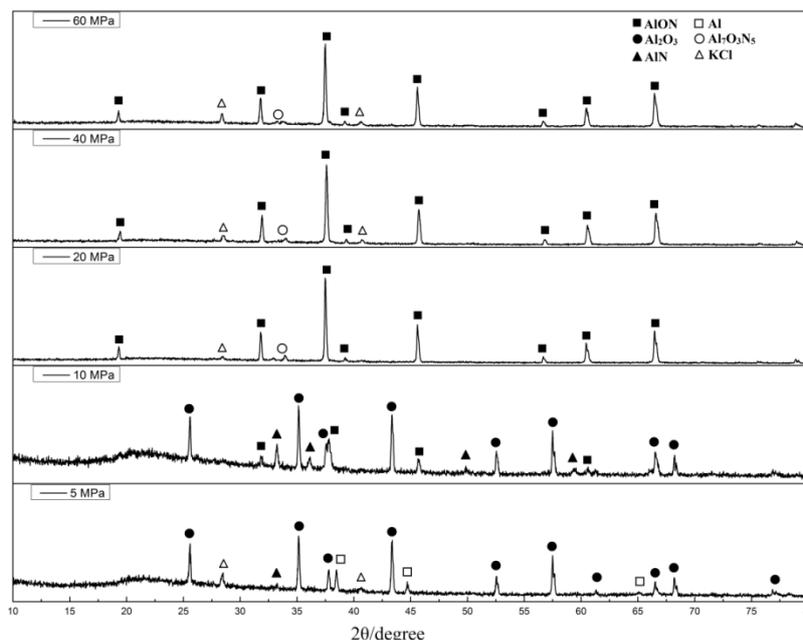


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов горения, полученные при горении смеси при различных давлениях азота

Видно, что при давлении 5 МПа оксинитрид алюминия не образуется. Это связано с низкой температурой горения при данном начальном давлении. Из литературы известно, что AlON образуется при температуре выше 1700°C [1]. При начальном давлении в 10 МПа появляются пики оксинитрида алюминия низкой интенсивности. Также наблюдаются пики AlN и Al₂O₃, что свидетельствует о недостаточном нагреве. Пиков свободного Al не наблюдается, азотирование алюминия проходит до конца. Увеличение начального давления реагирующего газа до 20 МПа позволяет получить оксинитрид алюминия с минимальным количеством примесей. Основной примесью является KCl, продукт разложения KClO₄. При давлении 10 МПа пик KCl отсутствует, что, скорее всего, связано с испарением KCl, т.к.

температура испарения его примерно равна 1407°C . Наблюдается увеличение интенсивности пиков КСl с увеличением давления, связано, по-видимому, с подавлением испарения КСl избыточным давлением азота.

Для выяснения механизма реакции окисления были проведены

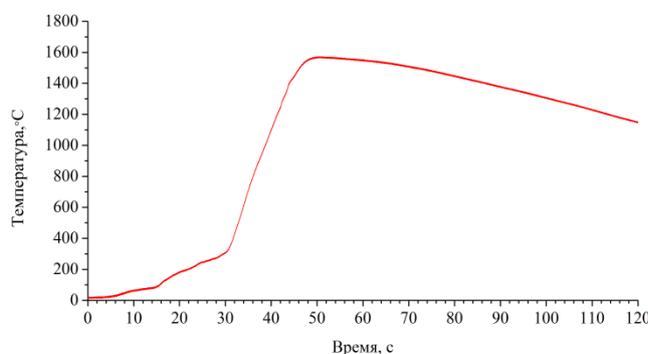
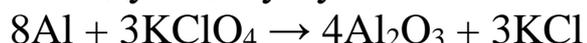


Рис.3. Изменение температуры во фронте горения для шихты.

опыты по горению смесей, количество алюминия в которых, рассчитано на полное окисление, без азотирования. Температурная кривая горения такой смеси показана на рис. 3. По термограмме горения смеси с перхлоратом калия можно видеть, что процесс

окисления алюминия начинается при температуре в $\sim 310^{\circ}\text{C}$. По литературным данным известно, что окисление сажи перхлоратом калия начинается с 320°C [2]. Но, по-видимому, температура инициации данной реакции зависит от количества перхлората калия в смеси. Максимальная температура горения составила 1550°C , а скорость горения $0,55$ мм/с. Известно, что продуктом восстановления KClO_4 является хлорид калия КСl. Реакция протекает по следующему пути:



Это подтверждается рентгенофазовым анализом продуктов горения указанного выше состава. Обнаружены пики оксида алюминия и хлорида калия, что соответствует указанной выше реакции. Обнаружены также пики слабой интенсивности нитрида алюминия на уровне фона. По-видимому, малая доля алюминия успевает азотироваться, но можно определено говорить, что реакция окисления предшествует реакции азотирования.

Литература

- [1] J. W. McCauley, P. Patel, M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, V. Paliwal, K. T. Ramesh, D. P. Dandekar, J. Europ. Ceram. Soc., 29(2), (2009) 223–236.
- [2] И. Шумахер, Перхлораты. Свойства, производство и применение, Рипол Классик, 2014.

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

А. П. Алдушин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: analdushin@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018030

Электротепловой взрыв (ЭТВ) является одним из вариантов осуществления синтеза тугоплавких соединений. В отличие от послыонного сгорания вещества в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при ЭТВ реакция протекает одновременно во всем объеме реакционной массы в результате прямого пропускания электрического тока через образец. Принципиальная возможность синтеза соединений методом ЭТВ была продемонстрирована как на бинарных [1, 2], так и на композитных [3] системах. Помимо технологического интереса к оригинальному направлению синтеза соединений, процесс ЭТВ привлекает внимание в плане эффективного метода исследования макрокинетики высокотемпературных экзотермических превращений в объектах СВС. В идеологическом плане методы изучения макрокинетики реакций в процессах ЭТВ используют ту же схему, что и в классическом тепловом взрыве (ТВ) с поверхностным нагревом реагирующего объема. В последнем случае получаемая информация о кинетических характеристиках процесса относится к низкотемпературному интервалу в окрестности температуры окружающей среды. Метод ЭТВ, использующий быстрый объёмный разогрев среды, нацелен на исследование макрокинетики реакции в широком температурном интервале, включая высокотемпературные стадии процесса. Экспериментальные исследования ЭТВ в СВС системах были

выполнены во многих работах, см., например, [4, 5]. Математическое моделирование процесса проведено в [6] в предположении Аррениусовской зависимости константы скорости реакции от температуры без учета возможных фазовых превращений компонентов смеси.

Особенности макрокинетики взаимодействия в СВС системах связаны с гетерогенностью среды и необходимостью сильного нагрева для того, чтобы реакция протекала с заметной скоростью. Среди исследователей СВС процесса широко представлено мнение, что интенсивное экзотермическое взаимодействие в конденсированных смесях начинается лишь после расплавления одного из реагентов. Прямое экспериментальное подтверждение этого тезиса можно найти в работе [7] по воспламенению титановых нитей, покрытых слоем сажи. К аналогичному выводу приводят результаты исследования ЭТВ в системе Ti–C [4]. Авторы [4] зафиксировали отсутствие заметного реакционного тепловыделения при температурах ниже температуры плавления титана ($T_{пл}$) и резкий скачок скорости реакции при $T > T_{пл}$. Влияние фазового перехода на скорость тепловыделения связывают с увеличением поверхности гетерогенного взаимодействия в результате растекания расплавленного реагента по твердым частицам и перехода от твердофазной реакции к взаимодействию твердое – расплав. В настоящей работе проведен анализ ЭТВ, учитывающий специфику кинетики тепловыделения в системах с плавящимся реагентом смеси.

Рассматривается цилиндрический образец сечением s и длиной l реакционной конденсированной смеси, зажатый между электродами, на которые подается постоянное напряжение U . При достаточно большой длине образца можно не учитывать торцевые потери тепла и неоднородность температуры вдоль образца. Предполагая большое значение критерия Bi , обусловленное высокой теплопроводностью среды, можно пренебречь перепадом температуры между стенкой и центром образца и рассматривать задачу в классической постановке Н. Н. Семенова. Тепловой баланс реакционной смеси, нагреваемой электрическим током можно записать в виде

$$C \frac{dT}{dt} = \Phi - \alpha(T - T_0), \quad \Phi = QW + P \quad (1)$$

Скорость тепловыделения Φ при ЭТВ определяется суммой двух источников – джоулева нагрева и химического энерговыведения. Здесь, t – время, T, T_0 – текущая и начальная температуры, P – удельная (на единицу массы образца) мощность тока, W – массовая скорость выгорания, Q – тепловой эффект реакции, α – коэффициент теплообмена с окружающей средой.

Удельную теплоёмкость смеси C с учетом фазового перехода можно представить в виде $C = c + L\delta(T - T_n)$, где c – теплоемкость среды при $T \neq T_n$, L – удельная теплота плавления, δ – дельта функция. Уравнение (1) рассматривается совместно с кинетическим уравнением (2), определяющим глубину завершения реакции η

$$\frac{d\eta}{dt} = W, \quad W = K(T)f(\eta), \quad K(T < T_n) = 0 \quad (2)$$

Начальные условия для (1), (2):

$$t = 0: T = T_0, \eta = 0 \quad (3)$$

Аппроксимация константы скорости ступенчатой функцией была предложена в работе [4], на основании экспериментальных данных полученных при исследовании ЭТВ в системе Ti–C. При большой мощности джоулева нагрева P потерями тепла можно пренебречь ($\alpha = 0$) и оценить временные характеристики адиабатического ЭТВ и максимальную температуру T_m , достигаемую на момент завершения реакции ($\eta = 1$). Период адиабатической индукции взрыва t_{ind} (время образования расплава), время протекания реакции t_r и величина T_m , определяемые решением (1)–(2) соответственно составляют

$$t_{ind} = [c(T_n - T_0) + L] / P, \quad t_r = 1 / k \quad (4)$$

$$T_m = T_n + Q / c + P\varphi / kc, \quad \varphi = \int_0^1 f^{-1}(\eta) d\eta \quad (5)$$

Коэффициент φ характеризует эффект зависимости скорости реакции от η . При торможении реакции с глубиной превращения значение $\varphi > 1$.

Приведенная оценка T_m показывает, что при высокой температуре плавления реагента в процессе ЭТВ могут достигаться экстремально высокие температуры. Даже при выключении тока после периода индукции величина T_m составляет

$$T_m^0 = T_c + T_n - T_0 \quad (6)$$

где T_c - температура горения смеси при начальной температуре T_0 .

Для системы Ti–C ($T_{\text{п}} = 1943$ К, $T_c = 3210$ К [8], $T_m^0 = 4880$ К) в процессе ЭТВ могут достигаться температуры, превышающие температуру кипения карбида титана (4573 К).

Учитывая возможность достижения экстремально высоких значений температуры в процессе ЭТВ, необходимо оценить эффект отвода тепла в окружающую среду, рассматривая решение задачи (1)–(3) при конечном значении коэффициента теплоотвода α .

Для анализа ЭТВ в условиях теплообмена с окружающей средой рассмотрим диаграмму Н. Н. Семёнова, которая для принятой модели взаимодействия реагентов имеет вид, представленный на рис. 1.

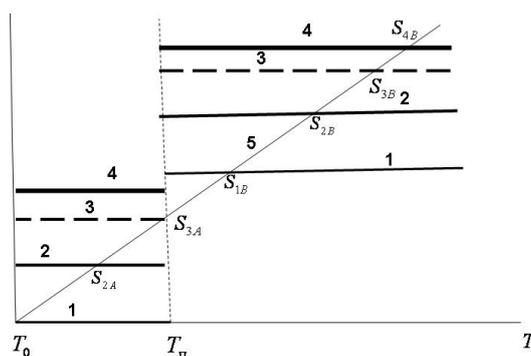


Рис.1. Диаграмма Н. Н. Семёнова для ЭТВ.

Горизонтальные прямые 1–4 на рис. 1 представляют скорость тепловыделения при различных значениях мощности джоулева нагрева P . Линия 1 соответствует отсутствию тока ($P = 0$), линии 2–4 – возрастающим значениям мощности нагрева ($0 < P_2 < P_3 < P_4$). Экзотермическое превращение начинается после расплавления одного из реагентов при температуре $T_{\text{п}}$, что соответствует скачку скорости реакции W , которая в предположении нулевого порядка реакции остается постоянной при $T > T_{\text{п}}$ и $\eta < 1$. Пересечение линий 1–4 с прямой теплотвода 5 определяет потенциально возможные точки (s) стационарного состояния системы. При недостаточно высоких темпах нагрева тепловое равновесие достигается при температуре ниже точки плавления (точка $s_{2,4}$) и выгорание вещества не происходит. Для запуска реакции необходимо превысить критическую мощность

P_3 . При сверхкритической мощности (P_4) происходит воспламенение и переход к высокотемпературному режиму выгорания. Из уравнения (1) следует, что критическое значение мощности тока P_3 , разделяющее инертный нагрев и режим горения составляет

$$P_3 = \alpha(T_n - T_0) \quad (7)$$

Период индукции взрыва, определяемый как время необходимое для расплава реагента, равен

$$t_{ind} = \frac{c}{\alpha} \ln \left[\frac{P}{P - \alpha(T_n - T_0)} \right] + \frac{L}{P - \alpha(T_n - T_0)} \quad (8)$$

Для определения температуры T_m , достигаемой по окончании реакции нужно проинтегрировать в интервале $0 < \eta < 1$ ($T_{II} < T < T_m$) уравнение (9), получаемое почленным делением (1) на (2)

$$\frac{dT}{d\eta} = \frac{QW + P - \alpha(T - T_0)}{cW} \quad (9)$$

В приближении нулевого порядка реакции температура T_m определяется выражением

$$T_m = T_0 + \frac{(T_c - T_0)k}{\alpha} \left\{ 1 + \frac{cP}{(T_c - T_0)k} - \left[1 + \frac{cP}{(T_c - T_0)k} - \frac{\alpha(T_n - T_0)}{c(T_c - T_0)k} \right] \exp\left(-\frac{\alpha}{ck}\right) \right\} \quad (10)$$

При выключении тока после воспламенения смеси температура по завершению реакции достигает значения

$$T_m^0 = T_0 + \frac{(T_c - T_0)kc}{\alpha} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\alpha(T_n - T_0)}{(T_c - T_0)kc} \right] \exp\left(-\frac{\alpha}{ck}\right) \right\} \quad (11)$$

Безразмерным параметром, определяющим влияние внешнего теплообмена на процесс ЭТВ, является величина $\varepsilon = \alpha / ck$. При малых значениях ε выражения (10), (11) стремятся соответственно к выражениям (5), (6).

Следует отметить, что эффект сильного перегрева среды является спецификой процесса ЭТВ. При волновых режимах синтеза с плавлением одного из реагентов подобный эффект не имеет места и температура продуктов не превышает термодинамического значения.

Литература

- [1] В. А. Князик, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг, ДАН, 301, (1988) 899–902.
 [2] V. A. Knyasik, A. S. Shteinberg, J. Mater. Synth. Proces., 1(2), (1993) 85–92.

- [3] А. В. Щербаков, В. Ю. Баринов, А. С. Щукин, И. Д. Ковалев, В. А. Щербаков, Т. Д. Маликина, А. И. Альхименок, *Фундаментальные исследования*, 11, (2017) 344–349.
- [4] В. А. Князик, А. Г. Мержанов, В. Б. Соломонов, А. С. Штейнберг, *ФГВ*, 21, (1985) 69–73.
- [5] К. В. Попов, В. А. Князик, А. С. Штейнберг, *ФГВ*, 27 (1993) 82–87.
- [6] С. А. Бостанджиян, И. С. Гордополова, В. А. Щербаков, 49, (2013).
- [7] С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов, *ФГВ*, 12, (1976) 26–31.
- [8] Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. Ю. Юхвид, И. П. Боровинская, *Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*, Изд-во Бинум, Москва, 1999.

АЗИДНЫЙ СВС ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБОНИТРИДА ТИТАНА С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ЧАСТИЧНЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ ИЛИ ЧАСТИЧНОЙ КАРБИДИЗАЦИЕЙ ТИТАНА

А. П. Амосов и Ю. М. Марков

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический
университет, Самара, 443100 Россия
e-mail: egundorl@yandex.ru

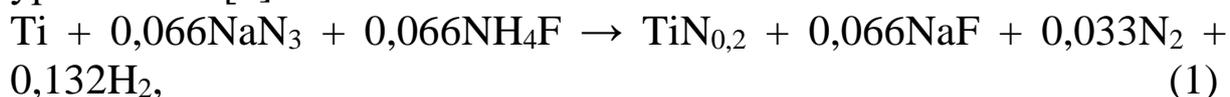
DOI: 10.30826/SCPM2018031

Порошок карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ является основой безвольфрамовых твердых сплавов группы КНТ. Свойства этих твердых сплавов тем выше, чем мельче порошок карбонитрида титана, из которого они спекаются. Рассмотрена возможность уменьшения размера частиц порошка карбонитрида титана, получаемого по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), за счет уменьшения размера частиц исходного реагента - порошка титана. Для обеспечения безопасности процесса размол исходного металлического порошка титана предложено его частично азотировать до состава $TiN_{0,2}$ или карбидизировать до состава $TiC_{0,3}$.

Размер частиц порошка $TiC_{0,5}N_{0,5}$, получаемого в процессе азидного СВС, в основном соответствует размеру частиц порошка исходного титана, используемого при синтезе [1]. Если производить размол чистого металлического титана стандартных марок в планетарной мельнице, то при высокой дисперсности он становится пожароопасным, тем более если его смешивать в шихте с окислителями, когда его пожаровзрывоопасность возрастает многократно. Уменьшить активность высокодисперсного порошка титана можно, если этот порошок пассивировать частичным азотированием до состава $TiN_{0,2}$ перед размолем в планетарной мельнице [2]. Кроме того, частично

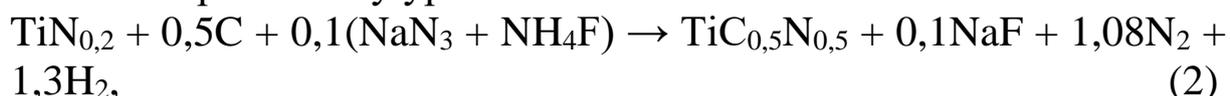
проазотированный титан, в отличие от чистого титана, является более хрупким материалом и лучше диспергируется в мельнице.

Частично азотированный титан - нитрид титана состава $TiN_{0,2}$ – нарабатывался нами методом СВС-Аз в условиях соответствующего ограниченного содержания азидов натрия по уравнению [2]



Для увеличения эффективности процесса СВС-Аз в шихту добавлялась, как обычно, галоидная соль фторида аммония NH_4F [1]. Процесс проводился в реакторе СВС-Аз в среде аргона, а не газообразного азота, чтобы не было дополнительного азотирования титана газообразным азотом. Условия синтеза: диаметр порошкообразного образца исходной шихты 40 мм; высота 50 мм; насыпная плотность 0,4; давление аргона в реакторе 4 МПа. Синтезированный порошок $TiN_{0,2}$ промывался дистиллированной водой для удаления побочной соли NaF и высушивался в сушильном шкафу. В планетарной мельнице «Активатор 28L» был проведён размол с механическим активированием синтезированного порошка частично азотированного титана мелющими телами из твёрдого сплава в течение 8 мин. Топография размолотых частиц $TiN_{0,2}$ изучалась по микрофотографиям, сделанным на электронном микроскопе JEOL JSM-6390A, представлена на рис. 1. Как видно из этих рисунков, размер размолотых частиц $TiN_{0,2}$ находится в пределах от 100 нм до 3 мкм, но эти частицы объединены в агломераты микронных размеров.

Этот порошок $TiN_{0,2}$ использовался далее для синтеза порошка карбонитрида титана в процессе СВС-Аз согласно стехиометрическому уравнению:



Для того чтобы целевой продукт не спекался в процессе синтеза и получался в виде очень мелкого порошка, в исходную шихту вводился избыток окислителей NaN_3 и NH_4F по сравнению с $0,1(NaN_3 + NH_4F)$. Они дают большое количество газообразных продуктов и тем самым разделяют частицы карбонитрида, не давая им слиться и укрупниться. Кроме того, присутствие

избытка окислителей снижает температуру горения порошковых смесей, тем самым уменьшая размер синтезированных частиц продукта [3]. Избыток окислителей равен 100% в случае $0,2(\text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F})$, 200% при $0,3(\text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F})$, и так далее. Фотографии синтезированного порошка $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, представлены на рис. 2. Размеры частиц целевого порошка $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ составляют от 40 до 400 нм, но эти частицы объединены в агломераты микронных размеров.

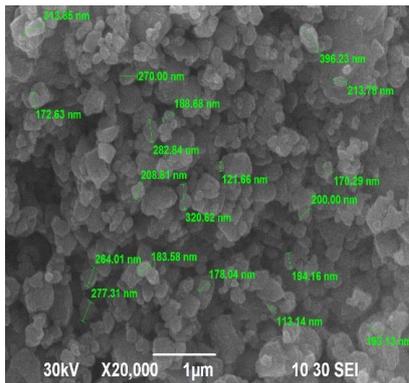


Рис. 1. Топография поверхности размолотых частиц $\text{TiN}_{0,2}$ при увеличении 20000.

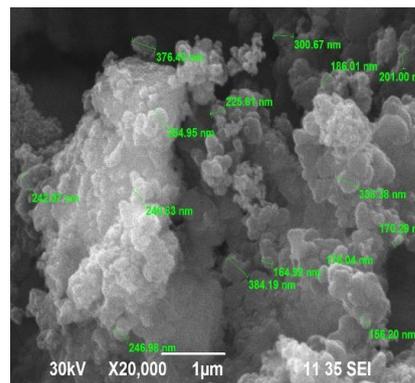


Рис. 2. Топография поверхности частиц порошка $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, синтезированного с использованием системы « $\text{TiN}_{0,2}\text{-C-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F}$ » с избытком окислителей 300%, увеличение 20000.

В настоящей работе представлены также результаты по использованию пассивирования исходного порошка титана путем частичной карбидизации до состава $\text{TiC}_{0,3}$. (Попытки получения нестехиометрического карбида титана состава $\text{TiC}_{0,2}$ в аргоне, как при насыпной плотности, так и прессованные не привели к успеху). Синтез карбида титана состава $\text{TiC}_{0,3}$ проводился по уравнению $\text{Ti} + 0,3\text{C} \rightarrow \text{TiC}_{0,3}$ при насыпной плотности. Образец получился сильно спеченным и с большим трудом предварительно измельчался до размеров 100 мкм, необходимых для помола в планетарной мельнице. При таком спекании целевого порошка теряется смысл получения нестехиометрического карбида титана. Для предотвращения спекания нестехиометрического титана в шихту «титан-углерод» добавляли хлорид натрия, который во время горения может плавиться и испаряться, разрыхляя целевой продукт $\text{TiC}_{0,3}$. Максимальное содержание хлорида натрия, при котором

возможно горение, составило 13% масс. Размер частиц в синтезированном и помолотом в планетарной мельнице в течение 15 мин $\text{TiC}_{0,3}$, находился в пределах от 90 до 400 нм (рис. 3).

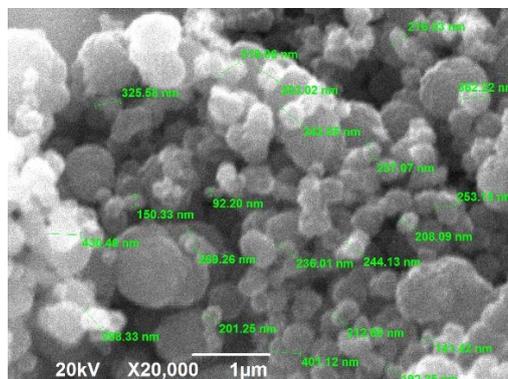


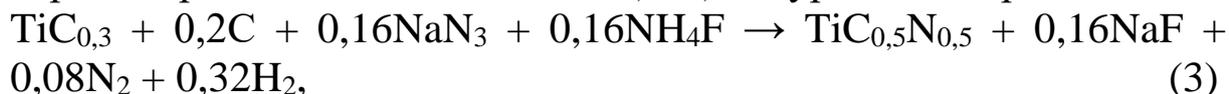
Рис. 3. Порошок $\text{TiC}_{0,3}$, синтезированный в среде аргона с добавлением 13% NaCl , после размолла в планетарной мельнице.

Но шихта $\text{Ti} + 0,3\text{C}$ с добавлением 13% NaCl в среде аргона горит неустойчиво и наработка нестехиометрического карбида титана таким образом нецелесообразна.

Оказалось, что более устойчиво горят шихты $\text{Ti} + 0,3\text{C}$ с добавлением порошкообразного фторопласта. Фторопласт не только разрыхляет целевые продукты, но и активизирует реакцию горения [4]. Наши исследования показали, что минимальным количеством фторопласта (Ф-3), которое можно добавлять для устойчивого горения, является 5% масс.

На рис. 4 приведены результаты рентгенофазового анализа продукта такого синтеза нестехиометрического карбида титана состава $\text{TiC}_{0,3}$. Согласно этим результатам, в продукте содержится только фаза $\text{TiC}_{0,3}$.

Порошок нестехиометрического карбида титана состава $\text{TiC}_{0,3}$, полученный из шихт, как с добавлением хлорида натрия, так и с добавлением фторопласта, использовался для получения СВС-Аз карбонитрида титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ по уравнению реакции:



Конечный продукт карбонитрида титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ имел те же размеры частиц, что и исходный нестехиометрический титан.

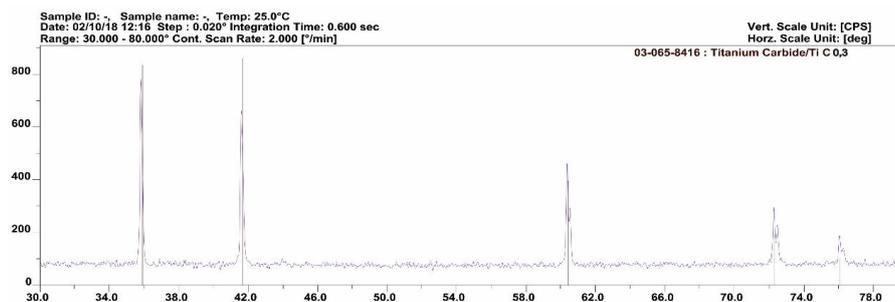


Рис. 4. Дифрактограмма образца карбида титана синтезированного в среде аргона с добавлением фторопласта.

На рис. 5 показан карбонитрид титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$, синтезированный с использованием системы « $TiC_{0,3}-C-NaN_3-NH_4F$ » и помолотого в планетарной мельнице $TiC_{0,3}$.

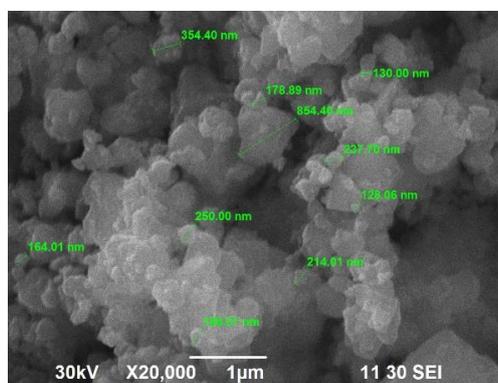


Рис. 5. Карбонитрид титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$, синтезированный с использованием системы « $TiC_{0,3}-C-NaN_3-NH_4F$ » и помолотого в планетарной мельнице $TiC_{0,3}$, при увеличении 20000.

Выводы. Предложен метод пассивации чистого металлического порошка титана путем частичного его азотирования до состава $TiN_{0,2}$ или карбидизации до состава $TiC_{0,3}$ с целью обеспечения пожаробезопасности и эффективности процесса размола до тонкого микропорошка с ультрадисперсной структурой. Показано, что такие порошки можно использовать в процессе азидного СВС для получения тонкого микропорошка карбонитрида титана, агломераты которого состоят из ультрадисперсных и наночастиц $TiC_{0,5}N_{0,5}$.

Литература

[1] А. П. Амосов, Г. В. Бичуров, Азидная технология СВС микро- и нанопорошков нитридов, М.: Машиностроение-1, 2007.

- [2] A. P. Amosov, Yu. M. Markov, R. A. Dobrovolskaya, E. N. Nikolaeva, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 177, (2017) 012102.
- [3] A. P. Amosov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, A. E. Sytchev, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 14, (2005) 165–186.
- [4] Г. А. Нерсисян, С. Л. Харатян, Физика горения и взрыва, 1, (2002) 68–72.

ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ Mo–Si–В

Д. Е. Андреев, Ю. С. Вдовин и В. И. Юхвид

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: yukh@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018032

Мо-тугоплавкий металл, имеет температуру плавления 2900 К. Его соединения с В и Si обладают уникальными свойствами и используются в технике для изготовления жаропрочных композиционных материалов [1]. Изделия из молибдена и тугоплавких материалов на его основе наиболее часто изготавливают методами порошковой металлургии [2]. Температура плавления композиционных материалов на основе силицидов молибдена с легирующими добавками (Nb, В, С и др.) может превышать 1900°C. Эти материалы обладают высокой прочностью и стойкостью к окислению и при температуре на 150° больше по сравнению никелевыми суперсплавами и имеют большой потенциал для реализации в авиационном двигателестроении. В настоящем докладе авторы рассмотрели возможности СВС-металлургии для получения композиционных материалов на основе Mo–Si–В.

Методика проведения экспериментов. Для синтеза Mo–Si–В использовали комбинацию высокоэнтальпийной смеси (MoO₃/Al/Si/В) и низкоэнтальпийной смеси (Mo/Si/В). В широком интервале их соотношений (α) температура горения превышает 3000°C, что позволяет получать продукты горения в литом виде.

Высокая температура горения смесей приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении, поэтому для подавления разброса СВС – металлургию осуществляли в центробежной установке под воздействием перегрузки (a/g).

В исследованиях смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм ($m = 15\text{--}20$ г). Более подробно, методика проведения экспериментов описана в предыдущих публикациях. В экспериментах определяли линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1) и полноту выхода целевых элементов в слиток (η_2). Характеристики рассчитывали по формулам: $u = h/t_{\text{г}}$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100\%$, $\eta_2 = (m/m_p) \cdot 100\%$, где h – высота слоя исходной смеси, $t_{\text{г}}$ – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная и расчётная массы слитка.

Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

Результаты экспериментов. Были проведены 2 серии экспериментов. В 1-ой серии экспериментов при заданной величине перегрузки варьировали соотношение масс высоко-экзотермического ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низко-экзотермического составов ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) в исходной смеси (α). α рассчитывали по формуле: $\alpha = M_2/(M_1 + M_2) \cdot 100\%$, где M_1 – масса высоко-экзотермического состава ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$), а M_2 – масса низко-экзотермического состава ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) в исходной смеси. Расчётное содержание целевых элементов (Mo , Si и B) в обоих составах было одинаковым: $\text{Mo} - 96,2$; $\text{Si} - 2,8$; $\text{B} - 1,0$. Во 2-ой серии экспериментов для состава, выбранного по результатам 1-по серии, изучено влияние перегрузки (a/g). Эксперименты показали, что при вариации (α) от 0 до 40% вес. и перегрузки (g) от 1 до 400, смеси способны гореть, горение сопровождается диспергированием продуктов горения, а продукты горения имеют двухслойный слиток: нижний слой Mo-Si-B (целевой продукт) и верхний слой Al_2O_3 (шлаковый продукт).

Из результатов экспериментов следует, что u и η_1 уменьшаются, а η_2 возрастает при увеличении α от 0 до 40% вес (рис. 1) и достигает 50 % от расчётного значения.

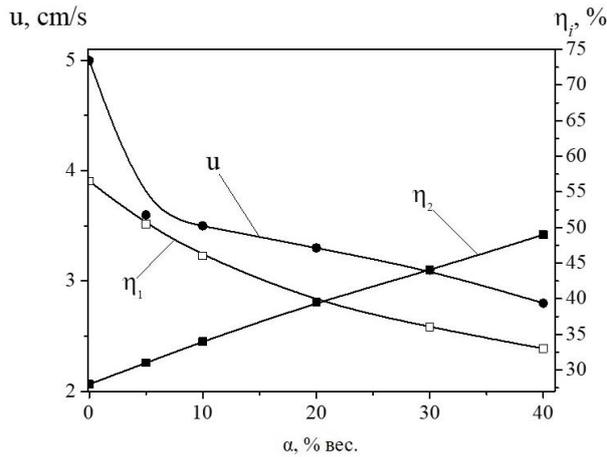


Рис. 1. Влияние α на u , η_1 и η_2 , $a/g = 40$.

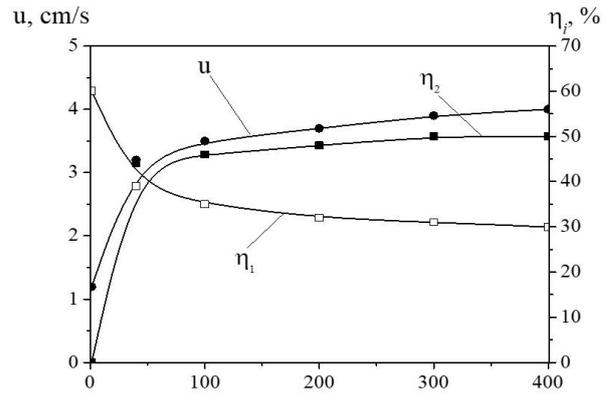


Рис. 2. Влияние a/g на u , η_1 и η_2 , $\alpha = 40\%$.

При $\alpha > 40\%$ полнота выхода целевого продукта в слиток резко снижается. С ростом перегрузки (a) от 1 до 400 g u и η_2 возрастают, а η_1 заметно уменьшается (рис. 2).

Из рис. 1 и 2 следует, что оптимальными значениями для получения, литого Mo–Si–B являются $\alpha = 40\%$ вес. и перегрузка 400 g. Продукты горения смеси, полученные в этих условиях представляют собой слиток чётко разделенный на 2 слоя. По данным рентгенофазового анализа, композиционный материал Mo–Si–B, содержит 3 фазы: Mo, Mo_5SiB_2 и Mo_3Si (рис. 3).

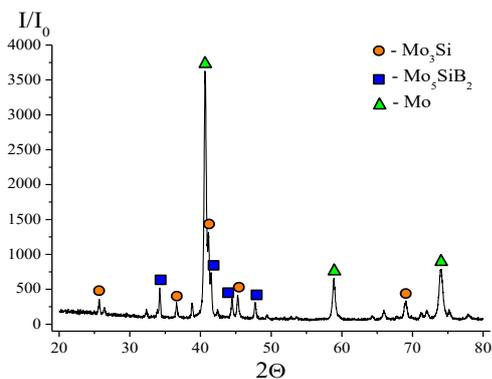


Рис. 3 Рентгенограмма литого Mo–Si–B.

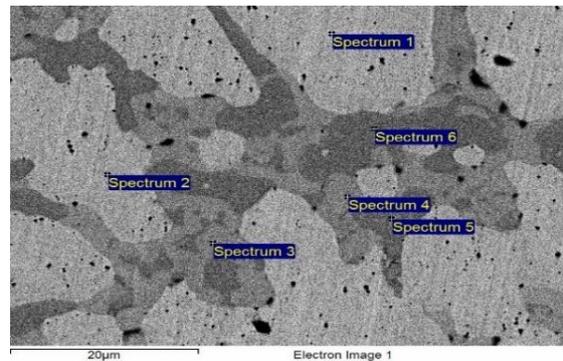


Рис. 4 Структура и состав КМ Mo–Si–B, $\alpha = 40\%$, $a = 400g$

Визуальный анализ шлифа и локальный электронный анализ его структурных составляющих (рис. 4, таблица 1) выявили, что крупные зёрна раствора Mo–Si (зоны 1 и 2 светло-серого цвета) окружены границами, состоящими из Mo–Si–Al (зоны 3 и 4 серого цвета), а в объёме границ имеются включения из Mo–Si–

В–Al (зоны 5 и 6 тёмно-серого цвета). Сопоставление данных рентгенофазового и электронной микроскопии показало, что зоны 1 и 2 представляют собой раствор с решёткой молибдена, зоны 3 и 4 - фазу на основе Mo_3Si , а зоны 5 и 6 фазу на основе Mo_5SiB_2 .

Таблица 1. Состав структурных составляющих в Mo–Si–B, $\alpha = 40\%$, $a = 400\text{g}$.

№	Mo	Si	B	Al
1	98,1	0.7	-	1.2
2	97,7	1,0	-	1.3
3	92.5	5.8	-	1.7
4	92.5	5.9	-	1.6
5	93,7	4.7	0.9	0.7
6	94,7	4.7	-	0.6

Выводы.

1. На основе центробежной СВС-металлургии разработан научный подход, позволяющий получать тугоплавкие силикобориды молибдена, перспективные для авиационного двигателестроения.

2. Показано, что использование интегральных смесей, включающих высокоэкзотермическую ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермическую ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) смеси и воздействие на процесс перегрузки позволяет получать силикобориды молибдена, близкие по составу к полученным промышленными методами, которые обладают высокой жаропрочностью и жаростойкостью.

3. Показано, что вариация состава смеси (температуры горения) и величины перегрузки позволяет управлять параметрами горения, составом и структурой силикоборидов молибдена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-08-00228). Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН.

Литература

[1] S. Drawin, J. F. Justin, Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications, AerospaceLab, 2011, P. 1–13

- [2] P. Jéhanno, M. Heilmaier, H. Kestler, M. Böning, A. Venskutonis, V. P. Bewlay, M. R. Jackson, *Metall. Mater. Trans.*, 36A, (2005) 515–523.
- [3] И. С. Гордополова, А. А. Ширяев, В. И. Юхвид, Влияние давления на состав конденсированных и газообразных продуктов горения в системах оксид металла–алюминий–углерод, Препринт ИСМАН, 1990, с. 11.
- [4] В. И. Юхвид, *Цветная металлургия*, 5, (2006) 62–78.

СВС ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ГОЛЬМИЯ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

**С. С. Балабанов, М. Г. Иванов, Д. А. Пермин и
С. В. Филофеев**

Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, 603137 Россия
e-mail: permin@ihps.nnov.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018033

В настоящее время основой материалов изоляторов и вращателей Фарадея ближнего ИК-диапазона составляют соединения тербия (тербий-галлиевый гранат и пр.). Однако сильное поглощение ионами тербия излучения с длинами волн свыше 1,5 мкм ограничивает применение данных материалов в среднем ИК диапазоне. Прогресс в разработке материалов для изоляторов Фарадея может быть достигнут при использовании материалов, содержащих парамагнитные ионы со схожими свойствами в максимальной концентрации. Например, недавно было продемонстрировано, что керамика оксида гольмия обладает в 1,3 раза большим значением постоянной Верде, по сравнению с тербий-галлиевым гранатом, а область прозрачности находится в диапазоне $\sim 0,3\text{--}7$ мкм (за исключением нескольких линий собственного поглощения).

Ключевым этапом технологии оптической керамики оксида гольмия является синтез исходных порошков. Для получения оптической керамики необходимо использовать высокодисперсные порошки низкой степени агломерации. Первое требование обусловлено высокой активностью таких порошков к спеканию, второе объясняется необходимостью однородной упаковки частиц порошка перед спеканием. Наличие агломератов в порошках приводит к появлению крупных пор, которые являются центрами рассеяния света. Для получения нанопорошков как индивидуальных, так смешанных оксидов РЗМ, удовлетворяющих этим требованиям, успешно применяется

метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. В отличие от традиционного метода химического соосаждения, предлагаемый способ позволяет получать слабоагломерированные нанодисперсные порошки в одну стадию (за счёт отсутствия операций отмывки, осушки и т.д.), а также с достаточной точностью задавать и варьировать состав синтезируемых порошков.

Целью настоящей работы являлась разработка методики СВС и исследование морфологических и фазовых свойств высокодисперсных порошков оксида гольмия, в том числе с введением спекающей добавки оксида лантана, для определения возможности их последующего использования в технологии оптической керамики.

Получение порошков было проведено по глицин-нитратной методике СВС, описанной ранее для других оксидов РЗМ [1]. Нитраты гольмия и лантана получали растворением навески ~ 10 г соответствующих оксидов в стехиометрическом количестве азотной кислоты при нагревании. К полученному раствору нитратов металлов добавляли глицин в мольном соотношении 1:1 и выпаривали воду при температуре ~ 110°C. Навеску такой смеси в кварцевой колбе помещали в предварительно нагретую до 400°C печь, где происходило инициирование окислительно-восстановительных экзотермических реакций и их распространение на весь объем образца. Размол порошков оксида гольмия после СВС проводили в бисерной мельнице ЛДУ - 3МПР шарами из диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия ($ZrO_2-8\% Y_2O_3$) диаметром 2 мм. Порошки оксида гольмия компактировали давлением 350 МПа в диски, диаметром 15 мм и толщиной 2 мм, затем спекали в вакууме при температуре 1780°C в течение 3 ч.

До размола порошок имеет типичную для СВС-продукта морфологию и представляет собой твёрдую пену (рис. 1). Это обусловлено механизмом протекания синтеза. При прохождении фронта реакции сначала происходит вспенивание прекурсора, и только потом начинается реакция горения, протекающая с выделением большого количества газообразных продуктов. В целом, такая морфология является нежелательной при получении оптической керамики, поскольку низкая насыпная плотность

порошков при прессовании будет способствовать формированию градиентов плотности и неоднородной упаковке частиц. После прокаливании при температуре 900°C и размола структура порошка становится более однородной, на снимках крупные частицы не обнаруживаются, а первичные частицы имеют округлую форму и эффективный средний диаметр менее 100 нм.

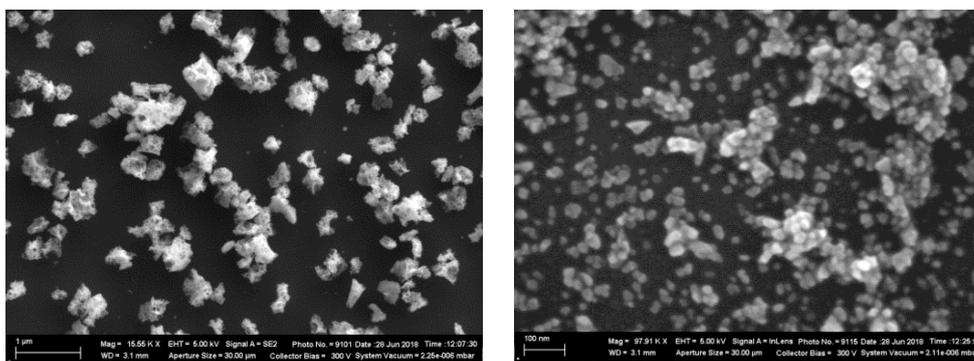


Рис. 1. Микроснимки порошков Ho_2O_3 после СВС (слева) и после отжига при 900°C и деагломерации (справа).

Размер области когерентного рассеяния порошков приведён в таблице 1; в пределах погрешности измерений он практически не зависит от состава смешанного оксида и составляет ~ 10 нм. На основе полнопрофильного анализа рентгенограмм было показано, что порошки имеют кубическую кристаллическую решётку С-типа полуторных оксидов R_2O_3 , примесных фаз не наблюдается. Таким образом, в порошках оксида гольмия непосредственно после СВС растворяется 10 мол. % оксида лантана, что значительно превышает литературные данные о растворимости La_2O_3 в матрице Ho_2O_3 (5 мол. %). Такое различие можно объяснить малым размером кристаллитов, а также наличием значительного количества дефектов и несовершенством структуры порошков после синтеза.

Значения удельной поверхности порошков и эквивалентного диаметра частиц приведены в таблице 1. Практически идентичные размеры ОКР и размера частиц порошков после деагломерации в бисерной мельнице по данным электронной микроскопии и ДЛС, позволяют предположить, что различия в значениях удельной поверхности порошков разных составов после СВС обусловлены наличием закрытой пористости. Поверхность, находящаяся внутри поры, не измеряется методом

ВЕТ. Величина закрытой пористости является переменной из-за погрешностей в измерении соотношения окислитель-горючее в прекурсоре, температурных условий в колбе при проведении СВС. После деагломерации стенки поры разрушаются, а последующее прокаливание порошков приводит к формированию из СВС-частиц пластинчатой формы частиц более равновесной округлой формы. Площадь поверхности порошков всех составов после размола и прокаливания при 900°C практически не отличается и составляет 19 м²/г.

Таблица 1. Область когерентного рассеяния, период решётки, удельная площадь поверхности, теоретическая плотность и эквивалентный размер частиц порошков на основе оксида гольмия после СВС.

Состав	ОКР, нм	Период решетки, Å	S _{ВЕТ} , м ² /г	ρ _{XRD} , г/см ³	d _{ВЕТ} , нм
Ho ₂ O ₃	8,9±0,5	10,61±0,02	31,5	8,401	22,7
(Ho _{0,97} La _{0,03}) ₂ O ₃	8,6±0,5	10,65±0,02	30,5	8,273	23,8
(Ho _{0,95} La _{0,05}) ₂ O ₃	8,6±0,5	10,66±0,02	38,1	8,227	19,1
(Ho _{0,93} La _{0,07}) ₂ O ₃	7,2±0,5	10,68±0,03	25,1	8,158	29,3
(Ho _{0,9} La _{0,1}) ₂ O ₃	12±1	10,69±0,02	36,0	8,101	20,6

Керамика оксида гольмия без спекающей добавки имеет плотность, близкую к теоретической (8.4 г/см³). Однако её прозрачность в видимой части спектра не превышает нескольких процентов вследствие рассеяния на остаточной пористости. Введение спекающей добавки оксида лантана приводит к значительному снижению пористости образцов, состав (Ho_{0,95}La_{0,05})₂O₃ обладает максимальным пропусканием среди всех исследуемых образцов (свыше 70% в видимом диапазоне спектра и более 80% в ИК, см. рис. 2). Увеличение доли лантана до 7 и 10% мол. приводит к проявлению в объёме материала включений второй кристаллической фазы, предположительно моноклинного твердого раствора La₂O₃–Ho₂O₃, который обуславливает рассеяние излучения. Показано, что СВС и последующая деагломерация позволяет получать наноразмерные порошки оксида гольмия со спекающей добавкой оксида лантана. Вакуумным спеканием таких порошков состава (Ho_{0,95}La_{0,05})₂O₃ получена оптическая керамика с пропусканием свыше 70% в видимом диапазоне длин волн и более 80% в среднем ИК.

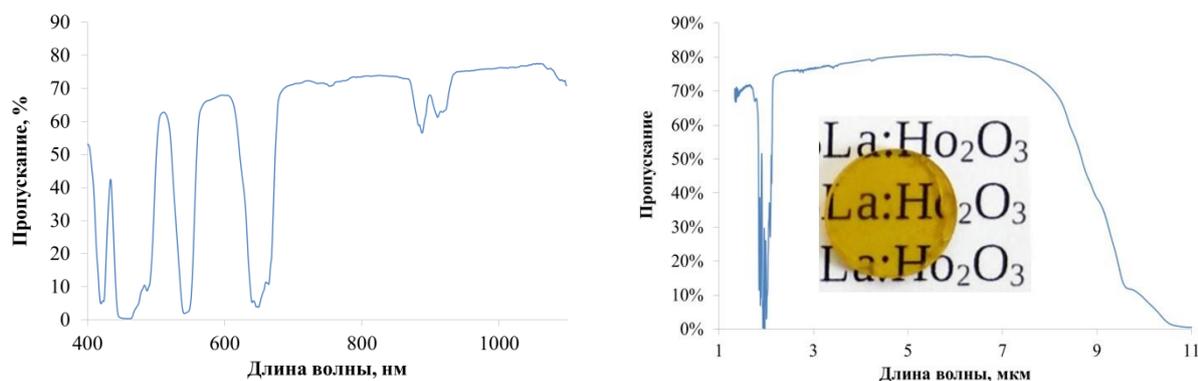


Рис. 2. Пропускание керамики $(\text{Ho}_{0.95}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ в видимом и ИК-диапазонах спектра длин волн. Во вставке – фотография образца керамики $(\text{Ho}_{0.95}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00355).

Литература

- [1] D. A. Permin et al., *Inorganic Materials*, 53(12), (2017) 1330–1335.

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr(80)+CuO(20))– (ZrO₂+LiF+CaF₂+MgF₂)–(Zr(15)+CuO(85))

**В. Ю. Баринов¹, С. Г. Вадченко¹, О. А. Голосова¹,
Д. Ю. Ковалев¹, В. В. Просянюк², И. С. Суворов² и
С. В. Гильберт²**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия

²АО ФНПЦ НИИ прикладной химии, Сергиев Посад,
141313 Россия

e-mail: barinov@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018034

Работа посвящена экспериментальному исследованию горения энергетических конденсированных систем (ЭКС) Zr (80 мас. %) + CuO (20 мас. %)–ZrO₂ + LiF + CaF₂ + MgF₂–Zr (15 мас. %) + CuO (85 мас. %), представляющие собой высокотемпературный гальванический элемент (ВГЭ). ВГЭ являются элементарными ячейками, которые образуются при протекании высокотемпературных реакций и содержат в продуктах реакции активный металл в аноде, окислитель в катоде и расплавленные фториды (электролит). Продукты сгорания сохраняют размеры и форму исходных образцов, обеспечивая надёжность контактов в электрической цепи источника тока.

В исследуемом ВГЭ анод выполнен с избытком Zr и содержит 80 мас. % циркония и 20 мас. % CuO; катод выполнен с избытком окислителя: 85 мас. % CuO и 15 мас. % Zr. Применение смеси фторидов лития, кальция и магния в эвтектическом соотношении (38,2 - 23,2 - 38,6 мас. %) обеспечивает минимальную температуру плавления электролитного материала (674°C), а благодаря этому – быстрый выход на режим и максимальное время генерирования электрического тока. Дополнительно в состав электролита был введён диоксид циркония для

предотвращения вытекания расплава из ВГЭ. Электроды для ВГЭ вырезали из «асбестовой пиротехнической бумаги», которую получали вакуумным осаждением водных взвесей, соответствующих ЭКС с хризотилловым асбестом $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве связующего, на фильтровальную бумагу. Применение асбеста обеспечивает минимальный объём газообразных продуктов горения и возможность изготовления тонких электродных элементов с достаточной механической прочностью. В работе использовали ВГЭ шириной 10 и длиной 40 мм. ВГЭ, представляющий собой «сэндвич» из трёх разнородных лент, контактирующих между собой без зазора, размещали на основании из нитридной керамики. Порядок чередования лент в сэндвиче был следующий: катод – электролит – анод. В экспериментах использовали один или два ВГЭ, для чего их соединяли последовательно с помощью тонкой стальной пластины. Инициирование горения ВГЭ осуществляли вольфрамовой спиралью. В ходе горения регистрировали возникающий электрический сигнал. Для этого использовали стальные электроды, расположенные на нижнем и верхнем торцах ВГЭ. Возникающий в ходе горения электрический сигнал через АЦП записывали в память компьютера. Для понимания того, на каких стадиях процесса горения возникает электрический потенциал, а также для измерения скорости горения, применяли фотодиоды, которые размещали на верхнем торце образца, на расстоянии 20 мм друг от друга. Электроды под действием груза сжимали ВГЭ давлением 6,5 кПа. Для измерения температуры горения использовали термопары ВР5/ВР20 толщиной 100 мкм.

Регистрацию изменения фазового состава материала в процессе горения проводили методом время-разрешающей рентгеновской дифракции [1]. ВГЭ размером 30×13 мм закрепляли в медном держателе, который устанавливали на платформу из нитрида бора. Поджиг осуществляли от нихромовой спирали с торца ленты, так чтобы фронт горения распространялся вдоль образца.

Методом время-разрешающей рентгеновской дифракции изучено фазообразование при горении ВГЭ. Реакцией, отвечающей за распространение волны горения в катоде,

является восстановление CuO металлическим Zr . В результате образуется преимущественно двухфазный продукт $\alpha\text{-ZrO}_2$ и Cu_2O . В процессе горения ВГЭ происходит капиллярное пропитывание электродов расплавом фторидного электролита. В аноде (на воздухе) протекают параллельные реакции восстановления оксида меди цирконием и окисления избыточного Zr кислородом и азотом воздуха. В состав продуктов реакции, помимо оксидных фаз циркония, входят интерметаллидные фазы системы Cu-Zr и оксинитрид циркония.

Фазовый состав электролита не меняется в процессе горения ВГЭ (см. рис. 1). Дифракционные линии $\alpha\text{-ZrO}_2$ сохраняются в момент прохождения волны горения. Наблюдается только уменьшение их амплитуды, связанное с влиянием теплового фактора интенсивности. Следовательно, температура на поверхности не превышает 1170°C — температуры фазового перехода $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$. Дифракционные линии LiF ($T_{\text{пл}} = 848^\circ\text{C}$) практически полностью исчезают с дифракционного поля в момент прохождения волны горения, что свидетельствует о плавлении этого компонента. При охлаждении наблюдается зарождение дифракционных линий LiF , причем в момент их возникновения угловое положение сильно смещено в область малых углов. В течение 5–6 с происходит постепенный сдвиг линий LiF , обусловленный снижением температуры.

Экспериментально установлено, что скорость горения ВГЭ ~ 26 мм/с, а температура горения $\sim 1100^\circ\text{C}$. При их сгорании происходит генерирование электрических сигналов, типичный вид которых представлен на рис. 2 от одного (1) и двух последовательно соединённых ВГЭ (2).

Экспериментально подтверждено, что электрический сигнал возникает сразу после воспламенения ВГЭ и плавления электролитного материала в зоне горения и продолжается до полного остывания продуктов сгорания. ВГЭ генерирует электрический сигнал с амплитудой $\approx 1,6$ В и длительностью импульса по полуширине ~ 15 с. При горении двух последовательно соединённых ВГЭ амплитуда сигнала увеличивается в 2 раза, а длительность по полуширине составляет 30 с.

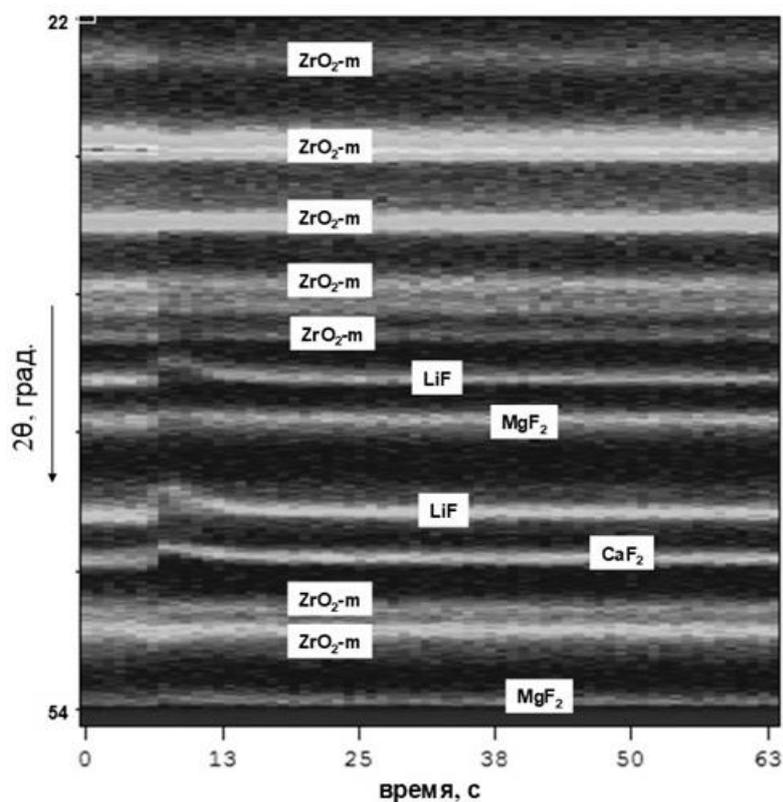


Рис. 1. Последовательность рентгенограмм при горении ВГЭ с электролитом на поверхности.

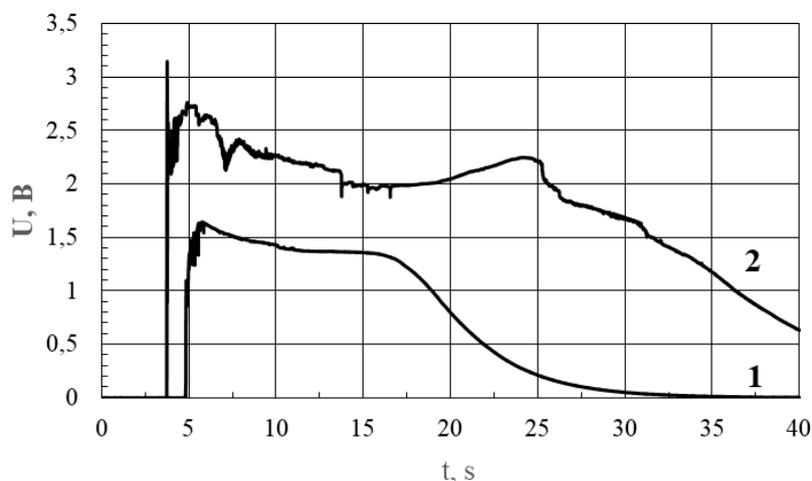


Рис. 2. Типичный вид электрического сигнала, возникающего при горении одного ВГЭ (1) и двух последовательно подключенных ВГЭ (2).

В исходном состоянии ВГЭ обладает электрическим сопротивлением порядка 1 МОм. Это связано с тем, что оксид меди, асбест и электролит (фториды металлов) являются диэлектриками. При воспламенении и по мере продвижения фронта горения появляется электропроводная зона, в которой

протекают электрохимические процессы (генерируется электрический ток). На этой стадии происходит уменьшение сопротивления как за счет плавления электролита и легкоплавких продуктов сгорания (одновалентного оксида меди), так и за счет увеличения площади проводящей поверхности. Когда фронт горения доходит до конца образца, его сопротивление достигает минимального значения (доли Ом). За счет большой теплоотдачи в достаточно массивные электроды (толщина ВГЭ сравнима с суммарной толщиной электродов), образец остывает, электролитный расплав кристаллизуется, прекращаются диффузия носителей заряда и генерирование тока.

Генерирование электрического тока происходит между продуктами сгорания электродов с участием расплавленного электролита. Закономерности протекания основных высокотемпературных электрохимических процессов в тонких ВГЭ можно выразить следующими сопряжёнными электродными реакциями (1–4):

Анод:



Катод:



Суммарную реакцию можно представить следующим образом:



Образование металлической меди в катоде происходит при протекании электрохимических реакций. Медь можно определить методом РФА в остывших продуктах сгорания ВГЭ при условии, что анод и катод при сгорании соединены друг с другом на нагрузку, или накоротко.

При генерировании электрического тока в электролитный расплав непрерывно поступают с анода ионы циркония, а с катода – ионы кислорода. Возникают градиенты концентраций ионов, обеспечивающие их диффузию от электрода к электроду. Значительному увеличению ионов циркония в электролитном расплаве препятствует поступление в электролит отрицательных ионов кислорода из оксидного катода. При этом следует ожидать образования в расплаве тугоплавких оксидов циркония, кальция и магния по реакциям (5–7):



Появление этих соединений ограничивает возможности вытекания расплава, т.к. это равнозначно введению «загустителей». С другой стороны, связывание ионов кальция и магния нарушает эвтектическое соотношение фторидных солей, ведёт к росту температуры плавления электролита и уменьшает время генерирования тока.

Следует отметить, что исследования, разработка и производство резервных источников тока (в том числе с ВГЭ из ЭКС) направлены не на получение дешёвой электроэнергии и увеличение степени преобразования химической энергии в электрическую, а для обеспечения энергоснабжения таких объектов, когда стоимость находится вне экономических расчётов [2].

Литература

[1] V. I. Ponomarev, D. Yu. Kovalev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 14(2), (2005) 111–117.

[2] Ф. И. Кукоз, Ф. Ф. Труш, В. И. Кондратенков, *Тепловые химические источники тока*, Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета, 1989

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ТИТАН–САЖА И ТИТАН–АЛМАЗ В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

В. Ю. Баринов и В. А. Щербаков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: barinov@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018035

Настоящая работа посвящена экспериментальному измерению параметров горения гетерогенных смесей титан + сажа и титан + алмаз в условиях квазиизостатического сжатия.

В работе использовали смеси с различным мольным соотношением титана (ПТМ), алмаза (детонационный) и сажи (П-804Т). Эксперименты проводили в пресс-форме, снабженной системой иницирования реакции горения в условиях квазиизостатического сжатия при давлении 8 МПа. Давление к образцу прикладывали до иницирования и поддерживали постоянным в ходе горения. Объектом исследования были цилиндрические образцы (диаметром 12 мм и высотой 15 мм), спрессованные до относительной плотности 0,6.

Скорость горения гетерогенной смеси в данных условиях измеряли по изменению ЭДС и интенсивности светового излучения в локальных точках образца, получаемого с помощью кварцевых световодов. Для измерения ЭДС, возникающий в ходе горения, на торцах образца устанавливали никелевые электроды, изготовленные из фольги толщиной 100 мкм. Прохождение фронта горения вблизи измерительных электродов определяли с помощью кварцевых световодов диаметром 100 мкм. Один конец световода устанавливали в образце рядом с электродом, а другой - с фотодиодом. При распространении фронта горения световое излучение по световодам попадало на светочувствительный

элемент фотодиодов, формируя соответствующие электрические сигналы.

Проведенные измерения электрического сопротивления показали, что при мольном соотношении $C_{\text{алм}}/\text{Ti} < 1$ электрическое сопротивление образца составляет ≈ 1 ома, что соответствует электрическому сопротивлению образца, спрессованного из порошка титана марки ПТМ. С увеличением содержания алмаза до $C_{\text{алм}}/\text{Ti} = 3,5$ электрическое сопротивление образца возрастает до нескольких кОм. Алмаз является диэлектриком, поэтому увеличение содержания его в гетерогенной смеси приводит к уменьшению числа контактов между частицами титана и увеличению электрического сопротивления. При $C_{\text{алм}}/\text{Ti} > 3,5$ электрическое сопротивление образца скачкообразно увеличивается до нескольких МОм, что соответствует электрическому сопротивлению алмазного порошка. Резкое увеличение электрического сопротивления указывает на то, что при данной концентрации алмазного порошка частицы титана в гетерогенной смеси не образуют в образце непрерывных электрических цепочек, так как изолированы друг от друга диэлектрическими частицами алмазного порошка.

В ходе горения электрическое сопротивление исходных образцов с различным содержанием алмазного порошка уменьшается до значения менее 1 Ома. Это обусловлено тем, что в результате экзотермического взаимодействия образуется конечный продукт – карбид титана, обладающий высокой электропроводностью, а сверхстехиометрический порошок алмаза претерпевает фазовый переход и превращается в сажу, обладающий также высокой электропроводностью.

На рис. 1 представлены временные зависимости изменения ЭДС, полученные при горении смесей с мольным содержанием сажи 0,4 и 3,5 под давлением 8 МПа. Видно, что независимо от содержания сажи в ходе горения возникает ЭДС с положительной полярностью. Длительность электрического сигнала соответствует времени горения, измеренного с помощью фотодиодов. Увеличение содержания алмаза в гетерогенной смеси приводит к качественному изменению характеристик возникновения ЭДС. На рис. 2 представлены временные зависимости изменения ЭДС, возникающей при горении смеси

$Ti + 3C_{алм}$ под давлением 0,1 и 8 МПа. В отличие от рассмотренного выше случая при горении гетерогенной смеси с низкой электропроводностью (высокое содержание алмаза) ЭДС возникает, когда фронт горения приближается ко второму электроду.

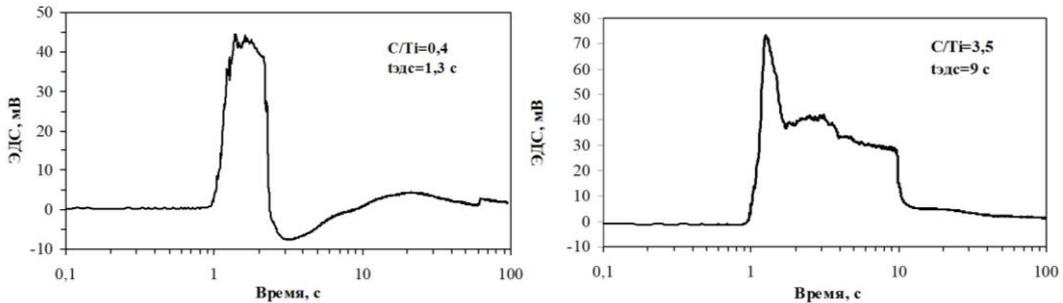


Рис. 1. Временные зависимости ЭДС, полученные при горении смеси с мольным содержанием сажи 0,4 и 3,5 под давлением 8 МПа.

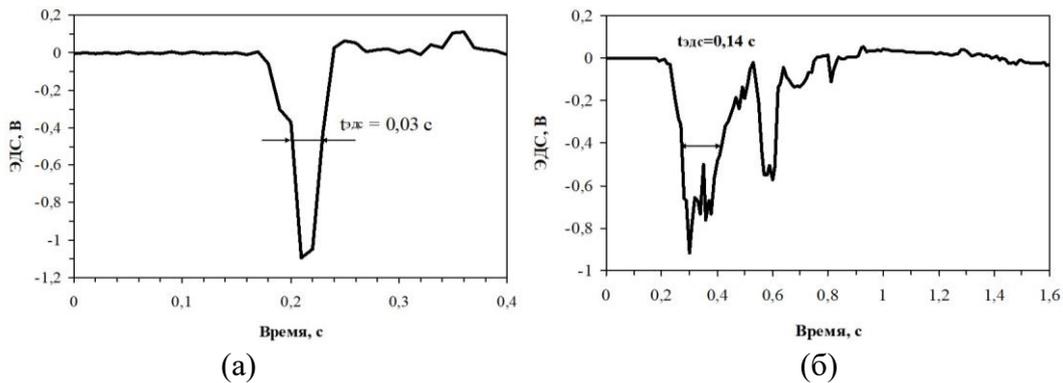


Рис. 2. Экспериментальные зависимости ЭДС от времени, полученные при горении смеси $Ti + 3C_{алм}$ под давлением 0,1 МПа (а) и 8 МПа (б).

Продолжительность импульса (0,14 с) в несколько раз меньше времени горения (1,5 с). Это обусловлено тем, что высокое электрическое сопротивление гетерогенной смеси при $C_{алм}/Ti = 3$ препятствует перераспределению электронной плотности.

На рис. 3 представлены зависимости скоростей горения гетерогенных смесей $Ti(ПТМ) + xC_{сажа}$ и $Ti(ПТМ) + xC_{алм}$ от содержания углерода (алмаза или сажи), полученные при давлении сжатия 8 МПа. Видно, что максимальные значения скоростей горения наблюдаются при горении стехиометрических составов. Отклонение от стехиометрии с сторону уменьшения или увеличения содержания углерода в гетерогенной смеси

приводит к уменьшению скорости горения. Первый предел горения достигается при содержании сажи 0,4 моля, а второй - 3,5 моля.

Максимальная скорость горения смеси $Ti(ПТМ) + C_{сажа}$ составляет 214 мм/с, а смеси $Ti(ПТМ) + C_{алм}$ - 40 мм/с. Значительное различие между максимальными скоростями горения обусловлено тем, что реакционная способность аморфного графита выше, чем у алмаза. Однако, несмотря на значительное различие реакционной активности, критические скорости горения систем $Ti-C_{сажа}$ и $Ti-C_{алм}$ практически совпадают.

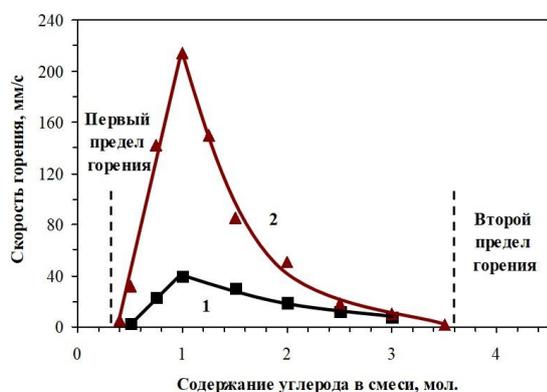


Рис. 3. Зависимости средней скорости горения смесей $Ti + xC_{алм}$ (1) и $Ti + xC_{сажа}$ (2) от мольного содержания углерода.

Полученный результат можно объяснить тем, что при горении в критических условиях увеличивается время нагрева частиц алмаза в волне горения. Это приводит к тому, что в этих условиях до экзотермического взаимодействия с титаном алмаз успевает превратиться в аморфный графит - сажу. Увеличение реакционной способности углерода в результате превращения алмаза в сажу приводит к увеличению скорости экзотермического взаимодействия. С уменьшением содержания избыточного углерода (теплового балласта) увеличивается температура и скорость горения, а, следовательно, уменьшается время нагрева частиц алмаза в волне горения. Это приводит к тому, что в случае горения стехиометрической смеси частицы алмаза взаимодействуют с титаном, не успев превратиться в сажу. Из-за низкой реакционной способности алмаза скорость горения существенно меньше, чем скорость горения стехиометрической смеси титана и сажи.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОЭДС ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

В. Ю. Баринов и В. А. Щербаков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: barinov@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018036

Проведено исследование закономерностей горения гетерогенной смеси $Ti-xB$ в условиях квазиизостатического сжатия. В экспериментах использовали стехиометрическую смесь порошков титана марки ПТМ (размер частиц < 50 мкм) и аморфного черного бора (размер частиц < 1 мкм). Цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 15 мм прессовали до относительной плотности 0,6. Эксперименты проводили в пресс-форме [1], снабженной системой инициирования реакции в условиях квазистатического сжатия. В пресс-форму помещали сборку, состоящую из трех образцов, установленных на общей оси. Длина центрального образца составляет 15 мм, крайних 10 мм. Внутренний диаметр пресс-формы из нержавеющей стали 32 мм, толщина стенок – 20 мм. Свободный объем в пресс-форме заполняли кварцевым песком дисперсностью $200\div 250$ мкм. Дисперсная среда передает давление сжатия и обеспечивает удаление примесного газа, выделяющегося в ходе горения. Давление 64 МПа устанавливали до инициирования реакции горения и поддерживали постоянным в ходе эксперимента. Температуру горения измеряли вольфрам–рениевыми термопарами ВР5/20 диаметром 200 мкм. Термопары устанавливали в образце на расстоянии 15 мм друг от друга. С использованием полученных данных рассчитывали среднюю скорость горения. Данная методика позволяет регистрировать разность температур (ΔT) и электрических потенциалов (E) в

двух точках на оси образца. В качестве измерительных электродов использовали термопарные электроды ВР5.

На рис. 1 представлены зависимости скорости и температуры горения смеси титан–бор под давлением 64 МПа. Видно, что максимальная скорость горения стехиометрической смеси составляет 21 см/с. Отклонение состава смеси от стехиометрического соотношения приводит к уменьшению скорости горения. Критические скорости горения на нижнем концентрационном пределе составляет 3,7 см/с, а на верхнем – 0,5 см/с.

Различие критических скоростей горения обусловлено тем, что образец с низким содержанием бора обладает более высокой теплопроводностью. Это приводит к более интенсивному отводу тепла из образца. Экспериментально установлено, что полярность электрических сигналов, возникающих при горении смеси $Ti + xB$, зависит от состава реакционной смеси. При горении смеси с соотношением реагентов $[B/Ti] < 1$ между термоэлектродами возникает электрический сигнал положительной полярности (см. рис. 2). Это обусловлено формированием градиента температуры в смеси, обладающей высокой проводимостью. Свободные электроны, имеющие более высокую кинетическую энергию, перемещаются из горячей части образца в холодную. Это приводит к образованию положительного заряда в горячей части образца и отрицательной – в холодной части.

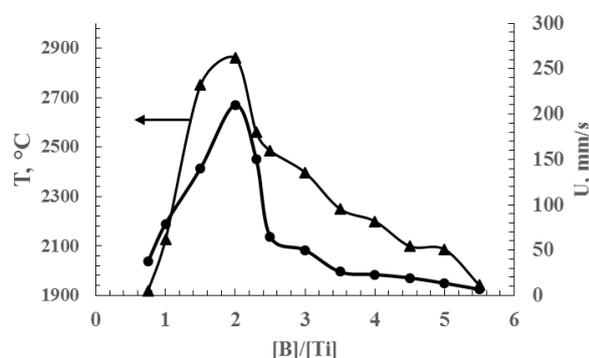


Рис. 1. Зависимости скорости и температуры горения системы $Ti-xB$.

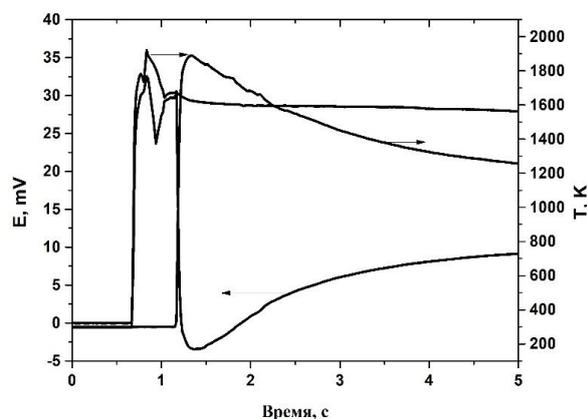


Рис. 2. Изменение во времени разности температур и разности электрических потенциалов между двумя точками на оси образца при $[B/Ti] = 0,75$.

При горении смесей с мольным отношением $1.5 \leq [V/Ti] \leq 3$ возникал биполярный электрический сигнал. Электрическое сопротивление исходного образца составляет 100 Ом и занимает промежуточное положение между электрическими сопротивлениями титана и бора (рис. 3).

В этом случае исходный образец состоит из двух взаимопроникающих сред. Эквивалентное электрическое сопротивление образца можно представить в виде двух параллельно включенных сопротивлений. На начальном этапе нагрева такого образца в волне горения возникает ЭДС с положительной полярностью, обусловленная появлением ЭДС в титановом проводнике.

При горении смеси с мольным отношением $[V/Ti] \geq 3,5$ возникает отрицательный электрический сигнал (рис. 4).

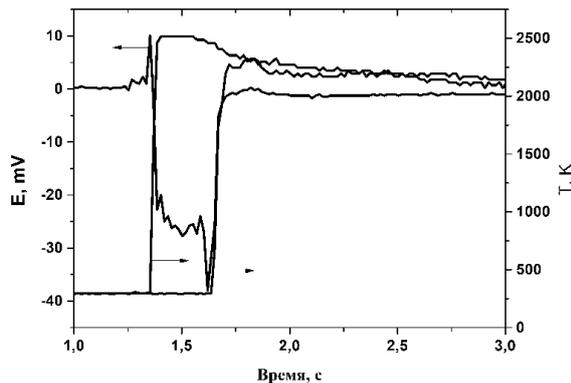


Рис. 3. Изменение во времени разности температур и разности электрических потенциалов между двумя точками на оси образца при $[V/Ti] = 3$.

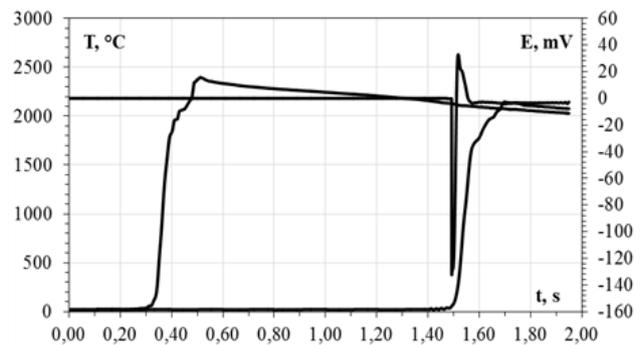


Рис. 4. Изменение во времени разности температур и разности электрических потенциалов между двумя точками на оси образца при $[V/Ti] = 5$.

Продолжительность электрического импульса (0,2 с) в несколько раз меньше времени горения (2,3 с). В этом случае реакционная смесь обладает высоким (порядка 1 МОма) электрическим сопротивлением, что обусловлено высокой концентрацией бора. В этом случае частицы титана не имеют гальванической связи и не образуют электрических цепочек. В ходе горения уменьшается доля исходной части образца с высоким электрическим сопротивлением и увеличивается доля сгоревшей части образца с низким электрическим сопротивлением. При приближении фронта горения ко второму

измерительному электроду доля несгоревшей части образца становится соизмеримой с шириной фронта горения. Нагрев гетерогенной смеси во фронте горения приводит к появлению электрической проводимости у бора. Поскольку бор обладает р-проводимостью, то образовавшиеся в горячей части образца носители положительного заряда — «дырки» — смещаются в сторону холодной части образца. Поэтому в горячей части образца возникает отрицательный заряд, в холодной — положительный.

Литература

[1] В. А. Щербаков, В. Ю. Баринов, Физика горения и взрыва, 53(2), (2017) 39–46.

СВС ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Т. В. Баринава¹, В. Ю. Баринов¹, И. Д. Ковалев¹ и Н. И. Мухина¹

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018037

Оксинитрид кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ является перспективным материалом для изделий конструкционной керамики благодаря ряду ценных свойств, таких как, например, высокая стойкость к термоудару, высокая термодинамическая стабильность до 1800°C , отличная устойчивость к окислению на воздухе до 1600°C , низкая диэлектрическая проницаемость. При получении $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ методом СВС в качестве шихты используют смеси кремния и его диоксида [1, 2], иногда в состав шихты для повышения полноты реакции вводят $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [1] или Si_3N_4 [2].

При выполнении данной работы для получения порошков $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ осуществляли горение в азоте шихтовых смесей на основе $\text{Si} + \text{SiO}_2$, содержащих добавки соединений железа: $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Все вводимые соединения железа в условиях синтеза подвергаются термическому разложению с образованием газообразных продуктов и твердых Fe_3O_4 и Fe в виде реакционно-активных наночастиц. Присутствие в реагирующей системе реакционно-активных частиц железа и газообразных соединений должно активизировать физико-химические процессы и массоперенос с участием жидкой и газовой фаз и ускорить процессы азотирования. Кроме того, большое количество газообразных продуктов разложения должно способствовать подавлению процессов агломерации образующихся продуктов горения.

В работе использовали Si марки КРО со средним размером частиц 12 мкм, сажу марки П-804Т с размером частиц до 2 мкм и $S_{уд} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$; кристаллогидраты оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (далее по тексту FOX), хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (далее по тексту FC), нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (далее по тексту FN), порошок SiO_2 (после размола кварцевого стекла) с $S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Смешивание компонентов шихтовых составов осуществляли вручную в фарфоровой ступке. Навески шихты весом до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 мм и сжигали в сосуде постоянного давления объемом 1,4 л. Стакан располагали горизонтально, образец шихты зажигали с открытого торца раскаленной вольфрамовой проволокой через промежуточный слой порошка титана. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с применением CuK_α излучения. Соотношение между фазами продукта рассчитывали по методу корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью электронного микроскопа LEO 1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

Продукты горения были получены в виде цилиндрических блоков, состоящих из плотной краевой поверхности (толщина 3–4 мм) и более рыхлой основной массы.

На рис. 1 представлены данные РФА продуктов горения для составов Si + 0,33 SiO₂ (М), содержащих добавки FN (кривая 1), FC (кривая 2), FOX (кривая 3). Как видно из рисунка, получить монофазный продукт Si₂N₂O удалось только при использовании FC. В двух других случаях выход Si₂N₂O в исследуемых условиях составил 93%.

Изучение микроструктуры продуктов горения при использовании FC показало, что продукт представлен рыхлыми агломератами (рис. 2а), состоящими из волокон (рис. 2б и 2в), образованных кристаллами в виде тонких пластин или сферическими кристаллами, как это показано на рис. 2б и 2г, соответственно. Продукты горения, полученные в присутствии FN и FOX, состоят из более грубых, чем при использовании FC, пластинчатых кристаллов, объединенных в плотные агломераты.

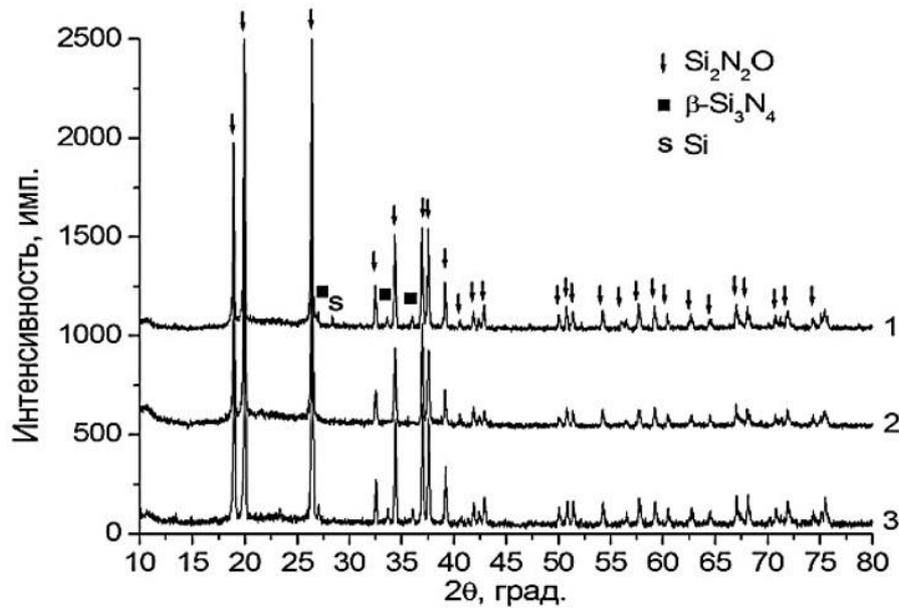


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов горения смесей: 1 Si + 0,33 SiO₂ + 0,005 FN (M), 2 Si + 0,33 SiO₂ + 0,005 FC (M), 3 Si + 0,33 SiO₂ + 0,003 FOX (M), $P(N_2) = 7$ МПа.

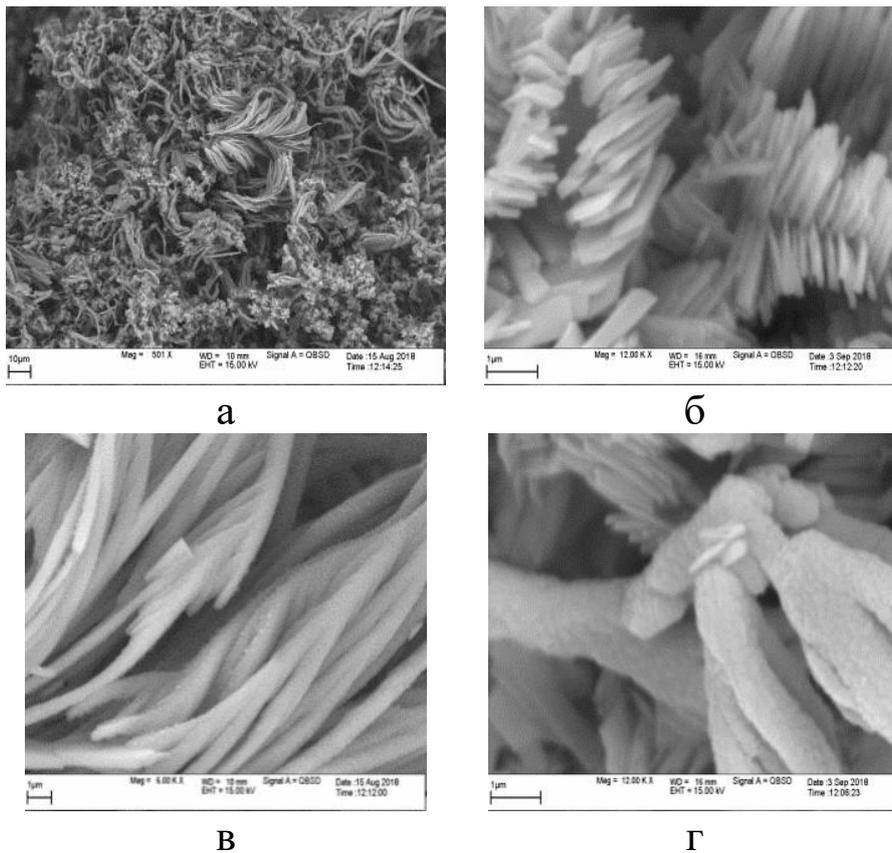


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения системы Si + 0,33 SiO₂ + 0,005 FC (M).

Уменьшение количества SiO_2 в шихте и введение углерода в виде сажи сказалось как на фазовом составе, так и на структуре получаемых продуктов. Был получен продукт горения, состоящий из $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (46%), Si_3N_4 (52%) и SiC (2%). $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в этой смеси представлен в виде поликристаллических волокон длиной до 3 мм. На рис. 3 представлен общий вид волокна $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Получены зависимости фазового состава, морфологии и размера кристаллов продуктов горения от начального давления азота, количества и состава добавки соединений железа, содержания SiO_2 в шихте, а также исследовано влияние добавок сажи.

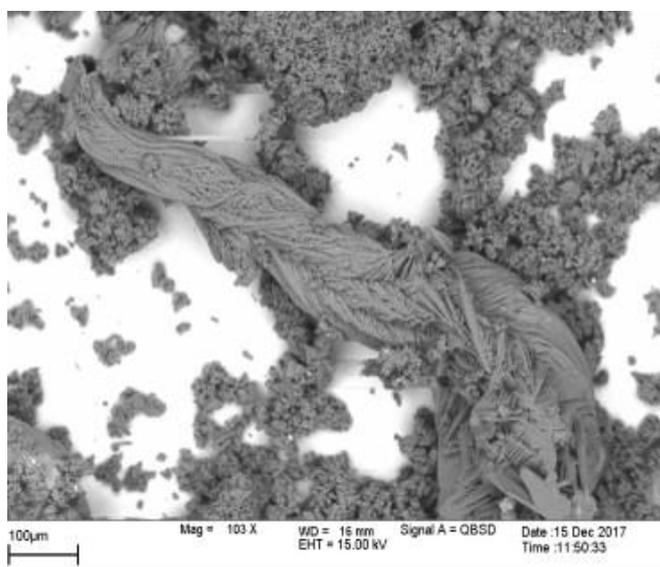


Рис. 3. Общий вид волокна $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Литература

- [1] M. Radwan, T. Kashiwagi, Y. Miyamoto, J. Eur. Ceram. Soc., 23, (2003) 2337–2341.
- [2] A. Studenikin, V. V. Grachev, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 17, (2008) 237–241.

ОПТИМИЗАЦИЯ АЛКОКСО-СИНТЕЗА ПОРОШКОВ $ZnAl_2O_4$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

А. В. Беляев и С. С. Балабанов

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ
им. Г. Г. Девярых Российской академии наук,
Нижний Новгород, 603951 Россия
e-mail: belyaev@ihps.nnov.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018038

Поликристаллический алюминат цинка ($ZnAl_2O_4$) является перспективным материалом для оптических применений за счёт сочетания широкого диапазона прозрачности 0,2–7,5 мкм, высокой твердости по Виккерсу до 16 ГПа и теплопроводности ~ 25 Вт/м·К при 300 К. Кристаллическая решетка шпинели ($Fd\bar{3}m$ симметрия) позволяет замещать часть катионов переходными металлами, поэтому $ZnAl_2O_4$ привлекает внимание как потенциальная матрица для функциональных оптических сред в УФ, видимой и ИК области спектра. В частности, значительный интерес представляет керамика $Co^{2+}:ZnAl_2O_4$, которая может использоваться в качестве модулятора добротности (Q-switch) эрбиевых лазеров на длине волны $\lambda = 1,5$ мкм.

Получение объемных массивных монокристаллов $ZnAl_2O_4$ по классическим расплавному методикам затруднительно, вследствие диссоциации алюмината цинка при температурах выше 1800°C и сублимации ZnO. В связи с этим особую актуальность имеет разработка керамической технологии оптических сред на основе $ZnAl_2O_4$. Ранее нами была показана возможность получения прозрачных керамик на основе $ZnAl_2O_4$ методом горячего прессования порошков в присутствии фторида цинка (ZnF_2) в качестве спекающей добавки [1]. Дальнейшее повышение оптических характеристик керамики лимитируется качеством используемых порошков. Целью данной работы была оптимизация методики алкоксо-синтеза порошков $ZnAl_2O_4$ и

последующее их горячее прессование для получения керамики оптического качества.

Для синтезов использовали спиртовые растворы изопрропилата алюминия (чистота 99.99%, концентрация 35 мас.%) и водный раствор нитрата либо ацетата цинка. Раствор солей цинка прикапывали к раствору изопрропилата алюминия в молярном отношении 1:2 и перемешивали с использованием диссольвера (1500 об/мин) в течение 1 часа. Полученный прекурсор сушили при 80, 120 и 150°C в течение 2 ч при каждой температуре, затем измельчали в планетарной мельнице и прокачивали при 700-900°C в течение 2 часов. Спектающая добавка 5 мас.% ZnF_2 вводилась из водного раствора тетрагидрата фторида цинка с сушкой, размолом, кальцинацией и просевом полученных порошков через сита с ячейкой 140 мкм.

Порошки $ZnAl_2O_4$, полученные с использованием нитрата цинка, представляют собой жёсткие агломераты размером 20–40 мкм, и имеют удельную поверхность около 5 м²/г. Сильная агломерация порошка объясняется перекристаллизацией частиц прекурсора в расплаве кристаллогидрата нитрата цинка при температурах 150–200°C. Горячее прессование таких порошков при температуре 1600°C в течении 2 ч позволило консолидировать их в прозрачные керамики. Внешний вид керамик и спектр их пропускания представлены на рис. 1. Увеличение времени выдержки горячего прессования до 4 или 6 часов приводит к растрескиванию образцов. Керамика имеет крупные дефекты в виде скоплений пор, размером до 40 мкм, однако пропускание керамики $ZnAl_2O_4$ достигает 70% в видимой области спектра.

Замена нитрата цинка ацетатом цинка при гидролизе изопрропилата алюминия приводит к повышению дисперсности получаемых порошков и снижению степени их агломерации. Данный эффект мы связываем с тем, что ацетат цинк не образует расплавов при повышенных температурах, когда возможна интенсивная перекристаллизация частиц прекурсора.

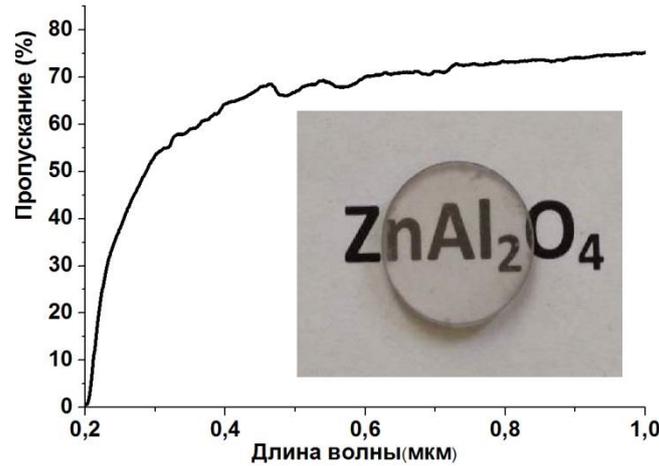


Рис. 1. Внешний вид спектра пропускания (при толщине 1 мм) керамики $ZnAl_2O_4$, полученной из порошков, синтезированных с использованием нитрата цинка.

Методами термогравиметрии и рентгенофазового анализа было установлено, что при прокаливании в воздухе прекурсора, полученного с использованием ацетата цинка, до температуры 500°C происходит практически полное выгорание органических составляющих; а в интервале температур $700\text{--}900^\circ\text{C}$ протекает кристаллизация $ZnAl_2O_4$ без образования промежуточных фаз. Согласно SEM-изображению (см. рис. 2) порошок, прокаленный при 900°C , состоит из частиц размером менее 5 мкм. Морфология порошков после прокаливания при 700, 800 и 900°C существенно не изменяется, но происходит уменьшение удельной поверхности с 43 до $13\text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 1). Средний размер частиц, рассчитанный из удельной поверхности ($D_{\text{ВЕТ}}$), превышает средний размер кристаллитов, оцененный из области когерентного рассеяния (D_{XRD}), в 2–3 раза, что указывает на поликристаллическую структуру первичных частиц.

Таблица 1. Удельная поверхность и размеры кристаллитов/частиц порошков $ZnAl_2O_4$, полученных из ацетата цинка, и прокаленных при разных температурах.

Температура кальцинации ($^\circ\text{C}$)	D_{XRD} (нм)	$D_{\text{ВЕТ}}$ (нм)	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)
700	13	30	43
800	20	56	23
900	32	100	13

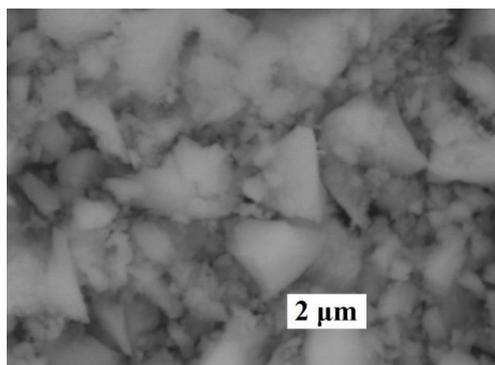


Рис. 2. SEM-изображение порошков $ZnAl_2O_4$, полученных из ацетата цинка и прокаленных при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Методика введения спекающей добавки в порошки, полученные с использованием ацетата цинка, заключалась в совместном размоле $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnAl_2O_4$ в абсолютизированном изопропиловом спирте в планетарной мельнице. Полученную суспензию сушили, просеивали через ситас ячейкой $140\text{ }\mu\text{m}$ и прокаливали при $600\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления спирта и дегидратации $ZnF_2 \cdot 4H_2O$.

Более низкая степень агломерации порошков $ZnAl_2O_4$, полученных из ацетата цинка, позволила уменьшить количество спекающей добавки до 1 мас. %. Прозрачность спеченного образца $ZnAl_2O_4$ толщиной 1 мм достигала 80% (см. рис. 3а) в видимой области спектра. Различие с теоретическим пределом (85%, $n = 1.79$) пропускания указывает на наличие рассеивающих центров, которыми являются остаточные поры, не превышающие размеров 3 мкм. Крупные дефекты в керамике не наблюдаются. В инфракрасной области спектра пропускание достигает 85% (см. рис. 3б) и близко к теоретическому пределу.

Измеренное значение твердости керамики показано в таблице 2 с другими опубликованными данными для керамик $ZnAl_2O_4$. Значение твердости полученной керамики из-за крупного среднего размера зерна $\sim 55\text{ }\mu\text{m}$ ниже твердости субмикронного образца, но сопоставимо со значениями для керамик, полученных традиционными методами спекания.

Таким образом, установлено, что использование водного раствора ацетата цинка для гидролиза изопропилата алюминия, является более предпочтительным по сравнению с раствором нитрата цинка, так как приводит к получению порошков более высокой дисперсности с меньшей степенью агломерации.

Горячим прессованием таких порошков получены керамики оптического качества с пропусканием до 80% в ультрафиолетовой и видимой области и свыше 85% в среднем ИК диапазоне длин волн и обладающих высоким значением твердости по Виккерсу.

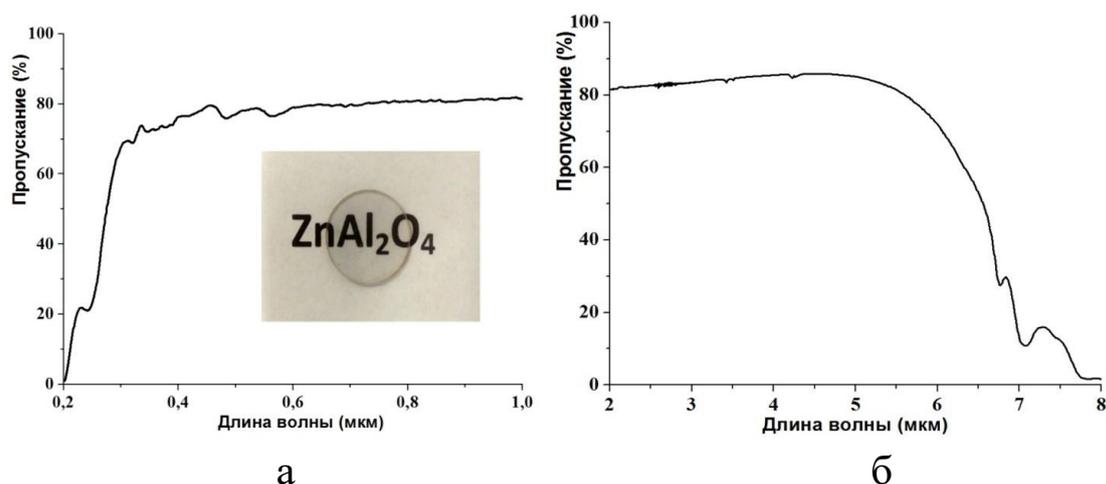


Рис. 3. Спектры пропускания и внешний вид керамик $ZnAl_2O_4$ из порошков, полученных с использованием ацетата цинка.

Таблица 2. Средний размер зерна и твердость по Виккерсу полученной керамики в сравнении с литературными данными.

Ссылки	Средний размер зерна, мкм	Твердость по Виккерсу, ГПа	Нагрузка, кг
[2]	1,1	10,5	0,3
[3]	—	12,85	2
[4]	0,54	16,3	1
Эта работа	55	11,6	1

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00152.

Литература

- [1] A. V. Belyaev et al., J. Eur. Ceram. Soc., 37, (2017) 2747–275.
 [2] A. Goldstein et al., J. Am. Ceram. Soc., 95, (2012) 879–882.
 [3] M. Sokol et al., Ceram. Int., 43, (2017) 14891–14896.
 [4] P. Fu et al., J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 28, (2017).

ОБРАБОТКА ГАЗОЭКСТРУЗИЕЙ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Д. Бербенцев

ФГБУН Институт физики высоких давлений
им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук,
Троицк, 108840 Россия
e-mail: berbentsevv@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018039

Для синтеза, спекания и консолидации порошковых материалов может быть применён процесс высокотемпературной газовой экструзии, разработанный в Институте физики высоких давлений [1]. В этом процессе (рис. 1) цельнометаллическая или композиционная заготовка, состоящая из металлической оболочки и размещённой в её полости порошковой начинки, подвергается большим разовым пластическим деформациям (80–98%) выдавливанием через матрицу (фильеру) под действием высокого давления инертного газа (100–700 МПа) с локальным нагревом зоны деформации до температур (500–1200°C) с получением на выходе тонких стержней или проволоки. Применение локального нагрева позволило решить задачу устойчивости и регулируемости процесса по температуре и скорости деформации [2]. Процесс высокотемпературной газовой экструзии применяли для решения различных задач обработки металлов давлением в том числе для консолидации нанопорошковых [3], обработки труднодеформируемых и особохрупких материалов [4].

Примером обработки порошкового материала газоэкструзией может служить получение проволоки, включающей сверхпроводящую порошковую начинку в металлической оболочке. При разработке, поиске и исследовании новых сверхпроводящих материалов возникает задача получения из этих материалов стержневых и проволочных образцов для дальнейшего исследования их сверхпроводящих свойств. Очень

важно, чтобы проволочные образцы имели максимальную сплошность сверхпроводящей начинки без дефектов в виде разрывов и пустот. При обработке газоекструзией вновь созданного сверхпроводящего материала его прочностные и пластические свойства заранее неизвестны, поэтому требуется экспериментальный подбор материала оболочки для данного материала начинки. При обработке композиционных заготовок, например керамических порошков в металлической оболочке в процессе экструзии происходит совместная деформация разнородных материалов, возможно с различным сочетанием прочностных и пластических свойств. При большой разнице сопротивлений деформации материалов оболочки и начинки может происходить неравномерная деформация, более пластичные материалы воздействуют на менее пластичные с возможными их разрывами и разрушениями. Для получения высокой сплошности начинки необходимым условием является равенство сопротивлений деформации материалов оболочки и начинки. Варианты различных сочетаний сопротивлений деформаций (σ) материала металлической оболочки и материала порошковой начинки в зависимости от температуры деформации приведены на рис. 2.

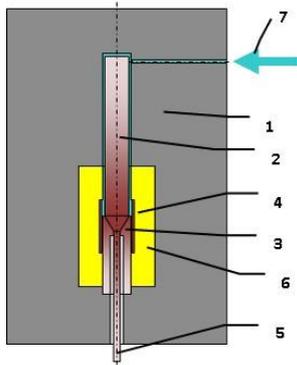


Рис. 1. Принципиальная схема процесса высокотемпературной газовой экструзии. 1 сосуд высокого давления, 2 заготовка, 3 матрица, 4 нагреватель, 5 изделие, 6 теплоизоляция, 7 инертный газ высокого давления.

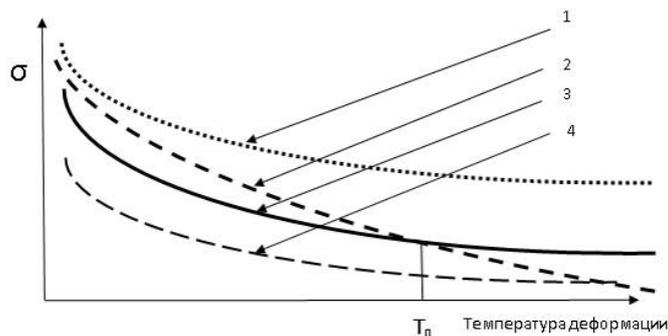


Рис. 2.

Здесь кривые 1, 2, 4 различные варианты сопротивления деформации порошковой начинки, кривая 3 сопротивление деформации металлической оболочки. Кривая 1 значительно выше, а кривая 4 значительно ниже кривой 3, а кривая 2 её пересекает.

В месте пересечения при температуре $T_{\text{п}}$ сопротивления деформации оболочки и начинки равны, и это есть оптимальный вариант для их совместной деформации и получения качественного изделия.

На качество поверхности и внутреннее строение композиционной проволоки существенное влияние оказывает также соотношение размеров (диаметров) металлической оболочки и керамической начинки, а также геометрия газокструзионной матрицы. Для выяснения этого влияния и получения оптимального качества проволочных изделий потребовался экспериментальный поиск по подбору материала оболочки, параметров их совместной обработки, соотношения размеров начинки и оболочки, а также оптимальной геометрии матриц.

В данной работе исследование и поиск проводили на порошках сверхпроводящих материалов FeSe и $\text{BaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$. В качестве материала оболочки использовали малоуглеродистую сталь и латунь в виде прутков диаметром 10 мм. В металлических прутках с торца выполняли центральное осевое сверление диаметром 3.2, 3.9, 4.3 и 5.3 мм глубиной 30–40 мм. Сверхпроводящий материал, полученный в виде литых гранул различного размера и формы дробили, измельчали в порошок, просеивали через сито с ячейкой менее 0.5 мм, засыпали в полости осевых сверлений прутков с периодической трамбовкой. После заполнения полости закрывали заглушкой, выполненной из того же материала, что и пруток (рис. 3).

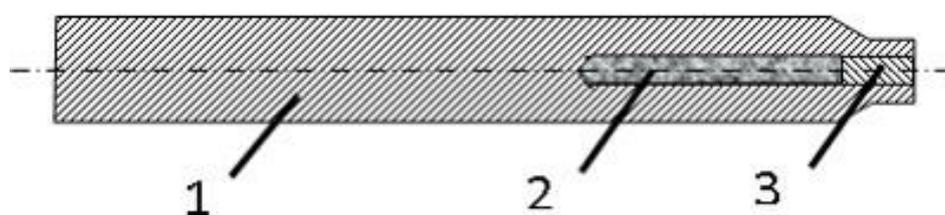


Рис. 3. Заготовка для экструзии. 1 оболочка, 2 начинка, 3 заглушка.

Прутки с начинкой подвергали деформации газокструзией на газокструзионной установке ГЭУ-3 (рис. 4) со степенью деформации 96% (вытяжка 25) через матрицу с отверстием диаметром 2мм. Конструкция матрицы выполнена согласно авторскому свидетельству № 1237284 [5], по которому, с целью надёжного уплотнения заготовок при получении изделий малого размера, деформирующая часть матрицы имеет входной конический участок, дополнительный цилиндрический поясок для уплотнения в нём заготовки, выходной конический участок и калибрующий поясок. В данной работе применяли имеющуюся в наличии матрицу с углом входного конического участка равным 30° на сторону и углом выходного конуса равным 60° на сторону.

Давление инертного газа (аргона) в газокструзионной камере поддерживали в диапазоне 100–400 МПа, температуру деформации 600–900°C, в зависимости от материала оболочки. В результате экструзии получали образцы проволоки диаметром 1.95 мм, длиной 500–700 мм (рис. 5) Скорость экструзии на выходе из матрицы составляла 5–10 мм в секунду.



Рис. 4. Газокструзионная установка ГЭУ-3. Рис. 5.

Варианты сочетаний материалов оболочки и начинки, диаметров сверлений для засыпки и параметры экструзии приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы только на латунной оболочке получаемая проволока имела гладкую поверхность в отличие от стальной оболочки. Образцы получаемой проволоки в стальной оболочке имели негладкую поверхность с дефектами в виде вздутий, наплывов, разрывов (рис. 5).

Таблица 1.

№	Оболочка	Начинка	Диаметр сверления мм	Давление газа, МПа	Температура экструзии °С	Состояние поверхности
1.	Сталь	FeSe	3.2	330	950	Не гладкая
2.	Сталь	BaFeNiAs	3.2	290	850	Не гладкая
3.	Латунь	BaFeNiAs	3.2	250	650	Гладкая
4.	Латунь	FeSe	3.2	250	650	Гладкая
5.	Латунь	FeSe	3.9	230	680	Гладкая
6.	Латунь	FeSe	4.35	210	700	Гладкая
7.	Латунь	FeSe	5.35	210	700	Гладкая
8.	Латунь	FeSe	4.35	160	750	Гладкая
9.	Латунь	FeSe	4.35	120	800	Гладкая

Образцы с латунной оболочкой имели гладкую поверхность без дефектов. На этих образцах в дальнейшем изучалось их внутреннее строение. Для изучения внутреннего строения проволоки, получаемой при различных режимах, было сделано механическое вскрытие образцов. Вскрытие производилось посредством плоской шлифовки до середины диаметра образцов, приклеенных к плоской стальной пластинке. Результаты вскрытия образцов с номерами с 4-го по 9-й по таблице 1 представлены на рис. 6.



Рис. 6.

Образцы после вскрытия имели неравномерное строение начинки, с периодическими разрывами и пустотами, причём периодичность разрывов и размер пустот, т.е. степень дефектности на различных образцах различны. Замечено, что с уменьшением температуры экструзии и с уменьшением диаметра отверстия под засыпку степень дефектности уменьшается, но полностью при использовании этой матрицы не устраняется. Была изготовлена матрица с малым углом выходного конуса (20°

на сторону), через эту матрицу была проведена экструзия заготовки со сверлением под начинку 3,2 мм под давлением газа 400 МПа и при температуре деформации 560°C. После вскрытия полученной проволоки, получена структура внутренней начинки с максимальной сплошностью, отсутствием дефектов и с постоянным по длине проволоки размером сечения (рис 7).



Рис.7.

Этот факт показывает, что при газоэкструзии порошкового сверхпроводящего материала в металлической оболочке возможно найти такие условия деформации, при которых порошковая начинка в получаемой проволоке будет иметь достаточно высокую сплошность без разрывов и пустот.

Литература

- [1] В. Д. Бербенцев, Ю. С. Коняев, Кузнечно-штамповочное производство, 10, (1980).
- [2] В. Д. Бербенцев, Технология металлов, 5, (2006).
- [3] В. Д. Бербенцев, М. И. Алымов, С. С. Бедов, Российские нанотехнологии, 7, (2007).
- [4] В. Д. Бербенцев, В. Е. Ваганов, М. И. Алымов, А. В. Аборкин, Металлы, 5, (2015).
- [5] В. Д. Бербенцев, Матрица для горячей газовой экструзии, Авторское свидетельство № 1237284 кл. В 21с 25/02 от 15. 02. 1986.

О ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

**В. Д. Бербенцев¹, А. В. Гулютин¹, В. И. Бугаков¹,
М. И. Алымов² и И. В. Сайков²**

¹ФГБУН Институт физики высоких давлений
им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук,
Троицк, 108840 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: revan.84@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018040

Технологический процесс высокотемпературной газовой экструзии с локальным нагревом (ВТГЭ) разработан в Институте физики высоких давлений РАН [1, 2]. В этом процессе обрабатываемая заготовка, цельная или комбинированная под действием высокого давления инертных газов выдавливается через матрицу (фильеру) с локальным нагревом спиралью, размещённой вокруг деформирующей части матрицы (рис. 1). Локальное температурное поле при этом неподвижно относительно матрицы, а обрабатываемый материал движется относительно него с определённой скоростью, зависящей от величины газового давления и мощности нагрева на нагревателе.

Данная работа посвящена исследованию возможности совмещения ВТГЭ и СВС в единый процесс, в котором происходит реакция синтеза и одновременно с этим материал деформируется экструзией в протяжённое стержневое изделие или проволоку, в результате чего получается и новый материал, и новое изделие. Исследование проводилось на комбинированных (композиционных) заготовках, состоящих из металлической оболочки, наполненной порошковой СВС-смесью. Объектом

исследования принята смесь порошков Ni и Al стехиометрического состава.

Изучались два варианта сборки комбинированной заготовки. Первый вариант: в высверленную в металлической заготовке центральную полость отдельными порциями засыпалась смесь порошков реагентов с периодической трамбовкой. Второй вариант: в центральную полость закладывались заранее отпрессованные цилиндрические таблетки.

Полость с утрамбованным порошком или заложенными прессовками закрывали заглушкой, выполненной из того же материала, что и оболочка. В заглушке изготавливалось отверстие, через которое выводились провода термопары, а спай этой термопары размещался на торце заглушки, примыкающем к спрессованному реагенту (рис. 1).

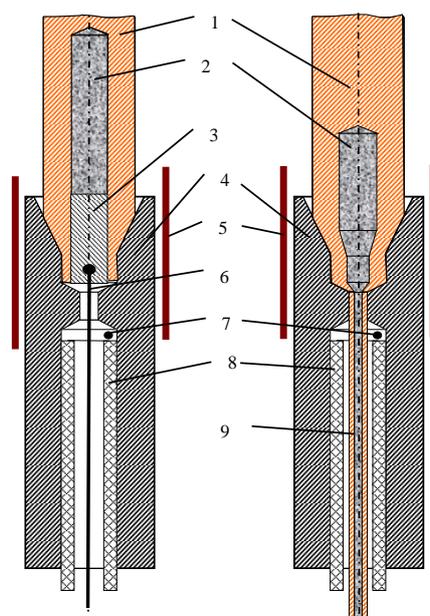


Рис. 1. Принципиальная схема деформации ампулы с порошком в установке газовой экструзии: перед экструзией (слева), в процессе экструзии (справа); где 1 оболочка, 2 начинка, 3 заглушка, 4 матрица, 5 нагреватель, 6 следящая проволока, 7 спай термопары, 8 фарфоровая трубка, 9 получаемое изделие.

Комбинированные заготовки подвергали деформации на газоэкструзионной установке ГЭУ-3. Основными технологическими параметрами ВТГЭ являются давление газа и температура матрицы. В экспериментах они варьировались в

диапазонах 200–400 МПа и 600–650°C соответственно. В качестве материала ампулы опробованы латунь и сталь.

Так как спай термопары размещён в начальной части заготовки и в начале экструзии выходит из матрицы и зоны нагрева, то температура деформации фиксировалась только в начальный период экструзии. Температура дальнейшей стадии экструзии и синтеза не измерялась.

Эксперименты показали возможность соединения во времени СВС и ВТГЭ с получением композиционной заготовки в виде стержня с интерметаллидным сердечником (рис. 2). При этом основной трудностью является подбор параметров в координатах «давление-температура» для синхронизации скоростей волны синтеза и движения заготовки через матрицу.



Рис. 2. Образец после ВТГЭ.

Определенные ограничения при выборе материала ампулы накладывает значительное тепловыделение при СВС, в ряде экспериментов латунная оболочка расплавлялась внутри газоэкструзионной установки. Отличительной особенностью газовой экструзии экзотермически реагирующих материалов является непостоянство скорости движения заготовки за счет дополнительно разогрева.

Литература

- [1] В. Д. Бербенцев, М. И. Алымов, С. С. Бедов, Российские нанотехнологии, 2, (2007) 116–120.
- [2] V. E. Vaganov, A. V. Aborkin, V. D. Berbentsev, V. I. Bugakov, S. V. Zhilyaev, S. D. Kugul'tinov, Metallurgist, 59, (2016) 1209–1214.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА

Н. Н. Берендеев, А. А. Попов, В. В. Пятерикова, М. С. Болдин, А. В. Нохрин и В. Н. Чувильдеев

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018041

Метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, в иностранной литературе используется термин Spark Plasma Sintering (SPS)) относится к классу методов в основе которых лежит пропускание через разогреваемый объем низковольтных импульсов постоянного тока высокой плотности (сила тока 1–10 кА, напряжение 0–15 В) [1–3]. Разогрев порошкового материала/образца помещенного внутрь графитовой пресс-формы обеспечивается за счет выделения Джоулевого тепла при пропускании электрического тока через образец и/или оснастку с одновременным приложением механического давления (см. рис. 1а).

Особенностью метода ЭИПС является контроль температуры пресс-формы, который осуществляется термопарой или пирометром, сфокусированным на внешнюю поверхность графитовой матрицы, из-за чего становится почти невозможно оценить истинную температуру образца в процессе спекания. Наличие радиальных температурных полей, возникающих в условиях высокоскоростного разогрева, приводит к существенным различиям в значениях температуры между поверхностью графитовой матрицы и центром нагреваемого образца. По этой причине ряд исследователей ошибочно

соотносят контролируемую температуру спекания с истиной. Расположить датчик измерения температуры в порошковом компакте во время спекания невозможно, из-за чего в качестве контролируемой температуры выбрана температура графитовой оснастки. Для оценки истинной зависимости температуры образца от контролируемой температуры необходимо решать температурную и электрическую задачи по экспериментальным кривым силы тока и напряжения для используемых материалов оснастки и образца. Моделирование методом конечных элементов (МКЭ, Finite element method - FEM) процесса ЭИПС является одним из наиболее эффективных способов расчета температурных полей в графитовой оснастке и спекаемом образце.

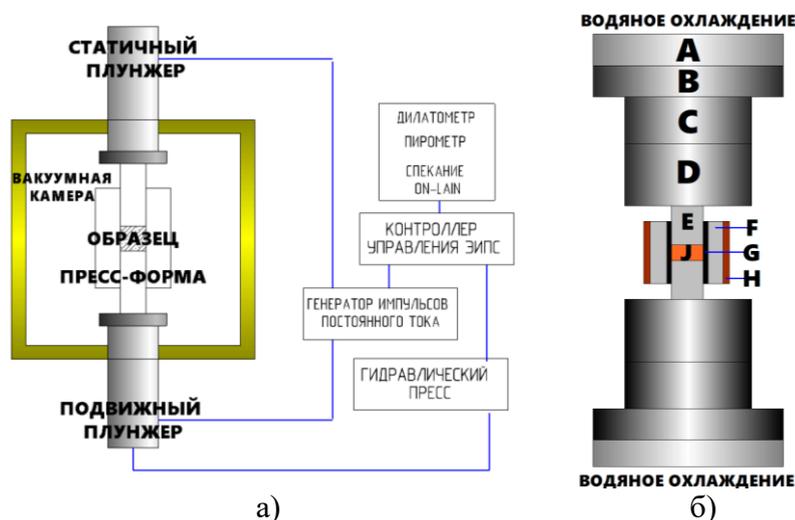


Рис. 1. Принципиальная схема установки ЭИПС (а), конструкция рабочей камеры установки ЭИПС (б).

Моделирование температурных полей и плотностей тока при типичных режима ЭИПС разогрева исследовалось в работах [1–9]. Результаты численного моделирования температурных полей в этих работах показывают, что разница температур в области образца составляет $1\div 8\%$ от максимальной температуры. В зависимости от термоэлектрических свойств моделируемых материалов эта разница может как увеличиваться, так и уменьшаться. Зачастую термоэлектрические свойства задаются одинаковыми для всех марок графита, графитовой бумаги и оксида алюминия, что само по себе может приводить к указанным погрешностям. Таким образом, задача исследования

термоэлектрических свойств материалов, применяемых в оснастке для ЭИПС оказывается особенно актуальной. Эта задача представляет большой интерес с точки зрения методики определения термоэлектрических свойств материалов оснастки и спекаемых материалов, а также моделирования температурных полей внутри образца и распределения температуры в графитовой матрице и пуансонах при режимах ЭИПС.

Это исследование сосредоточено на экспериментально-расчетном методе уточнения термоэлектрических свойств материалов, применяемых как в оснастке для ЭИПС, так и спекаемых материалов.

В качестве объектов исследования термоэлектрических свойств выступали графит МПГ-7, графитовая бумага «Графлекс» и спеченные образцы оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ пр-ва «Alfa Aesar». Графит МПГ-7 применялся для матрицы (F) и пуансонов (E). Графитовая была (G) в два слоя располагалась внутри матрицы. Свойства графитовых материалов для моделирования приведены в таблице 2. Цилиндрические образцы оксида алюминия имели диаметр 12, 20 и 30 мм и толщиной 6, 10, 8 мм соответственно. Плотность образцов составляла $3,99 \text{ г/см}^3$, средний размер зерна керамики составлял 1 мкм. Образцы были получены путем ЭИПС порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по режиму: скорость нагрева $V_n = 100 \text{ С/мин}$, температура спекания $T_{\text{сint}} = 1150^\circ\text{С}$, время изотермической выдержки при температуре спекания $t_{\text{сint}} = 2 \text{ мин}$, величина приложенного давления $P = 70 \text{ МПа}$. Использование образцов предварительно спеченных при более высоких температурах ЭИПС позволило нам избежать неопределенностей, связанных с влиянием пористости на используемые при моделировании свойств материала (см. таблицу 1).

Нагрев образцов проводится в графитовой пресс-форме, состоящей из матрицы и двух пуансонов. Пресс-форма размещается между двумя плунжерами пресса, одновременно выполняющих роль электродов (см. рис. 1б). Стандартный термический режим состоял из разогрева со скоростью 100°С/мин до 800°С с временем выдержки 5 мин. Давление 70 МПа прикладывается с 1-ой минуты процесса для минимизации электрических контактных сопротивлений.

Таблица 1. Температурные зависимости физических свойств оксида алюминия, используемые при моделировании [4, 7].

Свойства	Оксид алюминия α -Al ₂ O ₃ [4, 7]
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$39.5 \cdot T^{-1.26}$
Электросопротивление, Ом·м	$8.7 \cdot 10^{19} \cdot T^{-4.82}$
Теплоемкость, Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	850

Таблица 2. Расшифровка обозначений элементов конструкции рабочей камеры ЭИПС.

№	Обозначение	Наименование	Материал	Размеры, мм
1	A	Плунжер пресса	Inconel	Ø120×400
2	B	Спейсер	Графит МПГ-7	Ø120×20
3	C	Спейсер	Графит МПГ-7	Ø80×30
4	D	Спейсер	Графит МПГ-7	Ø80×40
5	E	Пуансон	Графит МПГ-7	-
6	F	Матрица	Графит МПГ-7	-
7	G	Графитовая бумага (втулка)	«Графлекс»	Толщина 0.2
8	H	Графитовая изоляция (втулка)	Графитовая теплоизоляция	Толщина 4
9	J	Образец	Оксид алюминия	Ø12×6

Таблица 3. Температурные зависимости физических свойств материалов, используемых при ЭИПС [4, 7].

Свойство	Материал		
	Inconel	Графит МПГ-7	Графлекс
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$10.09 + 1.57 \cdot 10^{-2} T$	$82.85 - 0.06T + 2.58 \cdot 10^{-5} T^2$	3–5
Электросопротивление, Ом·м	$9.82 \cdot 10^{-7} + 1.6 \cdot 10^{-10} T$	$2.14 \cdot 10^{-5} + 1.34 \cdot 10^{-8} T + 4.42 \cdot 10^{-12} T^2$	1–1.25
Теплоемкость, Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	$344 + 0.25T$	$34.27 + 2.72T - 9.6 \cdot 10^{-5} T^2$	-

На первом этапе работы исследовался разогрев цельного графита. Для этого была изготовлена цельная графитовая заготовка в точности повторяющая геометрические размеры пресс-формы для образцов Ø12 мм. Режим программированного разогрева состоял в нагреве со скоростью 100 °С/мин до температуры 800°С без изотермической выдержки. Охлаждение пресс-формы проводилось в свободном режиме.

На рис. 2 представлены результаты измерения температуры в точках контроля №1–5 в процессе нагрева, выдержки и охлаждения пресс-формы. Анализ представленных на рис. 2б

графиков показывает, что динамика нагрева различных элементов графитовой оснастки отличается друг от друга. Кривые разогрева графитовой оснастки в точках №2–4 превышают программный температурный режим разогрева (ПР на рис. 2б). Зависимости нагрева $T(t)$ в точках контроля №2 и №4 не отличаются друг от друга в пределах погрешности.

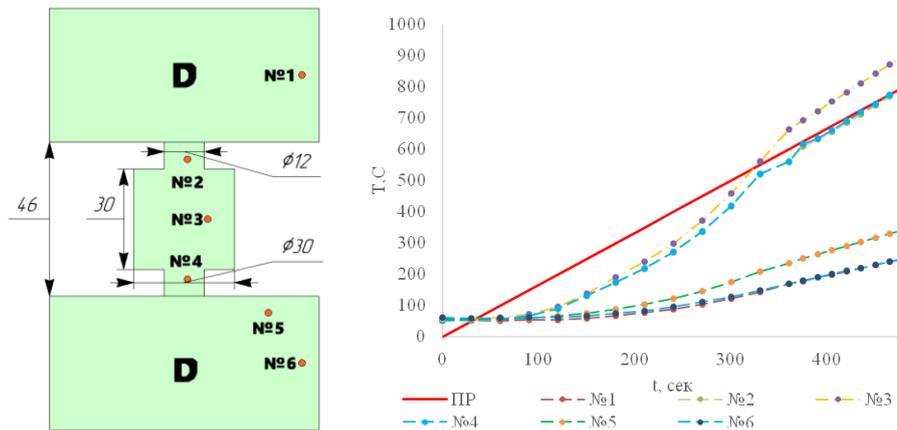


Рис. 2. Целая пресс-форма: а) - точки температурного контроля, б) - кривые разогрева цельной графитовой заготовки.

Кривые нагрева $T(t)$ графитовой оснастки для спейсера D (точки контроля №1, №5, №6) имеют тенденцию к повышению температуры вплоть до момента прекращения нагрева. Подобная зависимость обусловлена тем, что тепло поступало к графитовой оснастке по механизму теплопроводности, т.к. электрическое сопротивление (ввиду большой площади сечения проводника) оказалось пренебрежительно малым. Разогрев графитовой пресс-формы происходит симметрично относительно центра пресс-формы.

Вторым этапом стало исследование разогрева пресс-формы с образцом оксида алюминия $\phi 12, 20$ и 30 мм. В качестве примера на рис. 3 приведены температурные зависимости в точках контроля для образцов $\phi 20$ мм. Как видно из рис. 3, пуансоны выходят на изотермическую выдержку, т.к. сами являются нагревателями и управляются установкой, а вот спейсеры наоборот получают теплоту путем теплопроводности от пуансонов, что обуславливает их постоянной нагрев.

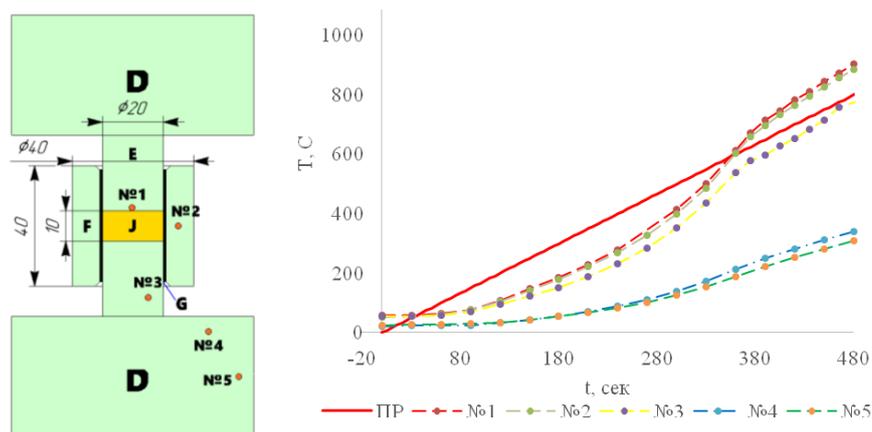


Рис. 3. Пресс-форма с образцом оксида алюминия $\varnothing 20$ мм: а) - точки температурного контроля, б) - кривые разогрева монолитной графитовой пресс-формы.

Во третьей части работы показано применение экспериментально-расчетного метода уточнения термоэлектрических констант графитовых материалов и алюмооксидной керамики ($\varnothing 12, 20, 30$ мм). Моделирование методом конечных элементов выполнялось в программном пакете ANSYS 18.2 WORKBENCH, для моделирования тепловых полей графитовой оснастки на основе данных по электрическому току, напряжению и условий теплообмена была реализована связанная краевая электрическая и нестационарная температурная задачи. Применение разработанного подход к исследованию термоэлектрических констант материалов и моделированию температурных полей для графитовой оснастки, позволил уточнить термоэлектрические константны материалов, что позволило сократить разницу экспериментальной и моделируемой температур с 20 до 5%.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (гранты №11.1114.2017/4.6, 11.5944.2017/6.7).

Литература

- [1] J. Diatta, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, J. Eur. Cer. Soc., 37, (2017) 4849–4860.
- [2] C. Manière, A. Paviaa, L. Durand, et al., J. Eur. Cer. Soc., 36, (2016) 741–748.

- [3] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, et al., *Mat. Sci. Eng. A*, 394, (2005) 139–148.
- [4] D. Giuntini, E.A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, et al., *Materials*, 6, (2013) 2612–2632.
- [5] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, et al., *Acta Mater.*, 53, (2005) 4379–4388.
- [6] Y. Achenani, M. Saâdaoui, A. Cheddadi, et al., *Ceram. Int.*, 43, (2017) 15281–15287.
- [7] Sai Wei, Zhao-Hui Zhang, Xiang-Bo Shen, et al., *Comp. Mat. Sci.*, 60, (2012) 168–175
- [8] C. Wolff, S. Mercier, H. Couque, A. Molinari, *Mechanics of Materials*, 49, (2012) 72–91.
- [9] C. Wolff, S. Mercier, H. Couque, et al., *Mechanics of Materials*, 100, (2016) 126–147.

ГОРЯЧЕЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А. Г. Береснев и И. М. Разумовский

АО «Композит», Королев, 141070 Россия
e-mail: info@kompozit-mv.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018042

Аддитивные технологии (АТ) представляют собой способы производства деталей сложной формы, которые заключаются в последовательном соединении порошковых слоев материала и формировании готового изделия по компьютерной 3D – модели для применения в машиностроении, и в частности, в ракетно-космической и авиационной технике [1–3].

Формирование композиционного слоистого объекта методами АТ включает процессы последовательного расплавления\кристаллизации порошковых слоев материала. При соединении слоев между ними возникает граница раздела, которая является структурным дефектом аддитивного объекта и может содержать несплошности технологического характера. Технологическими дефектами являются также неполное расплавление частиц порошка, наличие наследственных границ порошка в слое и некоторые другие. Кроме этого, при затвердевании слоя расплава может возникать усадочная микропористость, поскольку для металлических сплавов удельный объем жидкой фазы всегда больше объема твердой фазы, и разница объемов обычно компенсируется образованием микропор.

Структурные дефекты могут оказывать существенное влияние на механические свойства и эксплуатационные характеристики аддитивных объектов. Влияние пор и несплошностей в аддитивных объектах может быть аналогичным тому, которое оказывает усадочная пористость на свойства литейных сплавов. Известным способом уплотнения литой структуры за счет

минимизации усадочной пористости в литейных сплавах на основе никеля, титана и алюминия является горячее изостатическое прессование (ГИП), поэтому представляется целесообразным использование ГИП и для обработки изделий, получаемых с помощью аддитивных технологий [4–6].

Если в АТ придавать особое значение качеству каждого из нанесенных слоев, легко усматривается близость АТ с традиционными технологиями нанесения на поверхность деталей защитных слоев. Различие заключается лишь в том, что традиционные технологии предполагают нанесение на подготовленную поверхность детали одного или нескольких слоев защитного покрытия, а в АТ изделие формируется из множества последовательно нанесенных слоев. В некоторых методах нанесения защитных покрытий на поверхность используются технологические приемы, характерные для современных АТ: лазерное и электронно-лучевое плакирование. Указанная технологическая близость говорит о возможности применения большого опыта, накопленного при использовании традиционных технологий, для повышения качества АТ-объектов.

При эксплуатации в условиях воздействия повышенных температур и нагрузок поверхность деталей из жаропрочных никелевых сплавов, как и любых других материалов, повреждается. Температура эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов естественным образом ограничена температурой плавления, которая обычно не превышает $1350\div 1450^\circ\text{C}$. В то же время температура газов в горячей зоне современных газотурбинных двигателей (ГТД) может превышать 1450°C . Поэтому для защиты от разрушения поверхностного слоя лопаток ГТД обычно используются жаростойкие алюминидные покрытия.

Универсальным способом повышения качества лопаток ГТД с защитными покрытиями является ГИП [7]. В работе [7] в качестве защитного покрытия использовали сплав марки СДП-ТВГ системы легирования Ni–Cr–Al–Ta–W–Hf–Si–Y, который наносили методом электродугового катодного напыления на поверхность монокристаллических образцов из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 (аналог подложки в АТ). Для получения

комбинированного покрытия алитирование проводили в газовой среде, содержащей галогениды алюминия при температуре 1000°C . Таким образом, на поверхности лопаток создавался слой защитного композиционного покрытия, основными дефектами которого являлись микропоры, обычно расположенные на границе раздела покрытия с подложкой (рис. 1).

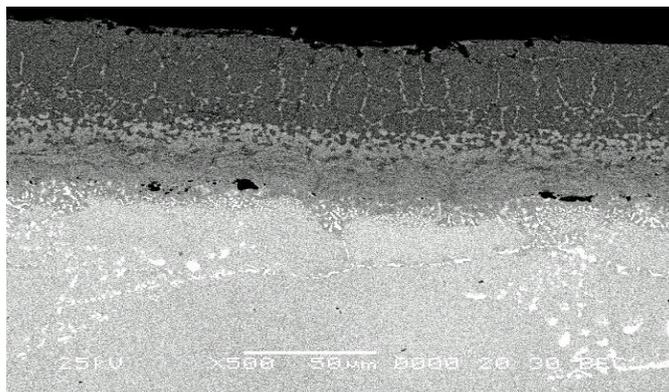


Рис. 1. Микроструктура композиционного покрытия на наружной поверхности пера лопатки с порами [7].

При исследовании структуры покрытий было установлено, что в слое покрытия в исходном состоянии наблюдаются поры размером до ~ 10 мкм. Применение ГИП уменьшает максимальный размер пор до $\sim 1,5$ мкм, при этом полностью залечивается мелкая пористость размером $< 0,5$ мкм.

"Залечивание" пор и микротрещин в зоне защитного покрытия с помощью ГИП, повышение адгезии покрытия с пером лопатки сопровождаются улучшением усталостной прочности лопаток, рис. 2.

Прогнозируя влияние ГИП на структуру и свойства материала следует иметь в виду, что в процессе ГИП в материале могут происходить как позитивные, так и негативные изменения с точки зрения эксплуатационных характеристик. Опыт ГИП литейных сплавов на основе цветных металлов показывает [5–7], что позитивным является как полное, так и частичное удаление усадочных и технологических закрытых вакуумных пор. Однако в процессе ГИП, при высоких температурах и нагрузках, может происходить огрубление исходной микроструктуры, например, рост зерен в поликристалле. Рост зерен в поликристалле может вызывать уменьшение кратковременной прочности и усталости.

Поэтому оптимальный режим ГИП аддитивного материала должен обеспечивать «залечивание» пористости при минимальных негативных изменениях микроструктуры.

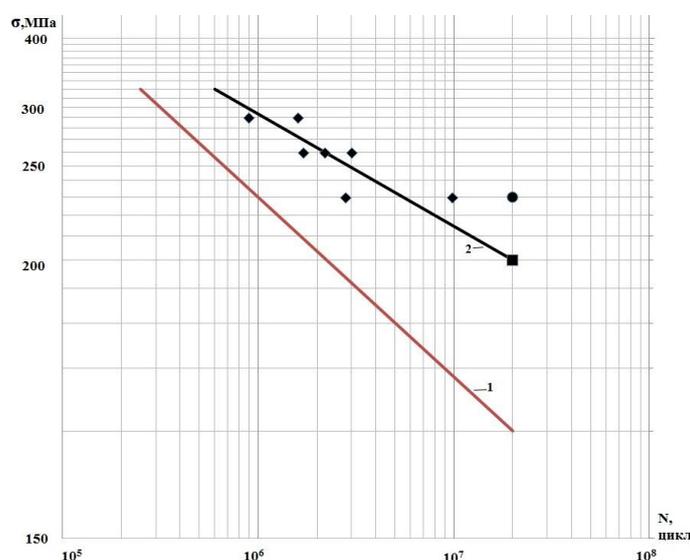


Рис. 2. Зависимость усталостной прочности монокристаллических лопаток из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 с композиционным покрытием от числа циклов испытаний: 1 - без ГИП; 2 - после ГИП [7].

В работе [8] исследовано влияние ГИП на механические свойства образцов титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных с помощью аддитивных технологий прямого лазерного спекания и технологии плавления порошка на подложке СЛС. Исходным материалом служили порошки размером меньше 80 мкм. Оценивались плотность, механические свойства (при испытаниях на растяжение и усталость) образцов в двух состояниях: без обработки, сразу после изготовления и подвергнутых ГИП; дополнительно проводили металлографическое исследование поперечных сечений образцов. Подготовленные по обеим технологиям образцы для испытаний подвергали ГИП по режиму 920°C – 100 МПа – 2 часа.

В данной работе в исходном состоянии не было обнаружено большого различия в механических свойствах аддитивных образцов, изготовленных с помощью использованных вариантов аддитивных технологий. Было установлено, что ГИП обеспечивает значительное улучшение усталостной прочности, при этом механические свойства при кратковременных испытаниях изменяются незначительно (таблица 1).

Таблица 1. Влияние ГИП на механические свойства образцов титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных с помощью аддитивной СЛС технологии [8].

Состояние	Без ГИП	После ГИП
	Свойства	
Плотность, %	> 99	> 99
σ_b , МПа	1176	980
δ , %	14	22
Предел усталости, МПа	300 ($N_f > 10^7$)	580 ($N_f > 10^7$)

Полученные авторами [8] результаты показывают, что наиболее существенное влияние ГИП оказывает на характеристики усталости аддитивных образцов, в полном соответствии с тем эффектом, который наблюдается в литейных жаропрочных сплавах с защитным композиционным покрытием, рис. 2.

Таким образом, технология ГИП представляет собой универсальный способ уплотнения пористых структур. Универсальность ГИП определяется термодинамической природой процесса уплотнения: при наложении давления всестороннего сжатия при ГИП происходящие в объектах самопроизвольные процессы должны способствовать повышению плотности системы в результате «заваривания» пор. Однако в условиях ГИП могут происходить не только полезные процессы уплотнения структуры, но и «вредные» структурные изменения, которые необходимо контролировать. Например, при ГИП монокристаллических лопаток из жаропрочных никелевых сплавов в поверхностном слое может разрушаться монокристаллическая структура [9], в слоистых аддитивных объектах наблюдается огрубление зеренной структуры [10], и эти явления трудно устранить впоследствии методами термической обработки.

Литература

- [1] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing, Springer, New York, 2009.
- [2] А. И. Логачева, Технология легких сплавов, 3, (2015) 39–45.
- [3] А. И. Логачева, Ж. А. Сентюрина, И. А. Логачев, Перспективные материалы, 4, (2015) 5–16.

- [4] А. Г. Береснев, И. М. Разумовский, Аддитивные технологии, 4, (2017) 50–54.
- [5] А. Г. Береснев, Металлы, 3, (2012) 48–56.
- [6] А. Г. Береснев, С. Ф. Маринин, И. М. Разумовский, В. Н. Бутрим, А. А. Тихонов, Литейное производство, 7, (2012) 20–24.
- [7] А. Г. Береснев, С. Ф. Маринин, И. М. Разумовский, В. Н. Бутрим, А. А. Тихонов, Конструкции из композиционных материалов, 2, (2014) 20–23.
- [8] S. Morokoshi, H. Masao, H. Yagura, Y. Yamamoto, T. Fujikawa, Mechanical Properties of Ti–6Al–4V Materials Prepared by Additive Manufacturing Technology and HIP Process, In.: Proc. 11th Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing, Stockholm, 2014.
- [9] А. Г. Береснев, И. М. Разумовский, С. Ф. Маринин, А. А. Тихонов, В. Н. Бутрим, Цветные металлы, 12, (2011) 84–88.
- [10] A. Kreitchberg, V. Bralovski, S. Turene, C. Chanal, V. Urelea, Mater. Sci. Forum, 879, (2017) 1008–1013.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**М. С. Болдин, А. А. Попов, Е. А. Ланцев, А. В. Нохрин и
В. Н. Чувильдеев**

Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Научно-исследовательский физико-технический институт,
Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: boldin@nifti.unn.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018043

Оксид алюминия является одним из наиболее перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционных применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также доступности и низкой цены. Традиционно используемые композиты $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ содержат от 5 об. % до 50 об. % ZrO_2 , что обеспечивает существенное повышение трещиностойкости керамики. Поскольку удельный вес оксида циркония в $\sim 1,4$ раза превосходит удельный вес оксида алюминия, масса готового изделия при содержании 25 об. % ZrO_2 оказывается на 10% выше массы изделия, изготовленного из чистого Al_2O_3 . В связи с этим приобретает актуальность разработка керамик на основе оксида алюминия с малым содержанием оксида циркония и высокими механическими свойствами, не уступающими свойствам традиционных композитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Спекание смеси нанодисперсных порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_0 \sim 100$ нм) («Taimei Chemicals Co., Ltd.» (Япония)) и ZrO_2 ($d_0 \sim 20$ нм) («Pangea Int., Ltd» (Китай)) проводилось методом электроимпульсного плазменного спекания в установке «Dr. Sinter model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Температура измерялась по пирометру, сфокусированному на внешней поверхности графитовой пресс-формы $\varnothing 30$ мм.

Скорость нагрева составляла 50 °С/мин, величина приложенной нагрузки не превышала 70 МПа. Спекание проводилось в вакууме 6 Па. Температура спекания варьировалась в интервале от 1150 до 1250 °С.

В работе изучено влияние содержания добавок оксида циркония, температуры и времени спекания на плотность, параметры структуры и физико-механические свойства получаемых керамик на основе оксида алюминия. Показано, что оптимизация режимов спекания (температуры спекания и длительности изотермической выдержки) позволила получить высокоплотный ($\rho_{\text{отн}} = 99,6 \%$) композит $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ об. \% ZrO}_2$ с однородной ультрамелкозернистой структурой ($d = 0.3 \div 0.4 \text{ нм}$), обладающий повышенными механическими свойствами: микротвердость по Виккерсу $H_v = 24 \text{ ГПа}$, коэффициент трещиностойкости по Палмквисту $K_{1c} = 4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

В работе предложена качественная модель, описывающая конкурирующее влияние механизмов зернограничной и объемной диффузии на плотность спекаемой керамики. Установлено, что при высокой температуре спекания миграционная подвижность границ зерен велика, что позволяет им «откреплять» от пор. Это приводит к изменению характера пространственного расположения пор (по отношению к границе зерна) и, как следствие, к изменению кинетики и механика их диффузионного рассасывания. Поскольку при оптимальной температуре спекания (1200 °С) коэффициент объемной диффузии (D_v) в оксиде алюминия на два порядка меньше величины коэффициента зернограничной диффузии (D_b), то интенсивность диффузионного рассасывания пор в кристаллической решетке Al_2O_3 существенно меньше, что затрудняет получение высокоплотного материала.

Показано, что для получения высокоплотной структуры необходимо путем выбора температуры и времени спекания уменьшить скорость миграции границ в момент окончания формирования непрерывной сетки границ зерен в спекаемой керамике. Продемонстрировано, что использование представлений о конкурирующем влиянии механизмов зернограничной и объемной диффузии в процессе спекания позволяет объяснить эффекты, наблюдаемые при ступенчатых режимах спекания

керамик: «Two Step Sintering», «Multi Step Sintering», «Rate Control Sintering».

Благодаря высокой точности контроля параметров процесса спекания метод электроимпульсного плазменного спекания позволяет реализовывать многоступенчатые режимы спекания и получать высокоплотные нано и ультрамелкозернистые материалы с повышенными физико-механическими характеристиками, что открывает новые возможности для оптимизации существующих и создания новых конструкционных керамик

Авторы благодарят за поддержку Министерство образования и науки Российской Федерации грант №11.1114.2017_ПЧ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АКТИВНЫХ ФАЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ И НАНЕСЕННЫХ СВС-КАТАЛИЗАТОРОВ

**В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук, И. М. Дементьева,
В. Н. Санин, Д. Е. Андреев и В. И. Юхвид**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: borsch@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018044

В рамках настоящей работы разработан новый класс полиметаллических катализаторов на основе сложных многокомпонентных интерметаллидов, являющихся продуктом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1–4]. Химико-технологический цикл получения новых полиметаллических катализаторов включает три основные стадии: (1) синтез литых интерметаллидов методами центробежной СВС-металлургии [5], (2) дробление и классификация с выделением гранул нужного фракционного состава, (3) химическое травление гранул в растворе щелочи (NaOH, KOH) с последующей стабилизацией поверхности гранул путем обработки раствором пероксида водорода. При выщелачивании и стабилизации фазы высших интерметаллидов переходят в разупорядоченные наноструктурированные оксо-металлические образования, образующие каталитически активную фазу (АФ) на подложке из остающихся невыщелоченными низших интерметаллидов. Катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в окислительных и восстановительных процессах, их удельная поверхность достигает $50 \text{ м}^2/\text{г}$. В процессе получения часть АФ образует медленно оседающую высокодисперсную взвесь в реакционном растворе. Эта взвесь была выделена и исследована методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и

рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 1 показана морфология поверхности осадка и отдельного зерна в высоком разрешении АФ катализатора глубокого окисления 55%Fe–35%Ni–10%Co–5%Mn, а в таблице 1 – элементный состав АФ в выделенных точках.

Из рис. 1 видно, что гранулы осадка представляют собой хаотические агрегаты наноструктур АФ, сформировавшиеся, по-видимому, в процессе осаждения из щелочной среды и последующей промывки и стабилизации, с примесью остаточного оксида алюминия (точка 4, таблица 1). Наноструктуры, входящие в состав зерен, идентичны таковым на поверхности гранул катализатора. РФА осадка, приведенный на рис. 2, показывает сложный состав агрегатов, включающих как фазы отдельных металлов и их сплавов, так и фазы простых и сложных оксидов. Высокий уровень шумов и уширение пиков является следствием сильно разупорядоченной структуры частиц.

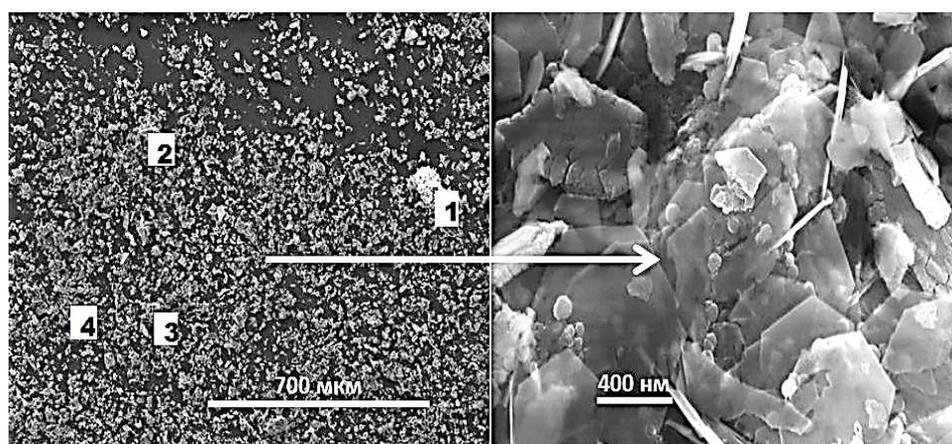


Рис. 1. Морфология поверхности (SEM) осадка АФ Fe–Ni–Co–Mn катализатора.

Таблица 1. Элементный состав поверхности частиц осадка АФ в точках, указанных на рис. 1 (масс. %).

№ точки	O	Al	Mn	Fe	Co	Ni
1	38,8	4,6	18,7	25,1	5,6	7,2
2	48,2	11,2	2,2	17,8	4,4	16,2
3	16,4	9,5	6,6	44,7	10,3	12,4
4	68,3	20,8	3,4	6,5	-	1,0

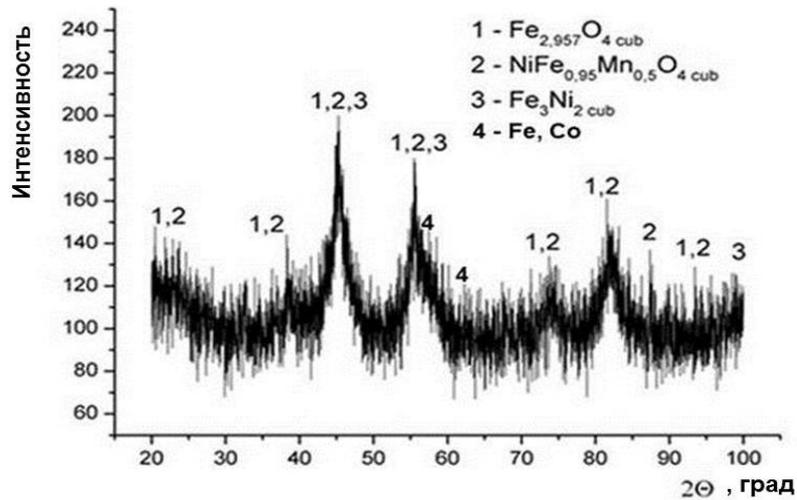


Рис. 2. Спектр РФА осадка АФ Fe–Ni–Co–Mn катализатора.

К исследованному классу катализаторов близко примыкают катализаторы, получаемые путем активации полиметаллических носителей типа нержавеющей стали посредством формирования интерметаллидного слоя на поверхности с его последующим выщелачиванием и стабилизацией по описанной выше методике. Интерметаллидный слой образуются в процессе диффузионного насыщения поверхности алюминием при $T \sim 620\text{--}640^\circ\text{C}$. Эти катализаторы также показали высокую активность в процессах глубокого окисления и гидрирования CO_2 [4]. На рис. 3 приводится микрофотография (СЭМ) осадка стабилизированной АФ, осажденной из выщелачивающего раствора. Как и в предыдущем случае, зерна осадка, элементный состав поверхности которых показан в таблице 2, составлены из образований, различных по форме, размерам и составу.

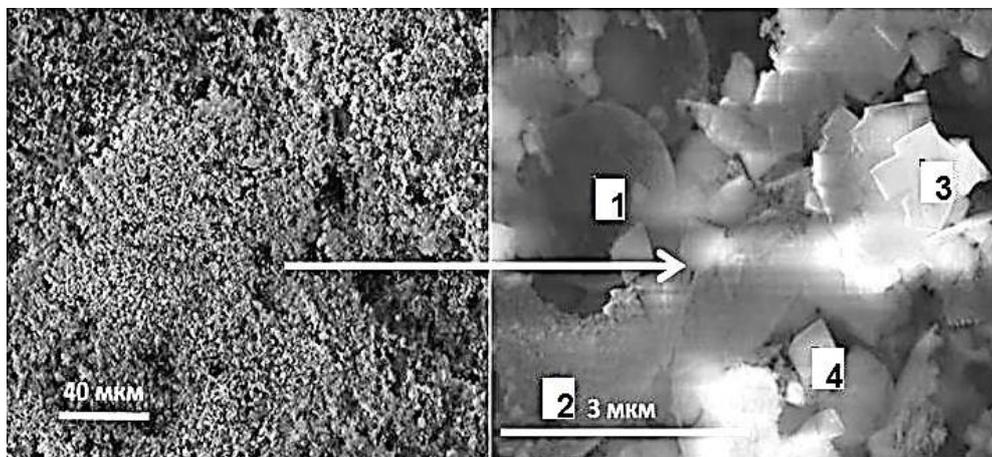


Рис. 3. Морфология поверхности (СЭМ) осадка АФ катализатора на основе нержавеющей стали X18H10T.

Таблица 2. Элементный состав поверхности частиц осадка АФ в точках на рис. 3 (масс. %).

№ точки	O	Al	Cr	Mn	Fe	Ni
1	21,6	18,9	7,8	-	48,2	3,4
2	26,1	15,8	6,8	-	48,0	3,2
3	44,9	11,0	3,5	-	35,5	5,2
4	36,0	12,8	3,6	1,2	45,3	1,1

Результаты РФА, приведенные на рис. 4, также указывают на высокодефектную, в значительной степени аморфизованную структуру агрегатов, состоящих преимущественно из оксидных фаз с примесью металлического железа. Отметим, что в отличие от предыдущего случая, морфология отдельных составляющих заметно отличается от структур, обнаруживаемых в составе АФ на поверхности активированной подложки.

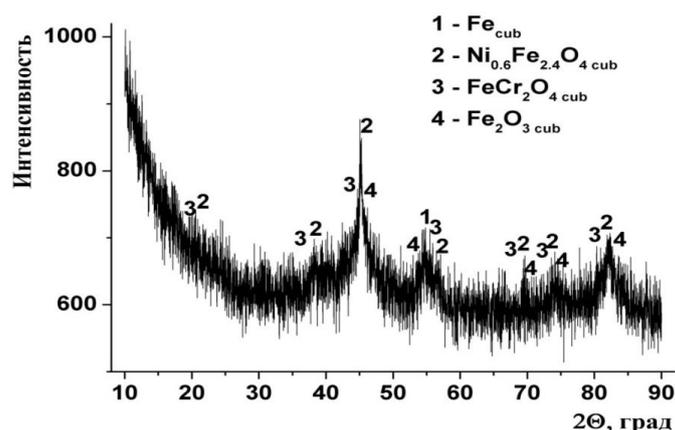


Рис. 4. Спектр РФА осадка АФ катализатора на основе нержавеющей стали X18H10T.

Нами был также получен и исследован ряд нанесенных катализаторов на различных носителях (γ - Al_2O_3 , цеолиты, силикагель) с АФ на основе Co, Ni и Mn. Катализаторы получались в процессе СВС носителей, пропитанных смесью растворов нитратов металлов (окислители) и мочевины (горючее). Как и в предыдущем случае, катализаторы обрабатывались раствором пероксида водорода для стабилизации фаз свободных металлов. Эти катализаторы отличались высокой активностью и стабильностью как в процессе глубокого окисления, так и гидрирования CO_2 . Для исследования структуры и состава АФ, были синтезированы кобальт-никелевые

катализаторы на основе силикагеля. Катализаторы были подвергнуты кипячению в растворе NaOH для растворения носителя и отделения АФ. Морфология и элементный состав промытого осадка АФ катализатора 10% Co + 10% Ni/SiO₂ приведен на рис. 5 и в таблице 3.

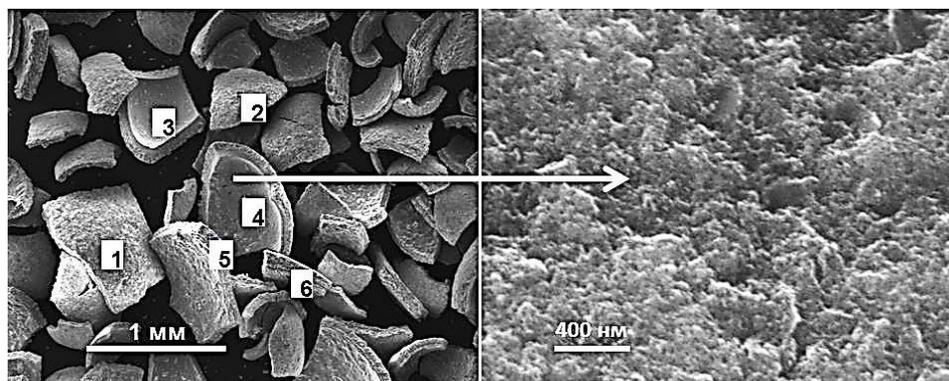


Рис. 5. Морфология осадка АФ катализатора 10% Co + 10% Ni/SiO₂.

Таблица 3. Элементный состав поверхности частиц осадка АФ в точках на рис. 5 (масс. %).

№ точки	O	Si	Co	Ni
1	7,4	1,0	47,1	44,6
2	21,2	2,7	40,4	35,6
3	18,8	2,2	33,6	45,3
4	4,7	0,7	45,1	49,5
5	25,9	4,5	33,7	35,8
6	36,8	3,7	27,8	31,7

Выделенная АФ, как можно видеть на рис. 5, представляет собой довольно крупную (порядка 1 мм) фракцию осколочной формы, полученную при сушке объемного, плохо осаждаемого осадка с большим количеством остаточной воды. Формированию такой структуры способствует наличие в составе осадка (таблица 3) небольшого количества, судя по всему, гидратированного оксида кремния, играющего роль связующего. Тем не менее, эти частицы, как следует из снимка с высоким разрешением (рис. 5), сформованы (по-видимому, в процессе осаждения) из гранул размерами порядка десятков нм и являются высокопористыми образованиями. Этот факт подтверждается также характером спектра РФА (рис. 6). В составе АФ, как

следует из рис. 6, присутствуют как фазы свободных металлов (Co, Ni), так и их оксидов.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что предложенные методики синтеза катализаторов, как на основе интерметаллидов, так и полученных в процессе горения на носителях, позволяют получать катализаторы с высокодисперсной, наноструктурированной АФ. В значительной мере вследствие этого факта, такие катализаторы обладают высокой активностью как в процессе глубокого окисления СО и углеводородов, так и в процессе гидрирования CO_2 .

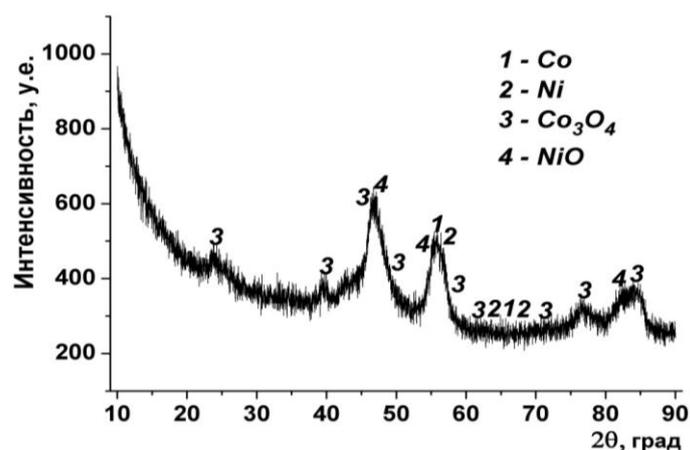


Рис. 6. Спектр РФА смыва активной фазы катализатора 10% Co + 10% Ni/SiO₂.

Литература

- [1] В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук, Д. Е. Андреев, В. Н. Санин, В. И. Юхвид, Доклады АН., 419(6), (2008) 775.
- [2] В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук, В. Н. Санин, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид, О. Л. Елисеев, Р. В. Казанцев, С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. Л. Лapidус, Кинетика и катализ, 56(5), (2015) 690.
- [3] V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid., Int. J. Self-propag. High-Temp. Synth., 26(2), (2017) 124.
- [4] В. Н. Борщ, С. Я. Жук, Н. В. Сачкова, Кинетика и катализ, 59(3), (2018) 394.
- [5] V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, Russ. J. Non-Ferr. Met., 55(6), (2014) 613–619.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБОНИТРИДА ГАФНИЯ И СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

В. С. Буйневич¹, А. А. Непапушев¹ и А. С. Мукасьян^{2,1}

¹ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049 Россия

²Университет Нотр-Дам, Нотр-Дам, США

e-mail: ANepapushev@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018045

Одной из основных проблем при эксплуатации многоразовых космических аппаратов является повреждение острых передних кромок, отвечающих за маневренность при выходе и входе в атмосферу. Во время полёта они подвергаются воздействию сильных тепловых потоков, за счёт чего края кромок нагреваются до температур порядка 4000°С и быстро приходят в негодность. Также нужно отметить, что эти части аппарата взаимодействуют с плазмой из атмосферы, подвергаясь абляции на высоких скоростях, а также сильному окислению и высоким механическим нагрузкам. Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), благодаря своей отличной высокотемпературной прочности, высокой теплопроводности, низкому коэффициенту термического расширения (КТР), хорошей термостойкости и хорошей стойкости к абляции, были предложены в качестве материалов, способных работать в указанных условиях. Однако слабое сопротивление окислению УУКМ ограничивает их применение при высоких температурах. Исходя из этого была выявлена задача, связанная с поиском материалов, способных работать в условиях аэродинамического нагрева высокоскоростными потоками воздуха.

Наиболее перспективным классом материалов для аэрокосмической промышленности в настоящее время являются сверхвысокотемпературные керамики. Эти материалы способны работать в экстремальных условиях, выдерживать высокие

температуры, механические нагрузки и воздействие радиации [1]. Особое внимание уделяется карбонитридам переходных металлов, которые по сравнению с нитридами и карбидами этих же металлов обладают лучшими химическими и механическими свойствами. Так, согласно недавним публикациям [2], карбонитрид гафния оптимального состава обладает не только хорошими механическими свойствами и высокой теплопроводностью, но и, возможно, имеет самую высокую температуру плавления из всех существующих на данный момент систем (выше 4200°C).

Синтез таких материалов - непростая задача в связи с высокими температурами плавления основных компонентов и трудностей регулирования соотношения углерод-азот в соединении. Традиционные методы получения требуют больших временных и энергетических затрат и получаемый состав карбонитрида имеет общую формулу $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$, что не соответствует фазе с максимальной температурой плавления ($\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.3}$). Перспективными методами синтеза таких материалов являются механохимический синтез (МА) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), поскольку они не требуют высоких температур и позволяют получать материалы с требуемым составом за относительно короткий период времени. В связи с этим целью данной работы было получение порошков карбонитрида гафния методами механосинтеза и СВС с дальнейшей их консолидацией путем спекания в установке искрового плазменного спекания (SPS) для получения компактных образцов.

Синтез карбонитрида проводился по следующим схемам: 1) механическая обработка порошков гафния и графита в атмосфере азота в планетарной шаровой мельнице (ПШМ) «Активатор 2S» в течение 30 мин при давлении газа в барабане 0,4 МПа; 2) предварительная механическая обработка порошков гафния и графита в ПШМ в течение 5 мин, затем синтез в лабораторном реакторе с использованием различного давления азота. Механическая обработка проводилась в 250-миллилитровых стальных барабанах с соотношением массы шаров к массе порошка 20:1. Синтезированные порошки были компактированы в плотную керамику на установке Искрового

Плазменного Спекания Labox 650 Spark с температурой до 2200°C.

В результате экспериментов были получены порошки карбонитрида гафния различного состава, а также спечённые керамические материалы на основе карбонитрида гафния с относительной плотностью до 92% от теоретической.

Исследование было выполнено при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках Программы Повышения Конкуренентоспособности «НИТУ «МИСиС» грант № К2-2017-083.

Литература

- [1] W. G. Fahrenholtz, G.E.Hilmas, Scripta Mater., 129, (2017) 94.
- [2] Q.-J. Hong, A. van de Walle, Phys. Rev. B, (2015) 020104(R).

ДИНАМИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ВОЛЬФРАМ–АЛЮМИНИЙ–ТЕФЛОН

**С. Г. Вадченко, М. И. Алымов, И. С. Гордополова,
И. В. Сайков и И. Д. Ковалев**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: vadchenko@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018046

Для изготовления некоторых конструкционных и функциональных композиционных материалов на основе порошков металлов и полимеров, часто используют фторполимеры, которые являются наиболее термически и химически устойчивыми [1, 2]. Кроме того, фторполимеры интенсивно реагируют с металлами и могут быть использованы для получения карбидов алюминия, кремния, вольфрама и т.д. методом СВС [3]. Смеси тефлона с металлами используют в качестве замедлителей в различных пиротехнических устройствах [4]. В ряде случаев необходима высокая плотность изделия, содержащего энергоемкий состав [5]. Одним из способов обеспечить необходимую плотность состава является включение в него компонентов с высокой плотностью, таких как тяжелые металлы (W, Ta, Hf, и др.), или оксиды тяжелых металлов. Наиболее привлекательным из них является вольфрам, т.к. он относительно дешев, мало токсичен и не повышает чувствительность смеси [6]. В работе [7] начаты исследования процессов воспламенения смесей порошков вольфрама, тефлона и алюминия, где были определены основные стадии процесса при их нагреве. При СВС неорганических материалов практически всегда происходит выделение значительных объемов газов, обусловленное испарением примесей, находящихся в порошках реагентов и адсорбированных на их поверхности [8–10]. Газификация примесей может влиять на процесс горения

вследствие разрыхления образца и изменения условий теплопередачи между зонами прогрева, реакции и горячих продуктов горения. Это становится особенно существенным при использовании тефлона в качестве реагента, т.к. при относительно низких температурах происходит его деструкция и выделение большого количества газообразных продуктов. Расчетная адиабатическая температура горения смеси вольфрама с тефлоном достаточно высока ($T_{ad} = 2380$ К), но реакция трудно инициируется. Небольшие добавки алюминия значительно понижают температуру воспламенения и повышают температуру горения. Поэтому целью данной работы было определение влияния соотношения компонентов и плотности образцов в тройной системе вольфрам–тефлон–алюминий на скорость горения, параметры газовой выделенной и состав образующихся продуктов.

Исходные материалы и методика экспериментов. В работе использовали порошки алюминия марок АСД-1 с размером частиц менее 20 мкм, вольфрама с размером частиц менее 10 мкм и тефлона марки Ф-4НТД-2 (низкомолекулярный тонкодисперсный политетрафторэтилен) дисперсностью менее 5 мкм. Порошки смешивали в планетарной мельнице АГО-2 в среде гексана в течение 5 мин при частоте переносного вращения барабанов 2220 об./мин. Соотношение смеси и шаров 1:20. Из полученных смесей прессовали таблетки диаметром 5 мм, высотой от 6 до 12 мм. Состав смесей с постоянным соотношением W/Tf и с добавками алюминия, рассчитывали по формуле: $(1 - x)(0,8W + 0,2Tf) + xAl = \text{const}$. Т.к. композит должен был иметь высокую начальную плотность и прочность образцов, хорошо прессоваться и реагировать с выделением большого количества тепла, количество тефлона ограничили 20 вес. % по отношению к массе вольфрама.

Методика измерений описана в работе [11]. Реактор для определения скорости и объема выделяющихся при горении газов, состоял из колбы объемом $V = 620$ см³, в которую помещали сжигаемый образец, инициирующей вольфрамовой спирали, термопар для определения времени и скорости горения и датчика давления газа 24РС с временным разрешением 1мс, диапазоном измеряемых давлений 15–200 кПа. При проведении

экспериментов колбу откачивали и заполняли аргоном. Начальное давление аргона в колбе составляло около 80 кПа. Предварительные эксперименты показали, что кратковременный инициирующий импульс не успевает прогреть газ в реакторе и не влияет на измерение давления при горении образца.

Результаты и обсуждение. Типичная запись изменения давления газа в колбе и показаний термопар при горении таблеток показана на рис. 1. Время начала и окончания горения образца определялись по показаниям термопар T_1 и T_2 . Необходимо отметить, что термопары касались поверхности образцов и служили только для отметок прохождения фронта горения, а их показания значительно ниже реальной температуры горения. Из рис. 1 видно, что при достижении волны горения торца образца, на котором находится термопара T_2 происходит резкое падение давления. Это означает, что выделение газов прекращается одновременно с прекращением горения образца. Т.к. вольфрам и алюминий практически не содержат примесных газов, то это показывает, что газовыделение обусловлено в основном деструкцией и газификацией тефлона, протекающих во фронте волны горения. Зависимость скорости горения от плотности образцов показана на рис. 2. Характерно, что скорость горения уменьшается с увеличением плотности образца. Это связано с тем, что при увеличении плотности увеличивается теплопроводность образца, деструкция тефлона начинается в зоне прогрева при температуре около 300°C [8] и выделяющиеся газы разрыхляют образец. Это приводит к нестабильности горения, которая наблюдается в виде очередности депрессий и воспламенений. Эти же факторы приводят к аномальной зависимости скорости горения от расчетной адиабатической температуры – составы, имеющие более высокую температуру горения (таблица 1), горят с меньшей скоростью. После окончания горения образца, прекращения газовыделения и охлаждения до комнатной температуры давление в реакторе падает до конечного значения P_f . Удельный объем, выделенного газа V_f , приведенного к атмосферному давлению P_{atm} и комнатной температуре $T_0 = 298$ К, рассчитывали по формуле $V_f = V(P_f - P_0)/m_0P_{atm}$, где P_{atm} – атмосферное давление во время проведения экспериментов, m_0 – исходная масса сгоревшего

образца. Величина удельного объема выделенных газов практически не зависит от плотности образца.

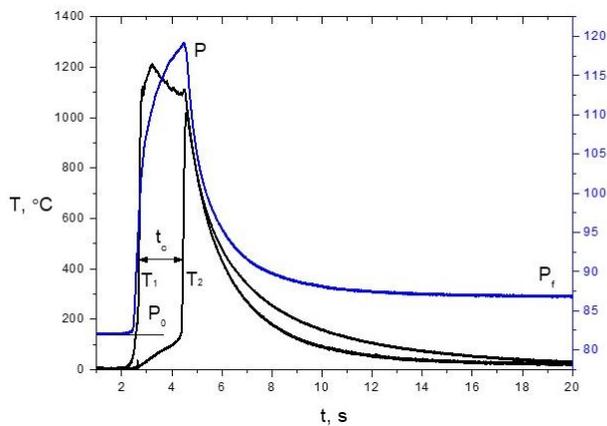


Fig.1. Typical readings of thermocouples T_1 and T_2 and the pressure gauge. 64W+ 16Tf + 20Al, $\rho = 5.17 \text{ g/cm}^3$

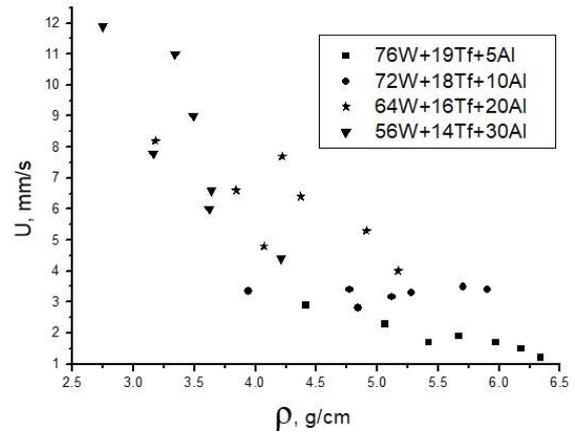


Fig. 2. Зависимость скорости горения от плотности образцов.

Таблица.

Wt.%	T_{ad} , K	G, wt.% (calc.)	К-фаза wt. % (calc.)	К-фаза (exp.)	V_{calc} cm^3/g	V_f , cm^3/g	L/G	L/S	Примечание
W-76 Tf-19 Al-5	3050	23.6	76.4	W, W_2C , C WAl_4 , AlF_3	73.5	40.5 ± 0.5	0.99	0.44	недогорание, сохранение пористой структуры продуктов
W-72 Tf-18 Al-10	3132	23.8	76.2	W, W_2C , C WAl_4 , AlF_3	94.2	44.3 ± 1.2	3.12	38	разлет (распыление) продуктов
W-64 Tf-16 Al-20	1985	29.2	70.8	W, W_2C , C WAl_4 , AlF_3 Al	160	41.7 ± 0.8	0	0	частичное сохранение пористой структуры продуктов
W-56 Tf-14 Al-30	1658	25.0	75.0	W, W_2C , Al_4C_3 , Al WAl_4 , AlF_3 Al	134	39.2 ± 1.6	0	0	частичное сохранение пористой структуры продуктов

В таблице приведены расчетная адиабатическая температура горения T_{ad} и удельный объем газовой фазы V_{calc} , приведенный к комнатной температуре и атмосферному давлению, состав продуктов, образующихся в исследуемых системах, и экспериментальные данные по удельному объему выделенных газов. В таблице также приведены отношения расчетных масс жидких (L), газообразных (G) и твердых (S) продуктов горения. Значительное расхождение расчетных и экспериментально определенных удельных объемов выделенных газов обусловлено, в основном, нестабильным режимом горения смесей, который приводит к их недогоранию. Во всех случаях на деталях устройства, близко расположенных к образцу, конденсируются в виде плотных осадков продукты, находящиеся при температуре горения в газовой фазе, а также уносимые ими из образца частицы смеси. Основным продуктом, находящимся в газовой фазе, является AlF_3 , имеющий температуру возгонки $1272^\circ C$. Из рентгенограмм, показанных на рис. 3а и 3б видно, что качественный состав продуктов, остающихся после сгорания образца и конденсата один и тот же, но в конденсате преобладает AlF_3 . Основными факторами, влияющими на макроструктуру продуктов горения, являются температура горения и соотношение газовой, твердой и жидкой фаз в зоне волны горения. Соотношение фаз зависит как от температуры горения, так и от состава исходной смеси. Приведенные в таблице отношения масс жидкой и газовой фазы (L/G) и жидкой и твердой фазы (L/S) в продуктах горения, полученных на основе термодинамических условий, дает возможность оценить влияние этих факторов на формирование структуры продуктов. Очевидно, что это очень приблизительная оценка, т.к. в зоне горения условия неравновесные и реальное соотношение фаз зависит от механизма процесса или последовательности протекающих реакций. Из приведенных в таблице данных можно сказать, что существует два предельных значения отношений (L/G) и (L/S), определяющих сохранение продукта с пористой структурой, или его разлет и осаждение на деталях реактора. Сохранение формы образца невозможно как при наличии больших концентраций жидкой и газовой фазы в зоне горения (состав $72W + 18Tf + 10Al$), так и при малой концентрации жидкой фазы и большом

газовыделении (состав $64W + 16Tf + 20Al$). В первом случае газ не только разрыхляет зону прогрева, но и разрывает расплав в зоне горения. Во втором случае расплава недостаточно для спекания и образования каркаса из образующихся продуктов, и происходит их распыление. Скорость газовыделения не является определяющей характеристикой. Так состав $72W + 18Tf + 10Al$ имеет скорость горения и выделения газа меньше, чем у других составов, но при этом происходит разрушение образца и распыление продуктов.

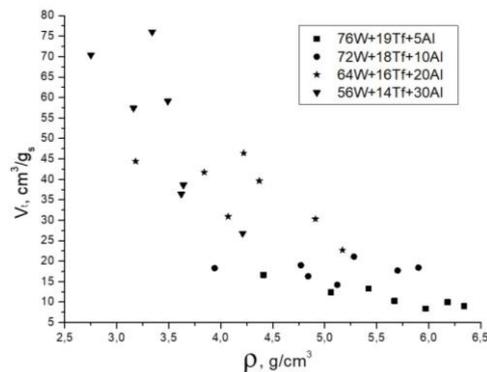


Рис. 3. Зависимость скорости газовыделения от плотности образцов.

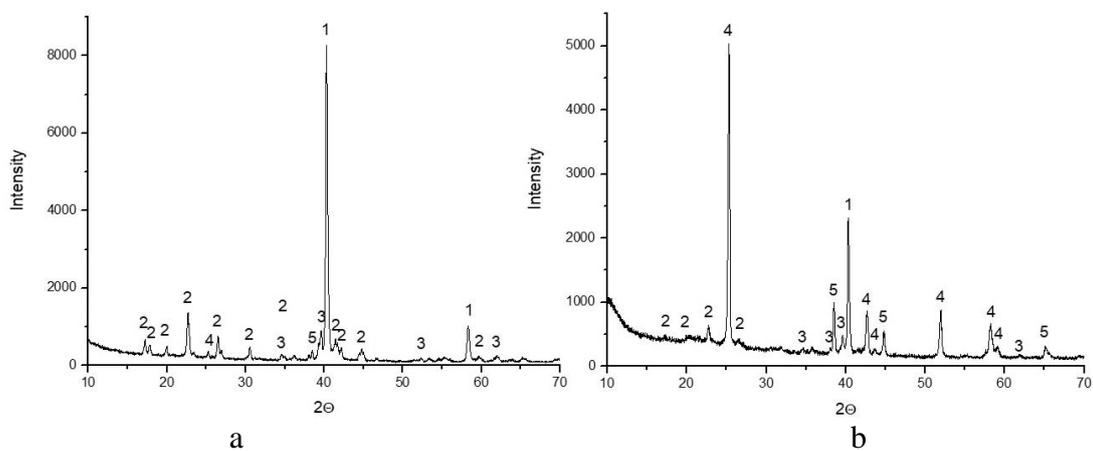


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов горения. а – основной продукт, б – распыляемый продукт 1-W; 2-WAl₄; 3-W₂C; 4-AlF₃; 5-Al.

Заключение.

Эксперименты показали, что при повышении концентрации алюминия в смеси от 5 до 10 вес. % режим горения, структура образующихся продуктов и полнота сгорания резко меняются. Деструкция тефлона, протекающая при относительно низких

температурах приводит к аномальной зависимости скорости горения и выделения газов от концентрации алюминия, температуры горения и плотности образцов. Поэтому для практического применения оптимальная концентрация алюминия с учетом масштабного фактора находится около 5 вес. %. Результаты экспериментов и термодинамических расчетов существенно различаются, что объясняется тем, что реальные условия протекания реакции далеки от равновесных и адиабатических условий.

Литература

- [1] Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, А. В. Казуров, РПК «Политехник» Волгоград, 2007, р. 251.
- [2] Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, А. В. Фетисов, Г. В. Агафонова, Российские нанотехнологии, 4, (2009) 137–144.
- [3] G. A. Nersisyan, V. N. Nikogosov, S. L. Kharatyan, A. G. Merzhanov, Comb. Explos. Shock Waves, 27, (1991) 720–724.
- [4] Д. Б. Демьяненко, А. С. Дудырев, И. Г. Страхов, М. Н. Цынбал, Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института, 16(42), (2012) 3–6.
- [5] N. A. Imhovich, V. V. Selivanov, A. K. Simonov, A. I. Sergeeva, V. Jashin, Armament and Economics, 26, (2014) 53–63.
- [6] В. Н. Лаптенков, Л. С. Салтанов, А. В. Свидинский, В. Ю. Белов, Г. В. Баранов, В. П. Крылов, Патент 2579586 (РФ), 2016.
- [7] S. G. Vadchenko, M. I. Alymov, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 26, (2017) 137–139.
- [8] А. К. Филоненко, V. I. Vershinnikov, Khim. Fiz. 3, (1984) 430–434.
- [9] A. G. Merzhanov, A. S. Rogachev, L. M. Umarov, N. V. Kir'yakov, Comb. Explos. Shock Waves, 33, (1997) 439–447.
- [10] Yu. F. Yasenchuk, N. V. Artyukhova, V. A. Novikov, V. E. Gyunter, Tech. Phys. Lett., 40, (2014) 697–700.
- [11] S. G. Vadchenko, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 24, (2015) 89–92.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

С. Г. Вадченко, А. С. Рогачев и Н. И. Мухина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: vadchenko@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018047

При высокоэнергетической механической обработке (ВЭМО) в планетарных шаровых мельницах (механических активаторах) смесей порошков металлов, как правило, исследуют структуру и физико-механические свойства образующихся композитных порошков, процессы их спекания и реакционную способность. Другое развивающееся направление исследований состоит в экспериментальном и теоретическом изучении механики (кинематики и динамики) движения и соударения шаров. Процессам налипания и отрыва смесей на шары и стенки барабанов не уделялось большого внимания, хотя их исследование может дать показать особенности формирования структуры при ВЭМО. Это важно в том случае, когда проводится не механический синтез продуктов, а получение прекурсоров для их дальнейшей переработки методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или реакционного спекания, в том числе для использования в аддитивных технологиях. В этом случае ВЭМО не доводят до образования в композитных частицах значительного количества продуктов, уменьшающих реакционную способность прекурсоров и в то же время необходимо обеспечить достаточный выход композитных порошков. Непосредственное изучение структуры смесей, налипших на шары, является удобным методом, а также позволяет проводить их термообработку и получать кинетические данные о диффузионных процессах, протекающих

в образующихся композитных слоях. Для смесей, содержащих неметалл, соль или оксид налипание происходит в редких случаях и обычно связано с повышенной влажностью порошков. На налипание порошков на стенки барабанов и шары кроме скорости вращения барабанов и времени ВЭМО наиболее сильное влияние оказывают концентрация пластичного металла в смеси, температура и газовая атмосфера в барабане и размер исходных частиц металлов. В этой работе основное внимание уделено ВЭМО смесей, содержащих пластичный металл.

Налипание на стенки барабана. Обычно налипание смеси на стенки, дно и крышку барабана происходит в отдельных точках (рис. 1а).

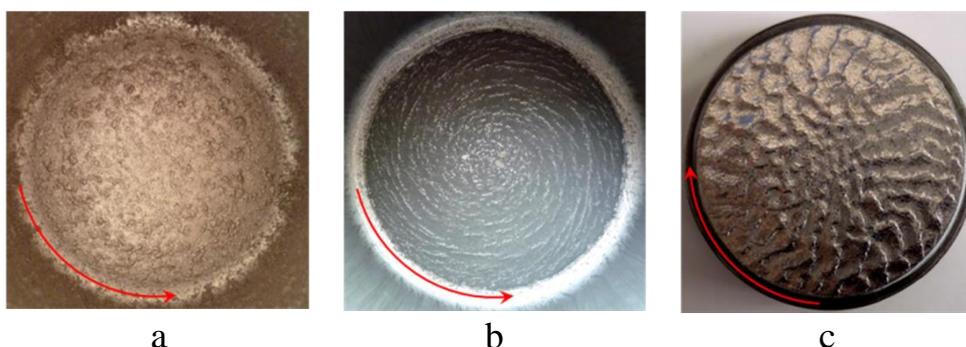


Рис. 1. Вид дна (а, b) и крышки (с) барабанов после ВЭМО смеси (а) Cu + Ti, (b) Ti + Cr + TiN, (с) Ti + Zr + Cu.

В некоторых случаях налипающие слои приобретают спиралевидную форму (рис. 1b), по которой можно судить о траектории движения шаров при ВЭМО. На крышку барабана в некоторых случаях также налипает толстый слой смеси, при этом формируется волнообразная структура, обусловленная, по-видимому, траекториями движения шаров (рис. 1с).

Влияние газовой атмосферы в барабане. Сдирание оксидной пленки с частиц порошков и обнажение ювенильной поверхности в инертной атмосфере приводит к холодной механической сварке частиц между собой, с шарами и стенками барабана, после чего процесс формирования композитной структуры замедляется, либо прекращается. В окислительной атмосфере, например, в воздушной, на ювенильной поверхности быстро образуется оксидная пленка, которая частично предотвращает налипание частиц до стадии их расплющивания и формирования ламинатной структуры. Кроме того, оксидная

пленка играет роль смазки, существенно понижая среднюю температуру шаров и смеси в барабане. На рис. 2 показан внешний вид и сечения шаров после активации в атмосфере аргона и воздуха.

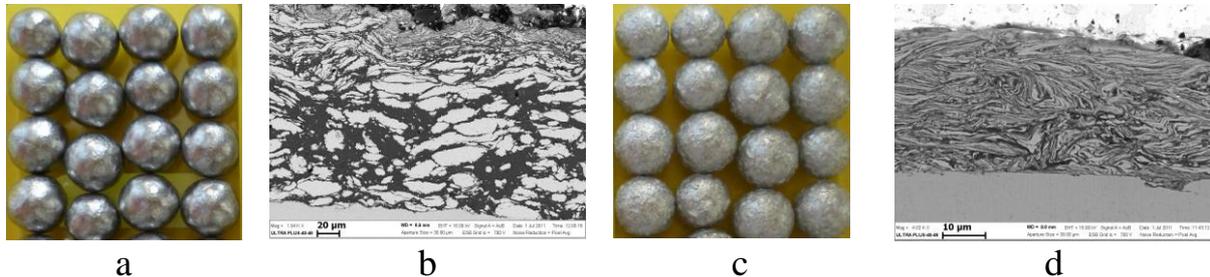


Рис. 2. Вид поверхности и сечения шаров после обработки смеси Ni + Al в атмосфере аргона (a, b) и воздуха (c, d).

Возможное влияние окисления металлов в барабане в атмосфере воздуха на среднюю температуру смеси и шаров в барабане для некоторых систем был оценен с использованием программы «Thermo». Для расчета были использованы реальные соотношения масс смеси и шаров, объем воздуха или аргона в барабане. Теплообмен между шарами и смесью металлов со стенками барабана не учитывали. Начальное давление газа в барабане было атмосферным. Результаты расчетов состава продуктов реакции, адиабатической температуры T_{ad} , конечного давления газа P_f в барабане и концентрации оксидов и нитридов показаны в таблице. Как видно из таблицы, разогрев смеси только за счет образования оксидов и нитридов значительно меньше, чем разогрев при образовании интерметаллидов в атмосфере аргона. Расчеты дают верхнюю оценку температуры и концентраций оксидов и нитридов, в то же время, очевидно, что локальная температура в точках трения и соударения шаров может быть значительно выше.

На рис. 3 показана экспериментальная зависимость температуры в барабане для смеси Ni + Al от времени ВЭМО в аргоне в планетарной шаровой мельнице АГО-2. После 300 с ВЭМО в воздушной атмосфере температура в барабане на 200°C ниже, чем в аргоне. Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные и учитывая, что в экспериментах барабаны охлаждаются водой, имеющей температуру $10-15^{\circ}\text{C}$, можно утверждать, что разогрев шаров и смеси в барабанах происходит в основном за

счет трения и соударений. Для порошка никеля, обладающего более высокой твердостью, средняя температура в барабане значительно ниже, чем в смеси с алюминием.

Система	Атмосфера	Продукты реакции, вес. %	T_{ad} , К	ΔT , К	P_f , bar
Ti+3Al+0.5Ta*	воздух	Al ₂ O ₃ -0.5; TiN-3.9	365	67	3.1·10 ⁻⁴
Ti+3Al+0.5Ta	воздух	Al ₂ O ₃ -0.57; TiN-1.2; Al ₃ Ti, Ta	400	102	3.4·10 ⁻⁴
Ti+3Al+0.5Ta	аргон	Al ₃ Ti, Ta	400	102	1.39
Ni+Al*	воздух	Al ₂ O ₃ -0.57 AlN-2.6	362	89	3.1·10 ⁻⁴
Ni+Al	воздух	Al ₂ O ₃ -0.57 AlN-2.6, Ni ₃ Al; NiAl	453	180	3.8·10 ⁻⁴
Ni+Al	аргон	NiAl	462	164	1.6

*образование интерметаллидов при расчете исключали

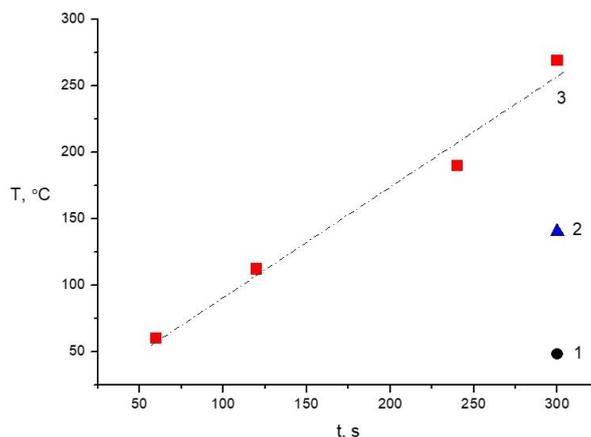


Рис. 3. Температура в барабане при ВЭМО. 1 Ni + Al в воздушной атмосфере; 2 Ni, 3 Ni + Al в аргоне.

Влияние предварительной прокатки смеси порошков.

Порошки никеля с алюминием смешивались предварительно в фарфоровой ступке, затем часть смеси помещалась в первый барабан в виде порошка, другую часть прокатывали в вальцах в ленту и помещали во второй барабан. Активация смесей проводилась одновременно в воздушной атмосфере. В обоих барабанах соотношение масс активируемого материала к массе шаров было одинаковым. В результате активации наблюдается следующее:

1. В барабане с предварительно прокатанной из порошка лентой налипание на шары и стенки меньше, чем в барабане с порошком (рис. 4а, 4б), а средний размер частиц активированного порошка

из барабана с предварительно прокатанной смесью существенно меньше, чем частиц, полученных из порошковой смеси (рис. 4с, 4d).

2. За счет меньшего налипания на стенки и шары выход активированного порошка из барабана с предварительно прокатанной смесью больше, чем из порошковой смеси (55 и 48%, соответственно).

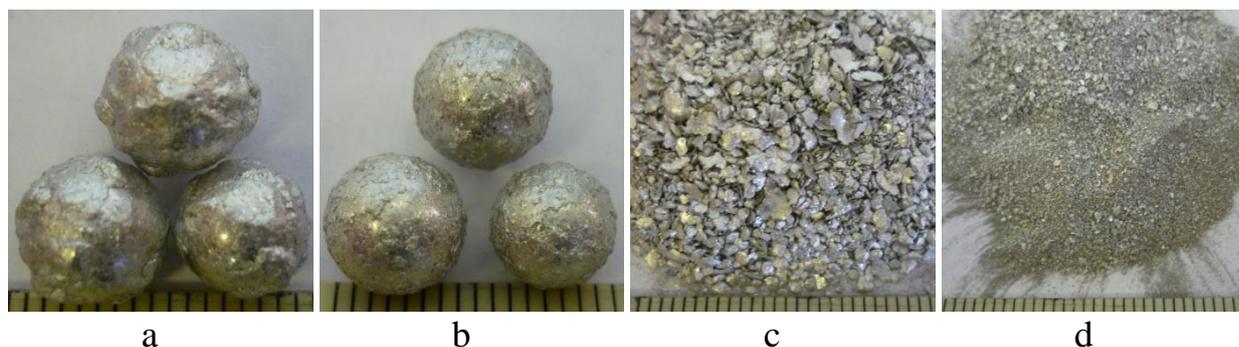


Рис. 4. Фотографии шаров и продуктов ВЭМО исходной смеси Ni+Al (а, с) и предварительно прокатанной в ленту (b, d).

Известно, что при активации порошков вначале происходит образование крупных агломератов, затем их дробление. Таким образом, в результате прокатки, во-первых, происходит меньше налипание, т.к. алюминий уже частично связан в агломераты с никелем, во-вторых, начальная стадия образования крупных агломератов оказывается пройденной, и процесс активации сразу переходит на стадию разрушения прокатанной ленты и измельчения образующихся фрагментов.

Кинетика налипания смеси на шары. На рис. 5 показано изменение массы шаров от их диаметра и длительности ВЭМО смесей Ni + Al и Ti + Zr + Cu. При увеличении времени ВЭМО смеси Ni + Al кривые стремятся к нулю т.к. происходит механосинтез с образованием продуктов, не прилипающих к поверхности шаров.

Эволюция структуры при отжиге композитных частиц, налипших на шарик. На рис. 6 показано сечение шарика после ВЭМО смеси Ti + Cu и отжига при $T = 850$ °С. Отжиг в течение 5 мин приводит к появлению отдельных областей с зернами размером порядка 1–2 мкм. При отжиге в течение 20 мин происходит значительный рост зерен продукта по всему объему

частицы продукта (рис. 7). При отжиге на границе смеси и стального шарика проявляется область, обогащенная титаном.

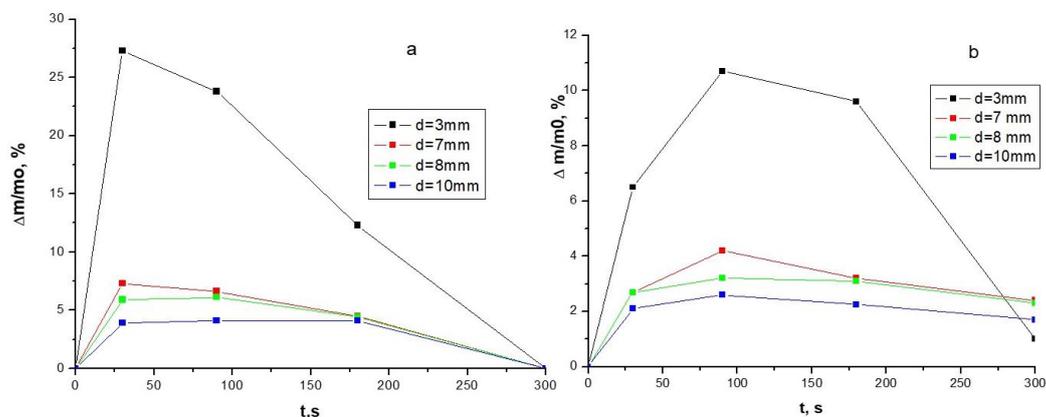


Рис. 5. Изменение массы шаров при ВЭМО смесей (а) Ni + Al и (б) Ti + Zr + Cu.

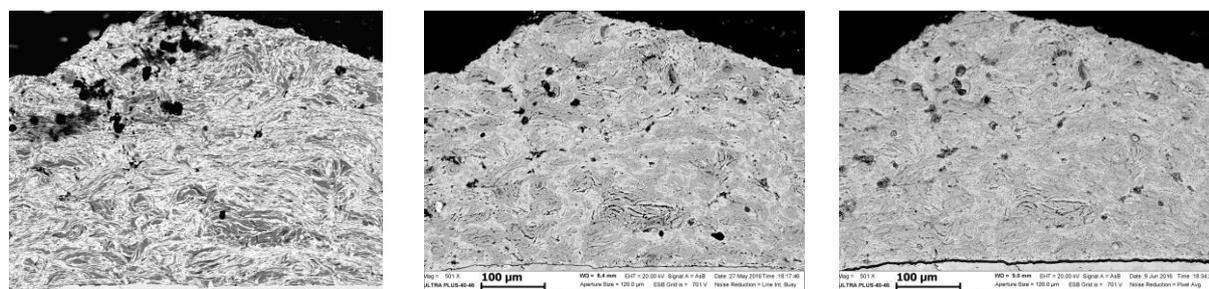


Рис. 6. Исходная структура смеси Cu–Ti, налипшей на шарик, структура после первого отжига в течение 5 мин, и второго в течение 15 мин.

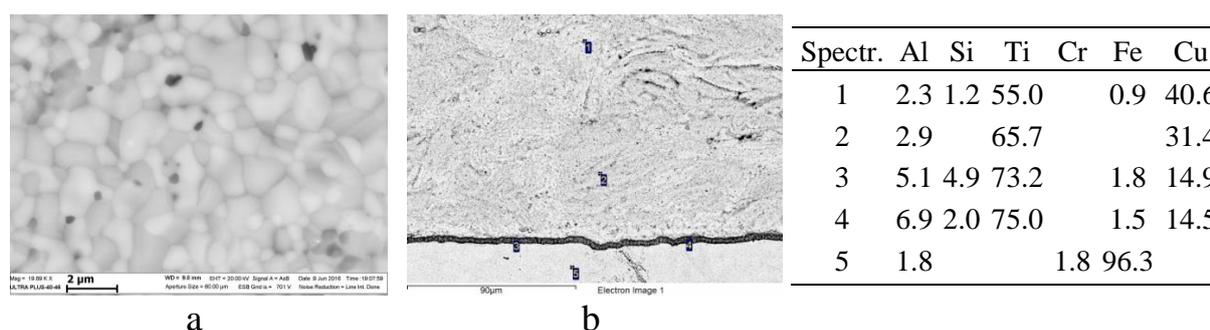


Рис. 7. (а) Структура механического сплава Cu–Ti и (б) граница сплава со стальным шаром, обогащенная титаном.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ НЦНИ №18-53-15006. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВ TiZrNiCuAl ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

**С. Г. Вадченко, А. С. Рогачев, Д. Ю. Ковалев, И. Д. Ковалев и
Н. И. Мухина**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: vadchenko@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018048

Композитные порошки получали из элементарных порошков в эквиатомном соотношении $Ti + Zr + Cu + Ni + Al$ методом высокоэнергетической механической обработкой (ВЭМО) в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Соотношение смеси порошков и шаров 1:20. ВЭМО проводили в атмосфере воздуха при переносной скорости вращения барабанов 2200 об./мин. Из-за сильного налипания смеси на шары и стенки барабана для получения достаточного количества порошка после 20 мин обработки проводили диспергирование порошков и налипших слоев в барабане в среде гексана в течение 5 мин при такой же скорости вращения барабанов. Кроме того, для уменьшения налипания порошков проводили вначале отдельную обработку смесей порошков, а затем смесь полученных композитных порошков $(Ti+0.5Cu) + (Zr+0.5Cu) + (Ni+Al)$ или $(Ti+Zr+Cu) + (Ni+Al)$ вновь подвергали ВЭМО. При ВЭМО смеси порошков процесс формирования сплава происходит в две стадии. На рис. 1 показана фотография сечения шара с налипшей на него смесью. Прилегающая к поверхности стального шара зона 1 имеет обычную для композитных порошков структуру, состоящую из отдельных слоев металлов. Эта зона образуется на первой стадии ВЭМО, когда происходит интенсивное налипание и расплющивание слоев металлов и остается практически

неизменной в течение дальнейшего времени обработки. Толщина зоны 1, по-видимому, имеет некоторое критическое значение, при превышении которого последующие слои отрываются, перемешиваются и вновь прилипают, образуя вторую зону, которая демпфирует передачу ударов в первую зону. При этом внешняя зона 2 продолжает испытывать ударные и сдвиговые нагрузки, которые приводят к образованию более тонкой структуры композита, возможно аморфной или структуры высокоэнтропийного сплава.

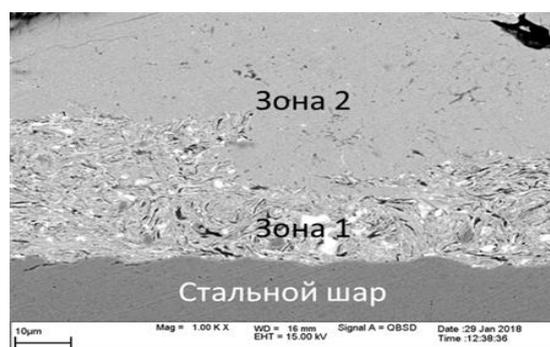


Рис. 1. Структура зон композита после 20 мин ВЭМО.

Рентгенограммы исходной смеси, обработанной и подвергнутой высокотемпературному отжигу, показаны на рис. 2. Порошки, полученные после ВЭМО и диспергирования, состоят из смеси частиц из первой и второй зоны, что приводит к уширению пиков на рентгенограммах. Рентгенограммы порошков, полученные из сгоревших исходных смесей и отожженных из предварительно обработанных в течение 10 и 20 мин практически идентичны (рис. 2f).

Образцы, спрессованные из полученных порошков, отжигали в аргоне при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин. Характерные термограммы нагрева и воспламенения образцов показаны на рис. 3. Смесь из исходных порошков, полученная 10-минутным смешением в ступке при нагревании в аргоне воспламеняется. После 5 мин ВЭМО температура воспламенения снижается ниже температуры плавления алюминия, но максимальная температура также уменьшается. После 10 мин обработки воспламенения или разогрева образца не наблюдается. Это связано с тем, что в начальное время ВЭМО происходит улучшение и увеличение площади контактов между частицами, а затем начинается процесс механического синтеза и образование продуктов.

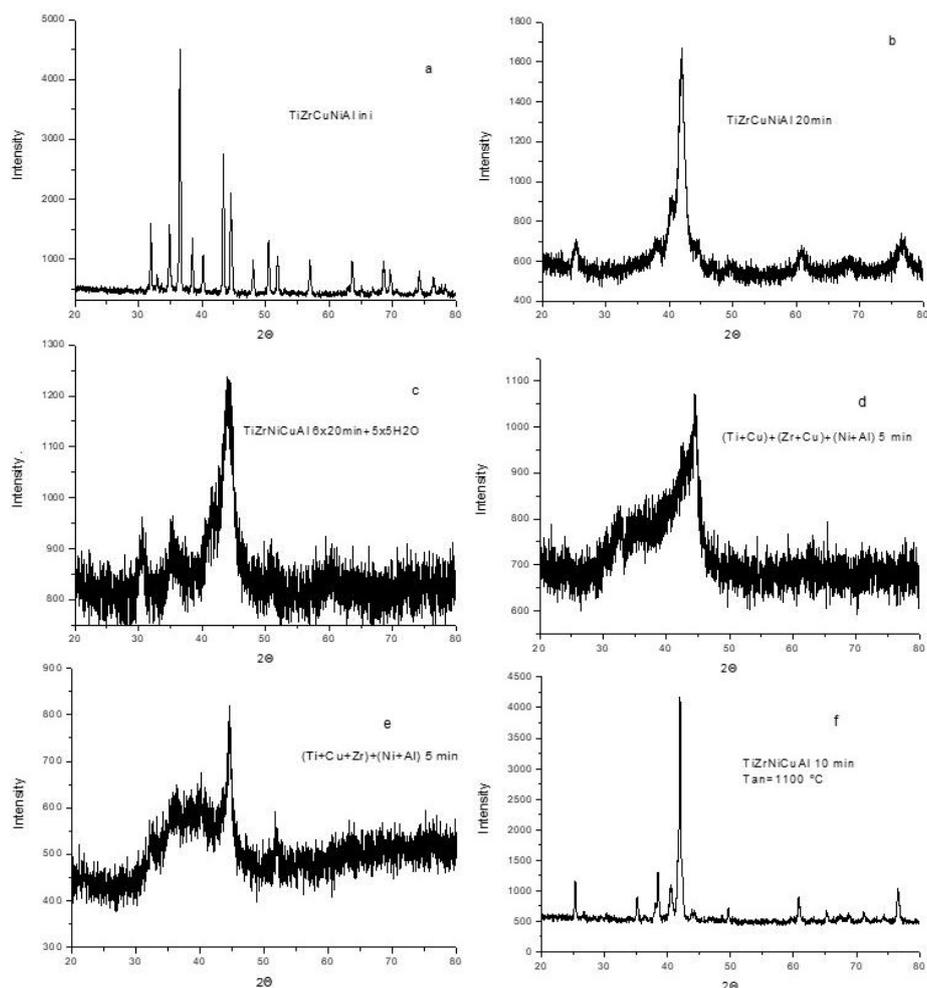


Рис. 2. Рентгенограммы исходного (а), обработанных (b, е) и отожженного (f) порошков.

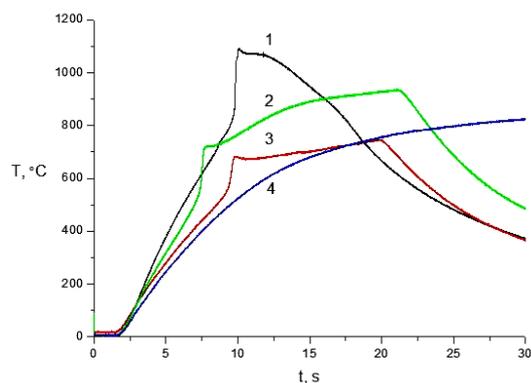


Рис. 3. Термограмма нагрева исходной смеси Ti + Zr + Cu + Ni + Al (1), обработанной в течение 5 мин (2, 3) и обработанной в течение 10 мин (4).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, Соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**И. Н. Волков, К. В. Кусков, Д. И. Архипов, А. А. Непапушев и
Д. О. Московских**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: ilia.volkov@outlook.com

DOI: 10.30826/SCPM2018049

Эрозия электродов ограничивает промышленное применение плазмотронов и электродуговых материалов, вызывая частые перерывы в работе для замены электродов. Эрозия катодов из не тугоплавких материалов, таких как медь, выше, чем для анодов. Большинство исследований эрозии были ограничены медными электродами (промышленный сорт электролитический, бескислородный и другие) и некоторые медные сплавы (медно-серебряные, медно-вольфрамовые). Однако, исследования [1] показывают, что, например, материал Cu–W не является хорошей заменой для меди и требует модификации или полной замены такими металлами как Cr, Zr, Nb. Такие материалы обладают повышенным тепловым сопротивлением, эффективным рассеиванием дуги по поверхности, высокой стабильностью дуги. Также известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальной структурой и свойствами. Использование УНТ в качестве наполнителя в композиционных материалах показало, что они способны повысить различные свойства материала [2–4]. Основное применение УНТ – повышение механических свойств материалов, однако, некоторые исследования композитов УНТ/Cu показали, что УНТ способны повысить пропускную способность меди, существенно не повлияв при этом на её проводимость [4].

Данная работа направлена на получение нового материала с гомогенной структурой на основе меди. Создание материала основано на комбинировании метода высокоэнергетической механической обработки (механического сплавления, механического легирования) в планетарной шаровой мельнице и искрового плазменного спекания. Механообработка проводилась в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S»: скорость водила - 694 об/мин, соотношение скоростей барабанов к водилу $K = 1.0$. Консолидация порошков производилась на установке искрового плазменного спекания Labox 650 под давлением 50 МПа, скорость нагрева – 100°/мин, температура выдержки – 700°С, продолжительность выдержки – 10 мин.

Исследование на сканирующем электронном микроскопе материала Cu–Cr–УНТ показало, что структура представляет собой гетерофазные области различных размеров, отделенные медными включениями. Энергодисперсионный анализ показал, что в составе гетерофазных областей присутствует хром, медь и углерод с равномерным распределением относительно друг друга. Однако, по данным рентгеноструктурного анализа фазовый состав материала представляет собой медь и карбид хрома (II), т.е. механообработка приводит к взаимодействию углерода и хрома.

Для исследования системы Cu–Zr–УНТ были подготовлены смеси, отличающиеся способом смешения: на валках и в планетарной мельнице. На валках порошки засыпались в барабаны с шарами в соотношении 1:1, затем устанавливались на валки и смешивались в течение 12 ч.

Обработка в планетарной мельнице проводилась в два этапа. На первом, механообработке подвергались только металлы для получения частиц с равномерным распределением компонентов, затем в барабан добавлялось необходимое количество УНТ. Размер получаемых порошинок имеет большой разброс – от единиц до десятков микрон. Однако, в отличие от смеси, полученной на валковой мельнице, данным методом получают однородные частицы, среди которых не было обнаружено отдельных агломератов УНТ.

Далее полученные смеси были спечены методом ИПС в течение 30 мин. После консолидации образец, полученный

спеканием порошка с валковой мельницы, имеет низкую плотность и большую неоднородность по составу уже на макроуровне. При исследовании излома этого образца обнаружено, что структура состоит из отдельных порошинок металлов, разделенных большим количеством УНТ, которые препятствовали спеканию.

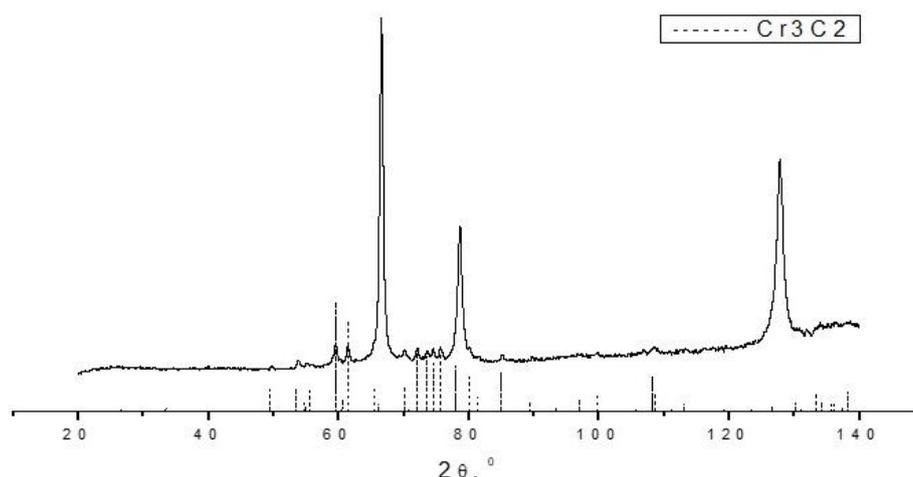


Рис. 1. Рентгенограмма образца Cu–Cr–УНТ.

Сравнение результатов рентгеноструктурного анализа порошков с валков до и после спекания показывает, что в структуре спечённого образца уменьшается интенсивность пиков циркония и появляется небольшой пик карбида циркония, т.е. условия смешивания и спекания способствуют образованию соединения между компонентами, но с маленькой скоростью.

Структуры излома образца, полученного по технологии механообработка + ИПС отличаются от образца с валков. На поверхности излома четко прослеживается морфология исходных частиц: присутствуют достаточно крупные участки, к которым припеклись маленькие. Однако, в структуре при разрешении растрового электронного микроскопа не обнаруживаются УНТ, а на рентгенограмме присутствуют пики карбида циркония.

Таким образом, высокоэнергетическая механообработка приводит к равномерному распределению компонентов в системе Cu–X–УНТ ($X = \text{Cr}, \text{Zr}$), что в условиях нагрева при ИПС обеспечивает полное взаимодействие с Cr или Zr с углеродом УНТ и образованием соответствующих карбидов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (договор № 18-33-01087\18 от
26.03.2018).

Литература

- [1] X. Yang, J. Zou, P. Xiao, X. Wang, *Vacuum*, 106(6), (2014) 16–20.
- [2] K. Chu, Q. Wu, Ch. Jia, X. Liang, J. Nie, W. Tian, G. Gai, H. Guo, *Compos. Sci. Tech.*, 70(2), (2010) 298–304.
- [3] S. Cho, K. Kikuchi, T. Miyazaki, K. Takagi, A. Kawasaki, T. Tsukada, *Scripta Mater.*, 63(4), (2010) 375–378.
- [4] Ch. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D.N. Futaba, M. Yumura, K. Hata, *Nature communications*, 2013, 4:2202.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Hf НА СПЕКАЕМОСТЬ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ПОРОШКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiNi

С. С. Володько^{1,2}, А. В. Касимцев² и С. Н. Юдин²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тульский государственный университет», Тула, 300012 Россия

²Общество с ограниченной ответственностью «Метсинтез», Тула, 300041 Россия
e-mail: volodko.sv@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018050

В последние 20 лет особым вниманием ученых пользуются сплавы на основе интерметаллида TiNi, легированные такими элементами как Hf, Zr, Pd и др. Повышенный интерес к таким сплавам объясняется их способностью проявлять эффект памяти формы при температурах в несколько сотен градусов Цельсия [1, 2]. Это можно использовать для создания различных устройств и механизмов, применяемых в авиакосмической и других промышленных отраслях. На сегодняшний день большие сложности вызывает получение известными литейными технологиями гомогенных по фазовому составу компактных заготовок сплавов на основе тройного интерметаллида TiNiHf с высоким содержанием гафния, например, более 8–10% ат., которые должны проявлять эффект памяти формы при температурах более 100°C.

Ранее по порошковой технологии, включающей гидридно-кальциевый синтез сплава [3] и его консолидацию, были получены компактные заготовки интерметаллида TiNi с высокой фазовой и химической однородностью во всем объеме полуфабриката массой до 10 кг [4, 5]. Поэтому можно предположить, что технология гидридно-кальциевого синтеза окажется перспективной в получении гомогенных сплавов тройной системы Ti–Ni–Hf.

В порошковой металлургии консолидация порошка, как правило, осуществляется путем его прессования и последующего спекания, при этом процессу спекания отводится основная роль в получении компактной (беспористой) заготовки. Стоит ожидать, что присутствие в сплаве TiNi тугоплавкого Hf замедлит процессы спекания, что отразится в повышении остаточной пористости в спеченных заготовках.

Объектами исследования послужили порошковые сплавы следующих составов: $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$, где $x = 0; 9,3; 13,6; 21,7\%$ ат. Hf (далее по тексту %), полученные по технологии гидридно-кальциевого синтеза. Химический и фазовый составы сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический и фазовый составы порошков сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$, синтезированных гидридно-кальциевым методом

Порошок	Химический состав, % масс.			Фазовый состав, % об.	
	Ti	Ni	Hf	аустенит (B2)	мартенсит (B19')
TiNi	44,3	55,7	-	65	35
$Ti_{40,7}Ni_{50}Hf_{9,3}$	29,8	44,8	25,4	0	100
$Ti_{36,4}Ni_{50}Hf_{13,6}$	24,5	41,3	34,2	10	90
$Ti_{28,3}Ni_{50}Hf_{21,7}$	16,6	35,9	47,4	0	100

Температуры плавления порошковых сплавов (фракция порошков менее 200 мкм) в состоянии свободной насыпки определяли с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в токе аргона 60 мл/мин со скоростью нагрева 10 °С/мин. Линейную усадку изучали на образцах $5 \times 5 \times 15$ мм³, полученных односторонним прессованием порошка под давлением 200 МПа, на dilatометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия). Нагрев прессовок от 25 до 1200 °С осуществлялся в токе аргона (75 мл/мин), скорость нагрева – 10 °С/мин. Спекание прессовок, полученных гидростатическим прессованием при давлении 200 МПа, проводили в вакуумной камерной электропечи ЭСКВЭ-3/16ГМ12 (глубина вакуума 10^{-5} мм рт. ст.)

Для определения температурного диапазона спекания исследуемых сплавов с использованием дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) были определены температуры плавления порошков сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$, где $x = 0$; 9,3; 13,6; 21,7% Hf. Результаты представлены на рис. 1.

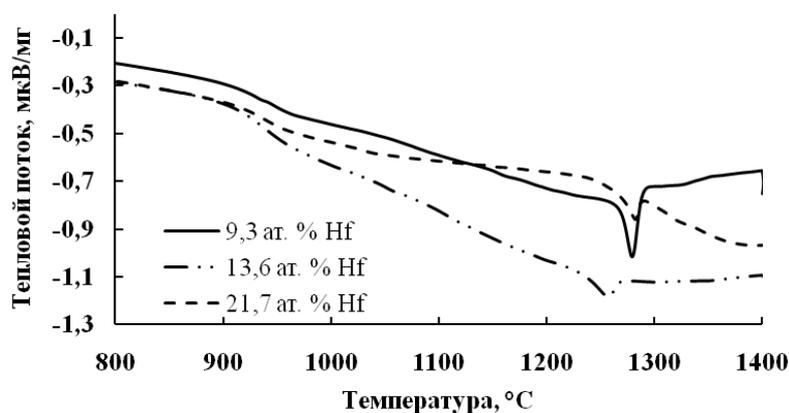


Рис. 1. Экспериментальные ДСК-кривые, полученные при нагреве порошков различного состава до температуры 1400°C.

В таблице 2 представлены температуры, соответствующие эндотермическим пикам плавления на кривых рис. 1. Из таблицы 2 видно, что Hf понижает температуру плавления эквиатомного TiNi, что согласуется с литературными данными [7].

Таблица 2. Влияние Hf на температуру плавления интерметаллида TiNi

Содержание Hf, %	Температура плавления, °C
0	1310*
9,3	1280
13,6	1257
21,7	1281

* - данные взяты из [6]

С целью исследования процессов усадки были проведены дилатометрические исследования прессовок из гидридно-кальциевых порошков с различным содержанием гафния. Прессовки получали односторонним прессованием при давлении 200 МПа. Результаты представлены на рис. 2.

Из рисунка 2 видно, что оба сплава не демонстрируют усадку в интервале температур 20 – 1200 °C. Для сплава с 9,3 % Hf процессы, связанные с уменьшением линейных размеров (подпекание порошинок, образование шеек), начинают

доминировать над линейным расширением при температуре 950°C против 1080°C для сплава с 21,7% Hf. Незначительное уменьшение линейных размеров в диапазоне температур 450–600°C для сплава с 9,3% Hf можно связать с разложением гидридных фаз типа $Ti_{40,7}Ni_{50}Hf_{9,3}H_x$, содержащих водород (массовая доля H в синтезированных порошках находится на уровне 0,3–0,4%). Отсутствие данного явления у сплава с 21,7% Hf объясняется тем, что указанный образец предварительно был нагрет до температур 600°C, при которой заканчивается активное разложение гидридных фаз. Поэтому влияние диссоциации гидридов на изменение линейных размеров не было обнаружено при последующем нагреве до температуры 1200°C. Конечное изменение размеров на рис. 2 свидетельствует о том, что Hf тормозит процессы, связанные с уменьшением размеров образцов во время спекания. Таким образом, можно сказать, что сплавы с 9,3 и 21,7% Hf не дают усадки при гомологических температурах до 0,94 от $T_{пл}$.

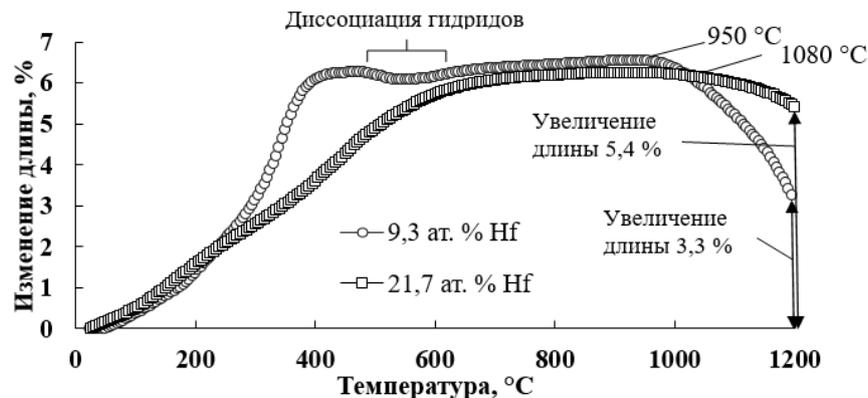


Рис. 2. Кривые усадки порошка $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$, где $x = 9,3$ и 21,7%.

Далее на основе данных таблицы 2 и рис. 2 были выбраны следующие температуры спекания: 1240 ($0,98T_{пл}$) для сплава с 13,6% Hf и 1250 ($0,98T_{пл}$) для сплава с 9,3 и 21,7% Hf.

На рис. 3 показано влияние добавок гафния в количестве $x = 0$; 9,3; 13,6; 21,7% на пористость сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$, спечённых при температуре $0,98T_{пл}$.

На рис. 4 представлены микроструктуры нетравленных образцов сплавов после спекания.

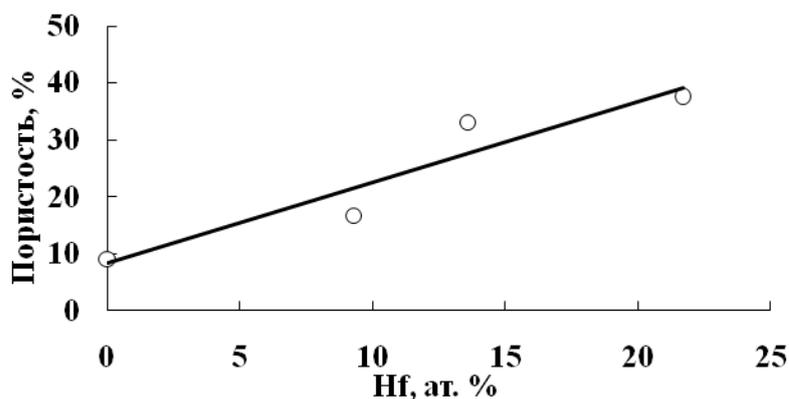


Рис. 3. Влияние добавок гафния на пористость гидридно-кальциевых сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$, спечённых при температуре $0,98T_{пл}$.

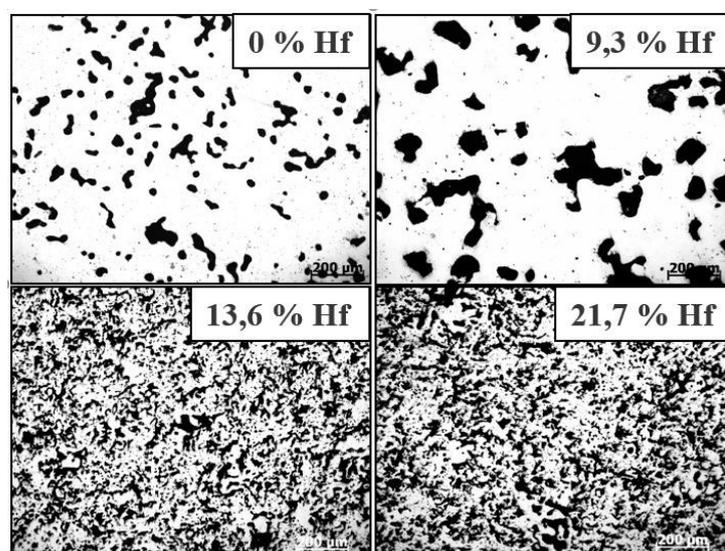


Рис. 4. Микроструктуры нетравленных образцов сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Hf_x$ после спекания ($\times 100$).

Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 и 4, показывают, что общая пористость заготовок разных сплавов, спеченных при одной гомологической температуре, увеличивается с повышением содержания Hf в сплаве.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что:

1) добавки Hf приводят к снижению температуры плавления интерметаллида TiNi, существенно замедляют процессы его спекания, а остаточная пористость после спекания при гомологической температуре $0,98T_{пл}$ линейно увеличивается с повышением содержания Hf в сплаве TiNi.

2) консолидация порошков интерметаллида TiNi легированного гафнием по схеме прессование + вакуумное спекание не позволяет получать заготовки с низкой остаточной пористостью, что говорит о необходимости использования дальнейшей термомеханической обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00451 А).

Литература

- [1] G. S. Firstov, J. Humbeeck, Y. Koval, *Intell. Mater. Syst. Struct.*, (2006) 1041–1047.
- [2] J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe, *Int. Mater. Rev.*, (2010) 257–315.
- [3] А. В. Касимцев, Ю. В. Левинский, Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов, М.: Изд-во МИТХТ, 2012.
- [4] Г. В. Маркова, А. В. Касимцев, А. В. Шуйцев, Т. А. Свиридова, *Материаловедение*, 3, (2015) 31–35.
- [5] А. В. Касимцев, Г. В. Маркова, А. В. Шуйцев, Т. А. Свиридова, С. С. Володько, *Технология легких сплавов*, 3, (2016) 44–52.
- [6] И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Качур, *Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти»*, М.: Наука, 1977.
- [7] E. L. Semenova, L. A. Tret'yachenko, *Powder Metal. Metal Ceram.*, 40(7–8), (2001).

ОСОБЕННОСТИ СВС В СИСТЕМЕ Ta–Zr–Si–В И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ БОРИДНО-СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ

С. Воротыло и Е. А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, 119049 Россия
e-mail: s.vorotilo@misis.com

DOI: 10.30826/SCPM2018051

Композиционные материалы на основе боридов и силицидов тугоплавких металлов отличаются высокими эксплуатационными свойствами и стойкостью к окислению при температурах вплоть до 1600°C и представляют интерес для аэрокосмической, автомобилестроительной и энергетической отраслей.

В литературе описано получение силицидов и боридов тантала и циркония множеством методов, включая нагрев смеси порошков, восстановление углеродом смеси оксидов, микроволновый синтез, горячее прессование, золь-гель синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Однако до сих пор не были описаны стадийность реагирования и механизмы фазо-и структурообразования для СВС в системе Zr–Ta–Si–В. Их исследование являлось целью данной работы.

Исследования проводились для состава ZrB_2 –20% TaB_2 –35% $TaSi_2$. Рассчитанная адиабатическая температура горения смесей составляли 2886 К. Смесей, приготовленные в ШВМ, реагировали в устойчивом режиме. Энергия активации горения составляет 248 кДж/моль.

Термодинамические расчеты, исследования закаленных фронтов и динамический рентгенофазовый анализ фронтов показал, что в зоне прогрева происходит формирование первичных кристаллов боридов тантала и циркония за счет газофазных реакций. В волне горения образуется расплав эвтектического состава на основе кремния и циркония, из

которого кристаллизуются силициды и бориды тантала и циркония. В зонах догорания и вторичного фазообразования силицид циркония реагирует с остатками бора и боридом тантала с образованием бориды циркония и силицида тантала.

Керамика, полученная горячим прессованием продуктов СВС при 1500°C, имеет высокие механические свойства: твердость 19,2 ГПа и трещиностойкость 3,5 МПа·м^{1/2}

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках гос. задания №.11.1207.2017/ПЧ.и

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗРЫВУ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИЗГИБА ТОНКИХ ДИСКОВ НА КОЛЬЦЕВОЙ ОПОРЕ

В. Ю. Гольцев^{1,2} и Н. А. Грибов¹

¹Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черногловка, 142432 Россия
e-mail: gvy587@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018052

Введение. Важную роль в развитии технологии создания материалов с заданными свойствами играет порошковая металлургия. Наряду с традиционными методами спекания активно развиваются методы электроимпульсного воздействия (ЭИВ) при производстве материалов. Отработка методики получения материалов с заданными свойствами методами ЭИВ строится на исследовании малоразмерных образцов толщиной от 1 мм и диаметром от 10 до 15 мм. Стандартные методы определения сопротивления материалов разрыву при растяжении к образцам столь малого размера не применимы. Исследуемый метод определения хрупкой прочности материалов - испытание тонких дисков на изгиб на кольцевой опоре. Ранее он использовался для определения хрупкой прочности закаленных стальных дисков толщиной 3–6 мм и диаметром 60 мм [1]. При хрупком разрушении образца происходит его разделение на множество осколков.

Расчётный анализ изгиба малоразмерных тонких дисков на кольцевой опоре. Схема изгиба тонкого диска на кольцевой опоре представлена на рис. 1.

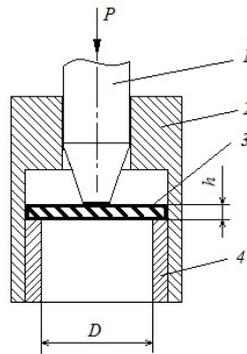


Рис. 1. Схема испытания на изгиб диска, опертого по контуру: 1 – пуансон, 2 – обойма, 3 – образец, 4 – опорное кольцо.

Расчет разрушающего напряжения и сопротивление материала разрыву осуществляется с учетом максимальной нагрузки P_{\max} , выдерживаемой образцом до разрушения, при линейной диаграмме нагрузка P – прогиб ω по формуле [1]:

$$\sigma_B = \frac{3P_{\max}}{8\pi h^2} \left[4 - (1 - \mu) \left(\frac{d}{D} \right)^2 + 4(1 + \mu) \ln \frac{D}{d} \right], \quad (1)$$

где h – толщина диска; d и D – диаметры пуансона и опоры соответственно; μ – коэффициент Пуассона.

Моделирование процесса нагружения дискового образца производилось в верифицированном расчётном комплексе ANSYS Mechanical [2].

В области контактного взаимодействия штампа и диска возникает трёхосное напряженное состояние. На внешней стороне диска, как и следовало ожидать, возникает плоское напряженное состояние с максимальными растягивающими напряжениями, которые служат причиной хрупкого разрушения образца. Зарождение разрушения возможно под действием максимальных касательных напряжений в приконтактной зоне. На рис. 2 представлено распределение напряжений по толщине образца. Началу оси абсцисс соответствует контактная зона пуансона и диска.

В контактной области преобладают максимальные касательные напряжения, а на обратной стороне диска главные растягивающие напряжения максимальны. Главные сжимающие напряжения на обратной стороне диска стремятся к нулю, что подтверждает наличие двухосного напряженного состояния.

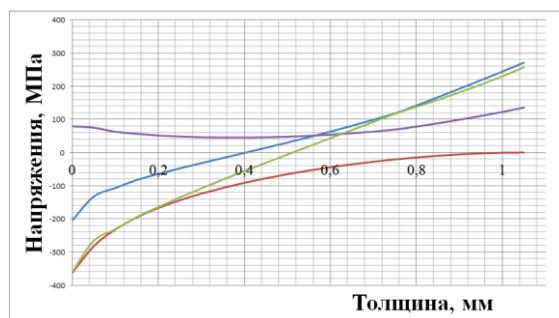


Рис. 2. Распределение напряжений по толщине образца

● — σ_1 , ● — σ_2 , ● — σ_3 , ● — τ_{\max}

Испытание модельных материалов по схеме изгиба на кольцевой опоре. В качестве модельных материалов, физико-механические свойства которых хорошо изучены, были выбраны чугун СЧ 10–40 и графит МПГ-6.

Испытания чугунных образцов. При отработке методики испытания диски из чугуна имели диаметры 10 и 15 мм, толщину изменяли в пределах 1–2 мм.

Сопоставление численного анализа НДС и результатов экспериментов позволяет сделать вывод, что чугун при данной схеме нагружения разрушается вязко под действием растягивающих напряжений. Сначала максимальные касательные напряжения ведут к разрушению срезом, пытаясь продавить «пробку», но при появлении первых трещин они раскрываются под действием растягивающих напряжений. Данные утверждения были подтверждены образованием продавленного «кратера» в зоне контакта и выдавленной формой пуансона с обратной стороны диска (рис. 3).



Рис. 3. Разрушенный образец с радиальными трещинами и выдавленной формой пуансона

Наличие на диаграммах (рис. 4а) чугуна участков плавного снижения нагрузки после максимума свидетельствует о плавном расхождении разрушенных частей образца. Распространение трещин в радиальном направлении говорит о том, что они раскрываются под действием растягивающих напряжений. Наблюдается медленное распространение трещины.

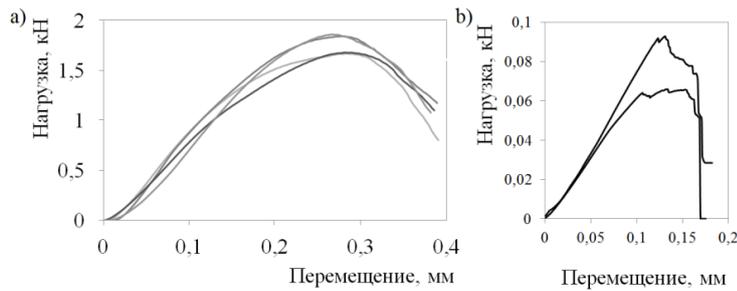


Рис. 4. Машинные диаграммы изгиба (а) чугуновых и (б) графитовых дисков.

Испытания графитовых образцов. Диаметр графитовых дисков равен 15 мм, толщина 1,7 и 1,8 мм. Характерная машинная диаграмма деформирования графитовых дисков представлены на рис. 3б. Диаграмма графитового образца существенно отличаются от диаграмм чугунового. Разрушение графитового диска происходит при максимальной нагрузке. Ступени на диаграммах свидетельствуют о скачкообразном росте трещины. Наблюдается взрывной характер разрушения и заключительное динамическое распространение трещины в образце. В результате испытаний получены значения напряжений в среднем на 20% больше значений прочности материала на растяжение для чугуна и графита.

Испытание тонких дисков, полученных спарк-плазменным спеканием, по схеме изгиба диска на кольцевой опоре. Испытание изгибом малоразмерных образцов использовано при исследовании сопротивления разрыву материалов SiAlON и карбида бора B_4C .

Тонкие диски SiAlON, разрушались абсолютно хрупко при линейной диаграмме деформирования (рис. 5) до разрушения, разделяясь на множество осколков. Выявлено отсутствие влияния изменения толщины в диапазоне 1–2 мм на характеристики прочности при разрушении. Исследовали также влияние режимов изготовления образцов и влияние процентного содержания оксида иттрия Y_2O_3 в β -SiAlON структуре, влияние различных добавок на прочность. Отмечена слабая зависимость прочности от процента включений оксида иттрия Y_2O_3 в β -SiAlON структуре. Также было исследовано влияние добавок (2 и 4%) SiC, (2 и 4%) TiN крупно и мелкозернистой структуры на прочностные характеристики при различных температурах спекания. Рост температуры спекания в исследуемом диапазоне во всех случаях даёт более прочную структуру (рис. 6).

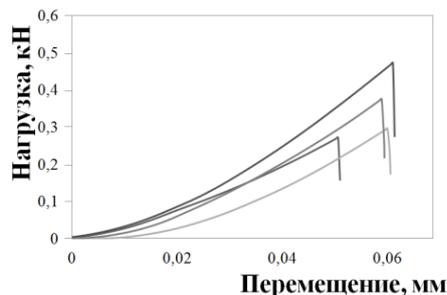


Рис. 5. Диаграммы деформирования SiAlON образцов.

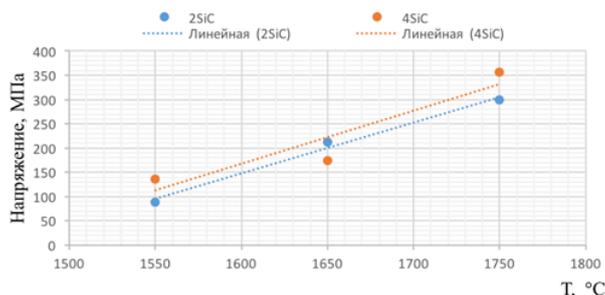


Рис. 6. Зависимость разрушающего напряжения от температуры спекания для добавок 2 и 4% SiC.

Аналогичные зависимости увеличения прочности структуры при росте температуры спекания в исследуемом диапазоне были получены для 2 и 4% добавок мелкозернистого и крупнозернистого нитрида титана. Все диски из карбида бора разрушались абсолютно хрупко при линейной диаграмме изгиба до разрушения, разделяясь на множество осколков. Отмечено ухудшение прочностных свойств образцов, полученных при давлении в 60 МПа. Этот режим вне зависимости от температуры спекания показал наихудшие результаты.

Заключение. Расчетным путем, с помощью МКЭ, и экспериментально показана возможность косвенного определения прочности на растяжение хрупких материалов по результатам испытаний на изгиб малоразмерных дисковых образцов, опертых по контуру. Приведены результаты исследования ряда материалов, полученных ЭИВ.

Представленные исследования проводились при поддержке гранта РФФ № 16-19-10213 от 6 мая 2016 г.

Литература

- [1] Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов (справочное пособие под общей ред. А.Т. Туманова). Т. II. Методы исследования механических свойств металлов. М.: Машиностроение, 1974 г.
- [2] Release 16.2 Documentation for ANSYS [electronic document] / ANSYS Inc. Electronic data and software (104019 files: 10660130531 bytes).

СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРЫВУ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ

**В. Ю. Гольцев^{1,2}, Н. А. Грибов¹, Е. Г. Григорьев²,
А. В. Осинцев¹ и А. С. Плотников^{1,2}**

¹Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
email: gvy587@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018053

Введение. Широкая номенклатура изделий современной техники, получаемой электроимпульсной консолидацией порошков, имеет размеры, которые не превышают 10–15 мм в диаметре, а их толщина варьируется от 1 до 10 мм [1, 2]. Стандартные методы механических испытаний к таким размерам образцов часто не применимы. Для оценки сопротивления разрыву материалов приходится прибегать к альтернативным методам испытания. Примерами таких методов могут быть изгиб тонких дисков на кольцевой опоре [3] и сжатие диска в диаметральной плоскости по схеме «бразильского теста» [4]. Эти методы обычно используются для оценки прочности при растяжении хрупких материалов. Изгиб дисков на кольцевой опоре применялся для определения сопротивления разрыву закаленных образцов толщиной 3–6 мм и диаметром 60 мм, «бразильский тест» – для определения прочности на растяжение горных пород при испытании образцов диаметром не менее 50 мм с отношением толщины к диаметру в диапазоне $0,2 \div 0,75$. Целью настоящей работы является обоснование применения этих методов для оценки прочности на растяжение материалов, полученных методами электроимпульсной консолидации порошков, для которых характерно малоэластичное состояние.

Для исследования возможности применения этих методов испытания к определению прочности на растяжение хрупких материалов (графит, керамики, сплавы металлов) было проведено численное, методом конечных элементов (МКЭ), моделирование процесса изгиба тонкого диска на кольцевой опоре и сжатия короткого цилиндра в диаметральной плоскости («бразильского теста»).

Методика испытания тонких дисков на изгиб на кольцевой опоре. На рис. 1 представлена схема испытания на изгиб диска, опертого по контуру.

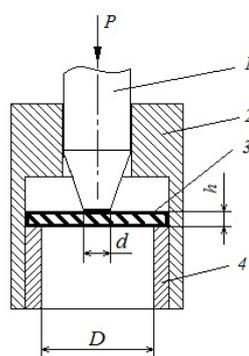


Рис. 1. Схема испытания на изгиб диска, опертого по контуру: 1 пуансон, 2 обойма, 3 образец, 4 опорное кольцо.

Расчет разрушающего напряжения и сопротивление материала разрыву осуществляется с учетом максимальной нагрузки P_{\max} , выдерживаемой образцом до разрушения, при линейной диаграмме нагрузка P – прогиб ω по формуле [3]:

$$\sigma_B = \frac{3P_{\max}}{8\pi h^2} \left[4 - (1 - \mu) \left(\frac{d}{D} \right)^2 + 4(1 + \mu) \ln \frac{D}{d} \right] \quad (1)$$

где h – толщина диска; d и D – диаметры пуансона и опоры соответственно; μ – коэффициент Пуассона.

Анализ напряженно-деформированного состояния (НДС) модели [5], выполненный с помощью верифицированного [6, 7] расчётного комплекса ANSYS Mechanical версии 16.2, показал наличие трёхосного напряженного состояния в области контактного взаимодействия индентора и диска. На обратной стороне диска, как и следовало ожидать, возникает плоское напряженное состояние с максимальными окружными

растягивающими напряжениями, которые служат причиной хрупкого разрушения образца.

Верификация метода применительно к малоразмерным образцам была осуществлена путем испытания на изгиб на кольцевой опоре дисков, изготовленных из серого чугуна и графита. Механические свойства материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Пределы прочности при растяжении и сжатии и модуль упругости исследованных материалов.

Материал	σ_B^p , МПа	σ_B^c , МПа	E , ГПа
Серый чугун СЧ 10-40	104	404	100
Графит АРВ-1	13,8	37	11

Представленные в работе [5] результаты испытания чугунных и графитовых образцов, свидетельствуют об отсутствии хрупкого разрушения чугунных образцов и хрупком разрушении графитовых.

Изгиб тонких дисков на кольцевой опоре был применен для оценки хрупкой прочности ряда материалов, полученных методом спарк-плазменного спекания (СПС) порошковых материалов.

Сравнительное исследование компактов из нано и ультрадисперсных (УД) порошков оксида алюминия с шарообразной формой частиц [8], полученных методом СПС, показало более высокую прочность и однородность структуры при мелком зерне компактов из УД-порошка, чем нанопорошка. В частности, сопротивление разрушению при изгибе дисков УД-порошка было выше, чем нанопорошка, соответственно 174 и 141 МПа. Применение предварительного магнитно-импульсного прессования УД-порошка повысило его прочность до 202 МПа.

Расчетно-экспериментальный анализ сжатия коротких цилиндров по схеме «Бразильского теста». Расчетная схема нагружения цилиндрического образца («бразильский тест») представлена на рис. 2.

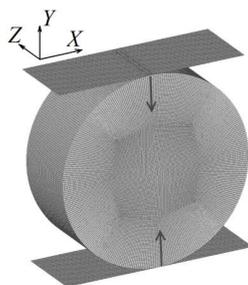


Рис. 2. Расчетная схема испытания диска по схеме бразильского теста.

Результаты расчетного анализа влияния отношения толщины цилиндра к его диаметру на величину максимальных растягивающих напряжений приведены в работе [9]. Было показано, что если разрушение происходит по плоскости симметрии YZ по достижении средних напряжений предельного значения, что характерно для неоднородных материалов – таких, как бетон или горные породы, параметр σ_t , определяемый по методу ASTM D3967–95а, является хорошей оценкой первого главного напряжения, усреднённого по оси X диска. Стандартом ASTM D3967–95а предписывается определять разрушающие напряжения по формуле:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi t D} \quad (2)$$

В формуле (2) P – максимальная нагрузка, выдерживаемая образцом, t – толщина образца, D – его диаметр. Максимальные главные напряжения в отдельных точках могут превышать средние напряжения σ_t в 2,5 раза.

Экспериментальному исследованию по схеме «Бразильского теста» подвергались короткие цилиндры из серого чугуна и графита, характеристики которых приведены в таблице 1. Результаты испытания малоразмерных дисков из чугуна [9] подтвердили возможность применения расчетной формулы (2) для определения напряжения разрушения, или прочности материала при растяжении.

Испытание образцов из графита показало существенное различие в поведении этих двух материалов [10]. Графит оказался более хрупким материалом, разрушение образцов которого имело взрывной характер при линейной диаграмме деформирования. Сопротивление разрушению графита оказалось в 1,5 раза меньше истинного сопротивления материала разрыву.

Испытанию по схеме «бразильского теста» были подвергнуты цилиндрические образцы диаметром $D = 10$ мм различной толщины, изготовленные из порошка оксида алюминия методом СПС (рис. 3).

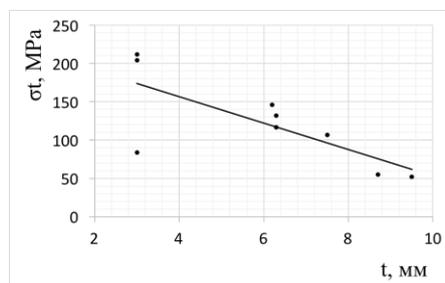


Рис. 3. Результаты испытания образцов оксида алюминия

С увеличением толщины цилиндров сопротивление разрыву уменьшалось почти по линейному закону, демонстрируя эффект масштабного фактора при хрупком разрушении образцов.

Заключение. Таким образом, расчетным путем, с помощью МКЭ, и экспериментально продемонстрирована возможность определения сопротивления разрушению материалов, полученных консолидацией из порошков с помощью метода электроимпульсного воздействия. Малоразмерные образцы в виде тонких дисков испытываются на изгиб на кольцевой опоре, а короткие цилиндры (толстые диски) - по схеме «бразильского теста». С помощью предложенных методов исследовано влияние ряда технологических факторов на прочность консолидированных материалов.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10213).

Литература

- [1] Е. Г. Grigoryev, Машины, технологии, материалы, 8, (2011) 8–10.
- [2] С. С. Башлыков, В. Д. Деменюк, Е. Г. Григорьев, Е. А. Олевский, М. С. Юрлова, Физика и химия обработки материалов, 5, (2013) 77–83.
- [3] Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов (справочное пособие под общей ред. А.Т. Туманова). Т. II. Методы исследования

механических свойств металлов. М.: Машиностроение, 1974 г. 320 с.

[4] ASTM D3967-95a. Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens.

[5] V. Y. Goltsev, N. A. Gribov, The Use of Thin Disc Samples for the Determination of the Tear Resistance of Brittle Materials, 15th School-Conf. New materials of innovative energy: development, characterization methods and application (2017); KnE Life Science, 148–154.

[6] Release 16.2 Documentation for ANSYS [electronic document] / ANSYS Inc. Electronic data and software (104019 files: 10660130531 bytes).

[7] NAFEMS search engineering analysis and simulation - FEA, Finite Element Analysis, CFD, Computational Fluid Dynamics, and Simulation // NAFEMS Ltd., Hamilton, United Kingdom.

[8] А. Г. Жолнин, И. В. Ковалева, И. О. Пахило–Дарьял и др., Физика и химия обработки материалов, 2, (2016) 5–10.

[9] А. V. Osintsev, V. Y. Goltsev, A. S. Plotnikov, Letters on materials, 7(1), (2017) 21–25.

[10] V. Y. Goltsev, A. V. Osintsev, Estimating the Brittle Strength of Nuclear Fuel Materials, 15th School-Conf. New materials of innovative energy: development, characterization methods and application (2017); KnE Life Science, pp. 125–133.

ПРИМЕНЕНИЕ «БРАЗИЛЬСКОГО ТЕСТА» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ

**В. Ю. Гольцев^{1,2}, Е. Г. Григорьев², Н. А. Грибов¹,
А. В. Осинцев¹ и А. С. Плотников^{1,2}**

¹Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
email: gvy587@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018054

Введение. Все большее применение для оценки сопротивления материала разрыву находит испытание малоразмерных цилиндрических образцов по схеме «бразильского теста». Метод стандартизован в США [1] для определения прочности на растяжение горных пород при испытании образцов диаметром не менее 50 мм с отношением толщины к диаметру в диапазоне $0,2 \div 0,75$. Целью настоящей работы является исследование возможности применения испытания малоразмерных образцов по схеме «бразильского теста» для оценки прочности на растяжение хрупких материалов, полученных методом электроимпульсной консолидации порошков.

Расчетный анализ сжатия коротких цилиндров по схеме «Бразильского теста». Моделирование процесса нагружения дискового образца производилось в верифицированном [2, 3] расчётном комплексе ANSYS Mechanical версии 16.2. Полная расчетная модель представлена на рис. 1.

Результаты анализа с исследованием влияния отношения толщины цилиндра к его диаметру на величину максимальных растягивающих напряжений представлены в работе [4]. Показано, что в плоскости симметрии диска, совпадающей с плоскостью его

нагружения, возникают растягивающие напряжения, приводящие к хрупкому разрушению образца. Изменение соотношения толщины диска к его диаметру в диапазоне 0,3–1 мало влияет на максимальные растягивающие напряжения.

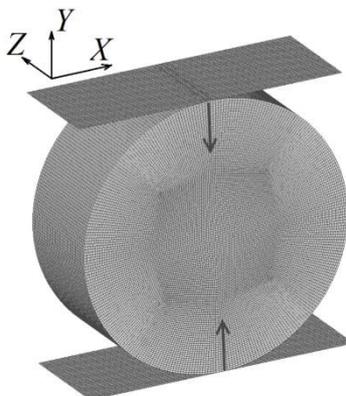


Рис. 1. Полная геометрия расчетной модели.

Результаты экспериментального исследования коротких цилиндров. В таблице 1 представлены механические свойства и модули упругости испытанных материалов.

Таблица 1. Предел прочности при растяжении/сжатии и модуль упругости исследованных материалов.

Материал	σ_B^t , МПа	σ_B^c , МПа	E , ГПа
Чугун СЧ 10-40	104	404	100
Графит АРВ-1	13,8	37	11

Испытания цилиндров из серого чугуна. Цилиндры из серого чугуна были трех типоразмеров $D \times t$: 10×4 , 10×5 и 15×4 мм. В таблицу 2 сведены результаты испытания 9-ти цилиндров из чугуна: максимальные нагрузки, соответствующие началу разрушения всех испытанных образцов, и разрушающие напряжения, подсчитанные по формулам:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi t D}, \quad (1)$$

$$S_0 = \frac{P}{tD}, \quad (2)$$

где P – максимальная нагрузка, выдерживаемая образцом, t – толщина образца, D – его диаметр.

Средние значения напряжений, подсчитанных по формуле (1), оказались близки значениям прочности материала на растяжение.

Таким образом, для подсчета разрушающих напряжений при испытании металлических хрупких дисков по схеме «бразильского теста» может быть использована формула (1), рекомендуемая стандартом ASTM D3967–95а.

Таблица 2. Сопротивление разрушению чугуна, определенное по формулам (1) и (2).

образец	размер, мм	P , Н	σ_t , МПа (1)	S_0 , МПа (2)
1	10 × 4	5333	85,3	134
2	10 × 4	6028	96,2	151
3	10 × 4	6979	111	174
4	10 × 4	6847	109	171
5	10 × 4	7029	112	176
6	10 × 5	9009	115	180
7	10 × 5	8783	112	176
8	15 × 4	8290	87,9	138
9	15 × 4	7550	80,2	126
Средние величины			101	158,4

Испытания цилиндров из графита. Цилиндры из графита были трех типоразмеров $D \times t$: 8 × 4, 8 × 8 и 8 × 12 мм. Разрушение графитового образца происходит при максимальной нагрузке. В таблице 3 приведены результаты испытания графитовых образцов и сопротивление графита разрушению.

Таблица 3. Сопротивление разрушению графита, определенное по формулам (1) и (2).

образец	Размер мм	P , Н	σ_t , МПа	S_0 , МПа
1	8 × 4	307	6,1	9,6
2	8 × 8	660	6,6	10,3
3	8 × 8	695	6,9	10,9
4	8 × 8	595	5,9	9,3
5	8 × 12	1100	7,4	11,5
6	8 × 12	1108	7,4	11,5

Прочность графита, подсчитанная по формуле (1), оказалась примерно в 1,5–2 раза ниже истинной (см. таблицу 1), что можно объяснить более хрупким состоянием графита.

Испытание цилиндров, полученных с помощью высоковольтной консолидации порошков. *Исследование образцов сплава ВНЖ.* Для получения образцов тяжелого сплава ВНЖ методом высоковольтной консолидации использовался

промышленный порошок состава 90W–7Ni–3Fe, полученный механическим смешением компонент. Данные о составе и плотности порошка приведены в таблице 4.

Таблица 4. Состав промышленного порошка ВНЖ.

Элемент	ρ , г/см ³	Вес %	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³
W	19,25	остальное	
Ni	8,902	6,93	17,13
Fe	7,874	3,12	

Исследовали различные режимы спекания при изготовлении цилиндрических образцов из сплава ВНЖ. Варьировались подаваемое напряжение от 4,5 до 5,8 кВ и давление от 1 до 2,5 атм. Начало разрушения образцов связано с максимальными нагрузками, зафиксированными испытательной машиной.

Испытания образцов позволили определить уровни давления и импульсов напряжения при их компактировании, обеспечивающие оптимальные прочностные характеристики сплава ВНЖ. На рис. 2 приведены зависимости сопротивления материала разрыву от уровня импульса напряжения для образцов, спечённых под одинаковым давлением 200 и 250 МПа.

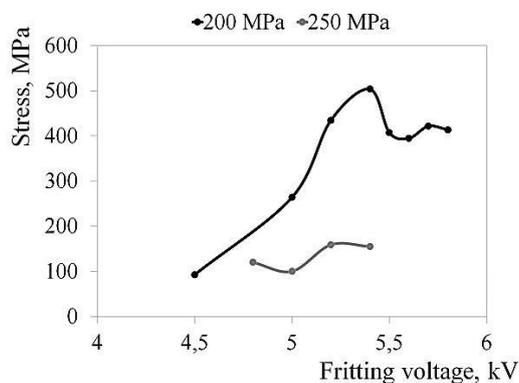


Рис. 2. Зависимость сопротивления разрыву от подаваемого напряжения при спекании при одинаковом давлении.

На данном графике наблюдается рост прочности образцов при постоянном давлении 200 МПа и увеличении напряжения до значения 5,4 кВ. Рост и некоторое последующее снижение и стабилизация прочности происходило на фоне развития пластической деформации, которая предшествовала хрупкому разрушению образцов.

Вторая серия образцов, изготовленных при давлении 250 МПа, показала абсолютно хрупкое разрушение без заметных следов пластической деформации.

Испытание образцов оксида алюминия, полученных методом СПС. Порошок Al_2O_3 помещался в графитовую матрицу и придавливался пуансонами с двух сторон с постоянной силой, и при этом нагревался пропусканием импульсного тока через матрицу.

Результаты испытания по схеме «бразильского теста» цилиндрических образцов диаметром $D = 10$ мм, изготовленных из порошка оксида алюминия методом электроимпульсной консолидации и подсчитанных по формуле (1), представлены на рис. 3.

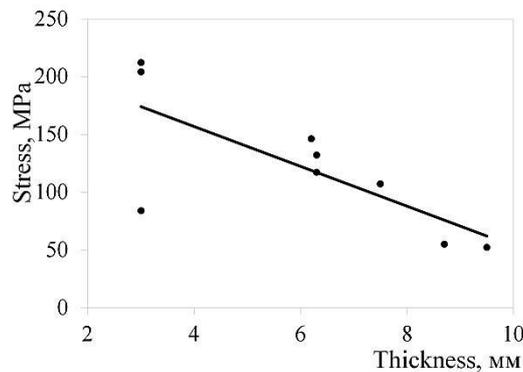


Рис. 3. Результаты испытания образцов оксида алюминия.

Отметим хорошее соответствие результатов, полученных испытанием коротких цилиндров по схеме «Бразильского теста» и результатов испытания тонких дисков оксида алюминия [5] диаметром 15 мм и толщиной 1,5 мм на изгиб на кольцевой опоре, полученных методом СПС из ультрадисперсного (УД) порошка шаровидной формы, – 171 МПа. Применение предварительного магнитно-импульсного прессования УД-порошка повысило его прочность до 202 МПа.

Заключение. Таким образом, расчетным путем, с помощью МКЭ, и экспериментально продемонстрирована возможность испытания малоразмерных цилиндрических образцов по схеме «бразильского теста» и косвенного определения прочности на растяжение материалов, полученных из порошков методом электроимпульсного воздействия.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10213).

Литература

- [1] ASTM D3967-95a. Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens.
- [2] Release 16.2 Documentation for ANSYS [electronic document] / ANSYS Inc. Electronic data and software (104019 files: 10660130531 bytes).
- [3] NAFEMS search engineering analysis and simulation — FEA, Finite Element Analysis, CFD, Computational Fluid Dynamics and Simulation. NAFEMS Ltd., Hamilton, United Kingdom.
- [4] A. V. Osintsev, V. Y. Goltsev, A. S. Plotnikov, Letters on materials, 7(1), (2017) 21–25.
- [5] А. Г. Жолнин, И. В. Ковалева, И. О. Пахило–Дарьял и др., Физика и химия обработки материалов, 2, (2016) 5–10.

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ НА РАЗРЫВ ОБРАЗЦОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

В. Ю. Гольцев и А. В. Осинцев

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия
e-mail: gvy587@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018055

Введение

Испытание хрупких материалов по схеме «бразильского теста» находит все большее применение для определения прочности материала при растяжении. Метод стандартизован в Соединенных Штатах Америки для определения хрупкой прочности горных пород [1, 2]. Рекомендованный стандартом размер образцов: диаметр – не менее 50 мм, толщина – 0,2–0,75 диаметра образца. Мы показали, что испытание по схеме «бразильского теста» малоразмерных образцов диаметром 10–15 мм и толщиной до 10 мм с успехом может быть применено для определения хрупкой прочности как металлических, так и неметаллических материалов, например, чугуна, графита [3]. В настоящем исследовании испытание по схеме «бразильского теста» применено для определения хрупкой прочности диоксида урана UO_2 , полученного методом горячего изостатического прессования. Развитие технологии производства ядерного топлива традиционными методами и методами электроимпульсного воздействия предполагает механическое испытание малоразмерных дисковых образцов (топливных таблеток) толщиной до 10 мм и диаметром 7–10 мм. В настоящей работе исследуется возможность использования формулы, рекомендованной стандартом ASTM D3967-95a, для оценки прочности на разрыв материалов различной степени хрупкости при их испытании по схеме «бразильского теста».

Испытание хрупких дисков по схеме «бразильского теста».
Детальный расчетный анализ нагружения малоразмерного

сплошного диска сжимающим усилием в диаметральной плоскости (по схеме «бразильского теста») представлен в работе [4]. Показано, что при нагружении дискового образца в его диаметральной плоскости возникают максимальные растягивающие напряжения, которые приводят к хрупкому разрушению малопластичных материалов. Расчет разрушающего напряжения осуществляется по формуле, рекомендованной стандартом ASTM D3967-95а,

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi t D}, \quad (1)$$

где P – величина максимальной нагрузки на штамп, сдавливающий диск, t – толщина диска, D – его внешний диаметр. Определяемое по этой формуле напряжение является средним растягивающим напряжением в диаметральной плоскости диска. Подсчитывали также величину S_0 по формуле:

$$S_0 = \frac{P}{tD}, \quad (2)$$

Результаты испытания двух различных по хрупкости материалов: серого чугуна и графита, показали [3], что определенное по формуле (1) сопротивление разрушению чугуна хорошо согласуется с пределом прочности материала при растяжении, а графита – отличается в 1,5 раза, что связано с большей хрупкостью последнего. Механические свойства исследованных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Механические и физические свойства исследованных материалов.

Материал	σ_B^P , МПа	$\sigma_B^{сж}$, МПа	E , ГПа
Серый чугун	104	404	100
Графит АРВ-1	13,8	37	7

Различная хрупкость материалов проявляется и в различном характере машинных диаграмм сжатия образцов по схеме «бразильского теста» (рис. 1а, 1б). В чугунных образцах трещины образуются в области контакта, где действуют максимальные касательные напряжения. Начало роста трещины связано с максимальной нагрузкой на образце. Плавное снижение нагрузки после максимума – медленное распространение трещины, отход одной половины образца от другой. Не отмечено взрывного разрушения, характерного для хрупкого разрыва от нормальных

напряжений. Обрыв диаграммы на данном уровне нагрузки связан с прекращением процесса деформирования образца. Есть предположение о разрушении чугуновых образцов под действием максимальных касательных напряжений, о чем свидетельствует их ступенчатый излом [3].

Разрушение графитового диска происходит динамически на практически линейном участке диаграммы (рис. 1b) при максимальной нагрузке с разделением образца иногда на несколько фрагментов. В графитовых образцах также выявлены начальные трещины в контактной области, которые служили источником разрушения образца.

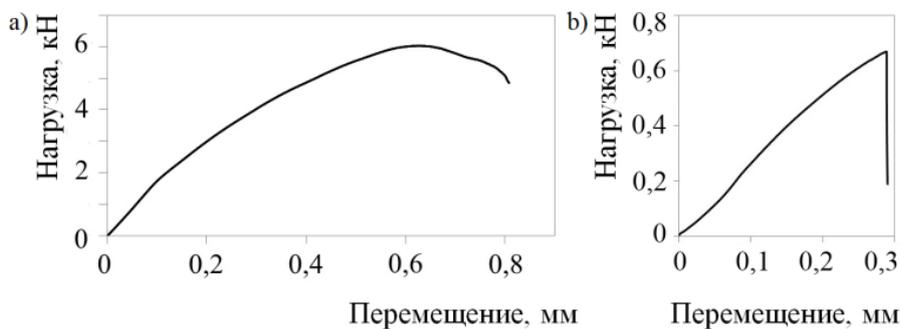


Рис. 1. Характерные диаграммы сжатия дисков из чугуна размером $D \times t$: 10×4 мм и графита размером 8×8 мм.

Усредненное значение сопротивления графита разрушению, подсчитанное по формуле (1), несколько возрастает (на 10%) с увеличением толщины образца в два раза.

Испытание аналогов топливных таблеток. В топливных таблетках присутствует центральное отверстие, предназначенное для отвода образующихся при тепловыделении газов. Были испытаны по схеме «бразильского теста» дисковые образцы с центральным отверстием, изготовленные из чугуна и графита. Наличие центрального отверстия в образце приводит к концентрации напряжений в области отверстия.

Испытания дисков с центральным отверстием, изготовленных из серого чугуна. Диски из чугуна имели следующие размеры: $D = 7,2$ мм, $t = 4$ мм, диаметр центрального отверстия $d = 1,2$ мм.

Разрушение диска с отверстием происходит по вертикальному диаметру, как диска без отверстия. Трещина берет начало на контуре центрального отверстия в точках пересечения с

вертикальным диаметром и распространяется вдоль этого диаметра до полного разделения образца. Характер разрушения – медленное контролируемое распространение трещины, аналогичное процессу разрушения сплошных образцов. Сопротивление материала разрушению σ_{th} и S_1 подсчитывали по формулам

$$\sigma_{th} = \frac{2P}{\pi(D-d)}, \quad (3)$$

и

$$S_1 = \frac{P}{t(D-d)}, \quad (4)$$

Сопротивление чугунных образцов разрушению, подсчитанное по формуле (3), оказалось в 1,5 раза меньше истинной механической характеристики (см. таблицу 1). Такой эффект снижения сопротивления материала разрушению при испытании образца связан с концентрацией напряжения у центрального отверстия.

Испытания дисков с центральным отверстием, изготовленных из графита. Испытаны диски из графита трех типоразмеров: диаметр всех дисков – 8 мм, толщина – 4, 8 и 12 мм. Диаметр центрального отверстия равен 1 мм для всех дисков.

Диаграмма сжатия образцов из графита с центральным отверстием линейна вплоть до хрупкого разрушения, как и у образцов без отверстия. Образцы разрушились абсолютно хрупко в диаметральной плоскости диска. Разрушение берет начало от центрального отверстия. На некоторых образцах наблюдали несколько дополнительных трещин, наряду с центральной, что характерно для хрупкого разрушения, сопровождающегося большим количеством осколков.

Усредненное сопротивление разрыву, определенное по формуле (3), для образцов с центральным отверстием оказалось почти в 2,5, а по формуле (4) в 1,5 раза меньше истинного (см. таблицу 1).

На рис. 2 приведены зависимости средних значений S_0 и S_1 от толщины графитовых образцов без центрального отверстия и с центральным отверстием.

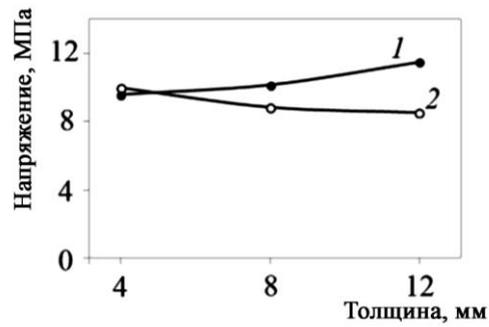


Рис. 2. Зависимости средних значений S_0 и S_1 от толщины графитовых образцов без центрального отверстия – 1 и с центральным отверстием – 2.

Анализ рис. 2 позволяет сделать вывод, что при толщине образцов из графита, равной 5 мм, сопротивление разрушению, оцениваемое по формулам (2) и (4), в 1,5 раза меньше истинного сопротивления материала разрыву и равны для сплошных образцов и образцов с центральным отверстием. Увеличение толщины образца в два раза может привести к ошибке результата не более 10%. Таким образом, результаты испытания образцов по схеме «бразильского теста», имеющих линейную машинную диаграмму сжатия, аналогичную диаграмме испытания графитовых образцов, могут быть использованы для формирования расчетной формулы оценки прочности материала при растяжении. Истинное сопротивление материала разрыву должно оцениваться по формуле

$$\sigma_B = \frac{1,5P}{tD}, \quad (5)$$

по результатам испытания сплошных образцов или

$$\sigma_B = \frac{1,5P}{t(D-d)}, \quad (6)$$

по результатам испытания образцов с центральным отверстием.

Испытание образцов ядерного топлива. По схеме «бразильского теста» испытаны топливные таблетки из диоксида урана, размер которых $D \times t$ приведен в таблице 2. Характер их разрушения аналогичен характеру разрушения графитовых образцов. Разрушение берет начало от центрального отверстия.

Уровень разрушающих напряжений для топливных таблеток хорошо согласуется по порядку величины со значениями разрушающего напряжения графитовых образцов, а расчетный уровень прочности – с истинным сопротивлением разрыву

графита АРВ-1. Поэтому графит АРВ-1 может рассматриваться в качестве модельного материала хрупкого ядерного топлива диоксида урана.

Таблица 2. Результаты испытания топливных таблеток.

№ образца	Размер, мм	P , Н	σ_{th} , МПа	S_1 , МПа
1	6,0 × 10	406	5,17	8,12
2	6,0 × 10	531	6,75	10,6
3	7,2 × 13	796	6,31	9,90
4	7,2 × 13	1488	11,8	18,5
5	8,3 × 10	351	3,06	4,80
6	8,3 × 10	382	3,33	5,23
7	8,3 × 10	612	8,50	12,7

Заключение

Результаты испытаний образцов по схеме “бразильского теста” показывают, что сопротивление разрушению, определенное по формуле, рекомендованной стандартом ASTM D3967-95а, для сплошных образцов из чугуна практически не отличается, а из графита отличается в 1,5 раза от истинной прочности материалов. При испытании образцов с центральным отверстием сопротивление разрыву отличается соответственно в 1,5 и почти в 2,5 раза от истинной прочности материалов. Обосновано применение графита АРВ-1 в качестве модельного материала ядерного топлива диоксида урана при определении сопротивления его разрыву. Продемонстрирована возможность испытания ядерного топлива (топливных таблеток) по схеме “бразильского теста” с косвенной оценкой сопротивления материала хрупкому разрушению по предложенной формуле.

Статья написана в рамках программы по повышению конкурентоспособности НИЯУ «МИФИ».

Литература

- [1] ASTM D3967-95а. Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens.
- [2] Q. Z. Wang, X. M. Jiaa, S. Q. Kou, Z. X. Zhang, P. A. Lindqvist, Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 41(2), (2004) 245–253.
- [3] V. Y. Goltsev, A. V. Osintsev, A. S. Plotnikov, Letters of Materials. 7(1), (2017) 21.
- [4] V. Y. Goltsev, A. V. Osintsev, A. S. Plotnikov, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 218, (2017) 012006.

СПЕКАНИЕ КОМПОЗИТОВ ИЗ ПОРОШКОВ ЛИТОЙ ОКСИДНОЙ И ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

**В. А. Горшков¹, В. И. Юхвид¹, П. А. Милосердов¹,
В. И. Румянцев² и Я. Г. Дятлова²**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия

²ООО «Вириал», Санкт-Петербург, 194156 Россия
e-mail gorsh@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018056

Режущая керамика один из наиболее перспективных инструментальных материалов, удельный вес которого в металлообработке постоянно возрастает. Повышенный интерес к керамическим режущим материалам обусловлен их значительной жаро- и износостойкостью по сравнению с быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. За счет применения таких материалов можно резко повысить скорости резания (в 1,5–8 раз по сравнению с твердосплавными инструментами) и снизить время обработки в 2–3 раза. Современная керамика должна обладать высокими эксплуатационными свойствами: твердостью, прочностью (в том числе усталостной), термостойкостью, вязкостью разрушения, теплопроводностью, малым коэффициентом термического расширения (КТР) и пониженной реакционной способностью по отношению как к окружающей среде, так и к обрабатываемому материалу. Причем требования эти должны выполняться в широком интервале температур (вплоть до 1000–1200°C). Оксид алюминия, наиболее распространенный керамический инструментальный материал, обладает высокой красностойкостью, которая с нагревом снижается значительно меньше, чем у других инструментальных материалов, и химической стабильностью к большинству

обрабатываемых материалов, в частности к чугуны и сталям. Часто для повышения эксплуатационных свойств его используют в композициях с другими соединениями: MgO, ZrO₂, Si₃N₄, Cr₂O₃ и т.д. [1–3].

Основными промышленными способами получения режущей керамики являются традиционные энергозатратные методы порошковой металлургии. В последнее время в ИСМАН проведены исследования по синтезу литой оксидной и оксинитридной керамики на основе твердых растворов Al₂O₃–Cr₂O₃ и Al₂O₃–AlN в режиме горения методами СВС-металлургии [4–6]. Этот подход позволяет получать широкий спектр соединений и материалов в жидкофазном (литом) состоянии с использованием высокоэкзотермических смесей термитного типа.

В настоящей работе исследована возможность получения оксидных материалов в виде слитков с последующим их механическим переделом в порошки различных фракций для изготовления и испытаний режущего инструмента.

Составы исходных смесей для синтеза слитков Al₂O₃–Cr₂O₃ и Al₂O₃–AlN рассчитывали по следующим химическим схемам: $MeO_x + Al/Cr + Cr_2O_3/AlN \rightarrow Al_2O_3-Cr_2O_3/Al_2O_3-AlN + Me_xAl$, где *Me*: Cr, Fe, Mo и др.

Смеси (CrO_x, Fe₂O₃, Mo₃)/Al с добавками Cr₂O₃ и AlN способны гореть в широком интервале соотношения компонентов (при содержании добавок не более 50% вес.). Синтезы проводили в СВС-реакторах объемом 3л, 5л и 20л в атмосфере азота при начальном давлении 5 МПа. Массу исходных смесей варьировали от 20 до 3000г. Смеси сжигали в кварцевых или графитовых формах диаметром 20–100 мм и высотой слоя 50–250 мм. Конечные продукты охарактеризованы методами химического, рентгенофазового и локального микроструктурного анализов. Определены оптимальные условия синтеза твердых растворов Al₂O₃–Cr₂O₃ с любым заданным соотношением оксидов алюминия и хрома, а также фазы наиболее стабильного оксинитрида алюминия Al₅O₆N. Полученные слитки измельчали в щековой дробилке и на установке шаровых мельниц в порошки с размером частиц менее 100 мкм. В ООО «Вириал» переданы порошки литых твердых оксидных растворов Al₂O₃–Cr₂O₃ и

оксинитрида алюминия Al_5O_6N для проведения исследования по возможности использования их для изготовления режущих инструментов и их испытаний. На первом этапе работ исходные керамические порошки с размером частиц до 100 мкм были измельчены в планетарной мельнице в течение 12-ти часов в среде изопропилового спирта мелющими телами из ZrO_2 до размера частиц – d_{50} -3,7 мкм.

Режим спекания для порошков подбирался на основании результатов физико-механических свойств полученной керамики.

Из спеченных образцов, обладающих лучшими физико-механическими свойствами, были изготовлены сменные режущие пластины (СМП) типа SNGN20408, на которых были определены режущие свойства в сравнении с импортным аналогом - фирма ISKAR IN23 (состав: Al_2O_3 -TiCN). Наиболее близкие с импортным аналогом ISKAR IN23 свойства показали режущие пластины, изготовленные из СВС-порошков литых твердых оксидных растворов $Al_2O_3/Cr_2O_3 = 95/5$.

Выводы:

1. Проведенные испытания подтверждают возможность использования оксидной и оксинитридной керамики, полученной методом СВС-металлургии, для изготовления режущих пластин.

2. Структура спеченной режущей керамики содержит включения крупных зерен оксидов и оксинитридов литых СВС-порошков, что является причиной появления сколов при испытании режущих свойств керамики.

3. Для улучшения эксплуатационных свойств режущего инструмента необходимо уменьшить размер частиц СВС-порошков (до субмикронного или наноразмерного уровня).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №16-08-00499.

Литература

[1] А. В. Бобровский, О. И. Драчев, А. В. Рыбьяков, Резание цветных металлов, СПб.: Политехника, 2001.

- [2] Н. В. Новиков, Синтетические сверхтвердые материалы: Применение синтетических сверхтвердых материалов, Киев: Наук. думка, 1986.
- [3] А. Р. Маслов, Инж. Журнал: справ. Прил, 9, (2008) 3–24.
- [4] V. A. Gorshkov, P. A. Miloserdov, I. D. Kovalev, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 26(1), (2017) 60–64.
- [5] В. А. Горшков, А. Г. Тарасов, В. И. Юхвид, Химическая физика, 29(4), (2010) 51–55.
- [6] В. А. Горшков, П. А. Милосердов, В. И. Юхвид, Перспективные материалы, 6, (2016) 43–48.
- .

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ КОСМИЧЕСКИХ СПУТНИКОВЫХ СИСТЕМ

**В. Н. Гульбин¹, Н. С. Колпаков¹, А. А. Непапушев²,
С. И. Росляков² и Д. О. Московских²**

¹АО «Инженерно-маркетинговый центр Концерна «Вега»

²НИЦ «Конструкционные Керамическое Наноматериалы»,
НИТУ «МИСиС»

e-mail: vngulbin@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018057

Алюмоматричные композиционные материалы (АКМ), армированные различными частицами, представляют значительный интерес как класс материалов, способный к расширенным структурным и функциональным приложениям. Благодаря легкости, высокой прочности, высокого удельного модуля, низкого коэффициента термического расширения и хорошего сопротивления износу эти материалы нашли применение в аэрокосмической области для изготовления корпусных изделий базовых несущих конструкций (БНК) для защиты электронных компонентов в бортовых средствах оперативного управления и контроля космических спутниковых систем. Задача повышения радиационной стойкости БНК является крайне актуальной в связи с тем, что, находясь в космическом пространстве, они подвергаются воздействию интенсивного ионизирующего излучения, состоящего из потока первичных заряженных частиц (электроны, протоны и тяжелые заряженные частицы), и вторичных излучений (нейтроны и гамма лучи) — продуктов ядерных превращений, связанных с первичными частицами. Есть несколько факторов влияющих на выбор и использование материалов для радиоактивного экранирования, они должны эффективно ослаблять падающее

излучение, иметь высокую прочность, устойчивость к повреждениям, хорошие тепловые свойства, а также быть экономически эффективными. Карбид бора (B_4C) является твердой (9,5 + по шкале Мооса), имеющей низкий удельный вес ($2,52 \text{ г/см}^3$) ковалентной керамикой, что делает её привлекательной для таких применений, где необходимы высокие износостойкость и ударопрочность. При этом борсодержащие материалы, такие как B_4C и W_2B_5 , являются отличными поглотителями различных видов излучения в связи с высоким сечением захвата тепловых нейтронов. В свою очередь алюминиевые сплавы по-прежнему являются предметом интенсивных исследований в связи с их низкой плотностью, дающей дополнительные преимущества при использовании в аэрокосмической отрасли. Сочетание Al и борсодержащих компонентов позволяет получать композиционные материалы, эффективно поглощающие нейтроны и обладающие высокой прочностью и твердостью совместно с низкой плотностью.

Для получения таких материалов в данной работе предлагается подход, позволяющий получить плотный алюмоматричный композит, легированный добавками борсодержащих материалов, путём совмещения методов высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и последующего искрового плазменного спекания (ИПС). В работе использовались два состава: 1) Al + 20% вес. W + 20% вес. B_4C и 2) Al + 30% вес. W_2B_5 . ВЭМО проводили в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» при скорости вращения водила 694 об/мин и $K = 1.0$ в течение 15 мин в среде аргона. Данные рентгенофазового анализа спеченных образцов представлены на рис. 1 и 2. Как видно из представленных рентгенограмм, после ИПС состава 1 некоторое количество алюминия взаимодействует с свободным вольфрамом с образованием фазы WAl_{12} . При этом фазовый состав для обеих систем в целом остается неизменным. Исследования, проведенные с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что частицы наполнителей равномерно распределены в алюминиевой матрице (рис. 3а, 3б). При более детальном рассмотрении можно увидеть, что хрупкие частицы добавок находятся в пластичной матрице алюминия (рис. 4). На спеченных образцах была измерена твердость на

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЛНЫ СВ-СИНТЕЗА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ

П. Ю. Гуляев

ФГБОУ ВО Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, 628012 Россия
e-mail: p_gulyaev@ugrasu.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018058

Основной проблемой при введении инертных функциональных порошковых добавок, которые не участвуя в реакции горения, придают конечным продуктам СВ-синтеза свои специфические функциональные свойства [1] или направлено изменяют структуру и физико-механические свойства конечного продукта [2], является определение предельно допустимой массовой доли инерта, когда возникает потеря тепловой устойчивости волны горения СВ-синтеза. Для регистрации распространения волны горения использовался оптико-электронный комплекс микропирометрии наносекундного разрешения на базе сверхскоростной телевизионной камеры «ВидеоСпринтNG» (ЗАО НПК Видеоскан, Россия) с фотоумножителем на микроканальной пластине, электронно-оптическим преобразователем и оптическим наносекундным затвором «Nano-Gate» [3]. Методика эксперимента состояла в определении средней скорости V и температуры T фронта горения СВ-синтеза эквимольной смеси порошков никеля (ПНК-УТЗ) и алюминия (ПА-4) с инертной добавкой порошка из конечных продуктов синтеза Ni_1Al_1 , массовая доля которого Δ изменялась от 0 до 30% с шагом в 2,5%. Выбор добавки обусловлен тем, что одинаковая теплоемкость инерта и продуктов синтеза позволяет оценить эффективность внутреннего теплоотвода при изменении дисперсности добавки в условиях равных массовых долей порошков [4].

Экспериментальные диаграммы $V = f(T)$ состояния волны горения приведены ниже на рис.1–3 для различной дисперсности инерта.

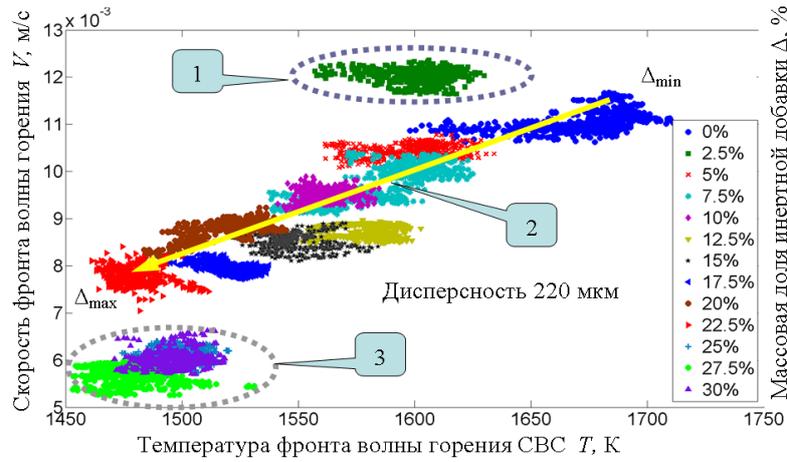


Рис. 1 Макрокинетические параметры волны горения в системе Ni–Al с размером частиц инертной добавки 220 мкм.

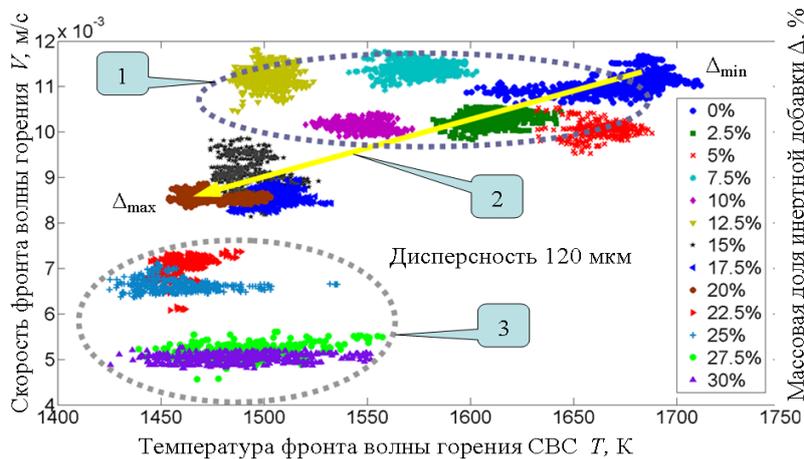


Рис.2. Макрокинетические параметры волны горения в системе Ni–Al с размером частиц инертной добавки 120 мкм.

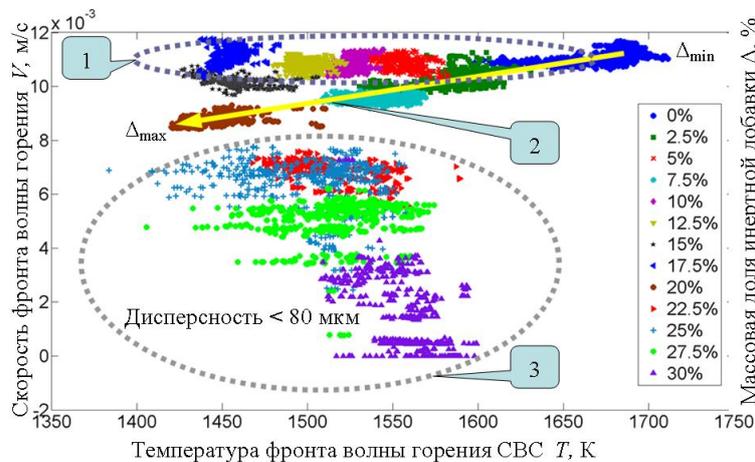


Рис.3. Макрокинетические параметры волны горения в системе Ni–Al с размером частиц инертной добавки не более 80 мкм.

На всех диаграммах тепловой устойчивости СВ-синтеза можно выделить три характерные области: 1 и 3 – известные предельные режимы горения, 2 – линейная область «управляемого» СВС.

Увеличение контактной поверхности теплоотвода в инерт приводит в области 3 к появлению гистерезисной зависимости скорости реакции СВ-синтеза от температуры. Ранее было показано [5], что для распознавания нестационарных явлений, которые возникают в результате потери тепловой устойчивости волны и разрыва фронта реакции на несколько высокотемпературных очагов, удобно применять методы дифференциальной хроноскопии с последующим Фурье или Траце-анализом. Такой подход позволяет сформулировать задачу анализа термодиффузионной неустойчивости волны горения СВ-синтеза в классической постановке вопроса о пространственной и временной когерентности волнового фронта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-01475 и проекта № 13-01-20/28 ВНШ «Арктические СВС наноматериалы» ЮГУ.

Литература

- [1] X. J. Song, P. Yu. Gulyaev, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26, (2016) 1878–1884.
- [2] P. Yu. Gulyaev, *Int. Res. J.*, 12–1, (2013) 74–77.
- [3] M. P. Boronenko, P. Yu. Gulyaev, *Scientific Visualization*, 7, (2015) 102–108.
- [4] H. Z. Cui, I. P. Gulyaev, *High Temperatures - High Pressures*, 44, (2015) 83–92.
- [5] P. Yu. Gulyaev, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, 93, (2015) 012021.

ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИНАМИКА ОЧАГОВ ГОРЕНИЯ В ВОЛНЕ СВЧ

А. В. Долматов и А. А. Алимпиев

ФГБОУ ВО Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, 628011 Россия
e-mail: adolmatov@bk.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018059

Распространение волны СВЧ в режимах близких к неустойчивому горению характеризуется наличием областей с существенной депрессией реакции, которые способствуют расслоению и даже грануляции продуктов синтеза. Использование данного явления для производства порошков с заданной дисперсностью обуславливает актуальность исследования закономерностей горения в неустойчивых режимах.

На базе системы Ni–Al выполнено экспериментальное исследование эволюции отдельных очагов в волне СВЧ. Для управления тепловым эффектом реакции в шихте варьировалась массовая доля Ni от стехиометрии Ni₃Al до NiAl с шагом 0.5%. Плотность шихты при комнатной температуре была подобрана так, чтобы горение с образованием Ni₃Al являлось критическим. Контроль высокотемпературного синтеза осуществлялся оригинальной микротепловизионной системой с пространственным и временным разрешением 5.8 мкм и 1 мс соответственно [1].

На рис. 1 представлено развитие очага горения вдоль фронта волны СВЧ – ось X, в то время как сам фронт реакции перемещался в направлении оси Y. Размер области наблюдения по X составлял 7.3 мм, а по Y – 1.87 мм. Для изучения динамики очагов горения применялась оригинальная методика хроно-топографического анализа [2]. Она позволила: отслеживать в дискретной среде точки с одинаковыми стадиями высокотемпературного синтеза; изучать динамику их пространственного распределения; идентифицировать на

изображениях отдельные очаги и определять статистическое распределение их параметров в процессе СВС.

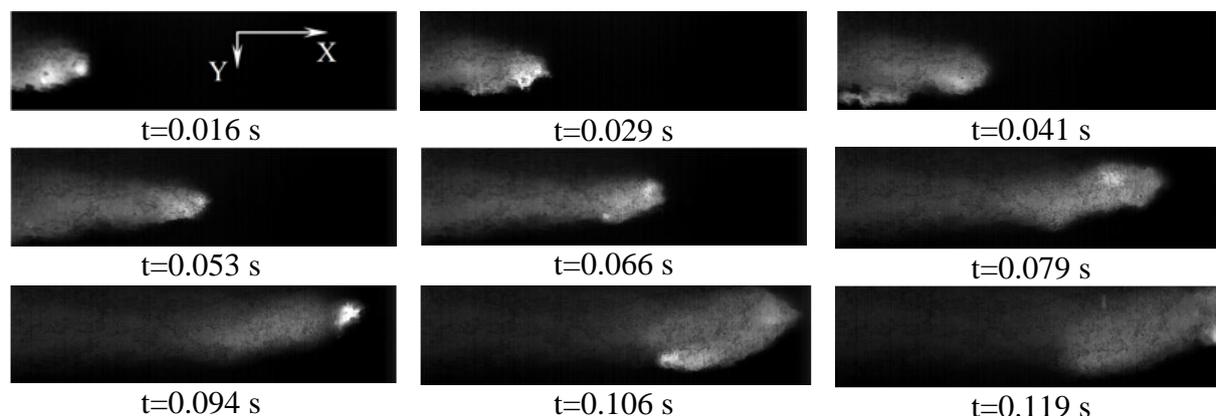


Рис. 1. Развитие очага горения вдоль фронта волны СВС.

Ступенчатая зависимость координаты фронта волны горения от времени описывается во многих экспериментальных работах, посвященных СВС. Она демонстрирует интервалы времени, когда реакция находится в состоянии депрессии и активного развития в пространстве. Авторами настоящей работы результаты микротепловизионной съемки представлены в виде хронографической карты, которая показывает величину смещение фронта волны СВС (ΔY) в зависимости от сечения X и момента времени t (рис. 2). По ней отчетливо видно, что развитие очагов вдоль фронта волны подобно распространению самого фронта реакции, - имеется стадия быстрого смещения границы очага в направлении оси X с резким повышением температуры в нем (стадия вспышки), и стадия депрессии реакции, сопровождающаяся понижением температуры.

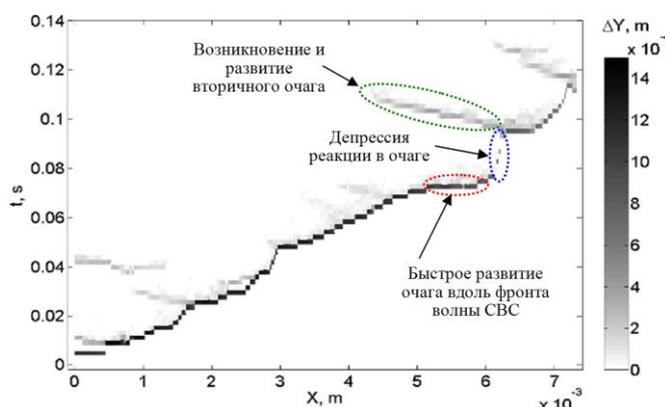


Рис. 2. Хронографическая карта процесса СВС.

В качестве примера на рис. 2 подчеркнута одна из областей быстрого смещения границы очага вдоль фронта волны СВС и одна из областей депрессии реакции горения в очаге. Хронографическая карта процесса СВС также показывает, что переход от стадии депрессии реакции к стадии вспышки сопровождается появлением вторичного очага, который распространяется вдоль фронта волны СВС, но в обратном направлении по отношению к первичному очагу. Пример возникновения и развития вторичного очага, отраженный на хронографической карте (рис. 2), показан на кадрах микротепловизионной съемки рис. 1, которые были зарегистрированы в моменты времени: 0.094, 0.106 и 0.119 с. Вторичные очаги по сравнению с первичными имеют меньшую скорость распространения вдоль фронта волны СВС. При малом тепловом эффекте реакции в системе Ni–Al практически все вторичные очаги гаснут. С ростом величины теплового эффекта наблюдались случаи, когда распространение первичного очага прекращалось, а процесс СВС продолжал развиваться по треку вторичного очага, т.е. менялось направление распространения очага вдоль фронта волны горения.

Топографическая карта процесса СВС (рис. 3) белым цветом представляет области, в которых происходило распространение очагов горения вдоль фронта волны реакции. Максимальная температура в этих областях достигала 1650–1670°C. Черным цветом представлены области депрессии реакции, где температура не превышала 1400°C.

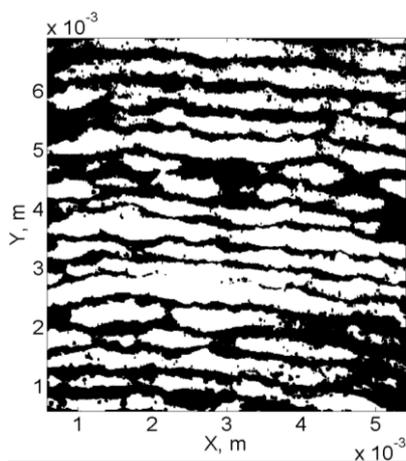


Рис. 3. Топографическая карта процесса СВС в образце с шихтой стехиометрии Ni_3Al .

Топографическая карта позволяет оценить, как депрессия горения в процессе СВС способствует структуризации конечного продукта, и определить характерные размеры областей образца с высокой глубиной реагирования исходных компонент.

В эксперименте также изучалось влияние реакционных ячеек, находящихся во фронте волны СВС, на температурную динамику ранее образовавшихся реакционных ячеек. Для этого в анализируемом сечении X_0 велось наблюдение за динамикой максимальной температуры очагов, идентифицированных на кадрах тепловизионной съемки (рис. 4). Типичные результаты этих исследований представлены на рис. 5.

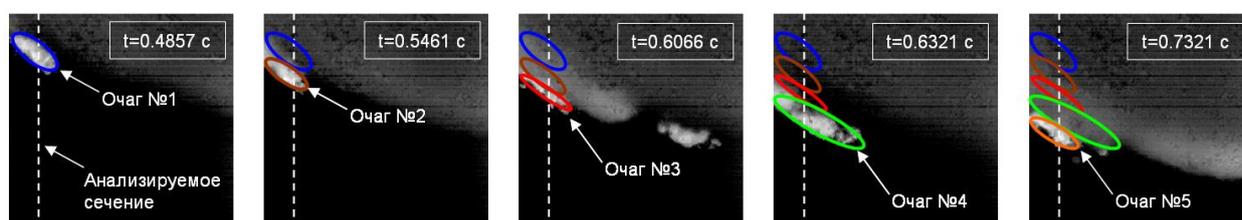


Рис. 4. Анализ динамики горения в реакционных ячейках.

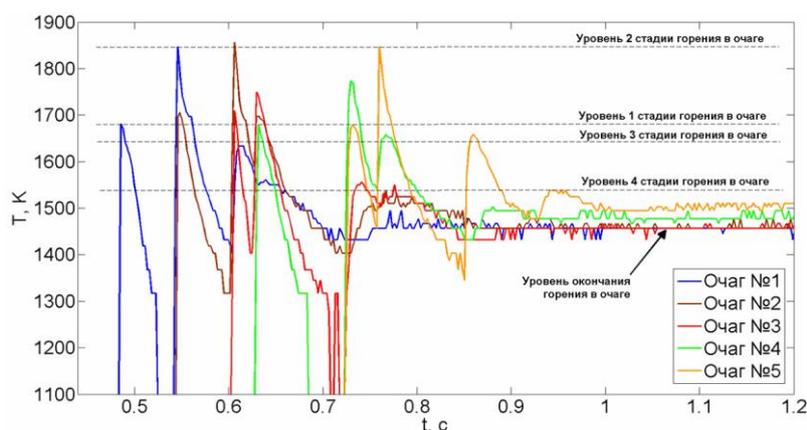


Рис. 5. Термограммы максимальной температуры в анализируемом сечении очагов.

Установлено, что в режимах близких к неустойчивому горению термограммы реакционных ячеек имеют несколько характерных пиков. Причем возникновение каждого пика очень хорошо синхронизовано во времени с моментами возникновения новых ячеек горения в наблюдаемом сечении фронта волны СВС. На основе этих данных можно предположить, что рост слоя продуктов между частицами горючего и окислителя происходит не непрерывно в результате реакционной диффузии, а дискретно,

т.е. процесс диффузии и перемешивания исходных компонент отделен от процесса горения, который испытывает стадии депрессии и активации. Причем реактивация происходит под воздействием вновь возникающей ячейки горения во фронте волны синтеза. Подобный сценарий вероятен, когда на процессы в реакционной ячейке велико влияние как внутреннего, так и внешнего теплоотвода. После возникновения слоя продуктов большой теплоотвод подавляет реакцию горения. Образование новой ячейки горения во фронте волны, как минимум, блокирует со стороны исходной смеси внешний теплоотвод ранее образованной ячейки, и создает в ней условия для возобновления реакции горения. Активация и депрессия горения при таком дискретном образовании продукта в реакционной ячейке должны вести к его структуризации, которую можно попытаться использовать для создания субмикронных порошков. Изучение влияния фронта волны СВС на формирование продукта в ранее образовавшихся реакционных ячейках требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Работа поддержана РФФИ в исследовательских проектах № 18-08-01475, 18-47-860018, а также грантом №13-01-20/28 "Ведущая научная школа Югорского государственного университета".

Литература

- [1] М. Р. Boronenko, А. Е. Seregin, Р. Yu. Gulyaev, I. V. Milyukova, *Scientific Visualization*, 7, (2015) 102–108.
- [2] А. V. Dolmatov, G. M. Berestok, *Bulletin of Ugra State University*, 3(46), (2017) 64–73.

ОПТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ УСАДКИ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ МИКРОВОЛНОВОМ СПЕКАНИИ

**С. В. Егоров, Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, И. В. Плотников,
К. И. Рыбаков, А. А. Сорокин и В. В. Холопцев**

ФГБНУ Федеральный исследовательский центр Институт
прикладной физики Российской академии наук,
Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: rybakov@appl.sci-nnov.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018060

Важнейшей характеристикой процесса спекания является температурная зависимость уплотнения материала. Для определения кинетики уплотнения материала необходимо измерение его относительной линейной усадки $\varepsilon = \Delta d/d_0$, где Δd – изменение линейного размера образца при спекании, d_0 – начальный линейный размер. Вместо проведения серии экспериментов по нагревому идентичных образцов до ряда различных температур целесообразно использовать непрерывное измерение усадки в ходе нагрева одного образца. В условиях микроволнового нагрева применение контактного метода дилатометрии [1, 2] значительно усложняется из-за наличия неоднородных распределений интенсивности электромагнитного поля в нагревной камере и температуры в материале, а также из-за особенностей поглощения микроволнового излучения материалом контактного элемента дилатометра. В последние годы в ряде работ представлен бесконтактный метод дилатометрии, основанный на анализе оптических изображений нагреваемого образца [3, 4]. В данной работе представлены результаты разработки системы оптической дилатометрии и ее применения для исследования уплотнения в процессах высокоскоростного спекания керамических материалов, осуществляемых при использовании нагрева микроволновым излучением на частоте 24 ГГц.

Образцы для спекания были изготовлены из порошка Al_2O_3 с добавкой 0,05 масс. % MgO (AES-11C, Sumitomo Chemical Co. Ltd, Япония, средний размер частиц 0.45 мкм) в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 2,5 мм. Начальная плотность порошковых прессовок составляла около 60%. Спекание образцов проводилось в рабочей камере гиротронного комплекса, работающего в непрерывном режиме генерации с автоматически регулируемой микроволновой мощностью до 5 кВт [5]. Образцы помещались в центре сквозного отверстия теплоизоляционной сборки, изготовленной из пористого оксида алюминия (99,5% Al_2O_3) диаметром 70 мм и длиной 150 мм. Теплоизоляционная сборка с образцом располагалась приблизительно в средней части рабочей камеры (характерный размер камеры $L \approx 50 \lambda_{\text{э.м.}}$, где $\lambda_{\text{э.м.}} = 1,25$ см – длина электромагнитной волны). Температура образца измерялась неизолированной термопарой В-типа (Pt+30%Rh/Pt+6%Rh), головка которой касалась его поверхности. Все процессы микроволнового спекания проводились в вакууме при остаточном давлении в рабочей камере 0,1 Торр.

Для регистрации изменений размера спекаемого образца при нагреве интенсивным микроволновым излучением была разработана специальная система получения оптических изображений нагреваемых образцов. Основными элементами оптической системы дилатометрии являются цифровая монохромная камера с повышенной чувствительностью в ближнем инфракрасном диапазоне и оптический объектив, позволяющий с высоким разрешением регистрировать малые пространственные изменения образца при его уплотнении. Важным элементом оптической системы является узел вывода оптического излучения из рабочей камеры гиротронного комплекса, который должен удовлетворять следующим требованиям:

- Оптическое окно вывода излучения из рабочей камеры должно быть выполнено из кварца, иметь вакуумную герметичность с рабочей камерой и обеспечивать надежную защиту от попадания интенсивного микроволнового излучения на элементы оптической системы. Для выполнения последнего условия использовалось оптическое окно, изготовленное в виде сэндвича

из двух кварцевых стекол, между которыми циркулирует проточная дистиллированная вода.

- Необходимо обеспечение соосности всех оптических элементов с оптическим окном ввода и образцом, расположенным в рабочей камере внутри теплоизоляционной сборки. Вместе с тем, для точной настройки оптической системы должна существовать возможность осуществления небольших перемещений ($\sim 1\text{--}5$ мм) оптического узла в осевом и вертикальном направлении.

- В системе вывода оптического излучения необходим также инфракрасный светофильтр.

Для измерения размеров холодного образца до и после микроволнового нагрева в оптической системе использовалась коаксиальная оптоволоконная подсветка.

На рис. 1а приведена фотография внешней части оптической дилатометрической системы - узла вывода оптического излучения с объективом и монохромной камерой, присоединенного к рабочей камере гиротронного комплекса. Промышленная монохромная камера NET 3iCube с CMOS-сенсором размером 1/2 дюйма имеет разрешение по горизонтали и вертикали 1280×1024 пикс, максимальную частоту кадров 60 кадров в секунду и максимальную скорость передачи данных 5 Гбит/с. Управление настройками камеры, а также передача потока видеоданных на компьютер осуществляется по интерфейсу USB 3.0. Оптическая система позволяет наблюдать образец диаметром около 10 мм во весь размер кадра и проводить измерения малых усадок в реальном времени. Проведенная прямая калибровка с эталонными масштабами показала возможность достаточно четкой регистрации объекта минимального размера 0,05–0,1 мм, расположенного на рабочем расстоянии от объектива. На рис. 1б представлена схема внутренней части дилатометрической системы, состоящей из теплоизоляционной сборки с внутренним креплением образца и термопарой. Автоматическое управление яркостью изображений с камеры, передача и запись последовательности изображений в компьютер, отображение на экране монитора осуществлялось с помощью программного обеспечения Stream Pix 7 (NORPIX, Канада).

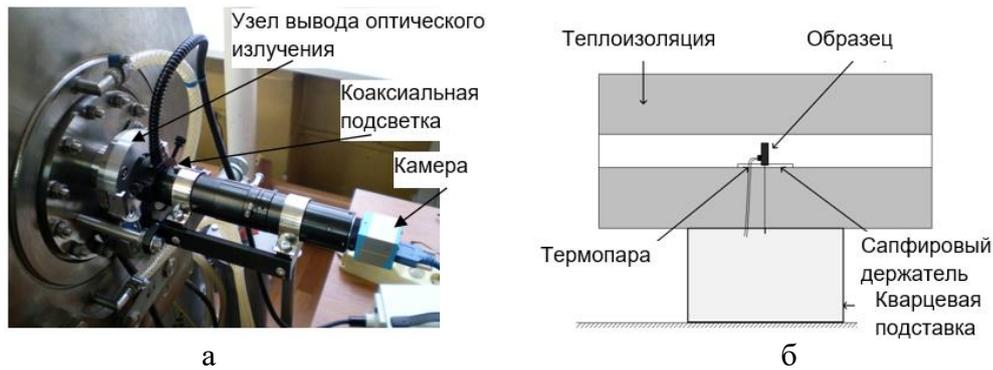


Рис. 1. Фотография собранной оптической дилатометрической системы, установленной на рабочей камере гиротронного комплекса (а); схема внутренней части дилатометрической системы (б).

Разработанная система оптической дилатометрии была применена для прямого наблюдения процесса высокоскоростного уплотнения материала при нагреве интенсивным микроволновым излучением. На рис. 2 представлены изображения образца внутри теплоизоляционной сборки в различные моменты процесса спекания.

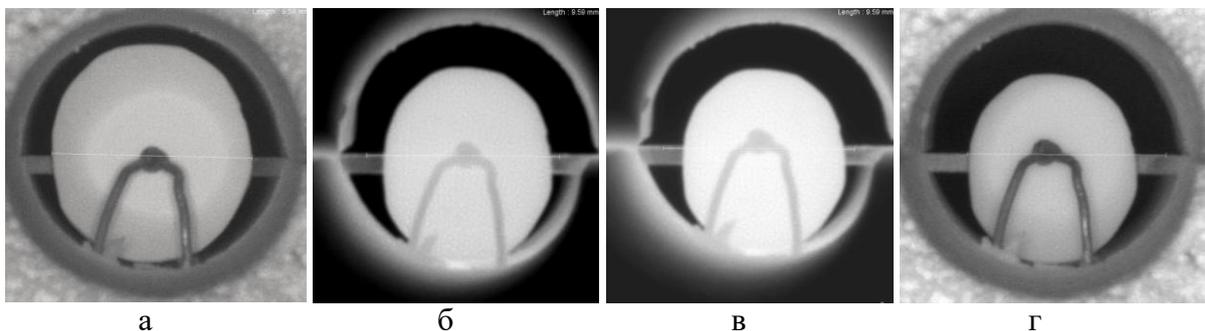


Рис. 2. Изображения образца: а) до начала процесса спекания (при комнатной температуре T_0); б) в момент начала развития тепловой неустойчивости ($T = 1420$ °C); в) в момент достижения максимальной температуры спекания ($T = 1550$ °C); г) после спекания (T_0).

Измерения размера образца на полученных изображениях позволили построить дилатометрическую кривую его усадки, происходящей в процессе микроволнового спекания (рис. 3). На приведенной дилатометрической зависимости наблюдается область температур (от ~ 1390 °C до 1430 °C) с заметным увеличением скорости усадки (отмечена кругом на рис. 3). При этом относительная величина самой усадки ε , накапливающейся в этой области, не превышала 4–5%. Измеренная методом

гидростатического взвешивания в дистиллированной воде конечная плотность материала после спекания составила 98,5% от теоретической плотности.

На рис. 4 изображены временные зависимости температуры образца и величины микроволновой мощности на высокотемпературной стадии процесса спекания. На этом же рисунке показано изменение скорости усадки образца $|d\varepsilon/dt|$. Зависимость скорости усадки от времени характеризуется наличием резкого нарастания ее величины – приблизительно в 2,5 раза за 16 с. Пик скорости усадки приблизительно совпадает с моментом начала спада микроволновой мощности, автоматически регулируемой с целью поддержания заданной скорости нагрева. Полное время уплотнения на высокотемпературной стадии процесса составило менее 5 мин.

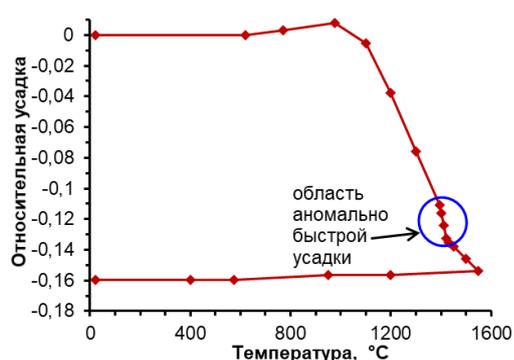


Рис. 3. Дилатометрическая кривая усадки образца.

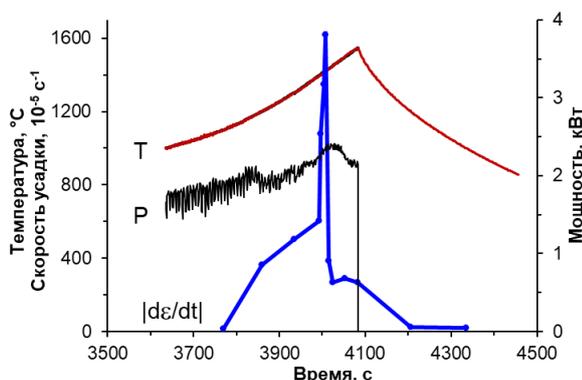


Рис. 4. Временные зависимости температуры образца T , микроволновой мощности P и скорости усадки образца $|d\varepsilon/dt|$ на высокотемпературной стадии процесса спекания.

Такая динамика уплотнения характерна для процессов высокоскоростного спекания (flash sintering) и объясняется развитием тепловой неустойчивости. При величине мощности объемного тепловыделения, превышающей некоторое пороговое значение ($\sim 10\text{--}40 \text{ Вт/см}^3$), по-видимому, происходит размягчение (расплавление) приповерхностных слоев частиц, обогащенных дефектами. При этом в материале увеличивается коэффициент поглощения микроволнового излучения, что приводит к снижению величины микроволновой мощности, требующейся для поддержания нагрева с заданной скоростью. В приповерхностных слоях ускоряются процессы диффузионного

массопереноса, что приводит к резкому увеличению наблюдаемой скорости усадки. По мере достижения полного локального уплотнения область с расплавленными границами зерен, в которой реализуется максимум энерговыделения, перемещается в виде фронта из внутренней области образца к его периферии. Таким образом достигается быстрое уплотнение во всем объеме образца. Данный механизм высокоскоростного спекания не зависит от природы объемного тепловыделения – микроволновый нагрев или нагрев постоянным током, подводимым к образцу через приложенные к нему электроды [6].

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали возможность использования системы бесконтактной оптической дилатометрии в процессах высокоскоростного микроволнового спекания с высоким уровнем интенсивности электромагнитного излучения. Разработанный подход позволил наблюдать особенности уплотнения материала при спекании непосредственно в электромагнитном поле микроволнового излучения без использования дополнительных поглотителей. Разработанная система обеспечивает достаточно хороший контраст изображений при высоких температурах и позволяет регистрировать малые изменения размеров образца.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01530).

Литература

- [1] G. Link, S. Rhee, M. Thumm, in *Advances in microwave and radio frequency processing (Proc. 8th Intern. Conf. on Microwave and Radio Frequency Processing)*, ed. by M. Willert-Porada, Springer, Berlin–Heidelberg, 2006, p. 506-513.
- [2] J. Bossert, C. Ludwig, J. R. Opfermann, *Ibid*, p. 514-520.
- [3] D. Zymelka, S. Saunier, D. Goeuriot, J. Molimard, *Ceram. Int.*, 39, (2013) 3269–3277.
- [4] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C. P. Carry, S. Saunier, *Materials and Design*, 88, (2015) 98–105.
- [5] Yu. Bykov, A. Eremeev, M. Glyavin et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32, (2004) 67–72.
- [6] Ю. В. Быков, С. В. Егоров, А. Г. Еремеев, И. В. Плотников, К. И. Рыбаков, А. А. Сорокин, В. В. Холопцев, *ЖТФ*, 88, (2018) 402–408.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА С
ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ
МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОР
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ОКСИДНЫМИ
ЦЕНТРАМИ

С. Ф. Забелин¹, В. А. Зеленский², И. В. Трегубова² и
А. Г. Гнедовец²

¹Забайкальский государственный университет, Чита, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова
РАН, Москва, Россия
e-mail: s.zabelin2012@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018061

В настоящее время представляют интерес исследования в области газофазных гетерогенно-каталитических реакций в мембранных реакторах, в которых по сравнению с традиционными реакторами, имеющими насыпной слой катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен. Для интенсификации эндотермических каталитических реакций (например, паровой конверсии метана) необходим ускоренный перенос тепла от внешнего источника в зону реакции. Поэтому перспективным является применение катализаторов на пористых металлических носителях.

Известны способы получения высокопористых металлических и керамических материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, литья, продувки расплавов газом, проката, электрохимической обработки, осаждения и др. Активно развиваются способы получения пористых металлических материалов методами порошковой металлургии с использованием временного наполнителя пор - порообразователя [1–3], проводятся исследования в области создания высокопористых металлических материалов (их также называют металлическими пенами, губками или ячеистыми материалами).

Особый интерес представляют материалы, имеющие бимодальное распределение пор по размерам, иначе - материалы с иерархической пористостью [4, 5]. Улучшенные транспортные свойства в таких материалах обусловлены наличием пор большого размера (макропор). Поры малых размеров (микро- и нанопоры) совместно с микрорельефом обеспечивают большую удельную поверхность, что важно для практического использования, так как на поверхности происходят адсорбция, десорбция и химические превращения реагентов. Технология порошковой металлургии позволяет получать макропоры за счет крупных частиц порообразователя, при этом микро- и нанопоры создаются благодаря использованию высокодисперсных металлических порошков.

Еще одним интересным направлением является модификация поверхности порового пространства каталитически-активными оксидными или металлическими центрами нанометровых размеров [6, 7]. Такие центры могут создаваться методами осаждения из растворов, золь-гель методом, перекомденсацией и др.

Насколько известно, создание высокопористых носителей катализаторов на основе нанопорошков металлов методами порошковой металлургии остается практически малоизученным. В качестве объектов исследования на данном этапе работы были выбраны нанопорошки никеля и оксиды меди.

Пористые металлические носители для осаждения на поверхность сквозных каналов каталитически-активных наноструктурированных слоев оксида меди были изготовлены методом ПСР (процесс спекания-растворения). Цилиндрические образцы были получены на основе порошка карбонильного никеля с использованием хлорида натрия в качестве порообразователя. Соотношение Ni/NaCl по объему в прессовках составляло 30/70. Образцы спекались в течение 120 мин при температуре 800°C в потоке водорода. Их диаметр 26 мм, высота 8 мм; пористость - 68,7–71,3%.

Осаждение оксида меди происходило по следующей схеме:

1. Образцы пропитывались 0.02М водным раствором гидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Образцы предварительно вакуумировались.

2. Образцы высушивались.

3. Образцы обрабатывались 7М водным раствором NaOH в течение 20 мин. Образцы предварительно вакуумировались. Обработка щелочью необходима для того, чтобы произошел переход продукта в гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - выпадает в осадок; Na_2SO_4 - остается в растворе и при последующей промывке удаляется.

4. Образцы тщательно промывались путем прокачки воды через образец.

5. Образцы прокаливались при температуре 150–180°C в течение 30 мин. При нагреве гидроксид переходит в оксид: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$.

На нескольких образцах процедура осаждения соли (операции 1 и 2) повторялась три раза. После обработки водным раствором щелочи, промывки и прокаливания (операции 3–5) при исходной массе образцов 10,3–10,6 г масса осажденного оксида меди составляла 0,8–1,0 г.

На сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU был проведен энергодисперсионный анализ (ЭДА). Нормализованное по поверхности распределение элементов Ni/Cu/O составило 80,60/12,75/6,65 в мас. %. Результаты ЭДА свидетельствуют об относительно равномерном нанесении слоя оксида меди по стенкам пор.

Внешний вид пористой никелевой таблетки, модифицированной оксидом меди, микрофотографии участка поверхности ее скола и результаты ЭДА представлены на рис. 1–3. В отличие от существующих промышленных технологий в качестве исходного материала для создания высокопористых образцов использовались нанопорошки никеля. Это позволило наряду с макропорами микронных размеров, создаваемыми порообразователем, получить развитую поверхность стенок пор, сформированных агломератами наночастиц Ni и обладающих собственной нанопористостью. Проведенные эксперименты по осаждению каталитически активных центров (оксидов) на стенки пор позволяют создать пористый мембранно-каталитический конвертер на основе порошков оксида меди.



Рис. 1. Пористая никелевая таблетка, модифицированная оксидом меди.

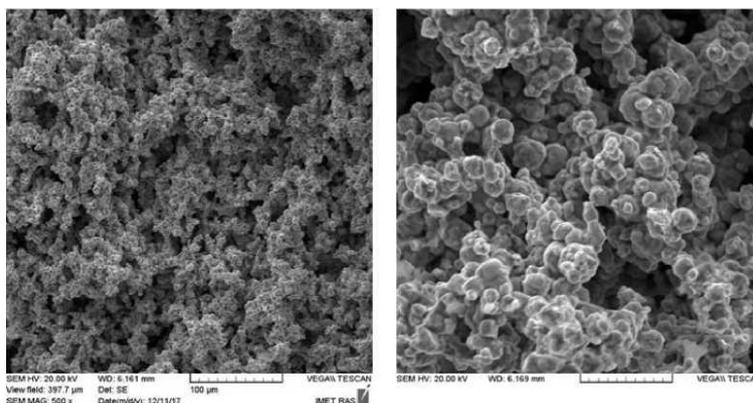


Рис. 2. РЭМ-изображения при разных увеличениях участка поверхности скола пористого Ni, модифицированного оксидом меди.

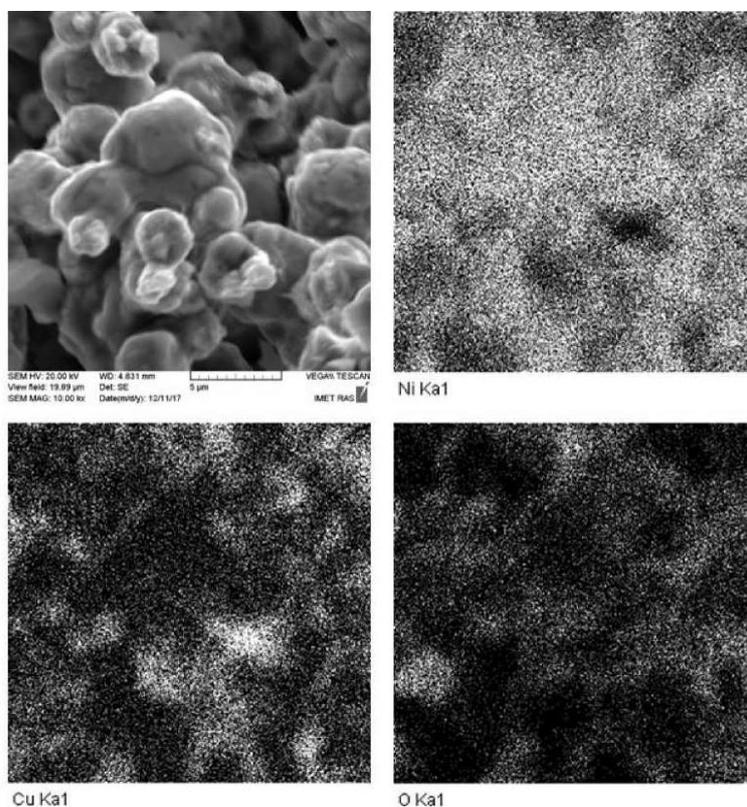


Рис. 3. Распределения элементов по участку поверхности пористого Ni, модифицированного оксидом меди.

Таким образом, показано, что методами порошковой металлургии возможно создание объемных высокопористых никелевых носителей катализаторов с развитой поверхностью и иерархической структурой порового пространства на основе предварительного прессования смесей нанопорошков металла и порообразователей с последующим спеканием металлических частиц и удалением порообразователя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00337-а, и Президиума РАН, Программа фундаментальных исследований РАН 34П. Исследования методами электронной микроскопии и РФА проведены с привлечением средств государственного задания № 007-00129-18-00.

Литература

- [1] N. Kranzlin, M. Niederberger, *Materials Horizons*, 2(4), (2015) 359–377.
- [2] L. Stanev, M. Kolev, B. Drenchev, L. Drenchev, *J. Manuf. Sci. Eng.*, 139(5), (2017) 050801.
- [3] L. Stanev, M. Kolev, B. Drenchev, L. Drenchev, *J. Manuf. Sci. Eng.*, 139(5), (2017) 050802.
- [4] S. Singh, N. Bhatnagar, *J. Porous Mat.*, 24, (2017) 1–18.
- [5] Т. И. Изаак, О. В. Водянкина, *Успехи химии*, 78(1), (2009) 80–92.
- [6] F. Zhang, C. Yuan, X. Lu, L. Zhang, Q. Che, X. Zhang, *J. Power Sour.*, 203, (2012) 250–256.
- [7] M. M. Danilova, Z. A. Fedorova, V. I. Zaikovskii, A. V. Porsin, V. A. Kirillov, T. A. Krieger, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 147, (2014) 858–863.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ α - Si_3N_4 С УЧАСТИЕМ ЛЕГКОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ ДОБАВОК

В. В. Загоржевский и Н. И. Мухина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: zakvl@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018062

Керамические материалы из нитрида кремния нашли широкое применение для производства конструкционной и функциональной керамики работающей в экстремальных условиях высоких температур и механических нагрузок. Во многом прочностные свойства керамики зависят от характеристик исходных порошков нитрида кремния. В зависимости от способа получения керамического материала используются порошки с разным химическим и морфологическим составом. Одним из важных параметров влияющим на свойства керам. является размер и форма частиц. Например, для получения керамики методом горячего прессования используется порошки с высокой удельной поверхностью (10–15 м²/г) и равноосной формой частиц. При спекании нитрида кремния, для получения заготовок Si_3N_4 методом шликерного литья предпочтительно использовать более крупные порошки с удельной поверхностью 5–7 м²/г чтобы увеличить степень наполнения шликера. Чтобы предусмотреть усадку керамики при спекании в 3-х плоскостях также необходимо использовать порошки с равноосной формой частиц. Однако при производстве длинномерных изделий методом шликерного литья желательно использовать порошок Si_3N_4 с удлиненной или волокнистой формой частиц. При впрыске шликера с такими частицами в форму, они ориентируются в одну сторону. При спекании формируется микроструктура

преимущественно с однонаправленным расположением зерен бета Si_3N_4 . Такая структура керамики дает повышенные прочностные характеристики на изгиб. Таким образом, форма частиц также важна, как химический и фазовый состав.

В основном, порошок нитрида кремния получают печным способом [1–3] и методом синтеза и разложения диимида кремния [4]. Процесс синтеза управляем и позволяет получить порошок нитрида кремния с равноосной формой частиц и удельной поверхностью 5–15 м²/г.

1. При синтезе карботермическим методом восстановления SiO_2 в токе азота – формируются частицы Si_3N_4 равноосной формы – используется измельчение и классификация.

2. При прямом азотировании порошка кремния – формируются частицы Si_3N_4 осколочной формы – используется измельчение и классификация.

3. При диимидном способе – образуются частицы удлиненной формы – используется измельчение и классификация.

При получении альфа фазы нитрида кремния в режиме горения, для реализации низкотемпературного режима синтеза в состав шихты вводятся газифицирующиеся добавки, такие как NH_4Cl , NH_4F . Частицы нитрида кремния, полученные таким способом представлены нитевидными кристаллами и имеют тонковолокнистую микроструктуру. Такая микроструктура формируется за счет реализации газофазного механизма структурообразования, в котором участвуют газообразные продукты разложения NH_4Cl и NH_4F [5]. При получении альфа фазы нитрида кремния с использованием субмикронного порошка кремния образуются частицы удлиненной формы [6]. Поэтому, для получения порошков нитрида кремния с равноосной формой частиц также требуется измельчение и классификация. В настоящее время не изучено влияние пленкообразующих т.е. не газифицирующихся солевых добавок на характеристику продуктов синтеза при СВС Si_3N_4 . В представленной работе показаны результаты исследований по влиянию добавок легкоплавких солей на микроструктуру и фазовый состав нитрида кремния.

Для экспериментов использовали базовый состав шихты Si + Si₃N₄. В качестве добавки были использованы водорастворимые, легкоплавкие соли, таблица 1.

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов шихты.

	<i>T</i> плавления, °С	<i>T</i> кипения, °С	Средний диаметр частиц, <i>d</i> ₅₀ мкм	<i>S</i> _{уд} , м ² /г	α-фаза, % масс.
Si	1420	~3300	2–2,5	5–6	
Si ₃ N ₄	1900 возг.	-	0,5–3,0	3–4	96–98
NaF	992	1704	200		
NaCl	801	1465	200		

Синтез проводили при минимальном содержании кремния в шихте 23–26% для разных экспериментов. Содержание солей в шихте 1–3% масс. Смешивание компонентов шихты проводили в шаровой мельнице в течение 1 ч. Начальное давление азота 60 атм. Масса шихты 3,0 кг. Эксперименты проводили в промышленном СВС реакторе объемом 30 л. Морфологию продуктов синтеза изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss SMT AG Company». Фазовый состав продуктов синтеза определяли с помощью дифрактометра «Дрон 3М». Массовое содержание альфа фазы определяли по методике описанной в [7]. Температуры горения измеряли с помощью термопары ВР5-ВР20.

Влияние фтористого натрия. При изучении влияния фтористого натрия на микроструктуру Si₃N₄ и параметры синтеза установлено, что при введении 1% масс. NaF в состав шихты продукт синтеза формируется в виде конгломератов которые состоят из частиц равноосной формы размером 0,5–3 мкм (рис. 1). При снижении содержания кремния в шихте с 26 до 24% масс. содержание мелких частиц возрастает, а диапазон размеров частиц составляет 0,3–3 мкм (рис. 2). Не смотря на уменьшение размера частиц удельная поверхность для всех образцов составила 3,4 м²/г. Видимо из-за консолидации частиц Si₃N₄ (образования конгломератов) с помощью фтористого натрия. Температура горения изменялась от 1849°С при 26% масс. Si до 1713°С. Содержание альфа фазы для 26% масс. Si снизилось с 97 до 96% масс., а для 24% масс. Si возрасла до 98%. При увеличении солевой добавки до 3% масс., температура горения составила

1773°C. Содержание альфа фазы в продукте синтеза значительно уменьшилось с 97 до 91% масс. Видимо значительное снижения альфа фазы произошло из за влияния NaF и увеличения количества солевой добавки. Продукт синтеза состоит из конгломератов образованных частицами размером 0,5–3мкм, многие из которых имеют огранку присущую бета фазе Si_3N_4 . Удельная поверхность 2,0 м²/г. РФА не показал наличия NaF в продукте синтеза.

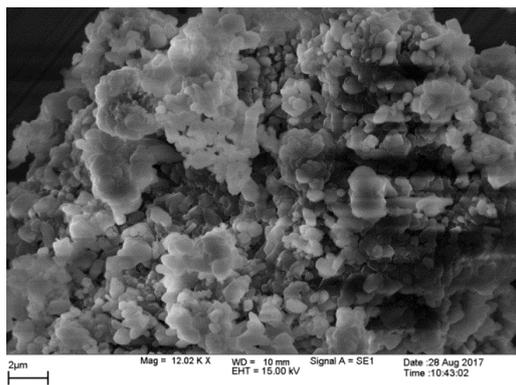


Рис. 1. Микроструктура Si_3N_4 при содержании в шихте 26% масс. Si и 1% масс. NaF.

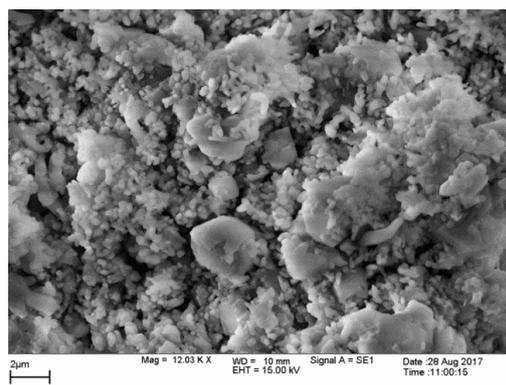


Рис. 2. Микроструктура Si_3N_4 при содержании в шихте 24% масс. Si и 1% масс. NaF.

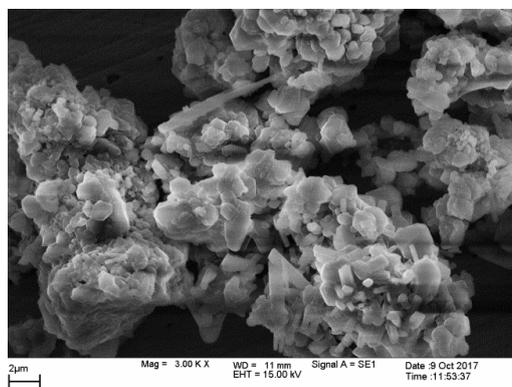


Рис. 3. Микроструктура Si_3N_4 при содержании в шихте 26% масс. Si и 3% масс. NaF.

Влияние хлористого натрия. При введении в состав шихты 1% масс. хлористого натрия температура горения изменялась от 1677 до 1615°C для 26 и 24% масс. Si, соответственно. Микроструктура представлена частицами равноосной и удлиненной формы (рис. 4). При снижении температуры горения, содержание частиц удлиненной формы возрастает (рис. 5). Содержание альфа фазы увеличилось на 1–2%, по сравнению с

исходной шихтой. При введении 3% масс. NaCl в шихту, температура горения составила 1802°C для 26% масс. Si. Содержание альфа фазы не изменилось по сравнению с исходной шихтой и составило около 97% масс. Микроструктура так же представлена частицами равноосной и удлиненной формы (рис. 6). Удельная поверхность для всех образцов находилась в интервале 3,7–4,2 м²/г. При использовании хлористого натрия в количестве 1–3% масс. и в интервале температур горения 1615–1802°C видимого изменения размера и формы частиц не наблюдалось. Следует отметить, что, влияние NaCl и NaF при СВС Si₃N₄ аналогично влиянию NH₄Cl, AlCl₃ и NH₄F, AlF₃ при СВС нитрида алюминия. Соли, содержащие фторид ион способствуют формированию частиц равноосной формы. При использовании солей, содержащих ион хлора, образуются частицы удлиненной формы.

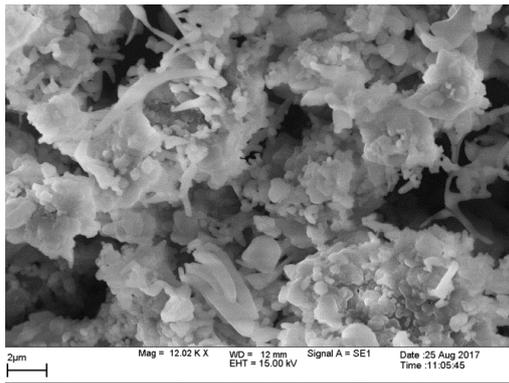


Рис. 4. Микроструктура Si₃N₄ при содержании в шихте 26% масс. Si и 1% масс. NaCl.

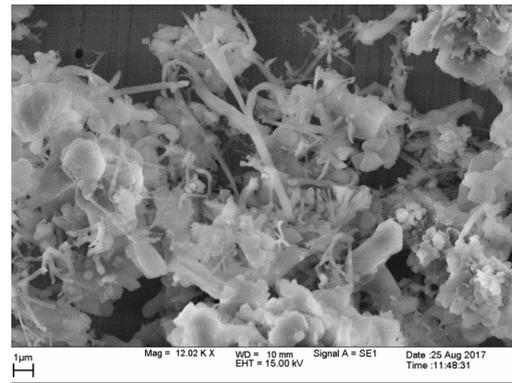


Рис. 5. Микроструктура Si₃N₄ при содержании в шихте 24% масс. Si и 1% масс. NaCl.

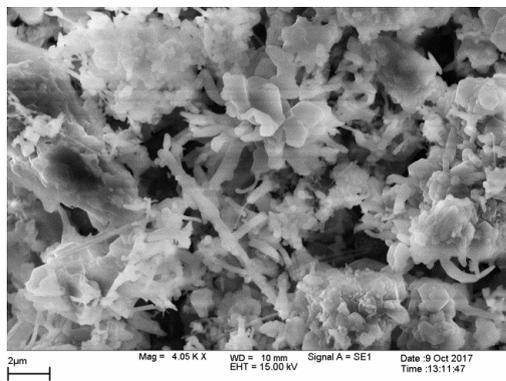


Рис. 6. Микроструктура Si₃N₄ при содержании в шихте 26% масс. Si и 3% масс. NaCl.

Литература

- [1] A. Atkinson, A. J. Moulson, E. W. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(3), (1976) 285–289.
- [2] S. C. Zhang, W. R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(10), (1984) 691–695.
- [3] M. Ekelund, B. Forslund, J. Zheng, *J. Mater. Sci.*, 21, (1996) 5749–5757.
- [4] T. Yamada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72(5), (1993) 99–106.
- [5] V. V. Zakorzhevsky, I. P. Borovinskaya, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 9(2), (2000) 171–191.
- [6] В. В. Загоржевский, И. П. Боровинская, *Порошковая металлургия*, 7/8, (2009) 3–9.
- [7] Per-Olov Käll, *Chem. Scripta*, 28, (1988) 439–446.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СВС НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

В. В. Загоржевский и Н. И. Мухина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: zakvl@ism.ac.ru

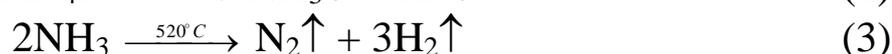
DOI: 10.30826/SCPM2018063

Порошки нитрида алюминия нашли широкое применение в качестве исходного сырья для изготовления функциональной диэлектрической теплопроводной керамики, теплопроводящих диэлектрических клеев и заливных компаундов. В зависимости от области применения используются порошки с определенным химическим и гранулометрическим составом. Помимо химического состава важным фактором является размер и форма частиц. Получение частиц AlN в процессе СВС с заданной морфологией, является очень важной и актуальной задачей.

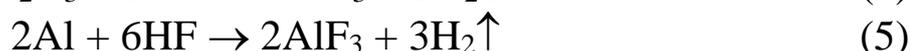
Синтез порошков в режиме горения осуществляется за счет тепла химической реакции взаимодействия компонентов шихты, в результате которой образуется целевой продукт. Формирование химического, морфологического и фазового состава зависит от начальных условий синтеза. Поскольку синтез протекает в замкнутом объеме реактора, то управление процессом синтеза не предполагается. Таким образом, параметры синтеза и соответственно характеристика конечного материала зависят от начальных условий, таких как состав шихты, пористость, давление азота, наличие регулирующих добавок и т.д. Начальные условия синтеза определяют параметры синтеза, такие как температура горения, скорость горения, состав газовой атмосферы и влияют на механизм структурообразования. Основным фактором, влияющим на процесс структурообразования при СВС нитридов кремния и алюминия

являются солевые добавки. Солевые добавки не должны привносить примеси в целевой продукт, такие как кислород, углерод, железо и пр. Следы солей или продуктов их разложения должны легко удаляться из целевого продукта при сушке или прокаливании. На практике для синтеза нитрида алюминия в качестве добавки используются хлористый и фтористый аммоний, совместно или индивидуально, поскольку в процессе синтеза они разлагаются на газообразные продукты и не привносят примесь кислорода или углерода. Роль добавок заключается в создании оптимального температурного режима синтеза и участии самих добавок или продуктов их разложения в механизме структурообразования.

Влияние фтористого аммония. Синтез нитрида алюминия с участием фтористого аммония сопровождается разложением NH_4F по уравнению реакции:



Часть образовавшегося фтороводорода растворяет оксидную пленку на поверхности частицы алюминия и взаимодействует с частицами алюминия с образованием фтористого алюминия.



Изучение морфологии продуктов горения показало, что при синтезе нитрида алюминия с участием фтористого аммония формируются в основном зерна AlN сферической формы. Экспериментально установлено, что с увеличением доли NH_4F в шихте размер частиц AlN уменьшается (рис. 1). Влияние NH_4F на форму частиц, объясняется воздействием образовавшегося AlF_3 на механизм структурообразования. Формирование частиц AlN сферической формы видимо происходит благодаря образованию жидкой пленки AlF_3 на поверхности капли жидкого алюминия в зоне прогрева. Образование частиц AlN при синтезе без добавок происходит по механизму пар-кристалл [1]. В соответствии с механизмом горения описанном в [2], размер частицы AlN определяется порцией испаренного алюминия от капли жидкого Al и регулируется температурой горения. Образование зерен AlN с участием NH_4F так же происходит по механизму пар-кристалл.

На размер и форму зерна AlN, помимо температуры горения, дополнительно влияет пленка жидкого AlF₃, образовавшаяся на поверхности капли алюминия. Пленка AlF₃ является препятствием для испарения алюминия. Испаренная порция Al «проходит» сквозь пленку AlF₃ и азотируется над поверхностью капли. Размер порции испаренного алюминия зависит от температуры горения и толщины пленки AlF₃, то есть количества NH₄F введенного в состав шихты. Сформированные сферические частицы AlN образуют полый сферический конгломерат, размер которого сопоставим с размером исходной частицы алюминия. Таким образом, размер частиц AlN зависит от температуры горения и количества NH₄F в шихте. С ростом доли NH₄F в шихте толщина пленки AlF₃ возрастает, а размер образующихся частиц AlN уменьшается. С уменьшением температуры горения, размер частиц AlN так же уменьшается. На рис. 2 показана зависимость изменения среднего размера частиц AlN от температуры синтеза. Как видно из рисунка снижение температуры синтеза ведет к уменьшению размера кристаллита AlN. С увеличением температуры синтеза роль пленки AlF₃ в формировании размера частиц AlN уменьшается, поскольку она испаряется одновременно с каплей алюминия. В таких условиях, формируются крупные частицы AlN сферической формы, но без образования конгломератов (рис. 1а).

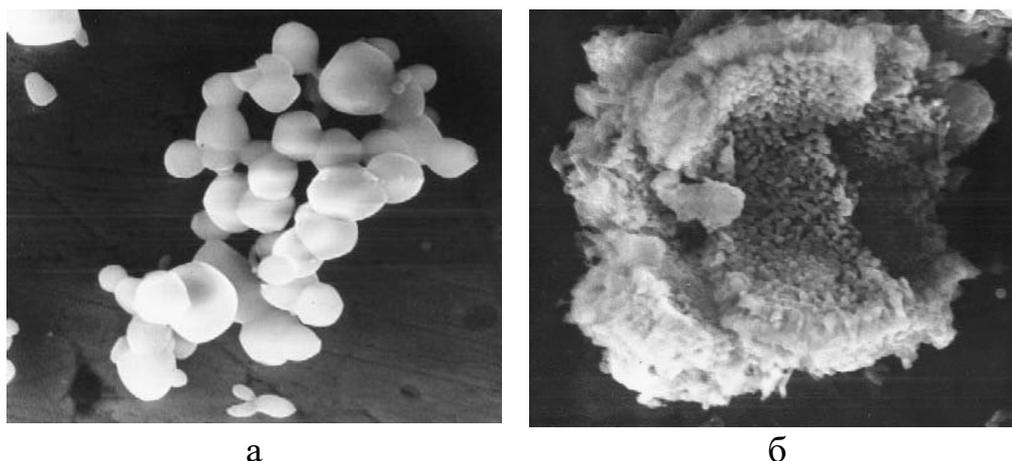


Рис. 1. Изменение размера частиц AlN от содержания NH₄F в шихте. а) NH₄F = 1% масс.; б) NH₄F = 4% масс.

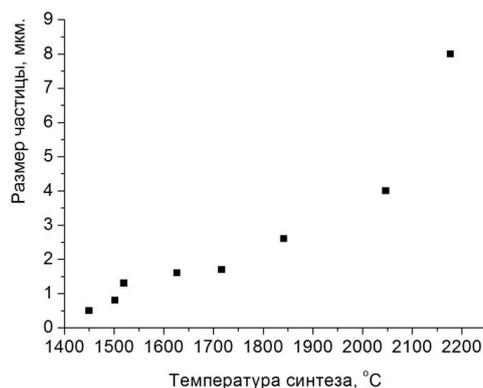


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц AlN от температуры синтеза с участием NH₄F.

Влияние хлористого аммония. Первоначально, добавку хлористого аммония использовали для повышения качества нитрида алюминия и вводили в состав шихты в количестве 0,5–2% масс. [3]. Использование NH₄Cl позволило повысить содержание азота в продукте синтеза, но не оказало влияния на морфологический состав нитрида алюминия. Температура горения составляла 1900–2100°C, а частицы нитрида алюминия при синтезе спекались. После измельчения спека, порошок AlN состоял из частиц осколочной формы.

При синтезе AlN с участием хлористого аммония, NH₄Cl возгоняется и частично разлагается согласно реакции:



Влияние NH₄Cl на морфологию частиц возрастает при увеличении доли NH₄Cl в шихте и снижении температуры и скорости горения. Экспериментально установлено, что при синтезе AlN с 3% масс. NH₄Cl ($T_{гор} = 2157^\circ C$) формируются спекшиеся частицы равноосной формы, которые имеют гладкую открытую поверхность. Увеличение содержания NH₄Cl в шихте до 5% масс. ($T_{гор} = 1860^\circ C$) привело к уменьшению размера частиц AlN до 1–3 мкм. При синтезе AlN с использованием 10% масс. NH₄Cl ($T_{гор} = 1825^\circ C$) основной размер частиц составил 0,5–2 мкм, наряду со сферическими, появляются частицы удлиненной формы. Таким образом, при $T_{гор} > 1700^\circ C$ преимущественно образуются частицы равноосной формы, то есть формирование частиц AlN происходит по механизму пар-кристалл [1, 2].

Хлористый аммоний и продукты его разложения при таких температурах принимают незначительное участие в процессе роста зерен AlN.

Наибольшее влияние хлористого аммония на размер и форму частиц AlN проявляется при содержании NH₄Cl в шихте 10% масс. и более и минимальной температуре и скорости горения [4]. В таких условиях, частицы нитрида алюминия формируются в виде нитевидных кристаллов. Переход формирования от равноосных частиц к образованию нитевидных кристаллов, связан с изменением механизма структурообразования, в котором основную роль начинает играть низкая температура горения и высокая концентрация продуктов разложения хлористого аммония. В этом случае реализуется синтез AlN с участием продуктов разложения NH₄Cl по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Первоначально в зоне прогрева происходит разогрев частицы алюминия, раскалывание оксидной оболочки и вытекание жидкого алюминия на поверхность частицы через трещины. Затем происходит взаимодействие капель алюминия с хлороводородом с образованием хлористого алюминия, который азотируется с образованием нитевидных кристаллов AlN по реакции:



Температура горения составляет 1550–1600°C, скорость горения 0,15–0,2 мм/сек. Такие параметры синтеза обеспечиваются низким давлением азота и минимальным содержанием алюминия в реакционной шихте.



Рис. 3. Нитевидные кристаллы AlN полученные с участием NH₄Cl.

Таким образом, механизм структурообразования при СВС AlN с участием NH₄Cl реализуется благодаря созданию оптимальных условий, которые способствуют росту нитевидных кристаллов. Эти условия таковы: а) минимальная температура горения - предотвращает оплавление и спекание отдельных частиц нитрида алюминия; б) низкая скорость горения - продлевает изотермические условия в зоне реакции; в) высокая концентрация продуктов разложения NH₄Cl - обеспечивает реализацию механизма ПЖК.

Литература

- [1] Kexin Chen, Chan Gchun Ge et al., J. Mater. Res., 14(5), (1999) 1944–1948.
- [2] Jiang-Tao, Kexin Chen, Chang- Chun Ge, Key Eng. Mater., 217, (2002) 173–184.
- [3] В. К. Прокудина, Т. В. Шестакова, И. П. Боровинская, И. Г. Кузнецова, Н. А. Грачева, Э. И. Неделько, Получение нитрида алюминия марки СВС и высокоплотной керамики на его основе, В сб. Проблемы технологического горения, т. 2, Черноголовка, 1981, С. 5–8.
- [4] V. V. Zakorzhevski, I. P. Borovinskaya, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 7(2), (1998) 199–208.

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛО-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

**С. А. Зелепугин^{1,2}, О. А. Шкода¹, О. К. Лепакова¹,
А. С. Зелепугин^{1,2} и Н. Г. Касацкий¹**

¹ФГБУН Томский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, 634055 Россия

²ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский
государственный университет, Томск, 634050 Россия
e-mail: szel@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018064

Прогресс в создании новой техники во многом зависит от разработки и совершенствования технологий получения материалов с требуемыми свойствами, поэтому создание материалов с заданным набором структурных и функциональных свойств в настоящее время является областью повышенного внимания в материаловедении и технике. К новому перспективному классу конструкционных материалов относятся металло-интерметаллидные слоистые композиционные материалы (МИСКМ), представляющие собой многослойную композицию с чередующимися слоями металла и интерметаллида [1, 2]. Специфические свойства этого класса композиционных материалов делают их привлекательными для применения в авиакосмической технике и многих других областях, а методы создания МИСКМ позволяют использовать новые технологии, расширяя функциональные возможности слоистых композиционных материалов и область их применения.

В данной работе рассматриваются четыре способа синтеза МИСКМ: тепловой взрыв, реакционное спекание, реакционное прессование и сварка взрывом в комбинации со спеканием. Исследуется получение Ti–TiAl₃ металло-интерметаллидных слоистых композиционных материалов.

Для синтеза в режиме теплового взрыва (синтез, протекающий одновременно во всем объеме смеси) использовались порошковая смесь титана и алюминия стехиометрического состава для образования триалюминид титана $TiAl_3$ (37,2 масс. % Ti + 62,8 масс. % Al) и фольги титана толщиной 0,3 мм. Для синтеза использовали специально сконструированную установку. Для определения температуры использовали вольфрам–рениевую 200 мкм термопару, которую помещали в порошковый слой образца. Для реакционного спекания использовались пластины Ti и Al и муфельная печь марки ПМ-12М. Метод реакционного прессования (реакционное спекание совместно с постоянно действующим давлением) был реализован на специальной установке в ИФМ УрО РАН (Екатеринбург). Использовались пластины Ti и Al, варьировались температура, давление, время процесса. Сварка взрывом проводилась во взрывной камере ИГиЛ СО РАН (Новосибирск). Образцы, полученные сваркой взрывом, подвергались обработке в режиме реакционного спекания в муфельной печи при температурах 700 и 900°C в течение 2, 4, 6 и 8 часов. Микроструктура и фазовый состав образцов были исследованы диффракционными и оптическими методами.

Установлено, что МИСКМ могут быть получены всеми четырьмя способами. При этом выявлены недостатки, присущие каждому из этих методов. После синтеза в режиме теплового взрыва в интерметаллидных слоях образцов отмечается высокая пористость, низкая прочность. Также имеются проблемы механической и физико-химической совместимости разнородных материалов на границе между слоями, что приводит к отсутствию прочной связи между титановой фольгой и синтезируемым интерметаллидом. После реакционного спекания также наблюдается высокая пористость в слое интерметаллида и его низкая прочность, при этом повышенная пористость формируется в середине интерметаллидного слоя. После совместной обработки сваркой взрывом и спеканием также образуется центральный слой повышенной пористости, что снижает прочностные характеристики композита. Метод реакционного прессования частично решает проблему высокой пористости в слое интерметаллида, но, тем не менее, поры, неравномерно

расположенные в слое, присутствуют, что требует дополнительного совершенствования режимов синтеза металло–интерметаллидных слоистых композиционных материалов.

Литература

- [1] Y. Cao, S. Zhu, C. Guo, K. S. Vecchio, F. Jiang, *Appl. Comp. Mater.*, 22, (2015) 437–456.
- [2] S. A. Zelepugin, V. I. Mali, A. S. Zelepugin, E. V. Ilina, *Shock Compression of Condensed Matter, USA: American Institute of Physics*, 2012, 1426, P. 1101–1104.

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИСКРОВЫХ ИМПУЛЬСОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

В. И. Иванов

ФГБУН Федеральный научный агроинженерный центр «ВИМ»,
Москва, 109428 Россия
e-mail: tehnoinvest-vip@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018065

Общая часть. Результатом обработки металлических поверхностей методом ЭИЛ является формирование нового, специфичного рельефа и покрытия с изменением состава, структуры и свойств поверхностного слоя исходного материала. Если состав, структура и свойства покрытий в большей степени зависят от электродного материала, то эрозия электродного материала и перенос его на обрабатываемое изделие, толщина покрытий и размерные характеристики рельефа поверхности напрямую связаны с энергетическими параметрами единичных импульсов, в совокупности реализующих процесс ЭИЛ. Эти параметры определяются электрическими режимами генераторов технологических импульсов. Но на них оказывают также влияние условия на контакте «электрод–деталь», зависящие от кинематической схемы обработки, конструкции электрод-инструмента, упругости контакта, что обычно не учитывается.

Метод ЭИЛ применяется более 70 лет для решения многих технических проблем, касающихся машиностроительного и ремонтного производств и связанных с увеличением ресурса обрабатываемых изделий или восстановлением их работоспособности. Он развивается во многих технически развитых странах. Ведутся исследования электроискровых покрытий с улучшенными эксплуатационными и специальными свойствами [1–12], по созданию новых электродных материалов [2, 9, 11, 13, 14], нового оборудования для ЭИЛ [2, 15, 16] и современных технологий [1, 3, 5, 6, 12]. При этом используются

установки разных разработчиков и изготовителей [17]. Управление процессом ЭИЛ на этих установках выполняется разными электрическими параметрами (номер электрического режима установки, емкость разрядных конденсаторов, напряжение холостого хода, рабочий ток, энергия искровых импульсов, частота следования импульсов и другие), которые предусмотрены конструкцией установки. С учетом многообразия установок ЭИЛ и отсутствия единства в назначении управляемых электрических параметров при их создании актуальным для исследователей и технологов-искровиков представляется получение информации о фактических параметрах искровых разрядов, являющихся инструментом для реализации ЭИЛ и зависящих от функционирования энергомеханической системы «генератор–электродный инструмент», информации об энергетической стабильности протекания этого процесса. Это особенно важно при обработке ответственных деталей, от которых зависит надежность и ресурс агрегатов, в серийном производстве - для обеспечения стабильности качества обработки, - при создании новой ЭИ техники и сравнительных испытаниях установок разных моделей.

Данная работа развивает направление энергетических исследований электроискрового процесса обработки металлических поверхностей [18].

являлось исследование энергетической стабильности искровых импульсов при ЭИЛ.

Методика проведения исследований. Работа направлена на определение ряда энергетических параметров процесса ЭИЛ, характеризующих работу энергомеханической системы «генератор искровых импульсов–обрабатывающее устройство»: распределение искровых импульсов по энергии и длительности, удельное количество и суммарная энергия их в единицу времени, средняя энергия импульсов и ее среднеквадратичное отклонение), - а также характеризующих энергетическую стабильность процесса ЭИЛ. (*Запись исходных данных выполнена совместно с В. Я. Поддубняком*). Она основана на использовании методики определения энергетических параметров процесса ЭИЛ, описанной в [18]. При ее выполнении производили ЭИЛ стальных образцов, запись этого процесса в течение базового

времени и обработку полученной информации с помощью компьютерных программ Matlab и LGraph. ЭИЛ осуществляли с использованием установки прошлого поколения «Элитрон-22А» и современной широкодиапазонной установки «БИГ-5» на электрических режимах, охватывающих весь диапазон режимов этих установок. Базовая длительность записи информации выбрана постоянной 10 с, что обеспечивает стабилизацию процесса ЭИЛ и получение достоверных данных с учетом того, что продолжительность одного периода следования импульсов не превышает 5 мс. Запись процесса ЭИЛ и обработку информации выполняли втрое. На основании обработанной информации определялся комплекс энергетических параметров, приведенный ниже.

Основной объем экспериментальных работ по ЭИЛ образцов выполнен одним электродом из произвольно выбранного металлокерамического твердого сплава ТТ21К9 (12TiC + 9TaC + 70WC + 9Co) размерами $\varnothing 8 \times 40$ мм, который используется среди прочих твердых сплавов для нанесения упрочняющих покрытий. Для определения влияния материала электрода на результаты исследований ряд экспериментов был выполнен дополнительно с использованием других электродных материалов, а именно: металлокерамическим твердым сплавом Т15К6 (15TiC + 79WC + 6Co) размерами $5 \times 6 \times 30$ мм и медью М1 размерами $\varnothing 8 \times 30$ мм. В качестве катода использовались образцы из стали 45 без термической обработки размерами $20 \times 60 \times 10$ мм с шероховатостью поверхности $Ra = 2,0\text{--}2,5$ мкм. Обработка ЭИЛ велась только по чистой поверхности, исключая возможное влияние на результаты экспериментов измененной электропроводности ранее обыскренных участков.

Результаты экспериментальных исследований. На рис. 1 приведены энергетические картины процесса ЭИЛ на установках «Элитрон-22А» и «БИГ-5», где зафиксировано распределение по величине энергии искровых импульсов за 10 с обработки образцов. Видно существенное различие насыщенностью импульсами при ЭИЛ на разных электрических режимах, но одинаковых материалах катода (сталь 45) и анода (ТТ21К9). Картины показывают неоднородность импульсов по величине энергии, а также неравномерность распределения их в пределах

всего диапазона энергии. По величине энергии они расположены на картинах зонами нижнего, среднего и верхнего уровней. Отметим, что ряд картин исследованных электрических режимов состоят только из двух зон: нижней и верхней (к примеру, рис. 1д).

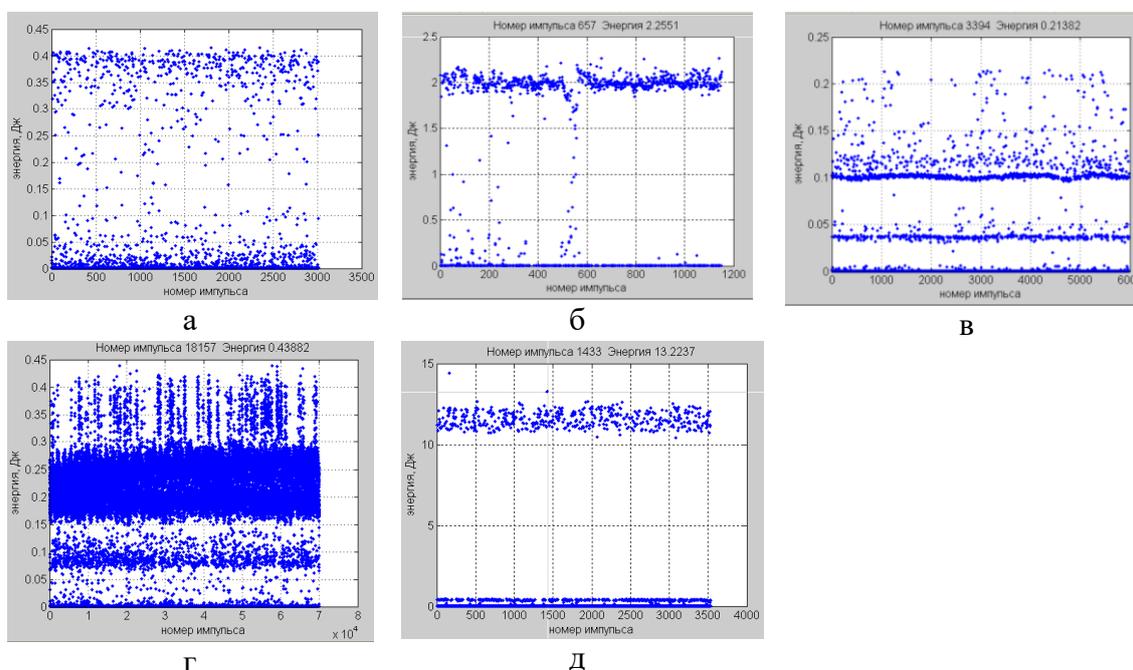


Рис. 1. Распределение искровых импульсов по величине энергии на установках «Элитрон-22А» (а – режим 1, $E = 0,07$ Дж, $f_{\text{имп}} = 100$ Гц; б – режим 6, $E = 1,56$ Дж, $f_{\text{имп}} = 100$ Гц;) и «БИГ-5» (в – режим 1, $E = 0,11$ Дж, $f_{\text{имп}} = 160$ Гц; г - режим 10, $E = 0,11$ Дж, $f_{\text{имп}} = 1600$ Гц; д - режим 70, $E = 10$ Дж, $f_{\text{имп}} = 50$ Гц).

Обратим внимание, что такой неоднородный характер импульсов по величине энергии присущ как установке «Элитрон-22А», широко применявшейся с 80-х годов прошлого века, так и современной установке «БИГ-5».

Отметим аналогию картин распределения импульсов по их длительности с картинами распределения импульсов по величине энергии для соответствующих режимов.

Методикой предусматривалось обследование и определение энергетических характеристик как всего диапазона искровых импульсов, так и по указанным выше зонам. Для этого последовательно выделялись и подлежали компьютерной обработке соответствующие зоны. На примере одного из

режимов установки «Элитрон-22А» показаны на рис. 2 результаты компьютерной обработки записи процесса ЭИЛ.

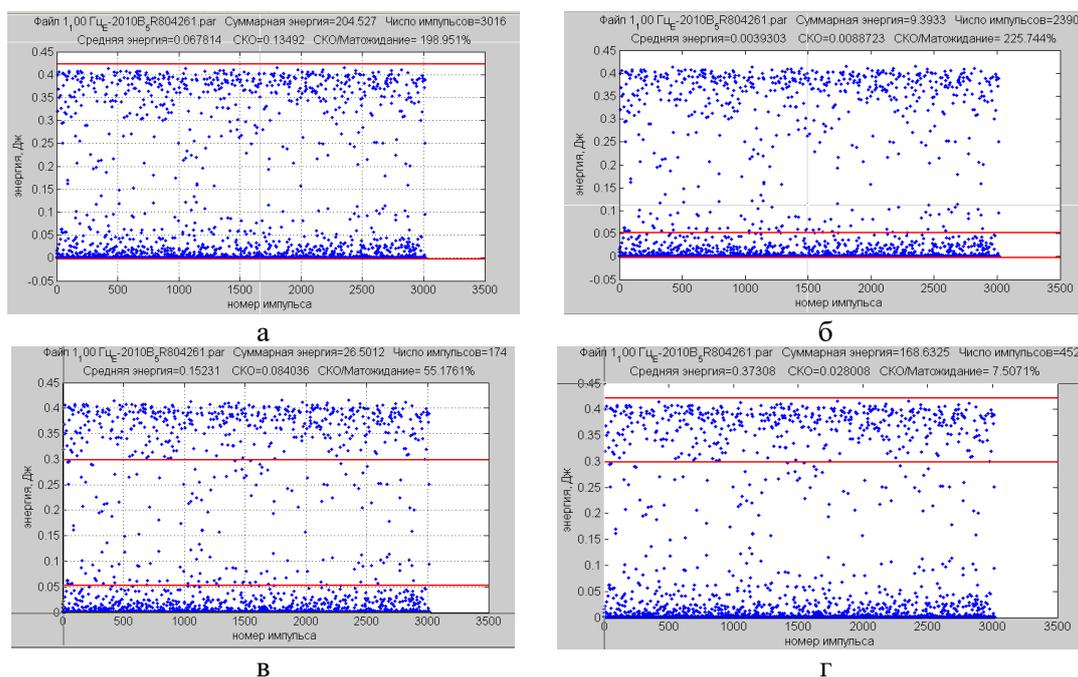


Рис. 2. Распределение искровых импульсов» по величине энергии (установка «Элитрон-22А, 1 режим) в диапазонах измерений: а – весь диапазон; б – нижний; в – средний; г – верхний.

Видно, что из общего числа 3016 зарегистрированных за 10 с импульсов суммарной энергией 204,5 Дж (рис. 2а) наибольшее их количество приходится на нижнюю зону (рис. 2б) – 2390 (79%) , - при этом вложение энергии в процесс ЭИЛ минимальное – 9,4 Дж (4,6%). Наибольший вклад в процесс обработки в этом случае вносят 452 импульса (15% от общего числа) верхней зоны (рис. 2г), суммарная энергия которых составляет 168,6 или 82,4%.

Использованная методика позволила получить обработкой экспериментальных данных характеристики энергетической стабильности процесса ЭИЛ для разных условий.

Литература

- [1] R. N. Johnson, Robust Coatings for Corrosion and Wear: The Electrospark Deposition Process, Tri-Service Conference on Corrosion Myrtle Beach, SC, 1999.
- [2] S. Spadło, Comparative studies of brush electrodischarge machining with electrodes of alloy steel and tungsten. Courses and Lectures, Springer, Veralag Wien New York, 2002.

- [3] Z. Chen, Y. Zhou, *Surface & Coatings Technology*, 201, (2006) 1503–1510.
- [4] N. Radek, K. Bartkowiak, *Physics Procedia*, 5, (2010) 417–423.
- [5] T. Chang-bin, L. Dao-xin, W. Zhan, G. Yang, *Appl. Surface Sci.*, 257, (2011) 6364–6371.
- [6] K. R. C. S. Raju, N. H. Faisal, D. S. Rao, S. V. Joshi, G. Sundararajan, *Electro-spark coatings for enhanced performance of twist drills*, 2006.
- [7] W. Depczyński, N. Radek, *Metal*, 2013.
- [8] V. Verbičchi, *Technological process for electro-spark coating with special-properties materials*, Conference of the Welding Association of Romania ASR, 2011.
- [9] А. В. Паустовский, Ю. Г. Ткаченко, Р. А. Алфинцева, С. Н. Кириленко, Д. З. Юрченко, *Электронная обработка материалов*, 1, (2013) 4–13.
- [10] А. Д. Верхотуров, П. С. Гордиенко, И. А. Подчерняева, Л. А. Коневцов, Е. С. Панин, *Перспективные материалы*, 4, (2010) 88–94.
- [11] Yu. S. Pogozhev, E. A. Levashov, A. E. Kudryashov, E. I. Zamulaeva, A. V. Novikov, A. Yu. Potanin, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 55(1), (2014) 83–91.
- [12] F. Kh. Burumkulov, V. A. Denisov, A. Yu. Kostyukov, V. I. Ivanov, R. N. Zadorozhnii, A. V. Potapov, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 47(2), (2011) 120–125.
- [13] А. Д. Верхотуров, Б. А. Воронов, Л. А. Коневцов, В. М. Макиенко, В. И. Иванов, *Труды ГОСНИТИ*, 111, (2013) 9–18.
- [14] С. В. Николенко, А. Д. Верхотуров, *Новые электродные материалы для электроискрового легирования*, Владивосток: Дальнаука, 2005.
- [15] A. V. Ribalko, O. Sahin, *Surface & Coatings Technology*, 168, (2003) 129–135.
- [16] В. В. Саранцев, А. В. Беляков, Ф. И. Пантелеенко, Е. Л. Азаренко, *Электронная обработка материалов*, 5, (2014) 95–99.
- [17] В. И. Иванов, Ф. Х. Бурумкулов, *Труды ГОСНИТИ*, 109, (2012) 127–139.
- [18] В. И. Иванов, *Электронная обработка материалов*, 51(1), (2015) 105–113.

О МЕТОДЕ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОВЫШЕННОЙ СПЛОШНОСТИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИИ

В. И. Иванов и А. Ю. Костюков

ФГБНУ Федеральный научный агроинженерный центр «ВИМ»,
Москва, 109428 Россия
e-mail: tehnoinvest-vip@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018066

Общая часть. Одним из основных ограничений, связанных с применением метода электроискрового легирования (ЭИЛ), специалисты обоснованно считают наличие предела по количеству перенесенного материала электрода-анода на деталь-катод и толщины нанесенного слоя. Это отмечали и создатели электроискрового (ЭИ) метода обработки токопроводящих материалов - советские ученые Б.Р. и Н.И. Лазаренко [1, 2].

Решению проблемы преодоления этого ограничения были посвящены многие исследования отечественных и зарубежных ученых и специалистов, предложены различные методы [3].

Анализируя их, отметим, что ряд этих методов недостаточно эффективны (поддержание оптимального температурного режима на электродах, включая подогрев катода; обработка в пламени горючего газа; обработка в инертной среде и вакууме; многоцикловое ЭИЛ с чередованием режимов «жесткий–мягкий»; асимметрия в распределении температуры вдоль межэлектродного промежутка; эрозия материала анода преимущественно в капельно-жидкой фазе и другие), при этом предел увеличения толщины слоя – 2–3 кратный. Дополнительно отметим, что формируемые покрытия обладают низкой опорной поверхностью, для ее увеличения до уровня 60–70% требуется удаление порядка $2/3$ толщины нанесенного слоя. Лишь нанесение неэлектроискровым способом промежуточных слоев из материала изделия, например, наплавкой, а также комбинированное применение ЭИЛ с другими методами

(порошковым напылением, использованием полимеров) позволяет значительно повысить толщину нанесенного слоя, но это снижает технологичность решения и во многих случаях организационно и экономически нецелесообразно.

С учетом востребованности метода ЭИЛ для расширения его применения в ФГБНУ ГОСНИТИ (ныне ФГБНУ ФНАЦ ВИМ) выполнены исследования, направленные на получение ЭИ толстослойных покрытий повышенной сплошности (далее – ЭИ ТСП).

Основы метода нанесения ЭИ ТСП. Гипотеза значительного увеличения толщины ЭИ покрытий без привлечения других методов нанесения металлопокрытий, применение которых усложняет технологический процесс, основана на предположении возможности увеличения площади единичных неровностей поверхности в поперечном сечении за счет «растекания» этих неровностей ранее нанесенного ЭИ покрытия под воздействием импульсов концентрированной энергии. Такие неровности повышенной площади могут обеспечить последующее нанесение ЭИ покрытий с дальнейшим приращением толщины нанесенного слоя. При этом можно предположить уменьшение размеров лунок, т.е. повышение контактной сплошности покрытия или опорной поверхности.

Поясним это рис. 1, на котором графически показан характер изменения рельефа поверхности, в частности, ЭИ покрытия, после механической обработки (а) и после ЭИЛ с эффектом оплавления поверхности (б). В первом случае удаление механическим путем части покрытия высотой $(0,5...1,0 H_{в\ max})$ не влияет на размеры лунок между выступами. Во втором случае при аналогичной удаляемой части покрытия наблюдаем увеличение опорной длины выступа по сравнению с механической обработкой, т.е. $l_{ЭИО} > l_{мех}$. При этом частично заполняется материалом покрытия пространство между выступами, глубина лунок уменьшается на величину $\Delta = h_{мех} - h_{опл}$, где $h_{мех}$ и $h_{опл}$ - глубина лунок после механической обработки и ЭИЛ с оплавлением, соответственно. Очевидно, такой прием должен обеспечить увеличение контактной сплошности поверхности покрытия или, другими словами, опорной поверхности.



Рис. 1. Характер изменения рельефа поверхности ЭИ покрытия в результате последующей обработки [4]: а – механической обработки; б – электроискровой обработки с оплавлением и осадкой.

Отметим здесь, что задача увеличения контактной сплошности ЭИ покрытий решается также поверхностно-пластической деформацией, но это относится только к относительно мягким покрытиям, обладающим достаточным запасом пластичности.

Для нанесения ЭИ ТСП обработка ведется циклами «нанесение – оплавление». Получение требуемой толщины покрытия (нанесенного слоя) достигается соответствующим количеством циклов.

Основным элементом технологии нанесения ЭИ ТСП, принцип которого реализуется во всем диапазоне электрических режимов, являются электродные материалы.

При выборе основных электродов руководствовались, в первую очередь, требованием обеспечения функциональных свойств покрытия. Учитывали накопленный ранее опыт, а также известное положение о необходимости применения электродных материалов, создающих с материалом основы неограниченные твердые растворы. Дополнительно к этому, учитывалось также условие, что материал электрода должен обладать пониженной склонностью к окислообразованию.

Сочетание выбранных электрических режимов обработки и электродных материалов обеспечивало жидко-капельный характер переноса их на катод.

Основные требования к материалу электрода для выполнения операции оплавления, обеспечивающие эффективность обработки и минимальное влияние на химический состав формируемого покрытия – это высокие теплопроводность и электроэрозионная стойкость. Последняя зависит от

теплофизических свойств металла. Исходя из указанного, наиболее целесообразны в общем случае для выполнения функции оплавления следующие материалы электродов: вольфрам, медь, графит.

На рис. 2 приведены графики, показывающие динамику практического формирования ЭИ ТСП на стали 10 при использовании установки «БИГ-5» (нанесение покрытий производилось на электрическом режиме с энергией импульсов 4,3 Дж и частотой их следования 100 Гц, а оплавление - 10 Дж и 50 Гц, соответственно). Видно, что при предельной толщине нанесенных слоев 1,5–2,0 мм (бугры, низкая опорная поверхность) применение предложенного метода позволяет многократно ее увеличить – до 10 раз и более – с соответствующим увеличением массопереноса электродного материала. При этом, как следует из графиков, приращение массопереноса и толщины слоя даже после 12 циклов не прекратилось, динамика формирования ТСП сохранилась.

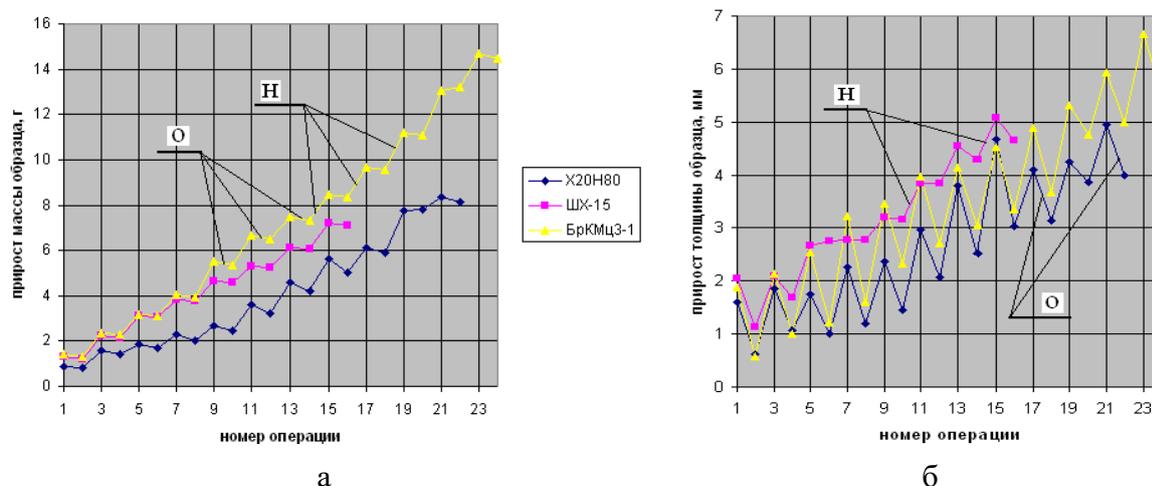


Рис. 2. Динамика формирования толстослойных покрытий повышенной сплошности [4]: а – изменение прироста массы образца; б – изменение прироста толщины образца (н – нанесение; о – оплавление с осадкой).

Проведение профилографирования поверхностей ЭИ ТСП показало, что относительная длина опорной поверхности на 5%-ном уровне составляет не ниже 80%.

Экспериментально установлено, что этот метод эффективен также при использовании других установок и режимов как для

механизированной обработки, так и для ручного режима. Это техническое решение защищено Евразийским патентом № 0177066.

Применение метода нанесения ЭИ ТСП. Описанное техническое решение успешно применяется сотрудниками лаборатории «Электроискровые и термодиффузионные процессы» ФГБНУ ФНАЦ ВИМ РАН при выполнении работ, связанных с восстановлением ответственных деталей, имеющих локальные дефекты значительной глубины, в частности, коленчатых валов, блоков цилиндров двигателей внутреннего сгорания, штоков гидроцилиндров, прессформ, деталей тестоделителей и других. Опыт формирования ЭИ ТСП передан и используется в учебном процессе и производственной практике Учебного научно-производственного центра Института механики и энергетики Мордовского госуниверситета, ООО «Агросервис» (г. Саранск), он распространяется среди заказчиков указанной лаборатории.

Приведем примеры практического применения метода формирования ЭИ ТСП.

Ремонт гильзы цилиндра (рис. 3). Часто встречающимся дефектом является задир рабочей поверхности гильзы ДВС в результате поломки поршневого кольца. Технология ремонта состоит из ряда операций: 1) разделка дефекта с удалением острых кромок обработкой ЭИЛ медным электродом на условно жестком энергетическом режиме (к примеру, при энергии импульсов $E = 4$ Дж), что обеспечивает также выжигание масляных загрязнений; 2) нанесение слоя покрытия бронзой БрКМц 3-1 или нихрома на более низком энергетическом режиме (зависит от глубины дефекта) с удельным временем ЭИЛ до образования бугров; 3) осадка (оплавление) бугристого покрытия на условно жестком энергетическом режиме. Процесс повторяется до полного заполнения дефекта с припуском до 0,1 мм на последующую обработку хонингованием, при этом последний этап обработки ЭИЛ выполняется медным электродом. Время устранения подобного эффекта размерами $3 \times 0,5 \times 70$ с хонингованием ручным инструментом не превышает 1 часа. Такой ремонт обладает повышенной рентабельностью.

Ремонт упорного фланца коленчатого вала (рис. 4).

Выполняется по технологии аналогично ремонту гильзы цилиндра, но с отличиями: 1) применяется основной электрод из материала повышенной прочности (легированные стали) и 2) отсутствует операция хонингования.



Рис. 3. ГЦ после восстановления и хонингования зоны задира.



Рис. 4. Упорный фланец Коленвала.

Ремонт штока силового гидроцилиндра. При ремонте устраняются локальные дефекты в виде забоин, глубоких царапин и т.п. (рис. 5) с использованием описанных выше технологических приемов.

Ремонт деталей делительного устройства тестоделителя (пример – поршень всасывающей камеры – рис. 6). Износ поверхностей трущихся деталей устройства (всасывающая и делительные камеры и поршни, нож, задняя заслонка) неравномерен и достигает в результате длительной эксплуатации 1000 мкм, а локально – до 6–8 мм; при этом нормативный зазор в парах трения (камера – поршень) составляет 20 мкм. Выполнением требуемого числа циклов «нанесение – оплавление» достигается необходимая толщина покрытия, а механической обработкой – необходимые размеры деталей. В отдельных случаях применяются металлополимерные композиции для заполнения лунок после ЭИЛ.

Механизированное нанесение ЭИ ТСП. Формирование ЭИ ТСП осуществляется как в ручном, так и в механизированном режимах (пример - рис. 7).



Рис. 5. Дефектный участок поверхности штока силового Гидроцилиндра.



Рис. 6. Поршень всасывающей камеры тестоделителя.

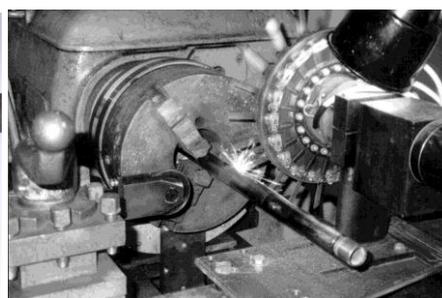


Рис. 7. Нанесение ЭИ ТСП в механизированном режиме.

Заключение. Таким образом, показан принцип формирования ЭИ ТСП без применения других методов обработки. ЭИ ТСП могут применяться как в ремонтных целях для устранения локальных дефектов, восстановления размеров изношенных поверхностей, так и для деталей специального назначения с требуемыми функциональными свойствами; сюда относятся и многослойные покрытия.

Литература

- [1] Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко, Физика электроискрового способа обработки материалов, М.: ЦБТИ МЭП, 1946.
- [2] Н. И. Лазаренко, Электроискровое легирование металлических поверхностей, М.: Машиностроение, 1976.
- [3] В. И. Иванов, Труды ГОСНИТИ, 113, (2013) 450–456.
- [4] В. И. Иванов, Ф. Х. Бурумкулов, Электронная обработка материалов, 50(6), (2014) 7–10.

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ ФАЗЫ Ti_3SiC_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОРАЗМЕРНЫХ НЕПОРОШКОВЫХ ФОРМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Е. И. Истомина и В. Э. Грасс

ФГБУН Федеральный исследовательский центр "Коми научный
центр Уральского отделения Российской академии наук",
Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия
e-mail: istomin-pv@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018067

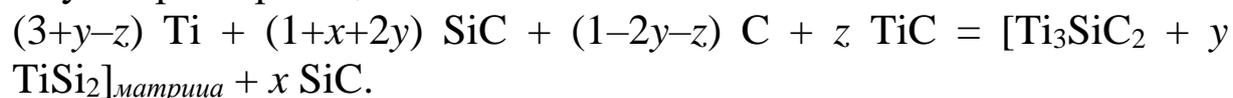
В настоящее время для получения объёмных керамик и керамических композитов на основе МАХ фазы Ti_3SiC_2 применяют различные варианты высокотемпературного синтеза, включая печной синтез, горячее прессование, искровое плазменное спекание (spark plasma sintering), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), микроволновое спекание и др. Часто эти методы используются в сочетании с механоактивацией реакционных композиций. Важно отметить, что, независимо от конкретных особенностей того или иного подхода, получение керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 неизменно и традиционно базируется на реакционном спекании порошковых смесей, составленных из простых веществ и бинарных соединений системы Ti–Si–C. При этом благодаря малому размеру частиц, входящих в состав реакционных композиций, обеспечивается хорошая гомогенизация порошковых смесей и быстрое протекание твёрдофазных реакций в них. Однако для достижения высокоплотного состояния высокотемпературное термическое воздействие на материал, как правило, необходимо совмещать с приложением достаточно большого уплотняющего давления, величина которого составляет обычно 20–40 МПа. Это существенно снижает производительность и увеличивает стоимость получаемого продукта по сравнению с материалами-конкурентами.

Альтернативным решением проблемы синтеза керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 может стать расширение "палитры" исходных реагентов за счёт использования в реакционных композициях непорошковых макроразмерных форм металлического титана, таких как, фольги, пластины, стержни, трубки и т.п., характеристический размер которых превышает 50–100 мкм.

Перспективность такого подхода обусловлена, прежде всего, тем, что использование макроразмерных непорошковых форм реагентов позволяет манипулировать каждым элементом реакционной композиции в отдельности. Становится возможным составлять композиции с различным взаимным расположением элементов, варьируя в широком диапазоне характер и параметры их пространственной организации. Это открывает новые возможности для дизайна микроструктуры и управления целевыми характеристиками проектируемых материалов, включая создание градиентных и пространственно модулированных материалов. Кроме того, макроразмерные непорошковые формы титана способны выполнять функцию несущих элементов, обеспечивая дообжиговую прочность реакционных композиций, что особенно важно при изготовлении крупногабаритных изделий. Также следует учесть, что использование макроразмерных элементов, представляющих собой сплошные среды, позволяет минимизировать поровое пространство в исходных реакционных заготовках, что может дать существенные преимущества при спекании материалов до высокоплотного состояния.

Серьёзным препятствием для использования непорошковых реагентов с характеристическим размером более 50–100 мкм является критическое замедление твёрдофазных реакций с их участием вследствие формирования слишком большого по сравнению с порошковыми системами слоя продуктов взаимодействия. Толщина такого слоя может составлять десятки и сотни микрометров, и это существенно затрудняет транспорт реагентов к зоне реакции. Для того чтобы преодолеть данное ограничение, необходимо обеспечить альтернативный механизм массопереноса.

Нами предложен новый подход к получению керамоматричных композитов Ti_3SiC_2/SiC , в котором указанная проблема решается за счёт объединения методов СВС и инфильтрации реакционного расплава (reactive melt infiltration). В качестве исходных заготовок предлагается использовать реакционные композиции $Ti-SiC-(TiC)-(C)$, состоящие из уложенных регулярным образом макроразмерных непорошковых форм металлического титана (фольги, листы, ленты, стержни, трубки и др.), пространство между которыми заполнено частицами SiC , модифицирующими углеродсодержащими добавками (сажа, TiC) и полимерной связкой на основе поливинилбутираля (ПВБ), либо поливинилового спирта (ПВС). В ходе термической обработки в неокислительных условиях при $1350-1500\text{ }^\circ\text{C}$ в реакционных композициях реализуются процессы, приводящие к формированию плотноспечённого керамоматричного композита Ti_3SiC_2/SiC , в котором МАХ фаза Ti_3SiC_2 выполняет функцию трещиностойкой матрицы, а частицы SiC – армирующей фазы. Фазовый состав композита регулируется исходным соотношением реагентов в соответствии с суммарной реакцией:



Процесс формирования микроструктуры керамоматричного композита Ti_3SiC_2/SiC включает следующие стадии: 1) Выше 1100°C в результате твёрдофазного взаимодействия исходных реагентов между собой происходит образование слоя первичных продуктов, содержащих TiC и Ti_5Si_3 . 2) Выше 1330°C в результате образования эвтектического титан-кремниевого расплава в местах контакта металлического титана с Ti_5Si_3 происходит переключение химического процесса в режим СВС, который сопровождается разогревом реакционной композиции выше 1700°C и интенсивным плавлением макроразмерных титановых элементов. 3) За счёт хорошего смачивания поверхности частиц SiC титан-кремниевым расплавом, происходит инфильтрация расплава в области, заполненные частицами SiC . 4) По мере остывания образца происходит кристаллизация расплава, сопровождающаяся последовательным образованием фаз Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$.

На основе предложенного подхода нами разработано и частично реализовано на практике несколько технологических схем, которые позволяют получать керамоматричные композиты Ti_3SiC_2/SiC с различной макроструктурой. В частности, нами получены объёмные, листовые, мультислойные и ячеистые керамические композиты Ti_3SiC_2/SiC . Важной технической особенностью всех предлагаемых схем является радикальное снижение величины уплотняющего давления, которое необходимо прикладывать в ходе термической обработки. Как правило, величина давления одноосевого нагружения, необходимая для достижения плотноспечённого состояния получаемых нами композитов составляет 0,05–2,0 МПа. Можно ожидать, что это позволит существенно увеличить производительность изготовления таких материалов и даст им недостающие конкурентные преимущества.

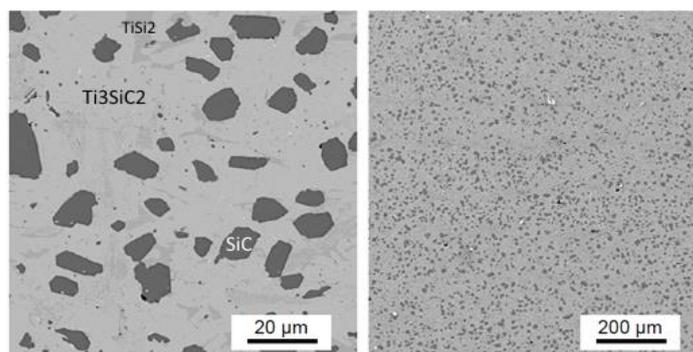


Рис. 1. Микроструктура керамоматричного композита Ti_3SiC_2/SiC , полученного с использованием непорошкового макроразмерного титана в качестве исходного реагента.



Рис. 2. Образцы керамоматричных композитов Ti_3SiC_2/SiC с различной макроструктурой.

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $Al + Al_2O_3$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО ПРЕССОВАНИЯ

А. С. Кайгородов, С. В. Заяц, В. Р. Хрустов и А. В. Никонов

ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, 620016 Россия
e-mail: kaigor@ier.uran.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018068

В работе изучаются свойства металлматричных композитов (ММК) на основе алюминия, армированного частицами оксида алюминия, полученных динамической пластической деформацией (ДПД). Характерные времена воздействия такого подхода (10^{-5} – 10^{-3} с) реализованы путем использования импульсной энергии магнитного поля.

Нанопорошок алюминия с содержанием оксида ~ 5 вес. % ($Al + 5Al_2O_3$) получен методом электрического взрыва проволоки с последующей дополнительной пассивацией непосредственно в установке [1]. Удельная поверхность, $S_{\text{вст}}$, такого порошка составила $14,2 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер его частиц, $d_{\text{вст}}$, $\sim 150 \text{ нм}$. Для реализации режима ДПД многократно применяли одноосный магнитно-импульсный пресс [2] с матрицей квадратного сечения $10 \times 10 \text{ мм}$ при температурах 20 и 400°C . Уплотнение разновысотных образцов позволило получить композиты с разной степенью деформации, физические свойства которых, усредненные в каждом случае минимум по трем образцам, приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1 все композиты, полученные в одном температурном режиме, обладают одинаковой плотностью не зависимо от степени их деформации, что указывает на то, что выбранный маршрут синтеза композита обеспечивает эффективную упаковку структурных элементов в процессе передела материала.

Таблица 1. Средние значения физических свойств композитов Al + 5Al₂O₃.

T , °C	$K_{\text{деф}}$, %	$\square\gamma$, %	H_V , ГПа	E , ГПа	$\square h$, нм	КТР, К ⁻¹	$\square\rho$, мОм·см
20	1,52	97	1,16	67,0	204	$26,3 \cdot 10^6$	1,66
20	1,97	97	1,26	71,3	232	$25,5 \cdot 10^6$	1,64
20	2,86	97	1,09	74,2	240	$25,8 \cdot 10^6$	1,13
400	1,53	98	1,24	70,1	193	$25,3 \cdot 10^6$	0,10
400	1,99	98	1,32	73,4	193	$26,6 \cdot 10^6$	0,07
400	2,87	98	1,19	87,1	222	$25,5 \cdot 10^6$	0,05

здесь T – температура прессования, $K_{\text{деф}}$ – коэффициент деформации, γ – относительная плотность, H_V – микротвердость, E – модуль упругости, $\square h$ – ползучесть, ρ – удельное электросопротивление.

При анализе механических характеристик динамически деформированных ММК установлено, что высокие по сравнению с алюминием микротвердость, модуль упругости и ползучесть незначительно зависят от степени деформации (практически все значения лежат в пределах ошибки). При этом микротвердость и модуль упругости горячедеформированных композитов немного выше этих характеристик по сравнению с композитами, деформированными при комнатной температуре. Это незначительное увеличение можно объяснить слегка большей плотностью горячедеформированных композитов. Также видно, что с увеличением степени деформации снижается микротвердость и увеличивается ползучесть материала. Для объяснения данного факта необходимо вспомнить структуру исходного порошка, а именно: металлическое ядро – оксидная оболочка. Очевидно, что с увеличением степени деформации такого материала происходит разрушение большего количества твердых оксидных оболочек и образуется большее число пластичных металлических связей.

В результате высокотемпературных испытаний установлено, что КТР композитов не зависит существенно от степени деформации и режима термообработки и лежит в пределах $25,3$ – $26,6 \cdot 10^6$ К⁻¹ (таблица 1).

Измерения удельного электросопротивления деформированных композитов показали его резкую зависимость от температуры обработки. Известно, что полное сопротивление

поликристаллического материала складывается из сопротивлений межчастичных или межзеренных контактов. В виду того, что исходный порошок представляет собой металлические ядра, покрытые непроводящим слоем оксида алюминия, то его электросопротивление стремится к бесконечности (т.е. проводимость равно нулю). Из таблицы 1 видно, что пластическая деформация такого порошка приводит к появлению проводимости (электросопротивление уменьшается на несколько порядков до $\sim 1,6$ мОм·см). Более того, с увеличением степени деформации удельное сопротивление снижается до $\sim 1,2$ мОм·см, что указывает на уменьшение числа непроводящих оксидных контактов. При этом нагрев композита в процессе деформации приводит к более чем 20-ти кратному снижению сопротивления. Для образца с максимальной степенью деформации при 400°C удельное сопротивление составляет порядка $0,050$ мОм·см, что уже сопоставимо с удельным сопротивлением чистого алюминия $0,025$ мОм·см. Очевидно, что нагрев во время прессования из-за разницы в КТР Al и Al_2O_3 способствует разрушению присутствующих в исходном порошке оксидных оболочек. При высокой плотности образца у сферической частицы системы «ядро-оболочка» нет возможности перемещаться в свободные пустоты и она (частица) вынуждена пластически деформироваться. В результате из твердой оксидной оболочки высвобождается алюминий и образуются проводящие металлические межчастичные контакты.

При анализе микроструктуры изломов деформированных композитов также обнаружена ее зависимость от температурной обработки и степени деформации. Так увеличение температуры обработки с 20 до 400°C приводит к изменению формы зерен со сферической (рис. 1а) до многогранной (рис. 1г). Такая трансформация микроструктуры объясняет многократное уменьшение удельного сопротивления горячдеформированного композита по сравнению с холоднодеформированным. В результате обработки при комнатной температуре формируются зерна с формой близкой к сферической. В такой структуре преобладают точечные (или близкие к точечным) межчастичные контакты. Более того сферическая форма зерен при размере сравнимым с размером исходных частиц порошка указывает на

сохранение структуры «ядро-оболочка», т.е. в основном контакт осуществляется по оксидной фазе. Наличие некоторой проводимости указывает на частичное разрушение этих оболочек. При нагреве до 400°C микроструктура представляет собой зерна в виде правильных многогранников со средним размером около 100 нм, т.е. в данном случае, очевидно, происходит разрушение сферической оксидной оболочки и формирование металлических межчастичных контактов определенной площади.

В свою очередь увеличение степени деформации приводит к существенному изменению микроструктуры композита. В случае холодной деформации заметная доля сферических зерен сливается вместе и переходит в зерна сложной вытянутой формы (рис. 1а–1в). При этом во всех случаях наблюдается хрупкий излом. При анализе горячедеформированных композитов помимо хрупкого излома обнаруживается пластичный излом в виде крупных вытянутых областей, похожих на возвышенности. Причем при увеличении степени деформации доля такого пластичного излома заметно увеличивается (рис. 1г–1е).

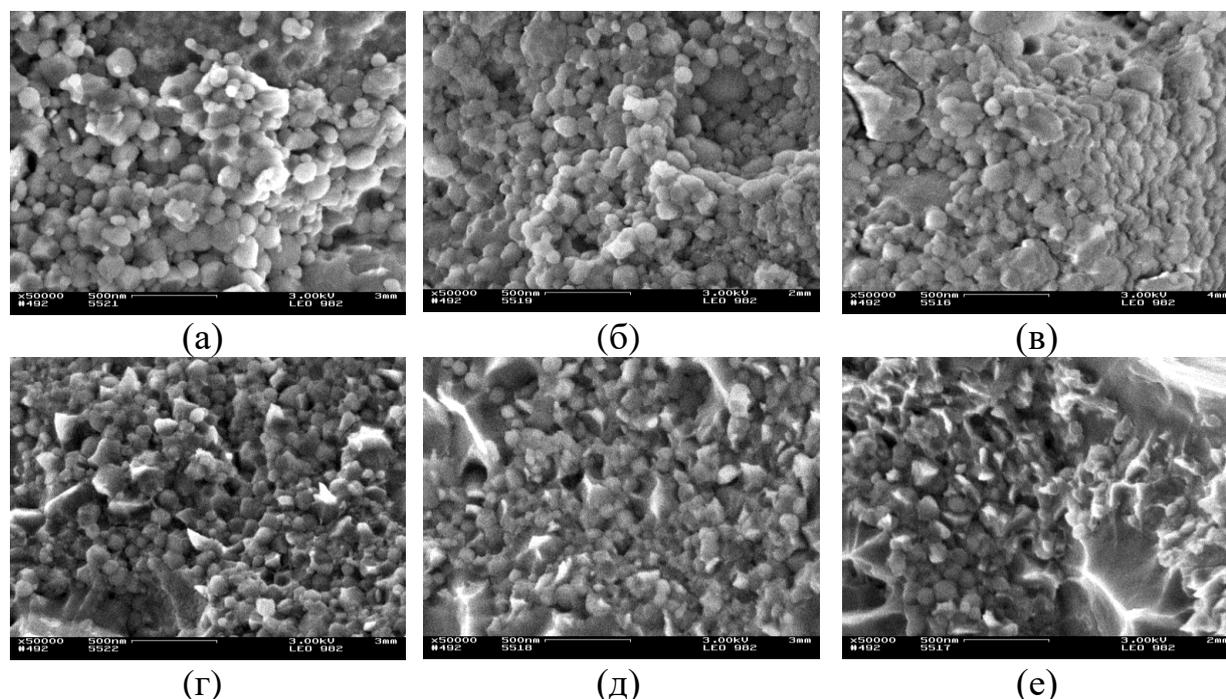


Рис. 1. Микроструктура сколов композитов, полученных при следующих деформациях/температурах: (а) - 1,52/20, (б) – 1,97/20, (в) – 2,86/20, (г) – 1,53/400, (д) – 1,99/400, (е) – 2,87/400.

Наиболее наглядно данный эффект виден на снимках с меньшим масштабом увеличения (рис. 2).

При этом видно, что на самом деле микроструктура холоднодеформированного композита представляет собой крупные (порядка 3–5 мкм) агломераты, состоящие из мелких (порядка 80–100 нм) зерен. Строго говоря, сферическая форма зерен (и агломератов из них) говорит о незавершенности процесса формирования межзеренных границ, т.е. о необходимости проведения температурной обработки. Согласно микрофотографиям горячедеформированного композита (рис. 1г–1е, 2б) предложенный механизм пластической деформации совместно с нагревом до 400°C оказывается подходящим для получения прочной структуры с хорошо сформированными металлическими межзеренными границами.

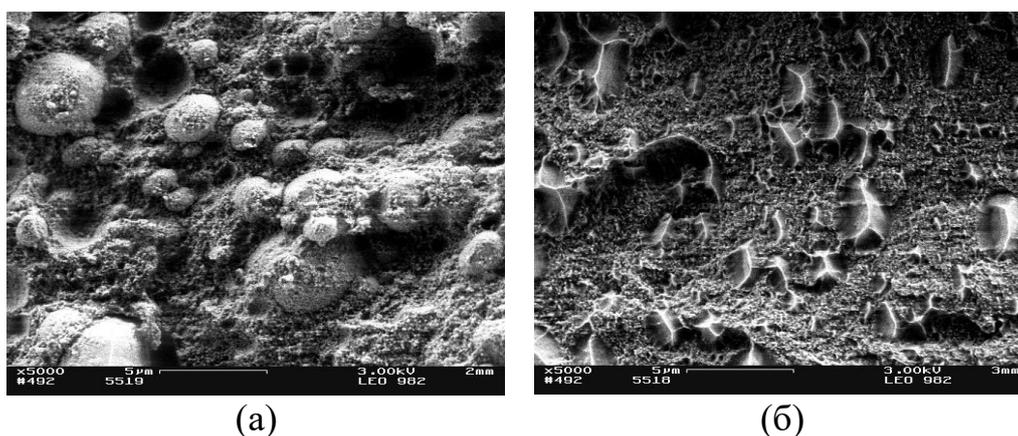


Рис. 2. Микроструктура сколов композитов, полученных при следующих деформациях/температурах: (а) – 1,97/20, (б) – 1,99/400.

Литература

- [1] Yu. A. Kotov, J. Nanoparticle Res., 5–6, (2003) 539–550.
- [2] В. В Иванов, А. А. Ноздрин, С. Н. Паранин, С. В. Заяц, Физ. хим. ультрадисперсных систем. Часть 1. Екатеринбург: УрО РАН, 2001, Р. 229–233.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКА Ta НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti–Al–Ta

**О. К. Камынина¹, С. Г. Вадченко¹, Л. М. Умаров¹,
В. Г. Саламатов^{1,2}, И. Д. Ковалев¹, В. М. Орлов³ и
М. В. Крыжанов³**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия

²ФГБУН Томский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук Отдел структурной макрокинетики,
Томск, 634021 Россия

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН
Федерального исследовательского центра «Кольский научный
центр Российской академии наук», Апатиты, 184209 Россия
e-mail: kuz@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018069

Материалы на основе соединения Ti-Ta обладают более высокими коррозионностойкими свойствами по сравнению с чистым титаном и танталом [1]. Недавние исследования получения материалов на основе Ti-Ta в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) показали зависимость структуры и фазового состава продуктов от свойств порошков тантала. Однородный материал с более плотной структурой получали из пористого тантала с наиболее развитой пористой структурой [2, 3]. Цель данной работы – исследование возможности получения материалов на основе Ti-Ta методом СВС с использованием порошков тантала, полученных методом электронно-лучевой плавки. Порошок Ta с осколочной формой частиц получали из слитков электронно-лучевой плавки, которые для придания им хрупкости насыщали водородом, после чего измельчали размолотом до нужной

крупности и дегидрировали. Принципиальная схема получения порошков данного класса приведена в работе [4].

В экспериментах использовали порошки металлов Al (АСД-4, менее 20 мкм), Ti (ПТС, менее 100 мкм) и Ta (менее 300 мкм). Элементарные порошки в соотношении Ti:3Al:0,5Ta смешивали в фарфоровой ступке в течение 20 мин. Затем часть смесей активировали в механоактиваторе планетарного типа АГО-2. Исходные и активированные смеси (МА) вновь смешивали в ступке с содержанием активированной добавки 25% и 50%. Из полученных смесей прессовали таблетки цилиндрической формы диаметром 10 мм, высотой 5 мм с относительной плотностью 0,65. Образцы устанавливались в реакционную камеру и нагревались до температуры ~ 900 К в среде аргона при давлении 10^5 Па до самовоспламенения, горение протекало в режиме теплового взрыва [2, 3]. Мониторинг процесса горения осуществлялся видеокамерой Canon. Измерение температуры проводили с помощью WR термопары. С уменьшением доли механоактивированной добавки в исходной смеси скорость и величина разогрева образцов возрастают, что объясняется интенсификацией диффузионного взаимодействия реагентов на стадии разогрева (рис. 1, таблица 1).

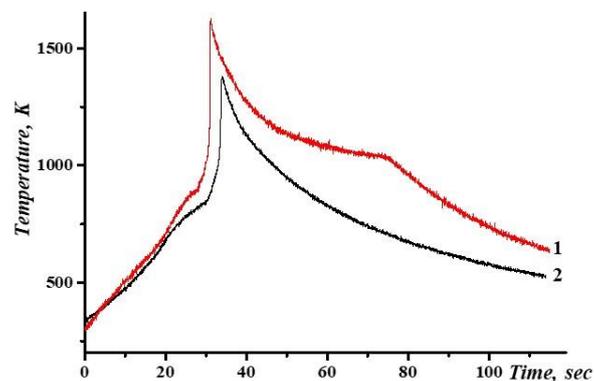


Рис. 1. Термограммы теплового взрыва смеси Ti + 3Al + 0,5Ta + МА (исходная механоактивированная смесь): 1 – 25 масс. % МА; 2 – 50 масс. % МА.

После проведенных экспериментов образцы исследовали методами рентгеноспектрального анализа (SEM), рентгенофазового анализа, оптической микроскопии. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов показали формирование однофазного продукта на основе фазы TiTaAl₆ при

использовании в исходной смеси порошка тантала, полученного методом электронно-лучевой плавки. В результате проведенных работ продемонстрирована возможность получения материалов на основе Ti–Ta–Al методом СВС при использовании порошков Ta, полученных методом электронно-лучевой плавки.

Таблица 1. Параметры теплового взрыва порошковой смеси Ti + 3Al + 0,5Ta + МА.

	25 масс.% МА	50 масс.% МА
T_H (начальная температура теплового взрыва), К	890	860
Δt (время разогрева),	3,14	3,64
$(T_m - T_H)/\Delta t$, К/с	235	143

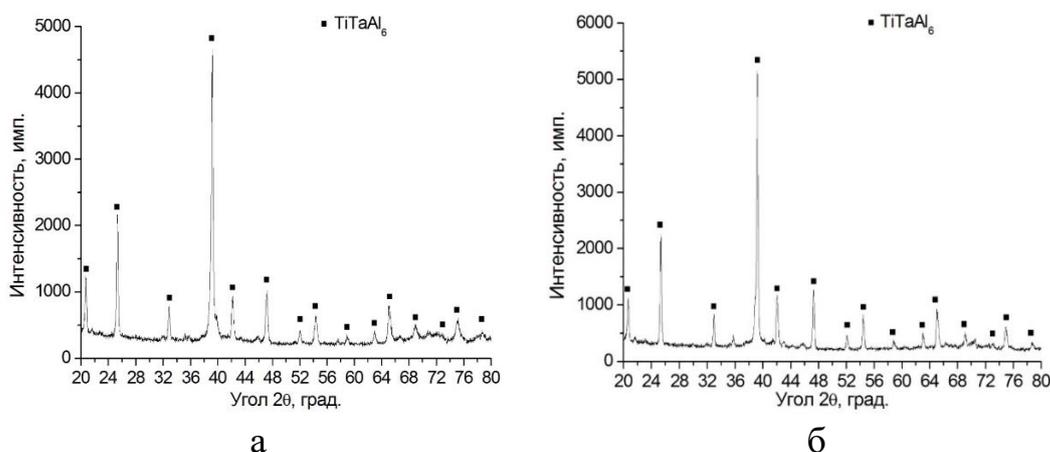


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных образцов Ti + 3Al + 0,5Ta + МА: а) 25 масс. % МА; б) 50 масс. % МА.

Литература

- [1] A. Robin, J. P. Meirelis, J. Mater. Corros, 58(3), (2015) 173–180.
- [2] О. К. Камынина, С. А. Божко, О. Д. Боярченко, С. Г. Вадченко, А. Е. Сычев, Л. М. Умаров, Н. В. Сачкова, Е. В. Голосов, А. А. Горяйнов, Известия вузов: Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2, (2015) 21–29.
- [3] O. K. Kamynina, S. A. Bozhko, O. D. Boyarchenko, S. G. Vadchenko, A. E. Sychev, L. M. Umarov, N. V. Sachkova, E. V. Golosov, A. A. Goryainov, Russ. J. Non-Ferr. Met., 57(5), (2016) 489–496.
- [4] В. Т. Калинин и др, Химическая технология, 10(3), (2009) 177–182.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОГНЕУПОРНЫХ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОСТАВОВ

Р. Д. Капустин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kapustin-roman@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018070

В процессе промышленной эксплуатации огнеупорная футеровка тепловых агрегатов часто подвергается не только воздействию высоких температур, но одновременно и абразивному износу или воздействию агрессивных сред. Комбинированное воздействие разрушающих факторов на футеровку приводит к тому, что огнеупорный материал, применяемый в ней, быстро разрушается, что приводит к значительным затратам на её капитальный ремонт.

В настоящее время разработаны защитные огнеупорные покрытия, кладочные растворы и твердые пористые материалы с применением технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Такие материалы в комплексе с традиционными алюмосиликатными огнеупорами, расширяют область температурного применения футеровок, приводят к значительному уменьшению их физико-химической и механической эрозии, значительно (до 200°C) повышают температурные ресурсы огнеупоров в условиях статических и динамических воздействий агрессивных сред и высокотемпературных газовых и пылевых потоков.

Тем не менее, практическое применение подобных материалов ограничено по причине недостаточной исследованности процессов, которые проходят в них в процессе СВС, что не позволяет с достаточной точностью спрогнозировать их физико-механические и эксплуатационные свойства.

В рамках работы были проведены экспериментальные исследования с последующей диагностикой получаемых продуктов в следующих материалах:

Огнеупорная кладочная смесь марки КР-1, которая предназначена для футеровки печей, котлов, реакторов и других агрегатов, как кладочный раствор. После прохождения СВС в швах кладки происходит скрепление в монолит шамотных, высокоглиноземистых и других огнеупорных изделий.

Материал марки М-1 предназначен для нанесения на поверхность алюмосиликатных материалов и изделий, используемых в футеровках машиностроительных и металлургических печей и др. теплоагрегатов. Нанесенное покрытие расширяет область температурного применения огнеупорного материала основы, приводит к значительному уменьшению физико-химической и механической эрозии ее поверхности.

Огнеупорные, в том числе, пористые теплоизоляционные материалы на основе сухих технологических смесей серии ВБФ плотностью от 400 кг/м^3 до 1700 кг/м^3 .



Рис. 1. Огнеупорное защитное оксидно-керамическое покрытие, кладочный раствор, и огнеупорный блок на основе алюмосиликатных термохимических составов.

В результате работ:

1. Установлена расчётными методами и экспериментально макрокинетика процессов и определена возможность образования муллитовых структур и корунда в тонких покрытиях и кладочных растворах на основе алюмосиликатных огнеупорных СВС-материалов во время прохождении реакции синтеза при их нагреве до различных температур.

2. Экспериментальными исследованиями показано, что поверхностный нагрев покрытия из материала марки М-1 до температуры 2000°C при условии обеспечения минимального теплоотвода в окружающую среду в процессе синтеза за счёт применения теплоизоляции из ячеистого бетона марки ВБФ-650 обеспечивает прохождение синтеза муллитовых структур и корунда.

3. Экспериментально выявлена зависимость физико-механических свойств алюмосиликатных вспучивающихся ячеистых огнеупорных СВС-материалов серии ВБФ (прочность, плотность и изменение размеров) от технологических параметров приготовления полуфабрикатов (вязкость шликеров, влажность сухих смесей). Установлено, что на прохождении реакции синтеза в пористых (ячеистых) материалах серии ВБФ и на образование различных химических соединений значительное влияние оказывают потери тепла из-за малой толщины стенок между ячейками (порами).

РЕГУЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

**А. Г. Князева, Е. Н. Коростелева, Г. А. Прибытков и
Ю. А. Чумаков**

ИФПМ СО РАН, Томск, 634055 Россия
e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018071

Один из возможных способов получения композитов на основе титана с включениями карбидов, боридов и силицидов может быть основан на методах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1–3]. Однако вследствие неравновесности самого процесса синтеза и наличия широкой области гомогенности на диаграммах состояния некоторых систем предсказать состав продукта синтеза не представляется возможным. Например, синтез композитов Ti–TiC; Ti–TiB₂; Ti–Ti₅Si₃ возможен при использовании смесей Ti–C, Ti–B, Ti–Si. Избыток титана фактически играет роль инертной добавки, уменьшая суммарное тепловыделение в реакции, что препятствует организации самоподдерживающегося режима. Однако предварительная механоактивация порошков позволяет синтезировать композиты как в режиме горения, так и в режиме теплового взрыва. Возможности реализации твердофазного режима синтеза после МА описаны, например, в [4–7]. Наблюдаемые при этом закономерности в целом можно объяснить с помощью теории активации, предложенной в [8, 9]. Наряду с активными экспериментальными исследованиями механизма формирования продукта в этой системе, в макрокинетике большая роль отводится математическому моделированию. Однако единой точки зрения на необходимость учета в моделях тех или иных физических явлений до сих пор нет.

Исследования [10–12] показывают, что в процессе синтеза образуются композиты сложного состава, включающего

нестехиометрические и неравновесные фазы, следовательно, возможность их образования следует учитывать при моделировании как синтеза в режимах теплового взрыва и горения, так и процессов реакционного объемного спекания и спекания на подложке в условиях нагрева электронным лучом или лазером.

Синтез композитов проводили при фронтальном режиме горения. Порошковые смеси готовили смешиванием в гравитационном смесителе типа «пьяная бочка» со стальными шарами в течение 3–4 часов для получения однородной массы. Соотношение компонентов выбирали таким образом, чтобы была возможность реализовать СВ синтез в присутствии максимально возможного объема титановой связки (30–60 %). Из полученных порошковых смесей на гидравлическом прессе ПРП-160 давлением $1,3 \text{ т/см}^2$ прессовали цилиндрические таблетки диаметром 35 мм и высотой ≈ 30 мм. Реакцию инициировали при комнатной температуре. Процесс проводился в воздушной среде или в среде аргона. Инициирование реакции осуществляется волной горения от воспламенителя - порошковой смеси $\text{Ti} + \text{Si}$ в пропорции $\text{Ti/Si} = 5/3$. В результате получают пористые композиты, содержащие, стехиометрических фаз TiC , TiB_2 ; и Ti_5Si_3 также в небольшом количестве фазы, не граничащие с титаном на двойных равновесных диаграммах. Регулирование состава и режима синтеза возможно как за счет начальной температуры образцов, вариации состава исходной композиции, так и за счет механоактивации.

Полученные после СВС спеки композитных порошковых материалов с расчетной объемной долей (от 30 до 60%) образующихся соединений (TiC , TiB или Ti_5Si_3) дробили и отсеивали рабочую фракцию порошков, не превышающую 56 мкм. Для последующего вакуумного спекания были спрессованы цилиндрические образцы из СВС порошков с использованием двухсторонней цилиндрической пресс-формы с диаметром 10 мм. Высота спрессованных образцов не превышала 15 мм, и пористость сырых прессовок составляла 30–35%. Для улучшения прессуемости к синтезированным металломатричным порошкам с твердыми компонентами добавляли пластификатор (раствор каучука в бензине), который в дальнейшем отжигался

при медленном ($3\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагреве до 400°C в процессе непосредственно вакуумного спекания прессовок. Дальнейший нагрев до температуры спекания ($1200\text{--}1350^\circ\text{C}$) осуществляли со скоростью $5\text{--}10^\circ\text{C}/\text{мин}$, до достижения температуры спекания. Выдержка при температуре спекания составляла 180 мин. Для оценки поведения при спекании прессовок из синтезированных порошков были проведены измерения плотности до и после спекания, и рассчитана их пористость из предположения соответствия выбранному или расчетному объемному соотношению сформированных в результате синтеза тугоплавких фаз и непрореагировавшего (свободного) титана. Структурные исследования проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН (микроскоп AXIOVERT-200MAT и рентгеновский дифрактометр ДРОН-7). Для определения фазового состава использовали рентгеноструктурный анализ в $\text{Co } K_\alpha$ излучении.

Морфология синтезированных порошковых композитов представлена на рис. 1.

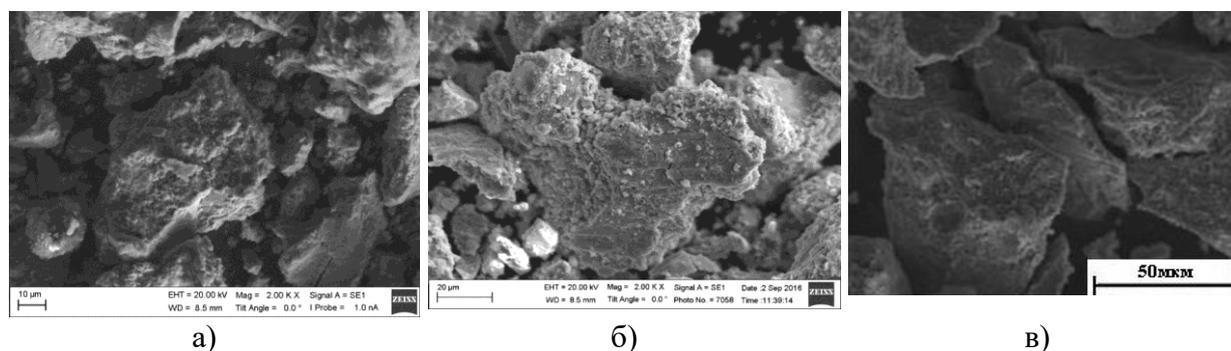
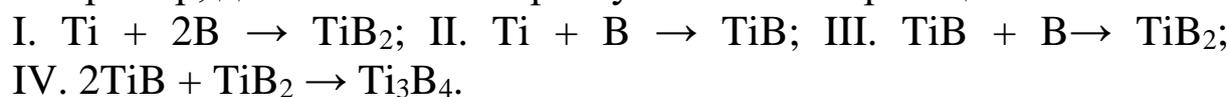


Рис. 1. Морфология СВС порошков: а) $(\text{TiC})\text{--}50$ об. % Ti ; б) $(\text{Ti}_5\text{Si}_3)\text{--}40$ об. % Ti ; в) $(\text{TiB})\text{--}50$ об. % Ti .

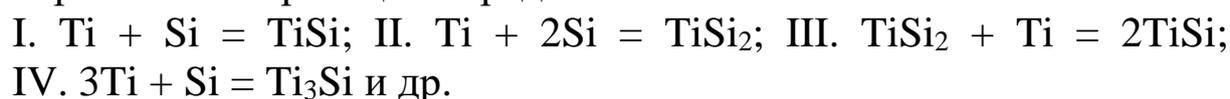
Результаты спекания синтезированных порошковых композиций показали, что независимо от типа используемого второго компонента (С, В или Si) в результате предварительного синтеза формируется неравновесная гетерогенная структура с широким набором локальных концентраций взаимодействующих компонентов. Такое состояние дает возможность при последующем спекании активировать диффузионные механизмы, которые вызывают трансформацию исходной структуры синтезированных порошков. В результате вакуумного спекания

при температуре ниже точки плавления основных фаз синтезированных порошковых композитов происходит эволюция их структуры, несмотря на существенную долю в объеме тугоплавкого «стабильного» соединения. Степень трансформации структурных элементов (зерна, поры) хорошо коррелирует с особенностями взаимодействия элементов в двойных системах Ti–C, Ti–B и Ti–Si согласно известным равновесным диаграммам состояния. При сравнительном анализе структурообразования СВ синтезированных порошковых материалов на основе композиций (TiC)–Ti, (TiB)–Ti и (Ti₅Si₃)–Ti и изменения структуры прессовок из этих порошков после спекания было выявлено, что фазовый состав металломатричных порошковых материалов качественно не изменяется при эволюции зеренной и поровой структуры и заметной усадке всех исследуемых спекаемых составов порошковых композиционных СВС материалов.

Математическое моделирование всех описанных процессов осуществлено с учетом стадийности химических реакций. Например, для системы с бором учитываются реакции:



В системе с кремнием учитываются 11 последовательно-параллельных реакций. Среди них



Самой сложной в кинетическом отношении оказывается система Ti–C. Здесь потенциально возможными оказываются 12 реакций, в результате которых могут образоваться такие фазы как TiC, Ti₂C, TiC₂, Ti₂C₃.

Например, математическая модель синтеза композита в режиме горения учитывает особенности инициирования реакций в эксперименте, стадийность превращений, возможное плавление компонентов и зависимость свойств от состава. Полученные из численного решения полной модели с детальной кинетикой значения максимальной температуры волны во фронте волны горения для всех трех систем хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2).

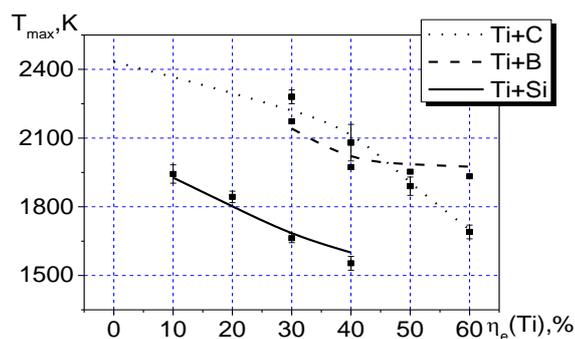


Рис. 2. Максимальная температура во фронте волны горения в зависимости от избытка титана в реакционной смеси: сравнение экспериментальных (точки) и расчетных данных для систем Ti + C, Ti + B, Ti + Si.

Литература

- [1] Guanghua Liu, Jiangtao Li, Kexin Chen, *Int. J. Refractory Metal. Hard Mater.*, 39, (2013) 90–102.
- [2] А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян, *Твердопламенное горение*, М. Торус Пресс, 2007.
- [3] А. С. Рогачев, А. С. Мукасян, *Горение для синтеза материалов*, М.: Физматлит, 2013.
- [4] М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, *Докл. АН*, 372(1), (2000) 40–42.
- [5] М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов, *Химическая физика*, 27(1), (2008) 73–78.
- [6] В. В. Евстигнеев, Е. В. Смирнов, А. В. Афанасьев, В. Ю. Филимонов, В. И. Яковлев, М. В. Логинова, *Ползуновский вестник*, 4, (2007) 162–167.
- [7] М. А. Корчагин, *ФГВ*, 51(5), (2015) 77–87.
- [8] А. Г. Князева, С. Г. Псахье, *Необратимые процессы в активированных материалах, Математическое моделирование систем и процессов: сб. науч. тр., под ред. П.В. Трусова*. Пермь, 2007, № 15, С. 71–96.
- [9] А. Г. Князева, С. Г. Псахье, *ПМТФ*, 50(1), (2009) 118–126.
- [10] А. Г. Князева, Е. Н. Коростелева, О. Н. Крюкова, Г. А. Прибытков, Ю. А. Чумаков, *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*, 5(4), (2017) 3–13.
- [11] Ю. А. Чумаков, А. Г. Князева, Г. А. Прибытков, *Химическая физика и мезоскопия*, 19(4), (2017) 524–537.
- [12] Г. А. Прибытков, М. Г. Криницын, В. В. Коржова, *Перспективные материалы*, 5, (2016) 59–68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИБОРИДОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

**Д. Ю. Ковалев¹, Г. В. Калинин², С. В. Коновалихин¹ и
С. П. Шилкин²**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

²ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kovalev@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018072

Вещества, находящиеся в нанокристаллическом состоянии, представляют фундаментальный научный интерес, с точки зрения взаимосвязи структуры со свойствами. Известно, что переход в наноструктурное состояние приводит к изменению физико-химических свойств материалов [1, 2]. Анализ работ по свойствам соединений с наноразмерными структурными составляющими показывает ограниченность сведений о теплофизических характеристиках этих объектов. Важным с эксплуатационной точки зрения свойством материала является коэффициент теплового расширения (КТР), его анизотропия и температурная зависимость. Сведения о величинах КТР соединений исчерпываются данными для макрокристаллических объектов с размером зерна 0.5–7 мкм. Рентгенодифракционные методы определения КТР отработаны на крупнокристаллических материалах и слабо развиты применительно к исследованию нанокристаллических веществ. Цель работы состояла в определении температурной зависимости метрики элементарной ячейки нанокристаллических соединений методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

В качестве объектов исследований были выбраны нанокристаллические дибориды циркония, гафния и ванадия. Эти соединения относятся к классу безкислородных ультравысокотемпературных керамических материалов. Высокая температура плавления и теплопроводность, устойчивость к окислению в газовых средах, обуславливают их применение в качестве конструкционных материалов для элементов тепловой защиты аэрокосмической техники [3–5]. Рассматриваемые дибориды используются, как правило, в составе композитов ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC , VB_2-B_4C , поэтому информация о тепловом расширении важна для прогнозирования поведения этих композиционных материалов в условиях высоких температур. Обзор работ по свойствам и стабильности диборидов показал отсутствие данных о теплофизических свойствах этих соединений в нанокристаллическом состоянии [6–11].

Наноразмерные порошки ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 были получены методом химического синтеза в ионном расплаве при взаимодействии хлористых солей соответствующих металлов с борогидридами натрия при температурах 850–1000 К [12, 13]. Результаты рентгенофазового, химического и энергодисперсионного анализов показали, что синтезированные порошки являются однофазными диборидами с гексагональной сингонией, структурный тип AlB_2 . Содержание кислорода не превышает 1 ат. %. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в спектрах, наряду с линиями диборидов присутствуют линии, указывающие на присутствие в поверхностных слоях боридных наночастиц, оксидов соответствующих металлов и оксида бора. На рис. 1 представлена рентгенограмма синтезированного наноразмерного порошка ZrB_2 в сравнении с микрокристаллическим ZrB_2 .

Параметры элементарной ячейки нанокристаллических диборидов близки к известным величинам для микрокристаллических аналогов (таблица 1). Размер областей когерентного рассеяния, оцененный по уширению дифракционных линий, составил 10–15 нм для всех исследованных диборидов.

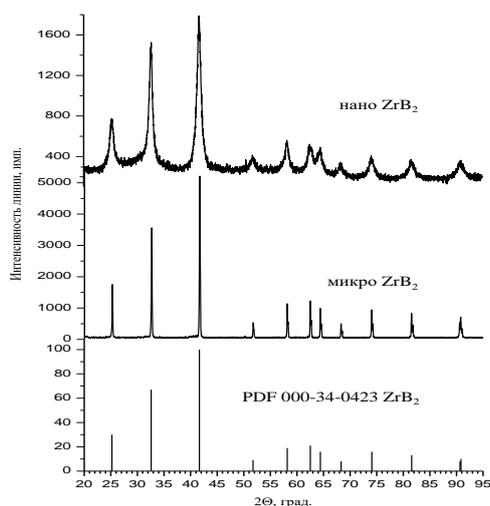


Рис. 1. Рентгенограммы nano - и микрокристаллического ZrB_2 при 300 К.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки нанокристаллических диборидов и данные базы PDF2 [14].

Параметр ячейки Å	ZrB_2		HfB_2		VB_2	
	Нано	PDF2 №34-0423	Нано	PDF2 №75-1049	Нано	PDF2 №38-1463
a	3.169	3.16870	3.141	3.1400	2.998	2.9976
c	3.525	3.53002	3.467	3.4700	3.052	3.0562

Температурные рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной приставкой НТК2000 “Anton Paar” в геометрии Брегга-Брентано на отражение. Были отработаны методические аспекты проведения эксперимента, связанные с нанесением нанокристаллического порошкового материала на нагреватель, определением реальной температуры, выбором условий съемки рентгенограмм. Регистрацию рентгенограмм осуществляли в диапазоне температур 300–1400 К с шагом 200 градусов в вакууме. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 минут, далее проводили регистрацию рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 24^\circ\text{--}45^\circ$, шагом съёмки 0.02° и временем набора 1 секунда в точке. Скорость нагрева между изотермическими участками составляла 100 град/мин. При максимальной температуре исследования остаточное давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Для расчёта метрики ячейки диборидов использовали дифракционные отражения - 001, 100,

101. Обработка экспериментальных данных осуществляли методом Ритвельда в программном комплексе «Буревестник». Уточнялись параметры решетки и тепловые параметры атомов. Для сравнения температурные рентгенодифракционные исследования теплового расширения проводились также на микрокристаллических диборидах с дисперсностью частиц 1-5 мкм. В результате установлены температурные зависимости параметров a и c элементарной ячейки ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 и определены коэффициенты их теплового расширения. КТР микрокристаллических диборидов ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 , полученные в настоящей работе, соответствуют известным литературным данным [9–11].

Экспериментальные результаты показывают, что параметры a и c элементарной ячейки микро и нано кристаллических диборидов увеличиваются с ростом температуры нелинейно, и эта зависимость описывается полиномом 2 степени. Квадратичная зависимость параметров ячейки от температуры свидетельствует о линейной зависимости КТР нанокристаллических диборидов от температуры. На рис. 2 представлена температурная зависимость параметров решетки нано и микрокристаллического порошка ZrB_2 .

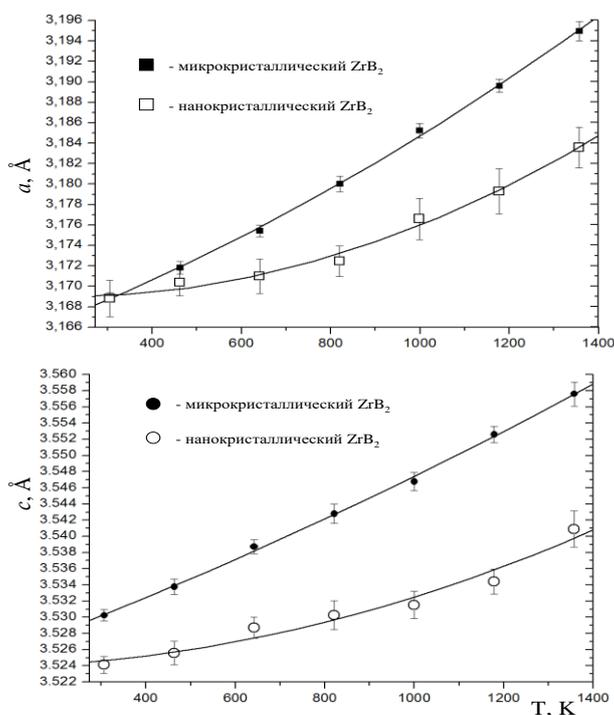


Рис. 2. Температурная зависимость параметров решетки ZrB_2 .

Эффективные значения КТР nano и микрокристаллических диборидов в исследуемом диапазоне температур, т.е. рассчитанные при линейной аппроксимации температурной зависимости параметров решетки от температуры приведены в таблице 2.

Табл. 2. Эффективный КТР ($\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) микро и nano кристаллических ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 .

		α^a	α^c	$\alpha_{\text{ср}}$	Интервал температур, К
ZrB_2	Нано	4.6	4.1	4.4	300–1473
	Микро	7.3	7.9	7.7	
HfB_2	Нано	7.40	9.9	8.2	300–1100 К
	Микро	7.4	7.5	7.4	300–1473 К
VB_2	Нано	7.7	8.8	8.1	300–1473
	Микро	7.5	8.1	7.7	

Обнаружена анизотропия КТР диборидов ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 вдоль осей элементарной ячейки. В диборидах переходных металлов со структурой типа AlB_2 атомы металла располагаются слоями, параллельными базисной плоскости. Атомы бора располагаются слоями, лежащими между слоями металлических атомов. Сила связи в базальных плоскостях определяется сильной ковалентной связью В–В в боридных слоях. Жесткость связи вдоль оси c , определяемая связью Zr–B , слабее, чем В–В в базальной плоскости. Эти различия приводят к большему значению КТР вдоль оси c кристаллов ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 .

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №36 «Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов»

Литература

- [1] Р. А. Андриевский, Успехи химии, 84, (2015) 540.
 [2] R. A. Andrievski, A. V. Khatchoyan, Nanomaterials in extreme environments. Fundamentals and applications, Heidelberg, Springer, 2016.

- [3] E. P. Simonenko, D. V. Sevast'yanov, N. P. Simonenko, V. G. Sevast'yanov, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 58, (2013) 1669.
- [4] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *J. Mater. Sci.*, 39, (2004) 5887.
- [5] F. Monteverde, A. Bellos, L. Scatteia, *Mater. Sci. Eng.*, A485, (2008) 415.
- [6] S. Carenco, D. Portehault, C. Boissiere, N. Mezailles, C. Sanchez, *Chem. Rev.*, 113, (2013) 7981.
- [7] Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск, Металлургия, 1989.
- [8] V. Basu, K. Balani, *Advanced Structural Ceramics*, Hoboken, Wiley, 2011.
- [9] F. G. Keihn, E. J. Keplin, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50(2), (1967) 8184–1411.
- [10] Г. В. Самсонов, Б. А. Ковенская, Т. И. Серебрякова, Е. Я. Тельников, *Теплофизика высоких температур*, 9, (1971) 195–197.
- [11] V. Lönnberg, *J. Less-Common Metals*, 141(1), (1988) 145–56.
- [12] С. Е. Кравченко, А. Г. Бурлакова, И. А. Домашнев, С. Е. Надхина, Н. Н. Дремова, А. А. Винокуров, С. П. Шилкин, *Неорганические материалы*, 53(8), (2017) 817–821.
- [13] С. Е. Кравченко, Д. Ю. Ковалев, И. И. Коробов, Г. В. Калинин, С. В. Коновалихин, Н. Ю. Хоменко, С. П. Шилкин, *Журнал общей химии*, 88, (2018) 1402–1404.
- [14] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ MХen ФАЗЫ Ti_3C_2

Д. Ю. Ковалев, С. В. Коновалихин и А. С. Щукин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kovalev@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018073

Открытие графена положило начало направлению работ, связанных с синтезом новых наноразмерных квазидвумерных материалов на основе оксидов, сульфидов, карбидов и нитридов металлов. Двумерные карбиды и нитриды переходных металлов, так называемые MХen фазы [1], получают химической обработкой прекурсоров – МАХ фаз, представляющих собой тройные соединения с наноламинатной структурой [2]. В этих соединениях атомные слои Al чередуются со слоями из Me–C(N). Выборочное удаление слоев Al, путём выщелачивания, приводит к образованию двумерных графеноподобных структур. В работе проведен синтез и исследована структура квази двумерных наноразмерных фаз в системе Ti–C.

Исходный прекурсор – МАХ фаза Ti_3AlC_2 , был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3]. Порошок прекурсора, дисперсностью менее 63 мкм обрабатывался 10% раствором HF в течение 2, 4, 6, 10 часов при комнатной температуре. После химической обработки материал промывался в дистиллированной воде, подвергался центрифугированию и сушился.

Рентгеноструктурные исследования проводилось на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке и излучении $Cu K_\alpha$ в угловом интервале $2\theta = 4^\circ - 50^\circ$ с шагом съемки 0.02° и экспозицией 1 секунда. Исследование микроструктуры материала выполнялось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

Рентгенодифракционный анализ показал, что наиболее выраженное изменение спектров происходит при 6 часах выдержки. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученный материал имеет ярко выраженную слоистую структуру, наследуемую от ламинатной структуры прекурсора (рис. 1). Результаты энергодисперсионного анализа свидетельствуют об отсутствии Al в материале после химической обработки в течение этого времени. При более длительной кислотной обработке происходит полное растворение порошка прекурсора. Анализ дифракционных данных позволил высказать предположение о том, что полученный материал содержит две MXen фазы, отличающиеся по составу. Согласно [4] возможно образование нескольких видов кристаллов гексагональной сингонии (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) с параметрами ячейки, лежащими в широком угловом диапазоне: $2.9 \leq a \leq 4.0 \text{ \AA}$ и $19.3 \leq c \leq 28.2 \text{ \AA}$. В кристаллах атомы занимают частные позиции с фиксированными кристаллографическими координатами: Ti1 ($2/3, 1/3, z$), Ti2 ($0.0, 0.0, 0.0$), C($1/3, 2/3, z$), O(F) ($0.0, 0.0, z$). Небольшие различия (± 0.04) наблюдаются для координат z атомов Ti1, C, O(F).

Уточнение параметров ячейки и определение количественного соотношения фаз проводилось методом Ритвельда. Подгонка теоретических значений формы пиков к экспериментальной осуществлялась расчетом функции псевдо-Фойгта. На последних этапах уточнялись координаты атомов Ti1, C и O(F). Наилучшее совпадение профиля экспериментальных и расчетных отражений с фактором сходимости $R = 5.8\%$ было получено в предположении наличия в синтезированном материале двух кристаллических фаз, условно обозначенных 1 и 2 на рис. 2.

Основные кристаллографические параметры фаз 1 и 2 представлены в таблице 1. Сопоставление экспериментальной и теоретической рентгенограмм показало, что продуктами, формирующими после химической обработки фазы Ti_3AlC_2 , являются фазы 1 и 2 в соотношении 3:1. Оценка состава фаз на основе анализа распределения интенсивностей дифракционных линий показала, что фаза 1 имеет состав $Ti_3C_2F_{0.75}(OH)_{0.25}$, а фаза 2 - $Ti_3C_2F_{0.5}(OH)_{0.5}$. Проведенные расчеты позволили разделить позиции атомов O и F. Расстояния Ti–O и Ti–F в кристаллах

различаются. Последнее может привести к варьированию величины электростатического заряда на этих атомах. Близкий результат был получен при моделировании рентгенограммы смеси кристаллов 1 и 2 в программе MIXIPOL.

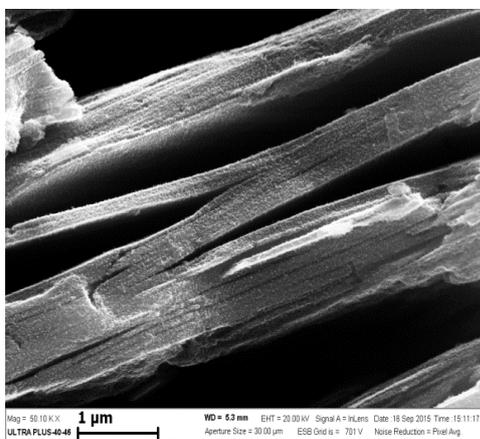


Рис. 1. Микроструктура материала после травления прекурсора Ti_3AlC_2 10% HF, 6 ч.

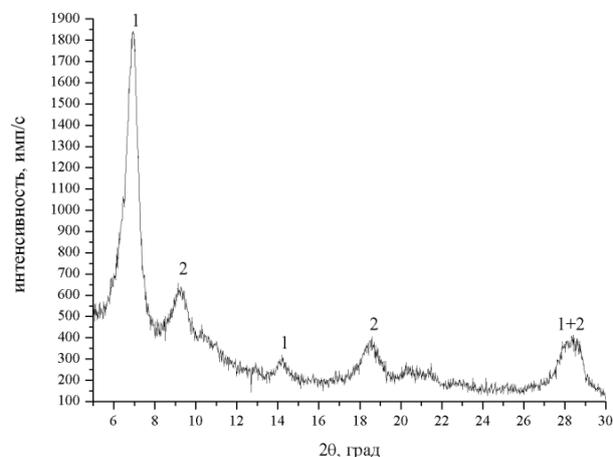


Рис. 2. Рентгенограмма материала после травления прекурсора Ti_3AlC_2 10% HF в течение 6 ч.

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз 1 и 2.

Параметр/кристалл	1	2	Ti_3AlC_2
a , Å	3.619	3.428	3.0723
c , Å	25.27	19.23	18.732
V , Å ³	287	196	153
масс%	76	24	100
$z(Ti1)$	0.1050	0.1223	0.129
$z(C)$	0.0206	0.0601	0.0701
$z(O)$	0.1514	0.1784	-
$z(F)$	0.1733	0.1808	-
Ti1–C	2.99	2.31	2.09
Ti2–C	2.15	2.29	2.21
Ti1–O	2.40	2.27	-
Ti1–F	2.71	2.45	-
O–F	0.55	0.05	-

Кристаллическая структура обеих фаз слоистая и наследует структуру исходного прекурсора (рис. 3, 4). Связи Ti1–C в кристаллах 1 и 2 больше суммы ковалентных радиусов атомов на 0.21 и 0.9 Å соответственно. Удлинение связей Ti2–C фактически отсутствует. Последнее может говорить о различии строения Ti–C слоя в кристаллах 1 и 2. Еще больше различие расстояний Ti–F и Ti–O. Если в 1 атомы F и O расположены фактически в одной точке ячейки, то в кристалле 2 расстояние между ними

увеличивается в 11 раз. Следствием последнего может быть разное зарядовое состояние элементов структур. Можно предполагать, что в кристалле 1 ионы OH^- и F^- встроены в слой $\text{Ti}-\text{C}$. В кристалле 2 атом Ti1 отдален от атома C на расстояние, которое на 0.89 \AA больше суммы ковалентных радиусов атомов Ti и C . Последнее дает основание считать, что в структуре при интеркаляции образовались менее объемные $\text{Ti}-\text{C}$ слои, связанные со слоями $\text{Ti}(\text{OH})(\text{F})$. Эта гипотеза подтверждается двумя экспериментальными факторами. Первое, уменьшением расстояний $\text{Ti2}-\text{C}$ в кристалле 2, по сравнению с 1 (таблица 1), что может быть следствием перераспределения зарядов и порядков связей в слое. Второе, различием в ориентации $\text{Ti}-\text{C}$ слоев относительно плоскости ab элементарной ячейки, угол между средней плоскостью слоя, состоящей из атомов Ti2 и C в кристалле 1 равен 90° , а в кристалле 2 – 67.3° .

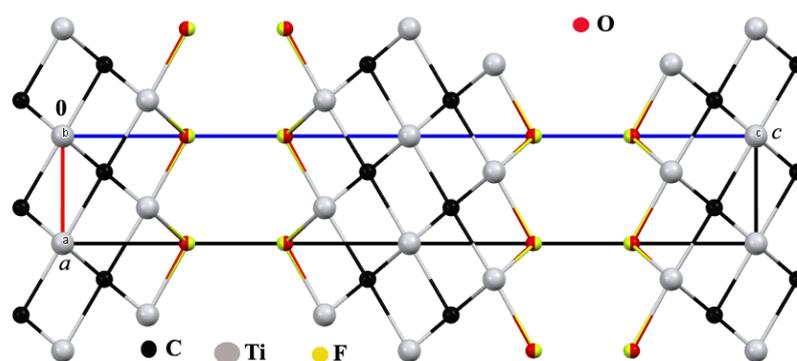


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры 1 на плоскость ac ячейки.

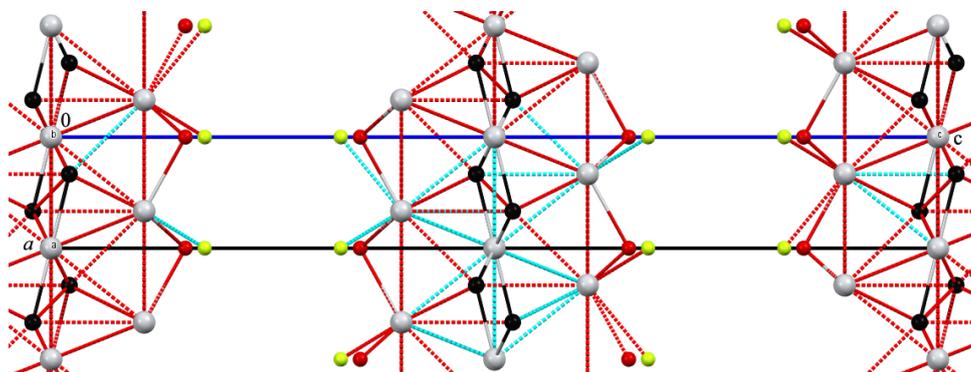


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры 2 на плоскость ac ячейки. Пунктирными линиями обозначены расстояния между атомами, которые на 0.2 \AA больше суммы ковалентных радиусов, но существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов.

Заключение

Методом химического травления прекурсора – MAX фазы Ti_3AlC_2 получен материал, содержащий MXen фазы $Ti_3C_2F_x(OH)_y$. Синтезированное вещество относится к классу наноразмерных квазидвумерных материалов, обладающих графеноподобной структурой. Результаты рентгеноструктурного исследований свидетельствуют, что наиболее выраженное изменение кристаллической структуры прекурсора происходит при 6 часах травления 10% раствором HF. Рентгенограмма, полученного материала характеризуется наличием сильно уширенных линий, типичных для наноразмерных материалов. Энергодисперсионный анализ показал отсутствие Al в материале после обработки в течение этого времени. Установлено, что полученный материал содержит две MXen фазы близкого состава $Ti_3C_2F_x(OH)_y$, отличающихся структурным положением ионов F^- и $(OH)^-$ и их соотношением. Определены структурные параметры синтезированных MXen фаз, относящихся к гексагональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$.

Литература

- [1] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater.*, 26(7), (2014) 992–1005.
- [2] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*, First Edition. Published 2013 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [3] P. M. Bazhin, D. Yu. Kovalev, M. A. Luginina, O. A. Averichev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25(1), (2016) 30–34.
- [4] Ch. Shi, M. Beidaghi, M Naguib, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 112, (2014) 125501–125505.
- [5] Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 134, (2012) 16909.

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВА Mo–30 мас. % W

В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко и Т. Ю. Прохорова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, 184209 Россия
e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018074

Сплав Mo–30 мас. % W представляет большой технический интерес, как высокотемпературный конструкционный материал из-за высоких температур плавления и рекристаллизации [1–4]. Наряду с компактным металлом он применяется в виде порошка для катализа [5], а также в качестве материала фильтра для горячих газов или расплавленных металлов [2]. Для получения порошков сплавов Mo–W используют размол компонентов сплава в шаровых мельницах [1, 5] восстановление водородом смешанных оксидов [6] и другие методы [2, 3, 7]. Однако они являются энергоемкими или требуют дорогостоящего оборудования и, как правило, дают на выходе порошки с недостаточно высокой удельной поверхностью и часто загрязненные.

Ранее было показано, что порошки вольфрама и молибдена с удельной поверхностью до $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ могут быть получены при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ восстановлением парами магния оксидных соединений, содержащих тугоплавкие оксиды [8–10]. Полученный порошок характеризуется нанопористой структурой, которая образуется после удаления прослоек оксида магния выщелачиванием растворами минеральных кислот. При такой структуре частиц порошка величина его удельной поверхности определяется поверхностью образовавшихся пор и,

следовательно, зависит от содержания MgO или CaO в сложном оксиде.

Цель настоящей работы – исследование получения порошков сплава Mo–30 мас. % W восстановлением парами магния его оксидных соединений.

При восстановлении простой смеси оксидных соединений следует ожидать образования механической смеси, состоящей из порошков вольфрама и молибдена. Образование сплава в интервале приведенных выше температур будет затруднено по следующим причинам. Во-первых, взаимная диффузия и атомная подвижность в системе Mo–W является низкой даже при более высоких температурах [11] и, кроме того, прослойки из MgO и CaO, образующиеся в результате восстановления оксидных соединений служат в качестве диффузионного барьера между металлами. Поэтому для получения сплава Mo–W использовали предварительно синтезированные сложные оксиды, содержащие вольфрам и молибден. Снижение температуры сплавообразования при восстановлении таких соединений происходит за счет более плотной упаковки компонентов сплава и, тем самым, уменьшения диффузионного пути атомов при образовании твердого раствора.

В качестве прекурсоров использовали два вида сложных оксидов: $MgW_xMo_{1-x}O_4$ и $CaW_xMo_{1-x}O_4$. Для их синтеза смесь MoO_3 («ч.»), WO_3 («ч.») и CaO («ч.») (или $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_2$ («ч.д.а.») перемешивали в воде в течение 1,5 ч. Высушенную шихту спекали в слегка уплотненном состоянии при $600^\circ C$ в течение 5 ч. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованной ранее [9]. Процесс вели в атмосфере паров магния и аргона. Емкость с магнием марки «М95» устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску прекурсоров массой 3 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием. Над тиглями помещали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, наполняли инертным газом и нагревали до требуемой температуры при закрытой

крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния. Процесс восстановления вели при температуре 750°C и остаточном давлении аргона 5–10 кПа в течение 5 ч. Продукты восстановления обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты («х.ч.») для удаления MgO и CaO. Полученный металлический порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 80 °С. Средний размер кристаллитов (d) рассчитывали рентгенографическим способом по величине областей когерентного рассеяния. Для этого использовали уравнение Шерера [12]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

где форм-фактор $K = 0,94$, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, β – ширина на половине высоты дифракционного пика, θ – угол Брэгга.

Согласно данным РФА молярное отношение молибдена к вольфраму в синтезированных оксидах составляло 2:1, что соответствует соединениям $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ и $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал отсутствие в соединениях других фаз. Тигли с реакционными массами после восстановления приведены на рис. 1.

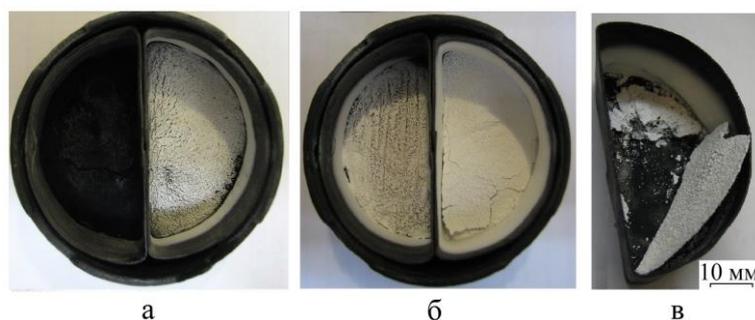


Рис. 1. Тигли с реакционными массами после восстановления; прекурсоры: $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$, (левые тигли а, б) и $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ (правые тигли а, б и тигель в); остаточное давление в реакторе: а – 5 кПа, б, в – 10 кПа

Видно, что после восстановления $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ при остаточном давлении 5 кПа реакционная масса представляет собой порошок черного цвета, без каких-либо признаков расслоения продуктов реакции или их выделения вне зоны

загрузки. После восстановления $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ в этих же условиях на внутренней боковой поверхности тигля выше уровня его загрузки и на поверхности реакционной массы отчетливо наблюдаются отложения в виде корки вещества белого цвета. При повышении остаточного давления в реакторе до 10 кПа такие же корки формируются и после восстановления $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$. Восстановление $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ при повышении давления до 10 кПа приводит к утолщению белой корки на поверхности (рис. 1в). Согласно данным рентгенофазового анализа, белое вещество, выделяющееся на поверхности реакционных масс и на внутренних боковых поверхностях тиглей после восстановления обоих прекурсоров, представляет собой чистый оксид магния. Результаты исследования влияния состава прекурсора и остаточного давления аргона в реакторе на фазовый состав продуктов реакций до и после отмывки, на удельную поверхность и средний размер кристаллитов сплава приведены на рис. 2 и в таблице 1. Формирование фазы твердого раствора Mo–W в результате восстановления прекурсоров обоих типов подтверждено появлением на дифрактограммах отражений соответствующих кристаллических плоскостей (рис. 2). Из данных таблицы видно, что удельная поверхность порошков, полученных при восстановлении обоих прекурсоров, уменьшается с повышением остаточного давления в реакторе.

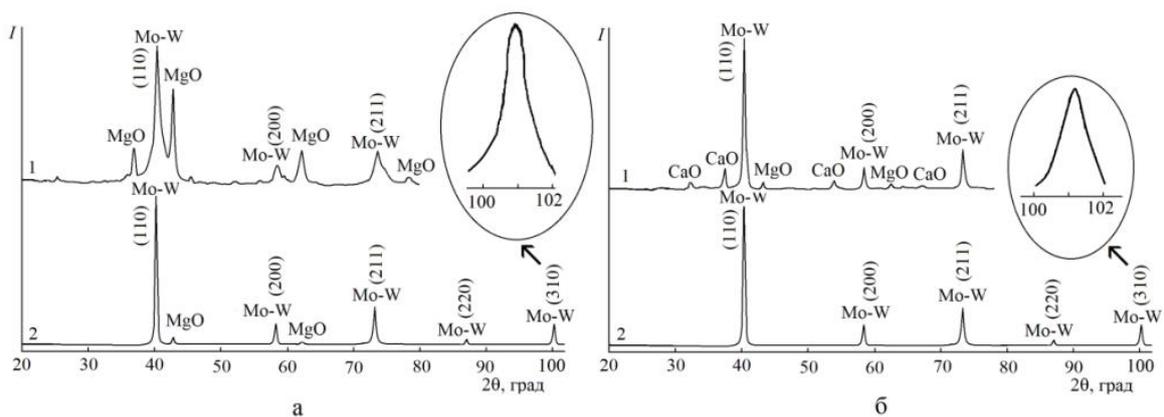


Рис. 2. Дифрактограммы порошков, полученных восстановлением, $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ (а) и $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ (б); остаточное давление в реакторе: а1, б1 – 5 кПа, а2, б2 – 10 кПа; а1 – реакционная масса, а2 и б1 – неотмытые порошки, извлеченные из под верхних плотных слоев MgO, б2 – отмытый порошок.

Таблица 1. Зависимость характеристик порошков от условий восстановления.

№	Условия восстановления		Характеристики порошка до (верхняя строка образцов) и после отмывки (нижняя строка)			
	Прекурсор	P , кПа	РФА	β (110), град.	$d_{(Mo-W)}$, нм	$S_{БЭТ}$, $m^2 \cdot g^{-1}$
1	MgW _{0,3} Mo _{0,7} O ₄	5	Mo–W, MgO	0,693	12	–
			Mo–W	0,439	19	20,3
2		10	Mo–W, MgO	0,401	22	–
			Mo–W	0,331	25	13,6
3	CaW _{0,3} Mo _{0,7} O ₄	5	Mo–W, CaO, MgO	0,436	21	–
			Mo–W	0,331	27	17,3
4		10	Mo–W, CaO, MgO	0,303	30	–
			Mo–W	0,248	35	11,2

Более высокие значения удельной поверхности порошка сплава, полученного при восстановлении обоих прекурсоров при низком остаточном давлении (таблица 1), обусловлены отсутствием или небольшим количеством переноса MgO из реакционной зоны, прослойки которого затрудняют коагуляцию частиц металла в процессе восстановления. При повышении остаточного давления происходит перенос большего количества MgO из структуры восстановленных частиц оксидных соединений, что приводит к укрупнению частиц сплава за счет коагуляции. Как видно из данных, приведенных в таблице, значения полной ширины дифракционных линий на половине высоты β (110) после отмывки порошков снижаются и, соответственно, увеличиваются значения $d_{(Mo-W)}$. По-видимому, это обусловлено вымыванием из реакционной массы в процессе отмывки наиболее мелких частиц металлического сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект 18-03-00248А.

Литература

[1] Y. Zhou, Q. X. Sun, Z. M. Xie, R. Liu, X. P. Wang, Q. F. Fang, C. S. Liu, J. Alloys Comp., 560, (2013) 27–32.

- [2] S. P. Chakraborty, S. Banerjee, G. Sanyal, V. S. Bhave, B. Paul, I. G. Sharma, A. K. Suri. *J. Alloys Comp.*, 501, (2010) 211–217.
- [3] K. C. Jeon, B. S. Kim, Y. D. Kim, M.-J. Suk, S.-T. Oh, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. A*, 53, (2015) 32–35.
- [4] D. Jiang, Q. Zhou, L. Xue, T. Wang, J. Hu, *Fusion Engineering and Design*, 130, (2018) 56–61.
- [5] G. Gonzalez, A. Sagarzazu, R. Villalba, J. Ochoa, *J. Alloys Comp.*, 434, (2007) 525–529
- [6] М. П. Савяк, И. В. Уварова, Л. Д. Кончаковская, В. В. Скороход, *Порошковая металлургия*, 12, (1985) 1–5.
- [7] P. K. Sahoo, S. K. Srivastava, S. S. K. Kamal, L. Durai, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 51, (2015) 124–129.
- [8] В. М. Орлов, В. Н. Колосов, *Доклады Академии наук*, 468, (2016) 288–292.
- [9] В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов, *Неорганические материалы*, 52, (2016) 845–852.
- [10] В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов, *Неорганические материалы*, 53, (2016) 1081–1086.
- [11] Y. Liu, Z. Long, Y. Du, G. Sheng, J. Wang, L. Zhang, *CALPHAD*, 36, (2012) 110–117.
- [12] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Prentice-Hall Inc., 2001.

ПОРОШКИ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко и В. М. Орлов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
Апатиты, 184209 Россия
e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018075

Для производства порошков вольфрама широкое распространение получил метод водородного восстановления [1]. Представляют интерес и металлотермические способы восстановления WO_3 , $CaWO_4$, Na_2WO_4 в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2, 3], восстановление вольфрамов в расплавах солей [4] и другие [5]. Однако удельная поверхность порошков, получаемых перечисленными методами, как правило, не превышает $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Ранее было показано, что восстановление ряда оксидных соединений вольфрама парами магния при температуре выше 750°C и остаточном давлении в реакторе более 5 кПа позволяет получать порошки с удельной поверхностью до $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [6, 7]. При этом в ряде случаев имело место разделение продуктов реакций с выделением плотных конденсатов оксида магния вне реакционной зоны. Было установлено, что масса выделений MgO увеличивается с повышением остаточного давления в реакторе. Удаление оксида магния из структуры частиц восстанавливаемого соединения приводило к снижению пористости порошка и, соответственно, к уменьшению величины его удельной поверхности. К снижению удельной поверхности

порошков приводит также повышение температуры процесса за счет коагуляции частиц восстановленного металла.

Настоящая работа представляет результаты исследований по восстановлению парами магния двойных оксидных соединений вольфрама при пониженных температурах и давлениях с целью повышения удельной поверхности вольфрамовых порошков.

В качестве прекурсоров использовали $MgWO_4$, $CaWO_4$ и Ca_3WO_6 , которые синтезировали по методике [8]. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [7]. Для сравнения при аналогичных режимах восстанавливали оксид вольфрама WO_3 . Емкость с металлом-восстановителем устанавливали на дно реакционного стакана. Навески оксидных соединений вольфрама загружали в металлические тигли, которые помещали в контейнер, устанавливаемый над емкостью с металлом-восстановителем. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, наполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния. Процесс вели в режимах динамического вакуума с непрерывным вакуумированием реактора (остаточное давление 10 Па) или статического разрежения при остаточном давлении аргона, не превышающем 5 кПа. Восстановление осуществляли в интервале температуры 600–750°C.

Поведение продуктов восстановления оксидных соединений вольфрама в условиях протекания реакций при пониженных температурах и давлениях показано на рис. 1. Видно, что при восстановлении соединений в режиме динамического вакуума разделения продуктов не происходит (рис. 1а, 1б). По мере повышения давления начинается процесс образования слоя MgO на поверхности реакционной массы и на стороне экрана, обращенной к прекурору (рис. 1г, 1д). В зависимости от температуры восстановления и состава прекурсора разделение продуктов реакций начинается в интервале давлений 1–5 кПа. Причем разделение продуктов может происходить при температуре ниже температуры плавления магния в условиях его сублимации (рис. 1г). Явление разделения металлической и оксидной фаз в продуктах восстановления оксидных соединений

вольфрама парама магния в известной литературе не упоминается. Наиболее очевидные причины его возникновения, такие как испарение или сублимация реагентов и продуктов, маловероятны [7].

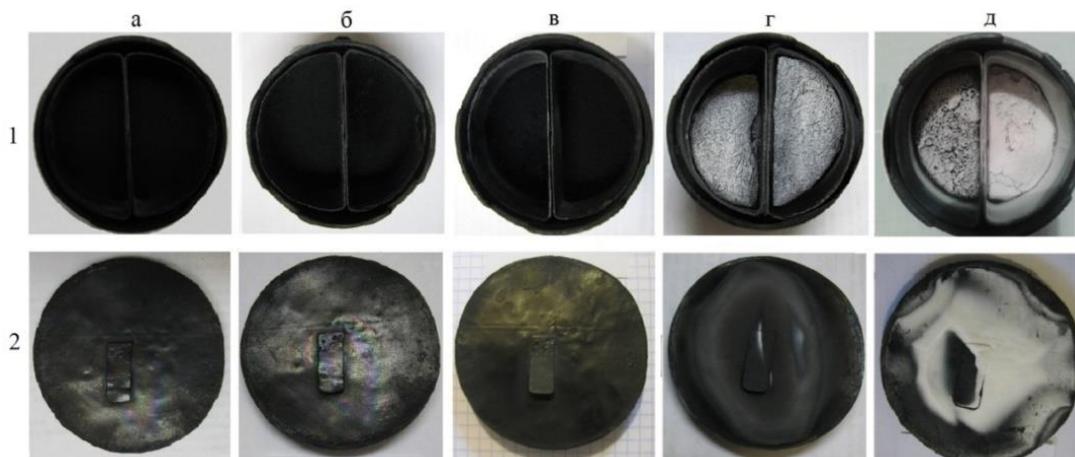


Рис. 1. Тигли с реакционной массой (1) и соответствующие им экраны (2) после восстановления оксидных соединений вольфрама парама магния в течение 4 ч. Прекурсоры: MgWO_4 (левые тигли, а, в–д), WO_3 (правые тигли, а–д), CaWO_4 (левый тигель б); температура в реакторе, °С: а – 600, б, г – 630, в, д – 700; остаточное давление в реакторе, кПа: а, б – 0,01, в–0,5, г – 5, д – 10.

Влияние условий восстановления на характеристики порошков вольфрама, полученных при восстановлении различных прекурсоров, представлено в таблице 1. Видно, что проведение процесса при температуре 600–640°С и низких остаточных давлениях позволяет за время 3–5 ч полностью восстановить навески из соединений WO_3 , MgWO_4 и CaWO_4 . В результате, при восстановлении оксида WO_3 были получены порошки вольфрама с удельной поверхностью до $11 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а после восстановления MgWO_4 и CaWO_4 – на уровне $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что в 2 раза превышает таковую для порошков, полученных из тех же прекурсоров при более высоких давлениях и температурах [7]. Следует отметить, что в интервале температуры 600–680°С даже при продолжительном времени восстановления не удалось полностью восстановить соединение Ca_3WO_6 . При неполном восстановлении оставшийся вольфрамат кальция после отмывки и сушки порошка превращается в моногидрат триоксида

вольфрама (таблица 1). Как видно из данных, приведенных в таблице, значения полной ширины дифракционных линий на половине высоты β (110) после отмывки порошков снижаются. Наиболее значительное их снижение проявляется для образцов, полученных при более низких температурах. По-видимому, оно обусловлено удалением из порошка в результате отмывки мелких частиц металла.

Таблица 1. Зависимость характеристик порошков вольфрама от условий восстановления оксидных соединений вольфрама.

№	Прекурсор	Условия восстановления			Характеристики порошка до (верхняя строка образцов) и после отмывки (нижняя строка)				
		T , °С	P , кПа	t , ч	Материал*	РФА	β (110), град.	$S_{БЭТ}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$d_{БЭТ}$, нм
1	WO_3	600	0,01	5	PM	W, MgO	0,684	-	-
					ОП	W	0,515	11,0	28
2		730	5	3	PM	W, MgO	0,348	-	-
					ОП	W	0,343	6,0	44
3	MgWO_4	640	0,01	5	PM	W, MgO	2,360	-	-
					ОП	W	2,240	41,2	7
4		730	5	3	PM	W, MgO	0,634	-	-
					ОП	W	0,523	18,7	16
5	CaWO_4	630	0,01	4	PM	W, CaO, MgO	2,410	-	-
					ОП	W	1,486	38,2	8
6		750	5	3	PM	W, CaO, MgO	0,432	-	-
					ОП	W	0,320	15,9	19
7	Ca_3WO_6	680	3	5	PM	W, CaO, MgO, Ca_3WO_6	0,506	-	-
					ОП	W, $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	0,305	14,0	-
8		700	3	5	PM	W, CaO, MgO	0,442	-	-
					ОП	W	0,386	18,0	17

*Примечание: PM – реакционная масса, ОП – отмытый порошок

Кривые адсорбции порошков вольфрама, полученных восстановлением при относительно низких температурах в условиях динамического вакуума и статического разрежения при низком остаточном давлении, соответствуют IV типу по классификации IUPAC (рис. 2а). Порошок, полученный восстановлением MgWO_4 , обладает значительно большим объемом пор по сравнению с порошком, полученным в тех же условиях восстановлением WO_3 . Кривая распределения пор для него имеет узкий пик в области 4–5 нм (рис. 2б). В то же время кривая распределения пор порошка, полученного из WO_3 в тех же условиях, имеет широкий пик в области 10–20 нм.

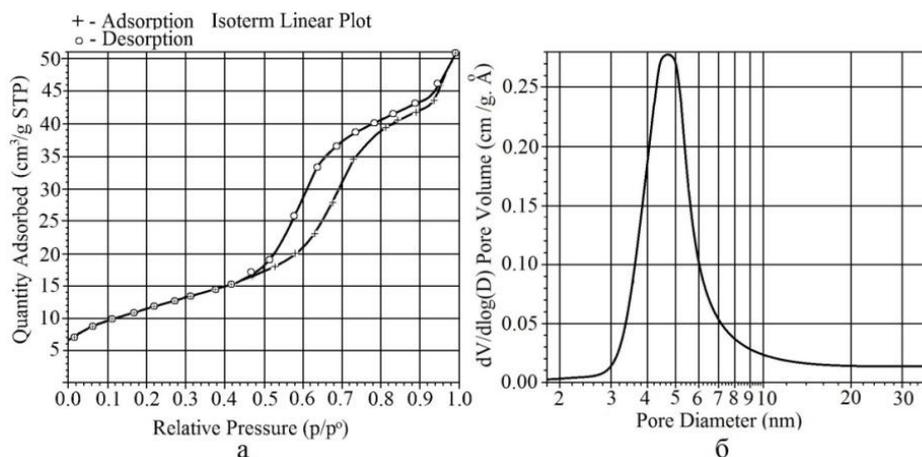


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор от их диаметра (б) порошка вольфрама, полученного восстановлением при температуре 630°C и остаточном давлении 10 Па. Прекурсор – MgWO_4 , $S = 41,2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что проведение магнетермического восстановления двойных оксидов при относительно низких температурах и остаточных давлениях может быть использовано для повышения удельной поверхности получаемых порошков.

Литература

- [1] W. D. Schubert, E. Lassner, Tungsten: properties chemistry technology of the element alloys and chemical compounds. Kluwer Academics, New York, 1999.
- [2] J. Guojian, X. Jiayue, Z. Hanrui, L. Wenlan, Mater. Sci. Eng. B, 176, (2011) 1037–1040.
- [3] J. H. Lee, J. C. Jung, I. P. Borovinskaya, V. I. Vershinnikov, C. W. Won, Met. Mater., 6, (2000) 73–80.
- [4] S. Zhong, Y. Wen, H. Zhong, Powder Technology, 253, (2014) 128–132.
- [5] S. Dine, S. Aid, K. Ouaras et al, Adv. Powder Tech., 26, (2015) 1300–1305.
- [6] В. М. Орлов, В. Н. Колосов, Доклады Академии наук, 468, (2016) 128–132.
- [7] В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов, Неорганические материалы, 52, (2016) 845–852.
- [8] М. Н. Мирошниченко, В. Н. Колосов, Т. И. Макарова, В. М. Орлов, Известия СПбГТИ (ТУ), 38, (2017) 44–47.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ НА СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЮ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ

В. Б. Кульметьева, М. Н. Каченюк и С. А. Оглезнева

ФГБОУ ВО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614013 Россия

e-mail: max@pm.pstu.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018076

Керамические износостойкие материалы обладают большим потенциалом для применения в узлах трения подвергающихся воздействию различных агрессивных сред вследствие своей высокой твёрдости, износостойкости, стойкости к окислению. Недостатком традиционной керамики является низкая стойкость к повреждению. В этом отношении представляет интерес слоистое тернарное соединение — карбосилицид титана, который обладает свойством квазипластичности, то есть способен эффективно сдерживать распротсранение трещин [1]. Для синтеза карбосилицида титана использовали порошки титана ТПП-7, карбида кремния «зелёного» и графита С-1. Для повышения твёрдости и износостойкости относительно мягкого карбосилицида титана, получающегося из исходных порошков при реакционном спекании, порошковую шихту модифицировали добавками наноразмерных карбида кремния и карбида титана в количестве 0,5–4%. Консолидацию проводили при помощи плазменно-искрового спекания на установке SPS 1050b (Dr. Sinter, Япония) при температуре 1400°C, выдержке 5 и 15 мин [2, 3]. Анализ усадки при спекании показывает, что добавление как карбида кремния, так и карбида титана в количестве до 2% снижает усадку, а в большем количестве — вновь увеличивает (рис. 1, 2). Увеличение продолжительности выдержки ещё сильнее акцентирует различия в усадке. Для 1–2% добавок увеличение выдержки практически не влияет на усадку, тогда как для других составов выдержка в 15 мин на 10–12% увеличивает её.

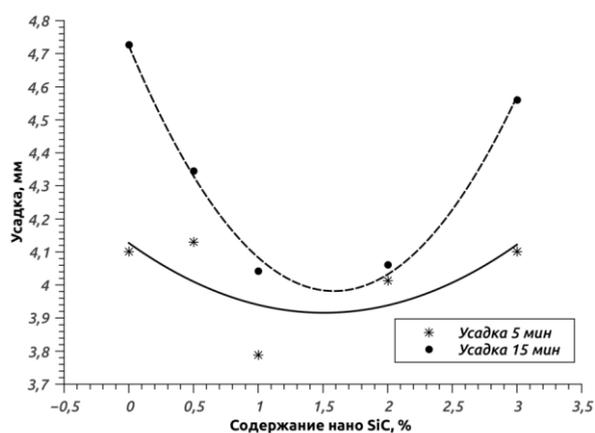


Рис. 1. Влияние добавки наноразмерного карбида кремния на усадку при ПИС.

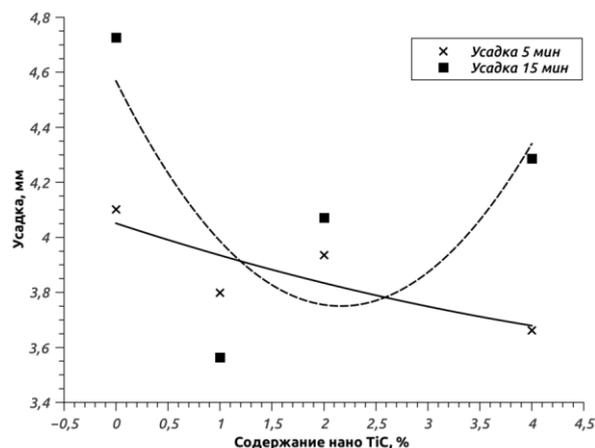


Рис. 2. Влияние добавки наноразмерного карбида титана на усадку при ПИС.

Все составы после ПИС состоят, в основном, из карбосилицида титана, однако введение наноразмерных добавок несколько снижает его содержание: с 80% для состава без добавок до 65 для образца с 4% SiC. Вероятно, нанопорошки карбидов препятствуют не только усадке, но и синтезу соединений при реакционном спекании.

Все образцы после ПИС характеризуются пористостью 3–5%. Микроструктура одного из составов представлена на рис. 3. Она представлена зёрнами карбосилицида титана (тёмная фаза) и карбида титана (светлая фаза). Зёрна карбосилицида титана больше зёрен карбида титана вследствие большей скорости роста при плазменно-искровом спекании.

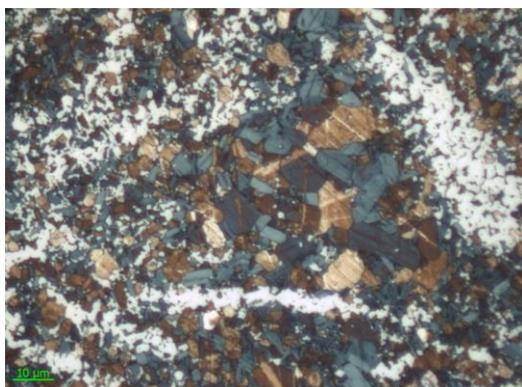


Рис. 3. Микроструктура состава Ti-SiC-C + 2% нано TiC

Исследования выполнены при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ в рамках реализации базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.

Литература

- [1] А. А. Сметкин, Ю. К. Майорова, Свойства материалов на основе МАХ-фаз, Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, Пермь, 2015.
- [2] Jiaoqun Zhu, Bingchu Mei, Fabrication of high-purity Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering (SPS) of elemental powders, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan, People's Republic of China. P. 889–890.
- [3] Dr. Sandip P. Harimkar. Synthesis and tribological characterization of in-situ spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 -TiC composites. Bachelor of Science in Mechanical Engineering Bangladesh University of Engineering and Technology Dhaka, Bangladesh October 2009.

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlN СПЕКАНИЕМ В ВАКУУМЕ

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

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kondakov@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018077

Тройное соединение Ti_2AlN принадлежит к семейству МАХ-фаз с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (обычно $n = 1 \div 3$), где М – переходный металл, А – чаще всего, элемент из IIIA и IVA групп периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева, X – углерод или азот [1]. Повышенное внимание многочисленных групп исследователей на протяжении последних двух десятилетий к изучению МАХ-фаз объясняется уникальной комбинацией их свойств, они сочетают в себе достоинства металлов и керамики одновременно [2, 3]. Материалы на основе Ti_2AlN обладают высокой электро- и теплопроводностью, высоким модулем упругости, низкой плотностью, превосходной стойкостью к тепловому удару и легко подвергаются механической обработке, что делает их привлекательными для различных высокотемпературных применений [4].

Целью данной работы являлось получение однофазного (Ti_2AlN) продукта с использованием относительно простого метода - спекание в вакуумной печи различных смесей порошков. Дополнительной целью являлось определение возможности масштабирования процесса для получения значительных партий однофазного продукта Ti_2AlN (на примере образца массой 500 г). Проведенный анализ литературы не обнаружил использование этого метода для получения МАХ-фазы Ti_2AlN .

Для исследования были выбраны следующие составы исходных смесей порошков: $Ti:AlN = 2:1$ (далее состав №1),

$TiAl:TiN = 1:1$ (состав №2) и $Ti:Al:TiN = 1:1:1$ (состав №3). Спекание проводилось в вакуумной электропечи сопротивления СНВЭ – 16/16 при температурах выдержки: 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, и 1500°C, давлении $5,8 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Время выдержки 60 минут. Фазовый состав продуктов реакционного спекания в динамическом вакууме определялся методом рентгенофазового анализа. Методом корундовых чисел определялось количественное содержание фаз в образцах. Микроструктуру изломов спеченных образцов и локальный элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе.

На рис. 1а показаны дифрактограммы продуктов спекания образцов состава №1, из которых видно, что при температурах от 1100°C до 1200°C продукт является многофазным и содержит следующие фазы: Ti_2AlN , TiN , AlN , Ti_3AlN , Ti_3Al . С повышением температуры количество МАХ-фазы Ti_2AlN увеличивается с 20 до 52% (рис. 1б).

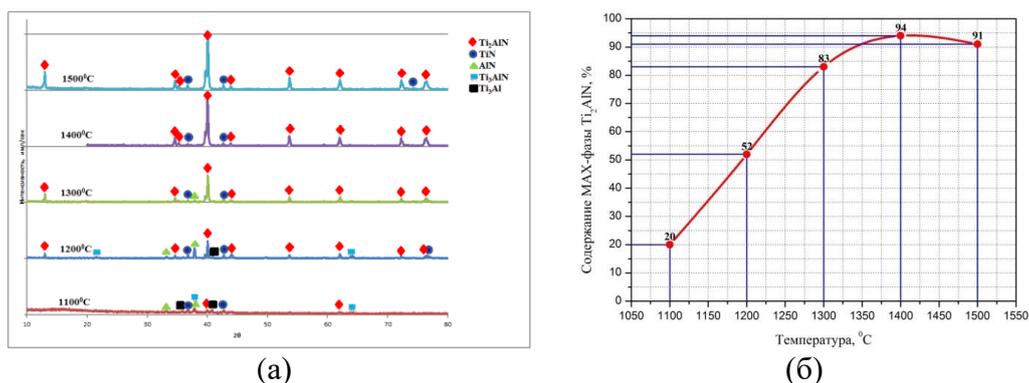


Рис. 1. (а) Дифрактограммы образцов и (б) объемная доля МАХ-Фазы Ti_2AlN в % при различных температурах спекания шихты $2Ti + AlN$.

При повышении температуры до 1300°C продукт содержит следующие фазы: Ti_2AlN – 83%, TiN – 12% и AlN – 5%. Дальнейшее увеличение температуры до 1400°C приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из фаз Ti_2AlN – 94% и фазы TiN – 6%. При достижении температуры в 1500°C видно, что продукт остается двухфазным Ti_2AlN и TiN , но наблюдается незначительное снижение содержания МАХ-фазы Ti_2AlN до 91% и увеличивается содержание нитрида титана до 9%. Это уменьшение количества Ti_2AlN вполне согласуется с

данными работы [5], где показано, что при температуре выше 1550°C в условиях динамического вакуума происходит испарение алюминия из МАХ-фазы с образованием нестехиометрического нитрида титана: $\text{Ti}_2\text{AlN}_{(s)} \rightarrow 2\text{TiN}_{0,5} + \text{Al}_{(g)}$.

Таким образом, на первом составе $2\text{Ti} + \text{AlN}$ максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN 94% было получено при температуре 1400°C , поэтому спекание шихт составов №2 - $\text{TiAl}:\text{TiN} = 1:1$ и №3 - $\text{Ti}:\text{Al}:\text{TiN} = 1:1:1$ проводили при этой температуре.

После спекания при 1400°C и времени выдержки шихты состава $\text{TiAl}:\text{TiN} = 1:1$ получился многофазный продукт со следующим объемным содержанием фаз, посчитанным по корундовым числам: $\text{Ti}_2\text{AlN} - 94\%$; $\text{TiN} - 4\%$; $\text{Ti}_3\text{AlN} - 1\%$; $\text{Ti}_3\text{Al} - 1\%$. Дифрактограмма продукта представлена на рис. 2.

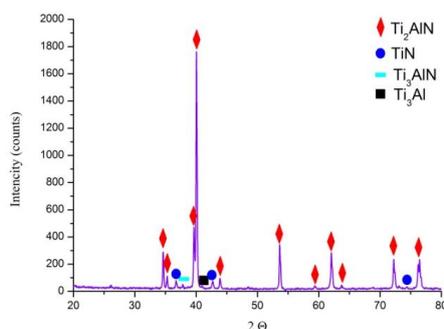


Рис. 2. Дифрактограмма продукта после реакционного спекания шихты $\text{TiAl} + \text{TiN}$ при температуре 1400°C в вакууме.

В результате спекания шихты $\text{Ti}:\text{Al}:\text{TiN} = 1:1:1$ получился монофазный продукт $\text{Ti}_2\text{AlN} - 100\%$, о чем свидетельствует дифрактограмма на рис. 3а и микрофотография на рис. 3б видно, что образец имеет нано структуру и состоит из так называемых наноламинатов с размерностью нескольких десятков нанометров.

Так как максимальный выход МАХ-фазы Ti_2AlN был получен на составе №3, то исследование масштабного фактора проводилось на этом составе. Результаты эксперимента с засыпкой массой 500 г представлены на рис. 4.

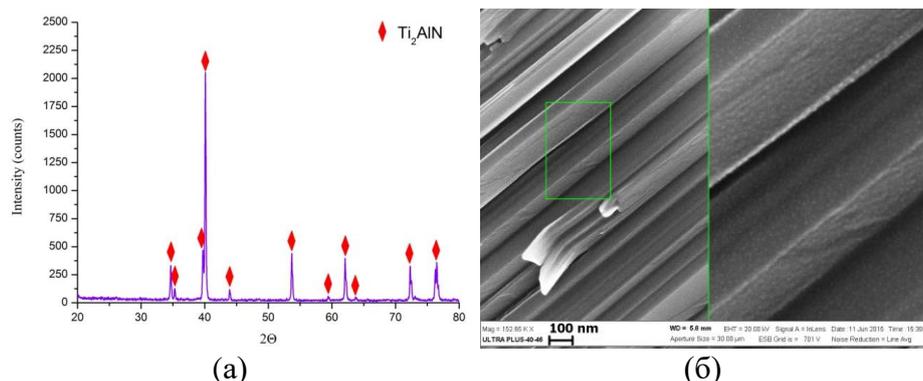


Рис. 3. (а) Дифрактограмма продукта после реакционного спекания шихты $Ti + Al + TiN$ при температуре $1400^{\circ}C$ в вакууме и (б) микрофотография образца.

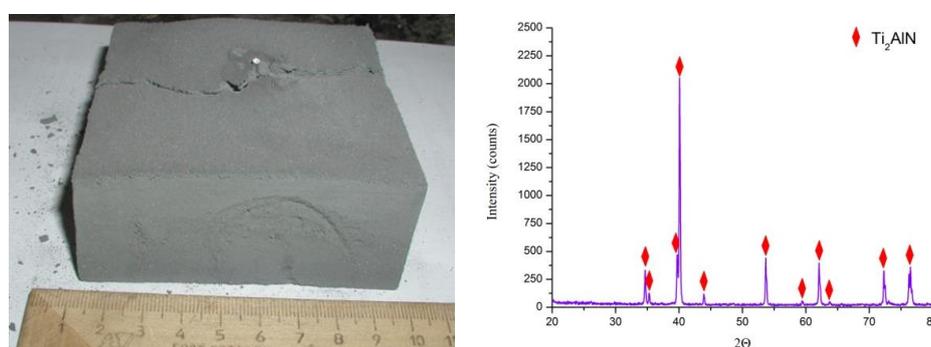


Рис. 4. Фотография полученного образца и дифрактограмма продуктов спекания состава №3 массой 500 г.

На рис. 5 представлена микрофотография излома образца. Данные локального элементного анализа с площади примерно 5 мм^2 (выделенной на рис. 5 линиями) излома спеченного продукта показали следующее содержание элементов: N – 23,56% ат., Al – 25,68% ат., Ti – 50,76% ат., что хорошо согласуется с элементным составом МАХ-фазы Ti_2AlN .

Таким образом, в результате проведенных исследований процесса спекания в вакуумной печи была определена температура выдержки $1400^{\circ}C$, при которой в конечном продукте наблюдается максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN . Максимальное 100% содержание МАХ-фазы Ti_2AlN было получено для состава $Ti:Al:TiN = 1:1:1$. На примере спекания засыпки массой 500 г и получения однофазного продукта Ti_2AlN была продемонстрирована принципиальная возможность масштабирования процесса спекания в вакууме и перспективность этого способа получения для промышленного освоения.

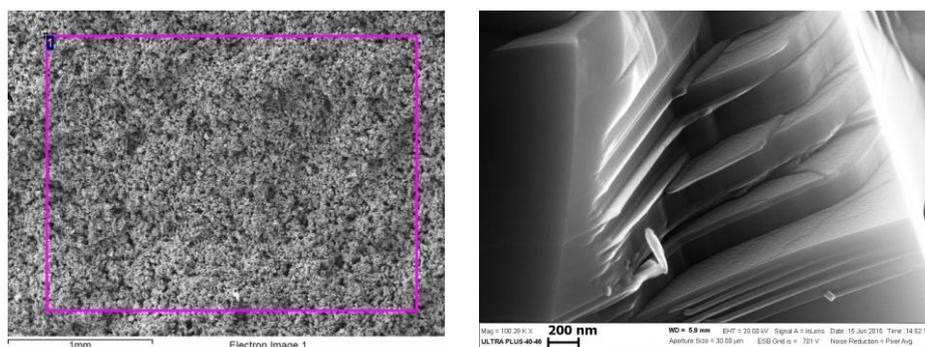


Рис. 5. Микрофотография излома образца и локальный элементный анализ.

Литература

- [1] M. W. Barsoum, Prog. Solid St. Chem., 28, (2000) 201–281.
- [2] M. Radovic, M. W. Barsoum, Amer. Ceram. Soc. Bull., 92(3), (2013) 20–27.
- [3] M. W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides, Wiley, VCH, 2013.
- [4] Z. Lin, M. Zhuo, M. Li, J. Wang, Y. Zhou, Scripta Mater., 56(12), (2007) 1115–1118.
- [5] I. M. Lova, W. K. Pang, S. J. Kennedy, R. I. Smith, J. Eur. Ceram. Soc., 31, (2011) 159–166.

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ШИХТОВОЙ СМЕСИ TiB– x Ti В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО ОДНООСНОГО СЖАТИЯ

А. С. Константинов, П. М. Бажин и А. М. Столин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: konstanta@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018078

Порошковые материалы представляют собой специфические реологические объекты. Изучение поведения этих материалов при деформировании с учетом их пористости помогает создать научно-обоснованные приемы получения изделий методами порошковой металлургии и технологии СВС [1, 2]. В данной работе проведен анализ экспериментальных измерений реологических параметров и соответствующих значений прикладываемых давлений порошковой смеси системы TiB– x Ti, где x – массовая доля свободного Ti, варьируемая от 20 до 50% с шагом в 10%, в условиях холодного одноосного сжатия. Основной задачей, ставившейся при проведении предлагаемых исследований, являлось определение величины необходимого давления при предварительном холодном прессовании для обеспечения выбранного значения плотности заготовок, которое обеспечивает условия полноты реакции при горении и синтеза материала в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и, в частности, при СВС-экструзии.

Для проведения экспериментов было подготовлено 4 порошковые шихтовые смеси. В качестве исходных порошков послужил титан (марка ПТС, дисперсность 120–280 мкм, насыпная плотность 1,15 г/см³), и бор аморфный (марка В-99, дисперсность 0,1 мкм, насыпная плотность 2,34 г/см³). Шихтовые

смеси рассчитывались на получение в результате СВС двухфазного продукта $TiB-xTi$ (таблица 1).

Таблица 1. Исходные параметры шихтовых смесей $TiB-xTi$.

№	Конечный фазовый состав (расчетный)	B, масс.%	Ti, масс.%	m, г	$h_{нач}$, мм
1	$TiB-50\text{масс.}\%Ti$	9	91	10	63
2	$TiB-40\text{масс.}\%Ti$	11	89	10	64
3	$TiB-30\text{масс.}\%Ti$	13	87	10	65
4	$TiB-20\text{масс.}\%Ti$	15	85	10	66

Эксперимент по деформированию порошковых смесей проводился при постоянной скорости нагружения 2 мм/мин в интервале давлений от 0 до 5 МПа на испытательной машине «ИНСТРОН». В ходе проведения экспериментов строились зависимости давления прессования от времени, а в дальнейшем они перестраивались в зависимости «давление прессования – изменение высоты».

Для осуществления оценки оптимальных условий предварительного прессования необходимо получить реологические зависимости напряжений от деформации [3]. Кривые «напряжение – деформация» позволяют определять такую реологическую характеристику, как модуль сжимаемости, выявить механизм деформирования и найти оптимальные условия предварительного прессования перед проведением СВС (рис. 1). В допущении однородности деформирования, напряжение можно принять равным давлению на плунжере пресса. Деформация рассчитывается по формуле $\varepsilon = \Delta h/h_{нач}$, где $h_{нач}$ - начальная высота насыпного слоя, Δh - изменение высоты насыпного слоя с течением времени.

Первая стадия на реологических кривых ограничена значениями деформаций до 8–15% и сопровождается линейным ростом напряжений при увеличении деформаций. На этой стадии для всех систем были определены такие характеристики, как модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой «напряжение–деформация» ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$. Модуль сжимаемости численно равен тангенсу угла наклона линейного участка диаграммы «напряжение–деформация». Коэффициент сжимаемости

количественно определяется по формуле: $k_{сж} = -\frac{1}{h_{нач}} \cdot \frac{\Delta h'}{\Delta p'}$, где $\Delta h'$ и $\Delta p'$ – предельные значения изменения высоты и давления линейного участка. По физическому смыслу он характеризует способность материала к уплотнению на начальной (линейной) стадии, во время которой интенсивность уплотнения максимальна. В таблице 2 представлены значения этих характеристик для системы TiB–xTi.

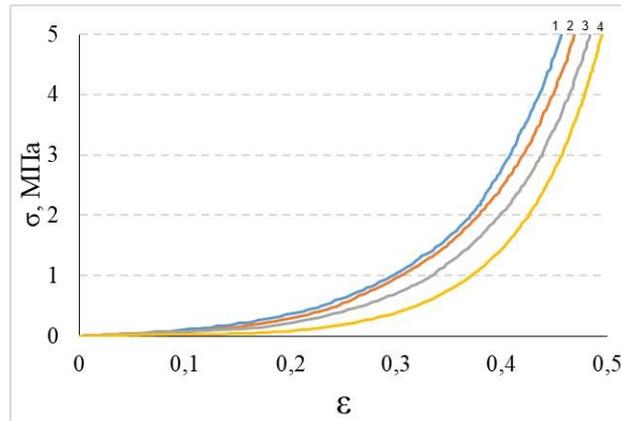


Рис. 1. Диаграмма «напряжение–деформация».

Таблица 2. Реологические параметры систем: TiB–xTi.

Конечный фазовый состав (расчетный)	G, МПа	ε^*	$k_{сж}$, Па ⁻¹
TiB–50масс.%Ti	0,074	0,09	$1,08 \cdot 10^{-6}$
TiB–40масс.%Ti	0,062	0,12	$1,03 \cdot 10^{-6}$
TiB–30масс.%Ti	0,059	0,13	$0,97 \cdot 10^{-6}$
TiB–20масс.%Ti	0,018	0,15	$0,88 \cdot 10^{-6}$

Вторая стадия соответствует деформациям от 8–15% до 38–42%. Эта стадия на диаграммах «напряжение–деформация» соответствует очень крутому нелинейному подъему напряжения при увеличении деформации. На этой стадии перемещение частиц происходит за счет аккомодации (приспособления) их между собой и частично за счет деформации объема частиц. На этой стадии требуются большие усилия для дальнейшего гетерогенного деформирования материала. Наибольший технологический интерес представляет именно эта стадия, поскольку в материале накапливается определенная доля пластической деформации. Однако пластическое состояние имеет место не во всех точках материала, поэтому возникают трудности

с выбором условия пластичности для пористых материалов. При снижении массовой доли титана в шихтовой смеси TiB–xTi, происходит смещение реологической кривой в сторону больших значений деформации: конечное значение деформации линейного участка кривой «напряжение–деформация» увеличивается, а значение модуля и коэффициента сжимаемости уменьшается. Поскольку порошок В (дисперсность 0,1 мкм) имеет меньший размер в сравнении с порошком Ti (дисперсность 120–280 мкм), то под действием давления происходит заполнение бором пор между частичками титана. Следовательно, для достижения больших значений деформации требуется меньшее значение прикладываемого давления.

На третьей стадии при увеличении напряжения в широком диапазоне происходит малое изменение деформации. При этом процесс уплотнения происходит, в основном, за счет роста контактной поверхности при деформации частиц.

Также в работе найдены интервалы значений давления формования для всех исследуемых порошковых шихтовых смесей (таблица 3).

Таблица 3. Интервалы значений давления формования.

№	Конечный фазовый состав (расчетный)	P, МПа
1	TiB–50масс.%Ti	1,2–2,8
2	TiB–40масс.%Ti	1,1–2,5
3	TiB–30масс.%Ti	0,8–2,0
4	TiB–20масс.%Ti	0,5–1,4

Таким образом, для успешного осуществления СВС-экструзии, необходимый уровень прикладываемых давлений при предварительном холодном прессовании смеси TiB–xTi (20 масс. % Ti < x < TiB–50 масс. % Ti) составляет 0,5–2,8 МПа. При снижении массовой доли титана, в шихтовой смеси, наблюдается сужение интервала и снижение необходимого уровня прикладываемых давлений. В этих интервалах материал накапливает определенную долю пластической деформации, а также они согласуются с интервалом оптимальной относительной плотности таблетки (по отношению к плотности компактного материала) 0,5–0,7.

Литература

- [1] J. M. Pauls, C. E. Shuck, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, Comb. Technol, 5, (2018) 893–908.
- [2] M. I. Alymov, V. M. Markochev, S. I. Averin, V. S. Shustov, Dokl. Phys, 10, (2017) 447–449.
- [3] А. М. Столин, П. М. Бажин, Д. В. Пугачев, Пор. Мет. Функц. Покр, 4, (2008) 28–31.

ТВЕРДЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ TiC С МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ СВЯЗКОЙ Fe–Cr–Co–Ni–Mn

Н. А. Кочетов, А. Н. Грядунов, А. С. Щукин и А. С. Рогачев

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018079

Введение. Благодаря высокой твердости и износостойкости материалы на основе карбида титана TiC имеют широкий спектр применения: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных сплавов. Для увеличения их пластичности в исходную шихту вводится металлическая связка. Эта металлическая связка может содержать как один металл (например, никель Ni [1, 2]), так и несколько.

В последнее время в область интересов многих научных исследований попали так называемые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы (МВЭС) [3–6]. МВЭС - сплавы, которые содержат, как правило, не менее 5 элементов, причём количество каждого из них не должно превышать 35 ат % и не должно быть меньше 5 ат. %. Классическими примерами МВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равной атомной доле. Из-за большого количества элементов в составе МВЭС обладают широким спектром свойств. Распространенным способом получения МВЭС является механическая активация (МА) [3, 6].

В данной работе твердый сплав на основе TiC с многокомпонентной высокоэнтропийной связкой Fe–Cr–Co–Ni–Mn получен методом СВС. Проведено исследование кристаллической структуры и микроструктуры системы. После этого, по технологии силового СВС – компактирования изготовлены компактные образцы, в которых структурными

составляющими являются зерна TiC и связующая фаза, представляющая собой твердый раствор на основе γ -Fe.

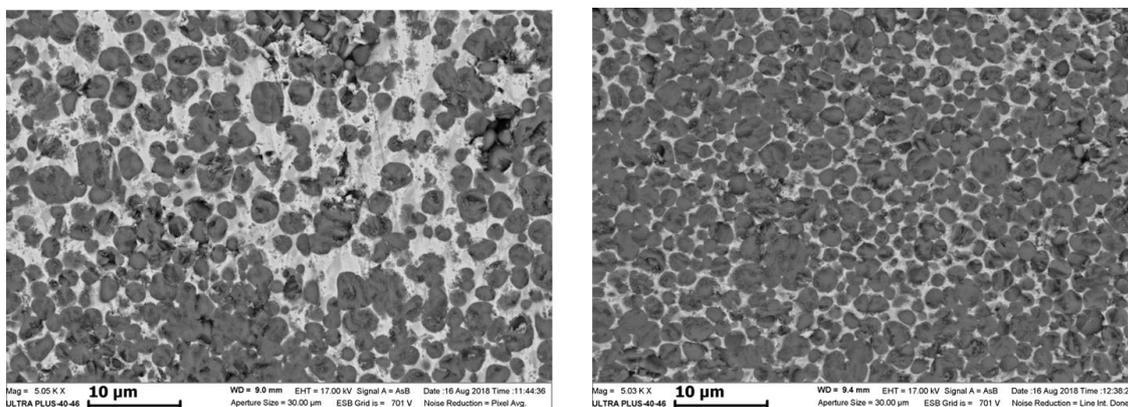
Методика. В экспериментах использовали порошок титана марки ПТМ (дисперсность 2–100 мкм), сажа марки П-803 (дисперсность менее 2 мкм), порошок карбонильного радиотехнического железа Р-10 со средним размером частиц 3,5 мкм, порошок никеля марки НПЭ-1 со средним диаметром частиц 150 мкм, порошок кобальта ПК-1у с размером частиц менее 71 мкм, порошок хрома ПХ-1М с размером частиц менее 125 мкм и порошок марганца МР 0 с размером частиц менее 400 мкм. Для получения твердого раствора на основе γ -Fe смесь активировалась в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе. Продолжительность активации составляла 90 мин [6].

Для проведения экспериментов по горению, методом двухстороннего холодного прессования из исходной реакционной смеси состава 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. (Fe + Cr + Co + Ni + Mn) получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм. Горение спрессованных образцов проводили в бомбе постоянного давления в инертной среде Ar при давлении 760 мм рт. ст. [7–9]. Скорость горения определяли при покадровом просмотре видеозаписей процесса горения.

Синтез компактных образцов из смеси 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. (Fe + Cr + Co + Ni + Mn) осуществляли в реакционной пресс-форме диаметром 30 мм по технологии СВС - компактирования. Для этого прессовали шихтовые заготовки высотой 11–16 мм до относительной плотности 0,6. Свободное пространство в пресс-форме заполняли кварцевым песком дисперсностью 0,4 мм. Пористая среда обеспечивала удаление примесного газа, выделяющегося в ходе СВС, и передачу давления при прессовании горячего продукта синтеза. Реакцию горения в шихтовой заготовке инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. Экзотермический синтез целевого продукта осуществляли при давлении 10 МПа в течение 2 с, а компактирование при давлении 100 МПа в течение 3–5 с. Микроструктура продуктов горения и компактных образцов исследовалась при помощи автоэмиссионного

сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Рентгенофазовый анализ образцов продуктов проводился на дифрактометре Дрон-3М.

Результаты и обсуждение. Было проведено две серии экспериментов по горению – в одной использовалась исходная смесь Fe + Cr + Co + Ni + Mn, а в другой твердый раствор на основе γ -Fe, полученный после 90 мин активирования этой смеси. Фотографии микроструктуры продуктов горения, полученных в первой и второй сериях, представлена на рис. 1. В обоих случаях зерна карбида титана округлой формы (темного цвета), имеющие размер несколько мкм находятся в композитной металлической связке (области, имеющие более светлый цвет).



а

б

Рис. 1. Фотографии микроструктуры продуктов горения: (а) смеси 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. (Fe + Cr + Co + Ni + Mn), (б) смеси 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. твердый раствор на основе γ -Fe.

При этом как в одной, так и в другой сериях экспериментов образцы горели с одинаковой скоростью – 1,3 см/с. Однако, во второй серии экспериментов, с использованием твердого раствора на основе γ -Fe, полученного после 90 мин активации смеси Fe + Cr + Co + Ni + Mn, образцы в процессе горения удлинялись значительно сильнее. Относительное удлинение образцов в процессе горения в первой серии экспериментов составило 53%, а во второй 94%.

В [7, 8, 10, 11] установлено, что после активации при горении реакционных смесей наблюдается выделение большего

количество примесных газов по сравнению с горением не активированных смесей. Удлинение образцов в процессе горения происходит благодаря выделению примесных газов. В работе [12] установлено, что изменение длины образца происходит за фронтом горения. Таким образом, можно предположить, что примесные газы, адсорбированные в процессе МА в смеси Fe + Cr + Co + Ni + Mn, выделяются за фронтом горения и не влияют на скорость горения в соответствии с конвективно-кондуктивной моделью горения [13], но приводят к увеличению удлинения образцов.

Рентгенограммы продуктов горения в представлены на рис. 2. Как в одной, так и в другой сериях экспериментов в продуктах горения присутствуют две фазы – TiC и твердый раствор на основе γ -Fe.

По технологии СВС- компактирования из смеси 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. (Fe + Cr + Co + Ni + Mn) были получены образцы компактного материала. Фотография микроструктуры образца компактного материала представлена на рис. 3. Видно, что образец состоит из зерен карбида титана округлой формы (темного цвета), имеющие размер несколько мкм и композитной металлической связки (области, имеющие более светлый цвет), состоящей из твердого раствора на основе γ -Fe.

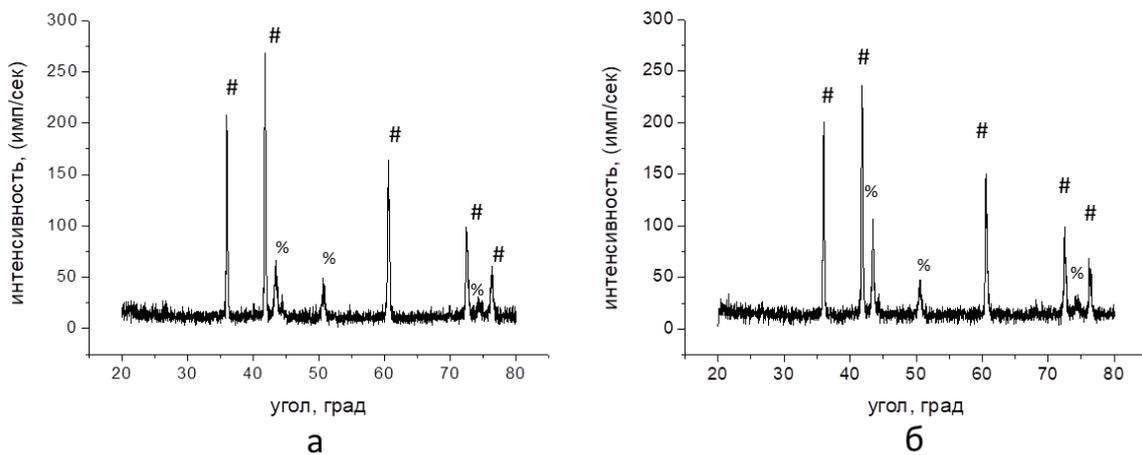


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов горения смеси: (а) 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. (Fe + Cr + Co + Ni + Mn), (б) 70% масс. (Ti + C) + 30 % масс. твердый раствор на основе γ -Fe.

- TiC, % - твердый раствор на основе γ -Fe.

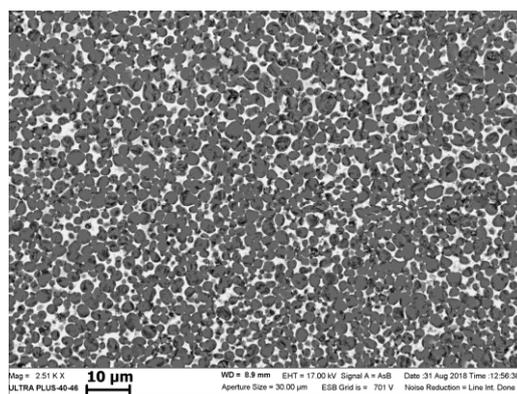


Рис. 3. Фотография микроструктуры образца компактного материала, полученного по технологии СВС-компактирования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Грант № 18-53-15006 (совместная Российско-Французская Программа РФФИ–НЦНИ).

Литература

- [1] X.-H. Zhang, J.-C. Han, X.-D. He, V. L Kvanin, *J. Mater. Synth. Proc.*, 8, (2000) 29–34.
- [2] B. S. Seplyarsky, R. A. Kochetkov, T. G. Lisin, N. I. Abzalov, *Adv. Mater. Tech.*, 4, (2017) 22–28.
- [3] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, *J. Alloys Comp.*, 460(1–2), (2008) 253–257.
- [4] K. Zhang, Z. Fu, *Intermetallics*, 22, (2012) 24–32.
- [5] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A.*, 375–377, (2004) 213–218.
- [6] Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, А. С. Щукин, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2, (2018) 35–42.
- [7] Н. А. Кочетов, С. Г. Вадченко, *ФГВ*, 51, (2015) 77–81.
- [8] Н. А. Кочетов, И. А. Студеникин, *Химическая физика*, 37, (2018) 43–48.
- [9] Н. А. Кочетов, *Химическая физика*. 35, (2016) 49–54.
- [10] S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 24, (2015) 90–93.
- [11] S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25, (2016) 210–214.
- [12] О. К. Камынина, А. С. Рогачев, Л. М. Умаров, *ФГВ*, 39, (2003) 69–73.
- [13] Б. С. Сеплярский, *ДАН*, 396, (2004) 640–643.

МЕХАНИЧЕСКОЕ СПЛАВЛЕНИЕ С ЧАСТИЧНОЙ АМОРФИЗАЦИЕЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Fe–Cr–Co–Ni–Mn И ЕЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО МАТЕРИАЛА

**Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, А. С. Щукин, С. Г. Вадченко и
И. Д. Ковалев**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018080

Введение. В 1960 году впервые экспериментально удалось получить металлический сплав с некристаллической структурой [1]. Эксперимент осуществлялся с помощью закалки с высокой скоростью охлаждения, из-за чего атомы, находясь в неупорядоченном положении в расплаве не успевали перестроиться в кристаллическую структуру и формировали аморфный сплав. В ходе дальнейших исследований [2] выяснилось, что химические, механические и магнитные свойства аморфных сплавов отличаются от аналогичных свойств кристаллических материалов по причине отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Например, прочность аморфных сплавов может иметь значение на порядок больше, чем у кристаллических аналогов, по причине отсутствия межзеренных границ и линейных дефектов типа дислокаций, при более низком значении плотности.

Благодаря повышенной коррозионной стойкости АС находят применение в качестве защитных покрытий. Кроме того, их используют как соединительные, конструкционные и композитные материалы. Необычное сочетание механических и магнитных свойств АС находит применение в микроэлектронике.

Среди положительных особенностей аморфных сплавов (АС) следует отметить высокие значения электрического сопротивления, усталостной прочности, предела прочности на растяжение, пластичности при изгибе и сжатии, энергии ударного разрушения и упругости [3].

Для получения АС используются методы химического и электролитического осаждения [4, 5], закалка из газовой фазы [6, 7] и из жидкого состояния [3].

Одним из популярных методов изменения структуры и свойств порошковых смесей является механическая активация (МА) [8–10]. Кроме того, МА, обладая такими преимуществами, как высокая производительность и отсутствие повышенных значений температур, применяется для аморфизации порошковых систем [11–15].

Стремление снизить критическую скорость охлаждения, необходимую для получения аморфных металлических сплавов, приводит к увеличению количества компонентов сплава, что сближает металлические стекла с другой перспективной группой материалов, так называемых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (МВЭС) [16–18]. МВЭС - сплавы, которые содержат, как правило, не менее 5 элементов, причём количество каждого из них не должно превышать 35 ат % и не должно быть меньше 5 ат. %. Классическими примерами МВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равной атомной доле. Из-за большего количества элементов в составе МВЭС обладают более широким спектром свойств, по сравнению с двухкомпонентными АС.

В данной работе для получения МВЭС Fe–Cr–Co–Ni–Mn применялась высокоэнергетическая МА и проводилось комплексное исследование атомной структуры и микроструктуры системы. Затем, методом искрового плазменного спекания был получен компактный материал с однородной микроструктурой и определены его свойства.

Методика. В качестве исходных компонентов использовали порошок карбонильного радиотехнического железа Р-10 со средним размером частиц 3,5 мкм, порошок никеля марки НПЭ-1 со средним диаметром частиц 150 мкм, порошок кобальта ПК-1у с размером частиц менее 71 мкм, порошок хрома ПХ-1М с

размером частиц менее 125 мкм и порошок марганца MnO с размером частиц менее 400 мкм. Механоактивация приготовленной смеси осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе. Время активации составляло от 5 до 90 мин.

Следует отметить, что при извлечении активированной смеси из барабана сразу после МА, при времени МА 15 мин и более, происходило воспламенение смеси на воздухе. Для предотвращения воспламенения смесь после МА пассивировалась в герметично закрытом барабане в течение суток.

Из смеси после 90 мин МА получали компактный материал методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Labox 650, SinterLand, Япония. Давление прессования составляло 50 МПа, нагрев до температуры спекания $800^{\circ}C$ осуществлялся в течение 10 мин со скоростью $100^{\circ}/мин$. ИПС проводилось в вакууме 15–20 Па.

Для измерения электросопротивления полученного материала из образца вырезали пластину размерами $15 \times 2,8 \times 0,88$ мм. Электросопротивление пластины измеряли при комнатной температуре миллиомметром Е6-18 четырехзондовым методом. Микротвердость полученного материала измерялась на приборе ПМТЗ при нагрузке 50 г. Шлиф образца компактного материала подвергали травлению в смеси соляной (HCl) и азотной (HNO_3) кислот (в соотношении 1:1). Рентгенофазовый анализ исходной и МА реакционных смесей, а также спеченного образца проводился на дифрактометре Дрон-3М.

Результаты и обсуждение. Исследования микроструктуры частиц исходной и активированных смесей показали, что, в процессе МА продолжительностью до 60 мин частицы исходных компонентов агломерируются, формируя коопозитные частицы, имеющие форму, близкую к сферической. Кардинальные изменения в морфологии частиц происходят после МА продолжительностью 90 мин. Здесь уже не идентифицируются частицы различных компонентов, визуально выглядит так, что образовалась одна фаза.

Аналогично, кардинальные изменения наблюдаются и на рентгенограмме смеси после 90 мин МА, по сравнению с рентгенограммами смесей после МА меньшей продолжительности, а также с рентгенограммой исходной смеси.

На рентгенограммах исходной смеси, а также смесей после МА небольшой продолжительности (до 15 мин включительно), наблюдаются пики всех исходных компонентов. С увеличением времени МА наблюдается тенденция к уширению пиков и уменьшению соотношения интенсивности пиков к интенсивности фона, что связано с увеличением дефектности кристаллической структуры в ходе МА. После 60 мин МА интенсивность пиков кобальта и марганца резко снижается и становится соизмеримой с уровнем фона. Остаются три сильно уширенных пика, которые можно отнести приблизительно к сильно разупорядоченным фазам Fe, Ni и Cr. Доля аморфной фазы при этом примерно равна 7%. После 90 мин МА пики всех исходных компонентов исчезают, и появляются новые пики, соответствующие твердому раствору на основе γ -железа с гранцентрированной кристаллической структурой (ГЦК); параметр кристаллической ячейки $a = 3,592(6)$ Å. Доля аморфной фазы увеличивается до 20%.

Из смеси после 90 мин МА методом ИПС был получен образец компактного материала, на рентгенограмме которого наблюдалась единственная фаза, представляющая собой твердый раствор на основе γ -железа. Образец компактного материала после ИПС имеет значительно более совершенную кристаллическую структуру, по сравнению с порошковой смесью после 90 мин МА. После ИПС увеличивается интенсивность пиков, уменьшается их полуширина, доля аморфной фазы становится близкой к 0% (напомним, что у порошковой смеси после 90 мин МА доля аморфной фазы составляла 20%). Значение параметра кристаллической ячейки составило $a = 3,596(1)$ Å.

Плотность образца компактного материала, рассчитанная, как отношение его массы к объему, составила $7,49$ г/см³, измеренное значение удельного электросопротивления - $0,94-0,96 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, определенное опытным путем, значение микротвердости - $306-328$ кг/мм².

Данные микроскопии шлифа спеченного компактного образца хорошо коррелируют с рентгенографией. Видно, что образец однороден по составу, наблюдается лишь одна фаза, представляющая собой твердый раствор на основе γ -железа. По данным энергодисперсионного анализа, проведенного в 9 точках, среднее содержание компонентов (в атомных процентах) составило: Cr – $(20,13 \pm 0,33)\%$, Mn – $(19,08 \pm 0,15)\%$, Fe – $(22,78 \pm 0,09)\%$, Co – $(18,76 \pm 0,14)\%$, Ni – $(19,26 \pm 0,11)\%$, что близко к содержанию компонентов в исходной смеси 20Cr–20Mn–20Fe–20Co–20Ni.

После травления шлифа в смеси кислот становятся различимы зерна. Единственная фаза материала представлена и в зернах, и в материале межзеренного пространства. Размеры зерен компактного материала после ИПС имеют примерно ту же величину, что и размеры частиц смеси после МА.

Полученный в работе многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Fe–Cr–Co–Ni–Mn может найти применение для получения материалов с уникальными свойствами, такими, как стабильность химического и фазового составов, высокие износостойкость, электросопротивление и механическая прочность при нормальной и повышенной температурах.

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

Литература

- [1] R. H. Willens, W. Klement, P. Duwez, J. Appl. Phys., 31, (1960) 1136–1137.
- [2] И. В. Золотухин, Соросовский образоват. журн., 4, (1997) 73–78.
- [3] K. Brunelli, V. Dabala, R. Frattini, G. Sandona, I. Calliari, J. Alloys and Comp., 317–318, (2001) 595–602.
- [4] E. Blanquet, A. Mantoux, M. Pons, C. Vahlas, J. Alloys and Comp., 504, (2010) 422–424.
- [5] K. M. Shekar, S. Nageshwar, J. App. Electrochem., 18, (1988) 200–204.

- [6] A. Kobayashi, S. Yano, H. Kimura, A. Inoe, *Mater. Sci. Eng. B.*, 148, (2008) 110–113.
- [7] E. Pineda, P. Bruna, B. Ruta, M. Gonzalez-Silveira, D. Crespo, *Acta Mater.*, 61, (2013) 3002–3011.
- [8] Н. А. Кочетов. *Хим. Физ.*, 35, (2016) 49–54.
- [9] И. Д. Ковалев, Н. А. Кочетов. *Неорг. Матер.*, 53, (2017) 445–448.
- [10] A. Guver, R. Nowosielski, A. Borovski, R. Babilas, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 21, (2014) 265–271.
- [11] A. Pourfereidouni, G. H. Akbari, *Adv. Mater. Res.*, 829, (2014) 168–172.
- [12] C. Politics, W. L. Johnson, *Appl. Phys.*, 60, (1986) 1147–1151.
- [13] V. V. Savin, V. A. Chaika, *Powder Metal. Met. Ceram.*, 37, (1998) 448–457.
- [14] Z. Fu, R. Ko, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 100, (2017) 2803–2813.
- [15] G. Zhu, Y. Liu, J. Ye, *Mater. Lett.*, 113, (2013) 80–82.
- [16] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. S. Murty, *J. Alloys Comp.*, 460(1–2), (2008) 253–257.
- [17] K. Zhang, Z. Fu, *Intermetallics*, 22, (2012) 24–32.
- [18] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A.*, 375–377, (2004) 213–218.

ГОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ni + Al + C: ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА

Н. А. Кочетов, А. Е. Сычев и М. Л. Бусурина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018081

Композитные материалы на основе алюминиды никеля нашли широкое использование в качестве конструкционных материалов, благодаря высоким значениям коррозионной стойкости, теплопроводности и прочности при высоких температурах [1, 2]. Однако эти материалы обладают также существенным недостатком – низкой пластичностью. Одним из способов увеличения пластичности является введение в материал незначительного количества углерода [3, 4]. Для гомогенизации порошковых смесей, расширения пределов горения и увеличения реакционной способности смесей широко применяется метод предварительной механической активации (МА) [5–14]. Целью данной работы является исследование горения порошковой смеси Ni + Al + C и изучение влияния механической активации и содержания углерода на процесс горения.

Исходные порошки (никель ПНК-1, алюминий АСД-1, сажа П803–Т) перемешивались в фарфоровой ступке для получения стехиометрической смеси (Ni+Al) с добавлением сажи (2, 4, 6 масс. %). МА исходных смесей проводилась в механоактиваторе АГО-2 [9, 10]. Время проведения МА для всех смесей составляло 1 мин. Для проведения экспериментов по горению, методом двухстороннего холодного прессования из исходной и активированной реакционных смесей получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм. Горение спрессованных образцов проводили в бомбе постоянного

давления в инертной среде Ag при давлении 760 мм рт. ст. [9, 10, 12]. Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С». Погрешность измерений не превышала 1,2%. Измерение удельной поверхности проводились по 4-х точечному методу БЭТ на приборе «СОРБИ – М». Микроструктура исходных и активированных порошков, а также продуктов горения исследовалась при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Рентгенофазовый анализ исходной и МА реакционных смесей, а также продуктов горения проводился на дифрактометре Дрон-3М.

По результатам рентгенофазового анализа активированных смесей Ni + Al + xC, ($x = 0, 2, 4, 6$ вес. %) образования новых фаз в процессе МА не выявлено. На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры частиц исходной и активированных смесей с различным содержанием углерода. Видно, что после МА смеси (Ni + Al + 2 вес. % C) частицы исходных компонентов агломерируются, формируя композитные частицы размером около 100 мкм. Отдельных частиц исходных компонентов не наблюдается.

Другая ситуация наблюдается после МА смесей с большим содержанием углерода – (4 вес. % и 6 вес. %) (рис. 1в, 1г). В композитные частицы в процессе МА агломерируются не все исходные частицы никеля, алюминия и сажи. В активированных смесях наблюдаются как композитные частицы, состоящие из исходных частиц никеля, алюминия и сажи, так и отдельные частицы исходных компонентов. Можно сделать вывод, что с увеличением содержания более 2 вес. % сажа препятствует образованию композитных частиц в системе (Ni + Al + xC) в процессе МА. В процессе МА порошковая смесь частично налипает на стенки барабанов активатора и поверхность шаров, как это было показано в [12]. Измерения массы смеси, не налипшей на стенки барабанов и шары, которую удавалось извлечь после МА из барабанов, показали, что она увеличивается с увеличением содержания углерода в реакционной смеси. Следовательно, можно сделать вывод о том, что углерод также

препятствует налипанию смеси на шары и стенки барабана в процессе МА и увеличивает выход активированной смеси.

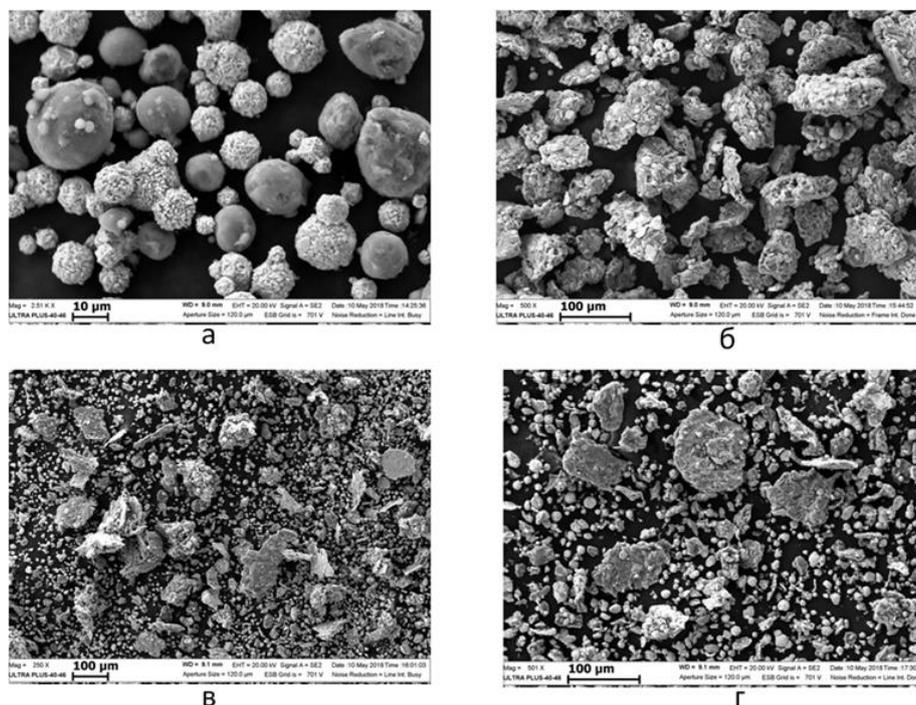


Рис. 1. Фотографии частиц (а) – исходной смеси Ni + Al + 2% С, (б) – МА смеси Ni + Al + 2% С, (в) – МА смеси Ni + Al + 4% С, (г) – МА смеси Ni + Al + 6% С.

В образцах, спрессованных из МА смеси без углерода (Ni + Al), процесс горения инициировать не удалось. Образцы, спрессованные из исходной реакционной смеси без углерода сгорели, но при этом не удалось инициировать горение в образцах содержащих 6 вес. % сажи. Можно сделать вывод, что присутствие углерода в пределах (0–6 вес. %) и МА изменяют концентрационные пределы горения в системе (Ni + Al + C).

В процессе горения спрессованных образцов, обычно, происходит изменение их геометрических размеров – усадка, либо удлинение [9, 10, 12–14]. Измерения сгоревших образцов показали, что в процессе горения образца из исходной смеси (Ni + Al) без углерода происходит его усадка. При добавлении в смесь углерода усадка образца сменяется его ростом. Рост образцов в процессе горения возрастает с увеличением содержания углерода в смеси, причем как для исходных, так и для МА смесей. МА смесей приводит к уменьшению относительного удлинения сгоревших образцов по сравнению с

образцами из исходных смесей, не подвергнутых МА. Удлинение образцов в процессе горения происходит благодаря выделению примесных газов. В работе [15] установлено, что изменение длины образца происходит за фронтом горения. Таким образом, можно предположить, что примесные газы, адсорбированные в процессе МА в смеси, выделяются перед фронтом горения и не приводят к увеличению удлинения образцов, а напротив, уменьшают рост образцов.

В соответствии с конвективно-кондуктивной моделью горения [16] следует, что выделение примесных газов перед фронтом горения замедляет скорость горения. Исследование зависимости скоростей горения МА и не активированных смесей от содержания углерода в данной работе показали, что скорость горения уменьшается с увеличением содержания углерода для всех изученных смесей. Конвективно-кондуктивная модель горения объясняет этот результат. Количество примесных газов в смеси возрастает с увеличением содержания углерода. Эти примесные газы выделяются перед фронтом горения, замедляя скорость его распространения.

Проведенные эксперименты показали, что скорость горения реакционных смесей, после МА уменьшается. Известно, что МА неоднозначно воздействует на скорость горения смесей. Существуют факторы, приводящие к увеличению скорости горения смесей [5, 9]. Это увеличение скорости горения связано с уменьшением диффузионных затруднений и увеличением площади контактов между компонентами смеси из-за их агломерирования, внесением дополнительных дефектов в кристаллическую структуру в процессе МА и т.д. Однако также есть факторы, приводящие к уменьшению скорости горения реакционных смесей после МА. Так, в [9, 10, 13, 14] установлено, что после МА при горении реакционных смесей наблюдается выделение большего количества примесных газов, которые, выделяясь перед фронтом горения, могут приводить к уменьшению скорости горения. Видно, что в смесях, изучаемых в данной работе, результирующим фактором воздействия МА является уменьшение скорости горения смесей, т.е факторы, уменьшающие скорость горения после МА, преобладают над факторами, увеличивающими скорость горения.

Исследования микроструктуры продуктов горения активированных смесей показало, что размер композитных частиц, сохранившихся в продуктах горения, увеличивается с уменьшением содержания углерода. Удельная поверхность композитных частиц уменьшается с уменьшением содержания углерода в смеси. Можно сделать вывод о том, что добавление различного количества углерода в систему (Ni + Al) позволяет получать продукты горения, состоящие из структурных составляющих требуемой дисперсности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18–08–00181\18.

Литература

- [1] Yu. S. Pogozhev, V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, E. A. Levashov, Zh. A. Sentyurina, A. I. Logacheva, A. N. Timofeev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25, (2016) 186–199.
- [2] V. N. Sanin., D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, E. A. Levashov, Yu. S. Pogozhev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 23, (2014) 232–239.
- [3] Y.-L. Liu, H.-B. Zhou, G.-H. Y. Zhang, G.-N. Lu, Luo, *Comput. Mater. Sci.*, 50, (2011) 3213–3217.
- [4] Y.-L. Liu, Z.-H. Dai, W. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, 83, (2014) 1–4.
- [5] В. И. Итин, Т. В. Монасевич, А. Д. Братчиков, *ФГВ*, 33, (1997) 48–51.
- [6] V. K. Portnoi., A. V. Leonov, V. I. Fadeeva, S. A. Fedotov, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 71, (2007) 1693–1696.
- [7] М. А. Корчагин. *ФГВ*, 51, (2015) 77–86.
- [8] М. А. Корчагин, В. Ю. Филимонов, В. Е. Смирнов, Н. З. Ляхов, *ФГВ*, 46, (2010) 48–53.
- [9] Н. А. Кочетов, С. Г. Вадченко, *ФГВ*, 51, (2015) 77–81.
- [10] Н. А. Кочетов, И. А. Студеникин, *Химическая физика*, 37, (2018) 43–48.

- [11] V. K. Potrnoi, A. V. Leonov, A. V. Logachev, A. N. Streletskii, V. A. Popov, *Physics of metals and metallography*, 113, (2012) 1169–1181.
- [12] Н. А. Кочетов, *Химическая физика*, 35, (2016) 49–54.
- [13] S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 24, (2015) 90–93.
- [14] S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 25, (2016) 210–214.
- [15] О. К. Камынина, А. С. Рогачев, Л. М. Умаров, *ФГВ*, 39, (2003) 69–73.
- [16] Б. С. Сеплярский, *ДАН*, 396, (2004) 640–643.

ДИСПЕРСНОСТЬ, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА СВС МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

**М. Г. Криницын^{1,2}, Г. А. Прибытков¹, А. В. Барановский^{1,2} и
В. В. Коржова¹**

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, 634055 Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, Томск, 634050 Россия
e-mail: krinmax@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018082

ВВЕДЕНИЕ

Обработка порошковых материалов в энергонапряженных планетарных мельницах широко применяется для повышения реакционной способности как за счет увеличения удельной поверхности порошков, так и за счет увеличения запасенной внутренней энергии [1, 2]. В частности, механическая активация реакционных порошковых смесей, применяемых для синтеза тугоплавких фаз и промежуточных соединений в волновом режиме горения и в режиме теплового взрыва, приводит к понижению температуры горения вплоть до перехода реакции, протекающей в присутствии жидкой фазы, в твердофазный режим синтеза [3, 4]. Еще одно перспективное применение планетарных мельниц – получение квазиравноосных порошков, пригодных для применения в аддитивных технологиях получения изделий сложной формы [5]. Проблема заключается в том, что во всех разновидностях аддитивных технологий применяются преимущественно порошки сферической формы. Для технологии «Direct deposition», в которой порошок подается непосредственно в зону сплавления, сферическая форма частиц обеспечивает хорошую сыпучесть и бесперебойную подачу порошка. В технологии «Bed deposition», в которой проплавляется предварительно нанесенный слой порошка, сферическая форма

частиц обеспечивает их плотную укладку в слое, что необходимо, чтобы избежать повышенной пористости после сплавления.

Композиционные порошки со структурой металломатричных композитов можно получить высокопроизводительным и экономичным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из реакционных порошковых смесей [6–8]. Основным недостатком СВС композиционных порошков – несферическая форма гранул, полученных дроблением пористых СВС спеков – продуктов синтеза. Целью настоящей работы было: а) выяснить возможность получения гранул квазиравноосной формы обработкой СВС композиционных порошков в планетарной мельнице; б) выяснить возможность применения обработанных в мельнице порошков в аддитивных технологиях выращивания образцов со структурой металломатричного композита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов для синтеза композиционных порошков со структурой металломатричного композита использовали порошки титана марки ТПП-8 (< 190 мкм; 99,4% основного компонента и примеси: железа – 0,33%; хлора – 0,12%; кислорода – менее 0,1%); сажи П-803 (0,3 мкм) и стали ПР-10Р6М5 (< 90 мкм). Стальной порошок содержал углерод в количестве 1%, легирующие элементы (Cr – 4%; W – 6,5%; Mo – 5%; V – 2%) и примеси (Si – 0,5%; Mn – 0,55%; Ni – 0,4%).

Реакционные смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в течение 4 часов. Пористые спеки СВС продукта с расчетным содержанием связки 50 об. % получены горением цилиндрических прессовок диаметром 35 мм из реакционных порошковых смесей. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Поверхностный слой пористых спеков СВС продукта толщиной 1–2 мм удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции.

Обработку СВС порошков проводили в планетарной мельнице «Активатор - 2S» с объемом барабанов 250 мл и соотношением массы шаров и порошковой загрузки 10:1. Масса порошковой

загрузки в каждый из барабанов - 30 г, скорость вращения барабанов 960 об/мин. Композиционные порошки и образцы, выращенные по аддитивным технологиям с применением этих порошков, были исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, Буревестник, Россия), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 3 приведена морфология порошков, полученных дроблением СВС спеков. Частицы СВС порошка TiC + 50 об. % Р6М5 имеют осколочно-комковатую и преимущественно равноосную форму (рис. 1а). Содержание карбида титана в СВС продукте согласно результатам рентгенофазового анализа [7] превышает 50%. В структуре композита карбид титана присутствует в виде дисперсных частиц средним размером 1,3 мкм, которые видны на поверхности гранул СВС порошка (рис. 1б) и на оптических фотографиях протравленных металлографических шлифов (рис. 1в).

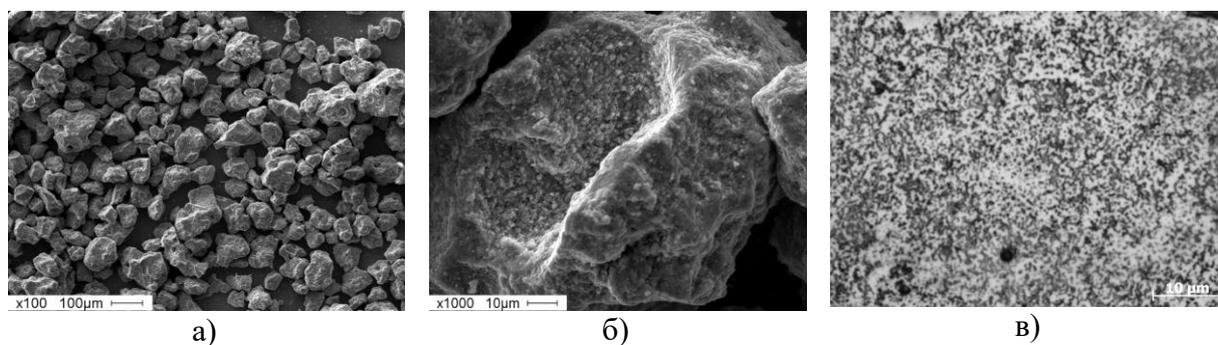


Рис. 1. Морфология (а, б) и микроструктура (в) СВС порошков TiC + 50 об. % Р6М5.

В отличие от описанных выше СВС порошков со стальной связкой гранулы СВС порошков, синтезированных из реакционных смесей титана и углерода, имеют неравноосную осколочную форму (рис. 2а, 2б). Причиной является то, что вследствие особенностей равновесной диаграммы титан–углерод при синтезе образуется карбид титана нестехиометрического состава TiC_x ($X = 0,5$) [6], а фактическое содержание титановой

связки в СВС продукте составляет 6,5 об. % вместо расчетного содержания 50 об. % в предположении образования карбида эквиатомного состава. Из-за малого содержания титановой связки карбидная фаза содержит много трещин (рис. 2б) и легко дробится. Размер карбидных включений в СВС гранулах с титановой связкой (рис. 2в) значительно больше, чем в СВС гранулах со стальной связкой (рис. 1б, 1в), так как инертная в тепловом отношении стальная связка понижает температуру горения [7], что способствует измельчению структуры.

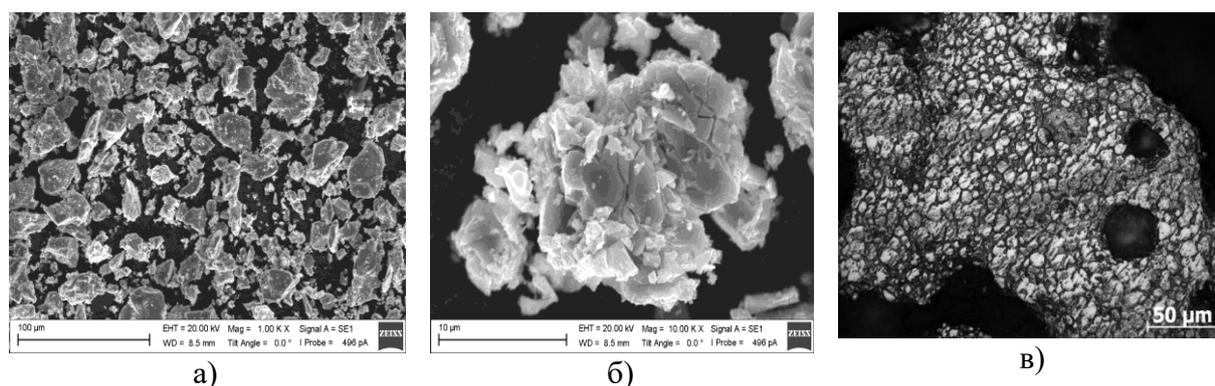


Рис. 2. Морфология (а, б) и микроструктура (в) СВС порошков TiC + 50 (6,5) об. % Ti.

Большое различие содержания металлической связки в двух исследованных СВС композитах является причиной различного поведения СВС порошков при обработке в планетарной мельнице. Уже после двух минут обработки СВС порошков с титановой связкой появляются частицы размером менее 1 мкм. Однако основную массу составляют более крупные остроугольные частицы (рис. 3а). При увеличении времени обработки до 10 минут остроугольные частицы встречаются редко, а размер равноосных частиц колеблется от субмикронного диапазона до нескольких микрон (рис. 3б). После длительного (180 мин) времени обработки более крупные (до 5 мкм) частицы еще сохраняются и приобретают форму близкую к сферической. Эти частицы, вероятнее всего, являются окатанными включениями титановой связки, а частицы размером 1 мкм и меньше – карбидом титана, включения которого, как известно, в металломатричных композитах обычно имеют равноосную округлую форму.

При обработке СВС порошков со стальной связкой изменения в морфологии и дисперсности исходных порошков менее значительны (рис. 3г–3е). Вне зависимости от времени обработки порошок содержит частицы двух различных размеров: мелкие (1–2 мкм) и крупные (10 мкм и больше). Из сравнения размеров включений на поверхности (рис. 1б) и на сечениях (рис. 1в) гранул СВС порошка после дробления с размером мелких частиц на рис. 3г–3е можно утверждать, что это карбидные частицы, образовавшиеся при синтезе. Крупные частицы – это гранулы, которые не разрушаются даже при длительном помоле из-за большого (50 об. %) содержания в них относительно пластичной связки. Эти гранулы играют роль демпферов, препятствующих разрушению свободных карбидных частиц под ударами шаров. При длительном помоле большая часть свободных карбидных частиц вбивается в поверхностный слой гранул, не изменяя своего размера (рис. 3е).

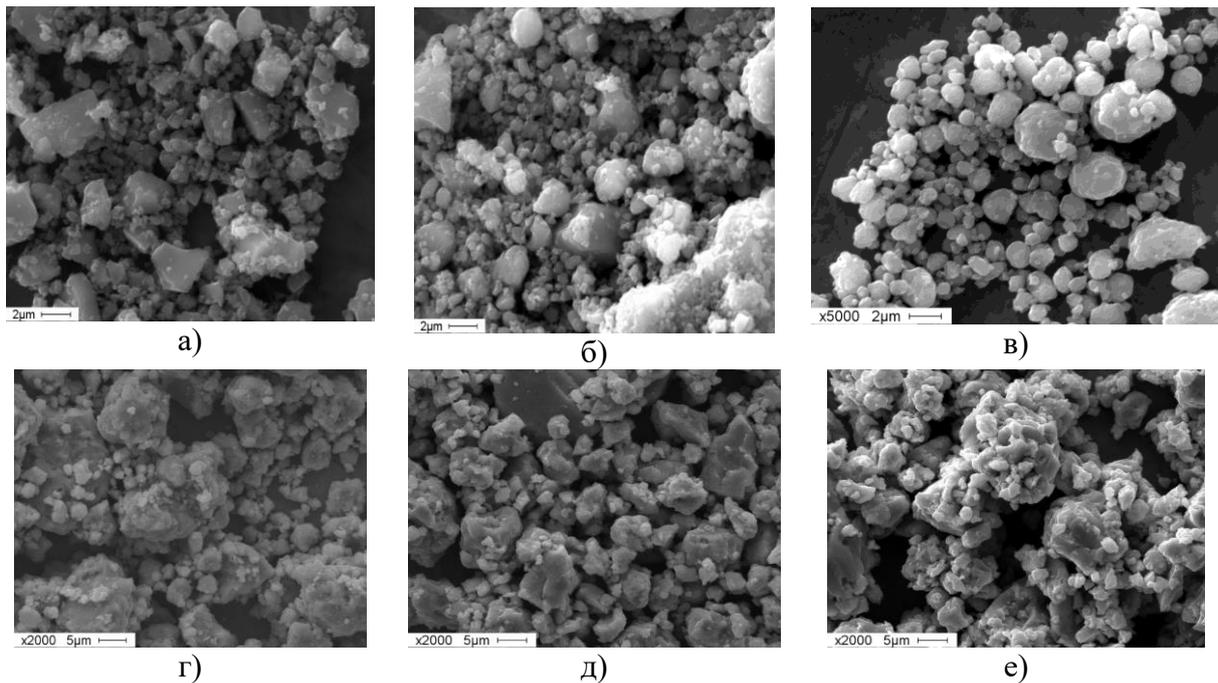


Рис. 3. Морфология СВС порошков (а–в) «карбид титана–Ti связка» и (г–е) «карбид титана–стальная связка». Время обработки (минуты): а – 2; б – 10; в – 180; г – 30; д – 60; е – 180.

Так как СВС порошки $TiC + Ti$ содержат всего 6,5 об. % титановой связки, они непригодны для применения в аддитивных технологиях, основанных на полном или частичном

расплавлении присадочного порошка. Для того, чтобы увеличить содержание титана в наплавляемых порошках, к предварительно молотым СВС порошкам добавляли порошок титана и полученную смесь подвергали дополнительной обработке в планетарной мельнице. Морфология полученных в результате дополнительной обработки гранул показана на рис. 4, из которого следует, что большинство гранул имеют квазиравноосную форму. Под действием ударов шаров крупные частицы титана, имеющие характерную разветвленную форму губчатого титана, измельчаются, а часть мелких объединяется. В результате фракционный состав исходного полидисперсного порошка сужается до необходимого в аддитивных технологиях размера частиц 30–50 мкм. Одновременно происходит внедрение твердых карбидных частиц в пластичный титан и гранулы приобретают структуру металломатричного композита, что подтверждается исследованием тонкой структуры гранул методом просвечивающей электронной микроскопии.

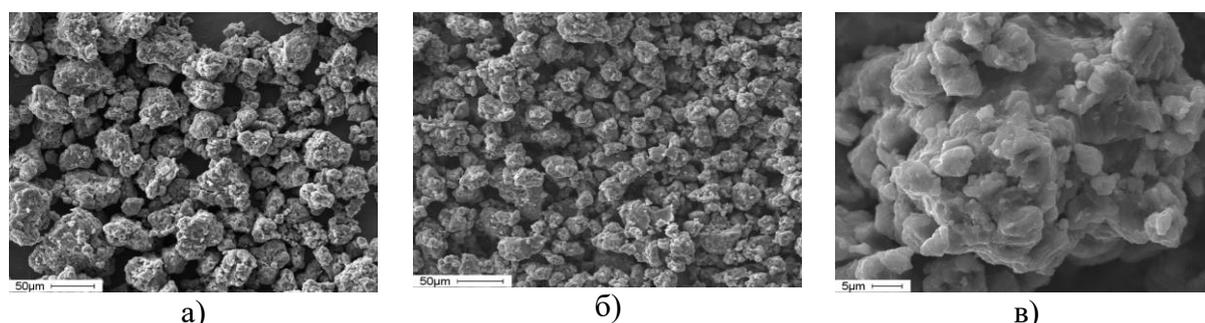


Рис. 4. Морфология гранул, полученных обработкой в планетарной мельнице смеси порошка титана ТПП-8 с СВС порошком $TiC + Ti$, подвергнутой предварительному помолу. Время обработки: а – 10 мин.; б, в – 40 мин.

Литература

- [1] Е. Г. Авакумов, Механические методы активации химических процессов, Новосибирск: Наука. 1986.
- [2] Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, Механохимический синтез в металлических системах, Новосибирск: Параллель. 2008.
- [3] М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов, Химическая физика, 27(1), (2008) 73–78.
- [4] М. А. Корчагин, Физика горения и взрыва, 51(5), (2015) 77–86.

- [5] И. В. Шишковский, Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объёмных изделий, М.: Физматлит, 2009.
- [6] Г. А. Прибытков, М. Г. Криницын, В. В. Коржова, Перспективные материалы, 5, (2016) 59–68.
- [7] Г. А. Прибытков, В. В. Коржова, А. В. Барановский, М. Г. Криницын, Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2, (2017) 64–71.
- [8] Г. А. Прибытков, И. А. Фирсина, В. В. Коржова, М. Г. Криницын, А. А. Полянская, Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2, (2018) 43–53.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ВОЛНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ГОРЕНИИ ПОРИСТЫХ СРЕД

**П. М. Кришеник¹, С. В. Костин¹, Н. И. Озерковская¹ и К. Г.
Шкадинский^{1,2}**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия

²ФГБУН Институт проблем химической физики Российской
академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: petr@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018083

В работе представлено теоретическое и экспериментальное исследование горения недеформируемого пористого образца цилиндрической формы в фильтрационном режиме. Показано, что в условиях неустойчивости многомерного фильтрационного фронта формируются отдельные ячейки экзотермического химического превращения, распространяющихся в самоподдерживающемся режиме. Структура ячеистых волн, динамика распространения, направление движения определяется совокупностью факторов – полем температур, градиентами давления газа, интенсивностью экзотермического тепловыделения, геометрическими характеристиками пористого слоя, величиной теплопотерь. Экспериментально исследованы ячеистые режимы горения порошка слоя титана в круговой кювете в форме плоской чаши. Представлен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных результатов динамики горения цилиндрических образцов в ячеистом режиме.

Предложена нестационарная трехмерная математическая модель с помощью которой исследуется горение недеформируемого пористого цилиндра. Активный газовый реагент поступает извне через проницаемую часть поверхности за счет перепада внешнего давления и внутрипорового давления в

зоне реакции. Процесс горения инициируется в центре высокотемпературным источником цилиндрической формы, высота которого совпадает с высотой образца. Показано, что в условиях теплопотерь после зажигания формируется квазистационарный фильтрационный фронт горения, который «забывает» флуктуации инициирования, а его структура и скорость горения медленно меняется в зависимости от расстояния до газопроницаемой поверхности. При распространении устойчивого фронта в рассматриваемой системе полная глубина превращения конденсированной компоненты может достигаться только при интенсивной фильтрации газового реагента, а именно после зажигания горения и при приближении горения к открытой поверхности пористого образца. В промежуточном положении возможно формирование режима неполного превращения, когда скорость фронта горения определяется как тепловыми, так фильтрационными факторами. При недостатке газа в зоне реакции и потере устойчивости плоского фронта нестационарный процесс горения усложняется. Из численного анализа следует, что при больших теплопотерях после инициирования горения и потере устойчивости горения плоский фронт распадается, формируются два симметрично расположенных высокотемпературных очага-ячейки. Они «отрываются» от зоны прогрева и двигались в направлении источника фильтрационного подвода газового реагента, т.е. в направлении газопроницаемой поверхности. Из-за развивающегося дефицита газа вскоре симметричное положение ячеек нарушалось. Температура в зоне реакции и фильтрационный массоперенос в одну из ячеек падает, что в условиях теплопотерь приводит к срыву горения. После гибели ячейки поле давления перестраивается, поток газа в оставшуюся ячейку усиливается, что повышает в ней скорость химической реакции. Анализ полей давления и температур показывает, что горение характеризуется ростом встречного и спутного потока газа в зону реакции. Движение ее центральной части практически стационарно, вне ячейки отсутствует химическое превращение конденсированного слоя. В тоже время боковая часть поверхности ячейки пульсирует. В сформировавшихся условиях фильтрации газа растут размеры ячейки, нарушается

однородность структуры фронта. В зоне реакции ячейки формируются два высокотемпературных очага. С дальнейшим движением горения в направлении газопроницаемой границы с улучшением фильтрационного переноса газа в высокотемпературную зону происходит деление ячейки на две. Сформировавшаяся двойная ячеистая структура распространяется в условиях теплового взаимодействия между высокотемпературными зонами. Ячейки разделены между собой областью, где глубина превращения конденсированной среды близка к нулю, так как здесь мало активного газа. В процессе движения горения к открытой поверхности создаются условия для рождения третьей ячейки. Ячейки распространяются по частично прогретому слою, устойчивость ее горения обеспечивается спутным потоком газа (в дополнении к усредненному встречному потоку). При подходе тройной структуры к боковой поверхности происходит объединение ячеек в высокотемпературный очаг. Из-за теплотерь во время перестройки тепловых и массовых потоков газа происходит срыв горения.

При уменьшении теплотерь после инициирования горения формировался плоский фронт, который распадался на две отдаленные друг от друга ячейки, что исключало взаимный теплообмен в процессе горения. Рост фильтрации газа в процессе их движения к боковой поверхности приводил к росту размера ячеек и формированию неоднородной структуры зон реакций. В каждой ячейке формировались несколько подвижных высокотемпературных очагов. По мере движения к газопроницаемой границе наблюдалось их объединение в очаги более крупных размеров. При приближении к границе формировалась ячейка, которая состояла из двух высокотемпературных очагов. Минимальный размер ячейки достигался в момент отрыва ячейки от высокотемпературной области в центральной части цилиндра. Приближаясь к газопроницаемой поверхности поперечные размеры ячейки увеличивались. Из-за хорошего обеспечения газовым реагентом создавались условия для интенсивного протекания реакции с большой глубиной превращения. После достижения ячейки границы образца формировалась зона реакции на боковых

поверхностях ячеек. Горение распространялись вдоль газопроницаемой границы. При столкновении двух фронтов формировалась ячеистая волна, которая двигалась к центру образца по непрореагировавшему веществу. Ячейка перемещалась по пористому слою в автоколебательном режиме.

Для экспериментального анализа слоя порошка титана использовался образец в форме дюралевого блюдца (как чашка Петри). Показано, что удаляясь от центра горение распространялось в условиях дефицита газа, что привело к потере устойчивости фронта. В результате фронт, как и в численном анализе, распался на отдельные ячейки, которые распространялись в автоколебательном режиме. В процессе горения от центра образца к боковой поверхности, при значительных тепловых потерях нехватка газа и тепла привела к гибели некоторых ячеек в период депрессии, низкотемпературном временном интервале экзотермического превращения конденсированной фазы. С улучшением фильтрации газа в каждой из ячеек формировались два высокотемпературных очага, которые распространялись в условиях теплового взаимодействия через раскаленные конденсированные продукты реакции. Исследована динамика горения ячеистых волновых структур при достижении проницаемой границы слоя. Показано, что часть ячеек по достижению границы погасала, а оставшиеся ячейки инициировали поверхностный волновой режим. Фронт распространялся вдоль боковой границы образца и после его столкновения со встречным фронтом наблюдалось обратное горение по несгоревшему слою титана в ячеистом режиме. Характер распространения обратной волны пульсирующий, перенос газа в зону реакции реализуется в условиях спутной и встречной фильтрации газа.

Теоретически и экспериментально получено, что на границе следа прохождения ячейки от центра к газопроницаемой границе образовались “наросты”. Это связано с периодическим характером горения ячейки. Кромка части зоны реакции характеризовалась большой кривизной, что обеспечивало интенсивный подвод газа в процессе горения и формирование высокотемпературного очага. Он периодически “отрывался” от

родительской ячейки, но его размеры были столь малы, что в условиях теплопотерь и дефицита газа погибал. Это отразилось на структуре границы, которая отделяет продукты горения от исходного состава. Скорость перемещения ячеек при увеличении теплопотерь может возрастать за счет роста температуры, обусловленной улучшением подвода газового реагента и роста глубины превращения. Здесь, как и для плоского фронта фильтрационного горения, срыву горения предшествует перестройка структуры фронта с достижением полноты превращения. Однако в данном случае это достигается только внутри ячейки. Таким образом теоретически и экспериментально установлено, что в условиях неустойчивости фильтрационного фронта горения пористых сред цилиндрической формы при дефиците фильтрующего реагента возможно формирование различных по структуре и динамике распространения неоднородных режимов горения, в том числе много ячеистых. Ячеистый фронт распространяется в условиях конкурирующих механизмов фильтрации - спутного и встречного. Тепловое и массовое взаимодействие с внешней средой может вызвать критические явления распространения ячеистого фронта – погасание, формирование поверхностного фронта и обратного горения. Различные формы фронтальных ячеистых режимов горения чувствительны к тепловым возмущениям и зависят от геометрических характеристик реагирующих образцов. Возможна перестройка ячеистого фронта в поверхностный фронт горения и формирования обратной ячеистой волны горения. Анализ колебательных характеристик распространения фронта показал, что максимальной частоте колебаний соответствуют минимальные размеры ячеек. Образующие в эксперименте конденсированные продукты горения фиксируют особенности динамики распространения фронта в следе, оставленном движущейся ячейкой, и формируют структуры, известные в научной литературе как фингеры (fingers). Простота и удобство описанного подхода выдвигают его в качестве перспективного метода исследования нелинейной динамики высокотемпературного синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 16-03-00874.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ

**К. В. Кусков¹, И. Н. Волков¹, Н. Ф. Шкодич^{1,2},
А. А. Непанушев¹, Д. И. Архипов¹ и Д. О. Московских¹**

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: kkuskov@misis.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018084

Метод ИПС открыл новые пути для получения материалов с различными свойствами благодаря возможности быстрого и равномерного нагрева в совокупности с приложением давления на образец. Например, согласно [1] с 1960-х годов композиционные материалы из несмешивающихся металлов начали использовать в качестве контактов вакуумных переключателей. Классические методы порошковой металлургии не позволяют привнести что-то новое в структуру и свойства таких материалов. Метод ИПС, благодаря возможности сохранить наноструктуру в объемном материале, вновь поднял интерес к контактными материалам, позволяя создавать новые материалы с повышенными свойствами [2, 3]. Однако, фундаментальная база процессов консолидации взаимно нерастворимых металлов в условиях ИПС, пока не до конца понята. Настоящая работа посвящена изучению процессов структурообразования композиционных материалов на основе меди в условиях ИПС.

Медь (ПМС-В), хром (ПХ1М), вольфрам (ПВ1), молибден (ПМ99,95), карбид кремния, углеродные нанотрубки (Таунит-МД), цирконий (ПЦрК) использовались в качестве исходных материалов. Композиционные порошки получали в

высокоэнергетичной шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» (Активатор, Новосибирск, Россия). Предварительно смешанные порошки подвергали высокоэнергетическому шаровому измельчению (НЕВМ) в атмосфере аргона в стальных водоохлаждаемых барабанах, содержащих стальные шары диаметром 7 мм. Массовое отношение шаров к порошку составляло 20:1. Скорость вращения водила во время обработки составляла 694 об/мин при коэффициенте скорости вращения барабана к водилу (коэффициент К), равном 1. Композиционные порошки консолидировались в устройстве искрового плазменного спекания (SPS, Labox 650, SinterLand, Япония). Максимальная нагрузка составляла 50 МПа.

Структуру спеченных материалов анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на JSM7600F (JEOL, Япония). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Дифрэй 401 (Научные приборы, Россия). Плотность образцов после спекания оценивали с помощью гидростатического взвешивания. Удельное электрическое сопротивление измеряли на установке, предоставленной компанией КРИОТЕЛ (Россия), с помощью четырехконтактного метода. Твердость спеченных образцов измеряли на полированных образцах по методу Виккерса по ГОСТ 2999-75 с помощью цифрового твердомера HVS-50.

Исследовано влияние параметров ИПС на структуру материалов, получаемых из композиционных частиц несмешивающихся металлов. Показано, что при консолидации структура частиц изменяется: нагрев приводит к росту частиц тугоплавких компонентов в бинарных системах (Cu–Cr, Cu–W, Cu–Mo) с 5–10 до 200–300 нм, также в материале появляются медные включения по границам спекаемых порошинок (рис. 1).

Структура тройного композита Cu–Cr–W также состоит из однородных областей с включениями между ними. Однако, в некоторых местах видны небольшие частицы вольфрама. Состав гомогенных областей отличается от заданного, что объясняется выпадением меди по границам, а также выдавливанием пластичной меди на поверхность образца вследствие перегрева.

Структура гетерофазных областей представляет собой матрицу с включениями вольфрама и хрома. Измельченные до

субмикронных размеров порошинки Cr и W в местах их контакта при пропускании тока сильно перегревались, образуя твердый раствор. Структура образцов Cu–Mo–W также представляет собой гетерофазные области, разделенные медной фазой. Однако, в отличие от образца Cu–Cr–W, гетерофазные области более равномерны, в них не встречается крупных включений индивидуальных компонентов. Эти области состоят из частиц твердого раствора тугоплавких компонентов в медной матрице. Микроструктура образца Cu–Cr–Mo полностью аналогична и представляет собой гетерофазные области твердого раствора Cr–Mo в медной матрице, окруженных медными прожилками, образовавшимися во время спекания вокруг частиц.

Также были исследованы материалы 50Cu–25Cr–25SiC и 50Cu–40Cr–10SiC (цифры указывают объёмный процент компонентов).

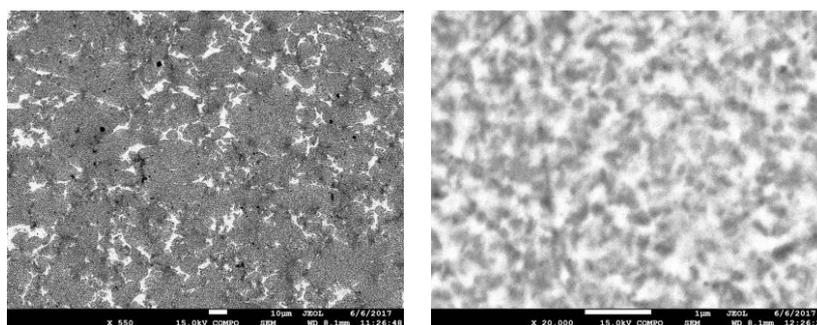


Рис. 1. Структура материала Cu–Cr после ИПС при 700°C.

В отличие от предыдущих систем, в образцах, содержащих карбид кремния, произошло разрушение наноконпозиционной структуры (рис. 2). Однако, стоит отметить наличие нескольких фаз в обратно отраженных электронах. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал изменение фазового состава относительно порошкового материала, причем это изменение различно для разного содержания SiC.

Термодинамический анализ системы Cu–Cr–SiC заданных составов при температуре спекания показал, что в случае наличия 10 об. % SiC в исходной смеси равновесный состав твердой фазы будет Cu–Cr–Cr₃Si–Cr₂₃C₆. Для системы, изначально содержащей 25 об. % SiC, состав твердой фазы представляет собой Cu–SiC–Cr₅Si₃–Cr₃C₂. К сожалению, из-за близости структур количественный анализ фазового состава затруднен, но с

уверенностью можно сказать, что протекающие реакции не достигают равновесия в условиях спекания (нагрев до 900°C со скоростью 100°/мин и выдержке 15 мин). Об этом свидетельствуют пики промежуточных фаз Cr_7C_3 для состава 50/40/10 и Cr_3Si для состава 50/25/25.

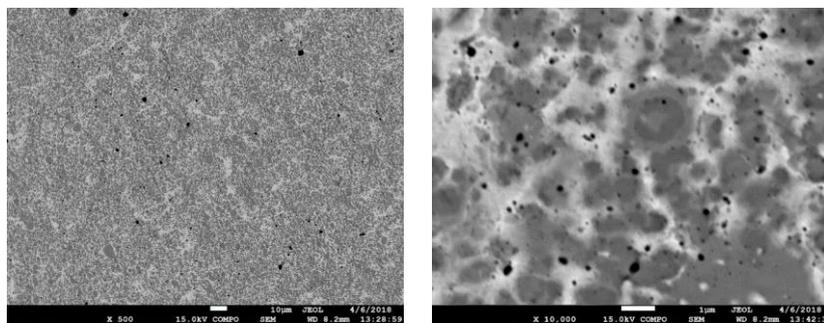


Рис. 2. Микроструктура материала Cu–Cr–SiC с 10 об.% SiC.

Таким образом, взаимодействие хрома с карбидом кремния приводит к разрушению нанокпозиционной структуры порошков при консолидации. Причинами этого явления могут служить диффузионные явления в следствие изменения состава, а также резкое увеличение электросопротивления (из-за изменения типа решетки, возникновения микронапряжений и других дефектов), приводящее к локальному перегреву в структуре и ускоряющему процессы массопереноса.

Исследование образца Cu–Cr–УНТ на сканирующем электронном микроскопе показало, что структура материала представляет собой гетерофазные области различных размеров, отделенные медными включениями, как в случае бинарных или тройных металлических систем. Энергодисперсионный анализ показал, что в составе гетерофазных областей присутствует хром, медь и углерод. Однако, результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в составе образца присутствуют только две фазы: медь и карбид хрома (II). Вследствие чего можно сделать вывод, что длительная интенсивная механообработка приводит к разрушению УНТ и интенсификации процессов взаимодействия углерода с хромом. Аналогичные результаты были получены на системе Cu–Zr–УНТ. Для спекания были подготовлены смеси состава Cu – 50 ат. %, Zr – 12,5 ат. %, С – 37,5 ат. %. Подготовка смесей велась двумя способами: на валках и в планетарной мельнице. Структура образца после консолидации порошков,

полученных с валковой мельницы, представляет собой зерна, состоящие из меди и циркония, разделенные агломератами УНТ (рис. 3). Концентрация циркония в зернах не равномерна, в основном Zr сосредоточен на краях частиц (рис. 3б, 3в). Сравнение результатов рентгеноструктурного анализа порошков с валков до и после спекания показывает, что в структуре спечённого образца появляется небольшой пик карбида циркония, т.е. условия спекания способствуют образованию соединения между компонентами, но с маленькой скоростью.

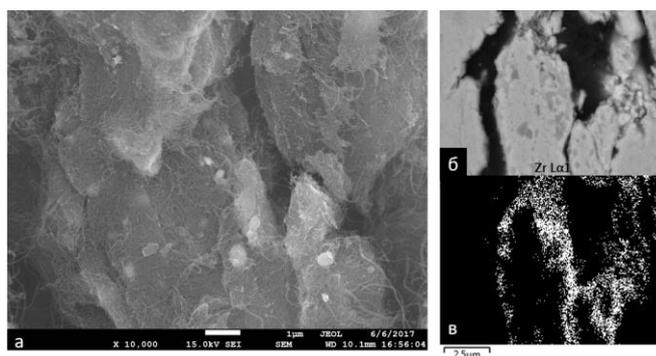


Рис. 3. Микроструктура порошка Cu–Zr–УНТ после обработки на валковой мельнице.

Структуры излома образца, полученного по технологии механообработка + ИПС отличаются от образца с валков. На поверхности излома четко прослеживается морфология исходных частиц: присутствуют достаточно крупные участки, к которым припеклись маленькие. Однако произошло химическое взаимодействие между цирконием и углеродом с образованием карбида.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (договор № 18-33-01087\18 от 26.03.2018).

Литература

- [1] P. G. Slade, *The Vacuum Interrupter: Theory, Design, and Application*, CRC Press, Boca Raton 2008.
- [2] Q. Fang, Z. Kang, Y. Gan, Y. Long, *Materials & Design*, 88 (2015) 8–15.
- [3] N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, D. O. Moskovskikh, N. V. Sachkova, S. Rouvimov, A. S. Mukasyan, *J. Alloys Comp.*, 617, (2014) 39–46.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe–C ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**М. Л. Кусков¹, А. Н. Жигач¹, И. О. Лейпунский¹,
Е. С. Афанасенкова¹, О. А. Сафронова¹, Н. Г. Березкина¹,
В. В. Артемов², О. М. Жигалина² и Д. Н. Хмеленин²**

¹ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики
им. В. Л. Тальрозе Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия

²ФГБУН Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333 Россия
e-mail: mkuskov72@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018085

Наночастицы системы Fe–C, в т.ч. имеющие core-shell структуру «металлическое ядро–углеродное покрытие» представляют интерес, прежде всего, для биологического и биомедицинского применения [1].

Целью настоящей работы является исследование влияния режимов синтеза наночастиц системы Fe–C на их морфологию, элементный и фазовый состав.

Для получения опытных партий нанопорошков системы Fe–C был применен модифицированный левитационно-струйный метод Гена-Миллера [1–3], позволяющий проводить химическую реакцию насцентных наночастиц железа с газообразным реагентом в контролируемых условиях в потоке газа-носителя. Внешний вид реактора в действии показан на рис. 1а. Принцип метода поясняется схемой, представленной на рис. 1в. В кварцевой трубке-реакторе внутренним диаметром 14–15 мм с регулируемым потоком аргона испаряется бесконтактно удерживаемый и разогреваемый до температуры плавления полем противоточного радиочастотного (440 кГц) индуктора образец железа. Для компенсации испарения образец непрерывно подпитывается с заданной скоростью проволокой. Пары металла

гомогенно конденсируются в потоке газа в наночастицы. Насцентные наночастицы железа подвергаются обработке газообразным углеродсодержащим реагентом, вводимым с заданной концентрацией в поток аргона через натекаТЕЛЬ специальной формы. Полученные наночастицы системы Fe–C охлаждаются в газовом тракте установки, улавливаются матерчатым фильтром и сбрасываются в контейнер. По окончании процесса получения наночастицы пассивируются медленным двух-/трехкратным циклом напуска/откачки атмосферного воздуха.

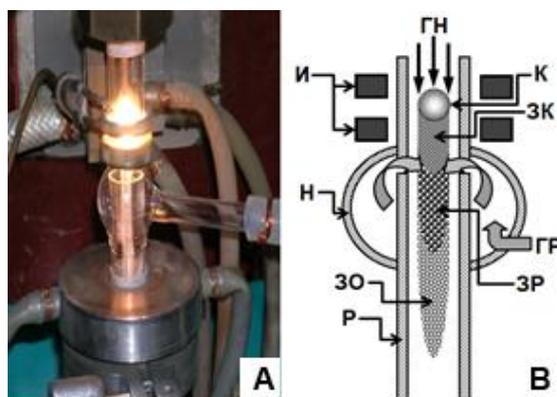
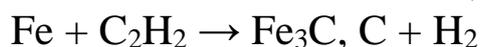


Рис. 1. Получение наночастиц системы Fe–C левитационно-струйным методом: (А) внешний вид реактора в действии; (В) схема метода: Р – реактор, Н – натекаТЕЛЬ, И – противоточный радиочастотный индуктор, К – левитирующая испаряющаяся капля металла, ГН – ввод газа-носителя, ГР – ввод газа-реагента, ЗК – зона конденсации паров металла, ЗР – зона химической реакции, ЗО – зона охлаждения полученных наночастиц.

Образцы нанопорошков системы Fe–C исследовались методами электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, ПЭМВР, ПРЭМ), электронной дифракции (ЭД), рентгенофазового анализа (РФА). Размеры частиц определялись прямым измерением их диаметров на ПЭМ изображениях.

В качестве газа-реагента использовался ацетилен.



Условия проведения основных экспериментов по получению нанопорошков системы Fe–C и данные по среднему размеру и фазовому составу частиц приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия получения и основные характеристики наноразмерных порошков системы Fe–C.

Образец Fe–C	Давление (атм) и расход (н.м ³ /час) аргона	Расход ацетилена (н.м ³ /час)	Средний $\langle D \rangle$ и среднемассовый D_m размеры частиц	Кристаллические фазы	
				РФА	ЭД
				Фазовый состав (вес %)	
Fe1	0,2 0,18	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\langle D \rangle$ - 38 nm D_m - 84 nm	Fe ₃ C (Pbnm) – 56,1%, α -Fe (Im3m) – 16,4%, Fe _{2,4} C (P6 ₃ 22) – 27,5%	α -Fe C Fe ₃ C Fe ₂ C
Fe2	0,2 0,18	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$\langle D \rangle$ - 38 nm D_m - 78 nm	Fe ₃ C (Pnma) – 55,6% α -Fe (Im3m) – 44,4%	α -Fe C FeO Fe ₃ O ₄ Fe ₃ C
Fe3	0,2 0,18	$6 \cdot 10^{-5}$	$\langle D \rangle$ - 45 nm D_m - 109 nm	α -Fe (Im3m) - 100%	α -Fe
Fe4	0,1 0,12	$4,7 \cdot 10^{-5}$	Н/Д	α -Fe (Im3m) – 96,8% γ -Fe (Fm3m) – 3,2%	Н/Д
Fe5	0,2 0,18	$6 \cdot 10^{-5}$	$\langle D \rangle$ - 42 nm D_m - 95 nm	α -Fe (Im3m) - 100%	α -Fe FeO Fe ₃ O ₄

В зависимости от условий экспериментов получены частицы с высоким (более 70%) содержанием карбидов железа, частицы смешанного состава, а также частицы с core-shell структурой с ядром из металлического железа и углеродным покрытием. Примером частиц с core-shell структурой служит образец Fe3, результаты исследования которого приведены на рис. 2.

Существенного различия в морфологии частиц, полученных в разных условиях, не выявлено, а их средние размеры лежат в пределах 34–45 нм.

Исследования образца Fe3 методом ПРЭМ показали, что его частицы представляют собой ядро из металлического железа с оксидным слоем толщиной около 5–7 нм, покрытое углеродной оболочкой толщиной 10–15 нм.

Результаты определения количества углерода методом элементного CHNS-анализа (прибор Euro Vector EA 3000) согласуются с результатами, полученными методом РФА. В образце Fe3 содержание углерода составляет 0,4%, которое

методом РФА не обнаруживается. Обсуждается связь условий синтеза образцов с их физико-химическими параметрами.

Таким образом, показано, что левитационно-струйный метод позволяет получать образцы системы Fe–C, элементный и фазовый состав которых может варьироваться в широком диапазоне: от чистого карбида железа до core-shell структур, имеющих ядро из металлического железа с оксидным слоем, покрытого оболочкой из элементарного углерода.

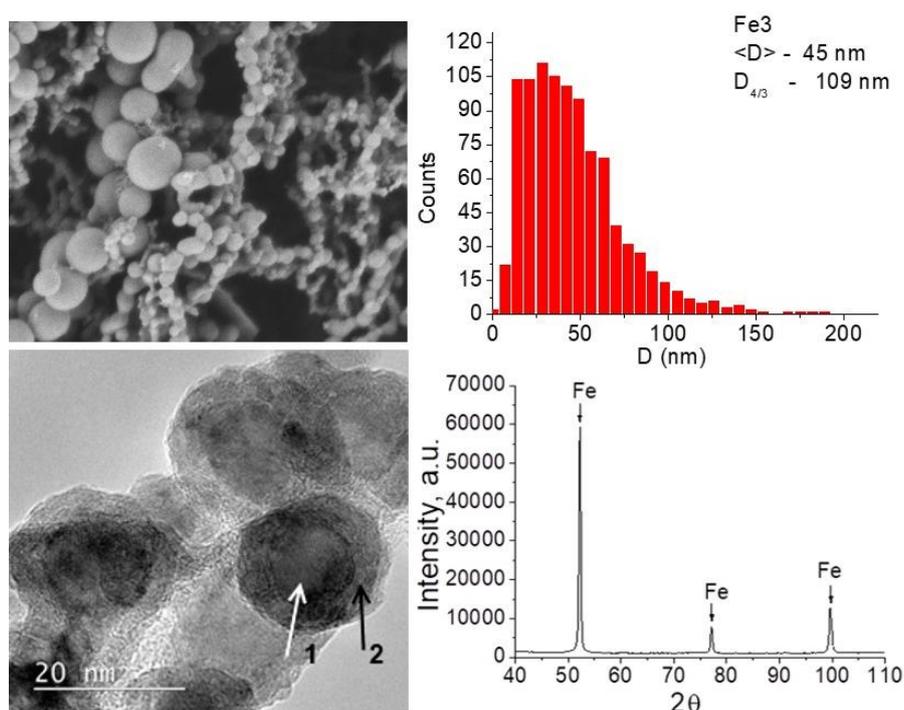


Рис. 2. Результаты исследования наночастиц образца Fe₃: А – изображение СЭМ; В – распределение частиц по размерам; С – изображение ПЭМ с высоким разрешением (1 - ядро, 2 - оболочка), D – рентгенограмма (выявляется только кристаллическое металлическое железо).

Литература

- [1] В. А. Цурин, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин и др, Физика твердого тела, 56(2), (2014) 287–300.
- [2] А. Н. Жигач, М. Л. Кусков, И. О. Лейпунский, Н. И. Стоенко, В. Б. Сторожев, Российские нанотехнологии, 27(3–4), (2012) 28–37.
- [3] М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, А. Н. Горбачев, Е. С. Афанасенкова, О. А. Сафронова, Приборы и техника эксперимента, 4, (2018) 1–2.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ЛЕВИТАЦИОННО- СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**М. Л. Кусков¹, А. Н. Жигач¹, И. О. Лейпунский¹,
Е. С. Афанасенкова¹, О. А. Сафронова¹, Н. Г. Березкина¹ и
Г. А. Воробьева²**

¹ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики
им. В. Л. Тальрозе Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия

²ФГБУН Институт химической физики им. Н. Н. Семенова,
Москва, 119991 Россия
e-mail: mkuskov72@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018086

Соединения титана широко используются в технике и промышленности. В частности, гидриды титана используются как источники водорода для формирования пористых металлических материалов, а также как средство накопления и хранения водорода в водородной энергетике. Карбид титана используется в металлообработке как сверхтвердый материал – альтернатива дорогому карбиду вольфрама. Можно ожидать, что перечисленные материалы в наноразмерном состоянии будут иметь физико-химические свойства, отличающиеся от таковых для «крупнозернистых» материалов.

Целью настоящей работы являются разработка метода синтеза наноразмерных порошков соединений титана и исследование их физико-химических свойств.

Для получения опытных партий порошков соединений титана был применен модифицированный левитационно-струйный метод Гена-Миллера [1, 2], позволяющий проводить химическую реакцию паров титана и/или насцентных наночастиц титана с газообразным реагентом в контролируемых условиях в потоке газа-носителя. Внешний вид реактора в действии показан на

рис. 1а. Суть метода поясняется схемой, представленной на рис. 1б. В кварцевой трубке-реакторе внутренним диаметром 14–15 мм с регулируемым потоком газа-носителя (аргона) испаряется бесконтактно удерживаемый и разогреваемый до температуры плавления полем противоточного радиочастотного (440 кГц) индуктора образец титана. Для компенсации испарения образец непрерывно подпитывается с заданной скоростью проволокой. Пары металла гомогенно конденсируются в потоке газа в наночастицы. Насцентные наночастицы подвергаются контролируемой обработке газообразным реагентом, который вводится в поток газа-носителя через натекатель специальной формы. Полученные наночастицы соединения титана охлаждаются в газовом тракте установки, улавливаются матерчатым фильтром и сбрасываются в контейнер. По окончании процесса получения наночастицы пассивируются медленным двух-/трехкратным циклом напуска/откачки атмосферного воздуха.

Полученные образцы нанопорошков соединений титана были охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), в т.ч. высокого разрешения (ПЭМВР), электронной дифракции, рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и термогравиметрического анализа с масс-спектральной регистрацией газообразных продуктов распада (ТГ-ДТА/ДСК-МС).

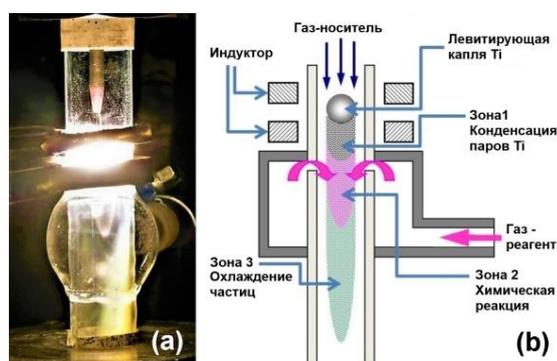
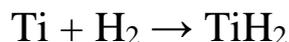


Рис. 1. Получение наночастиц соединений титана левитационно-струйным методом: (а) внешний вид реактора в действии; (б) схема метода.

Гидрид титана. Наноразмерный порошок гидроксида титана был получен методом прямого взаимодействия насцентных частиц титана с водородом.



Типичные параметры процесса получения нанопорошка гидроксида титана: газ-носитель – аргон, $P = 0,2$ ата, расход газ-носителя – 1,14 л/мин, расход водорода – 0,1 л/мин, скорость подачи проволоки – 1,37 г/час.

Полученный материал представляет собой черный сыпучий порошок, отличающийся очень высокой пирофорностью.

Согласно данным ПЭМ/ПЭМВР (рис. 2), порошок состоит из частиц со средним размером $\langle D \rangle = 25$ nm близкой к сферической или эллиптической формы с выраженной огранкой. Частицы имеют структуру, состоящую из ядра кристаллического TiH_2 (соответствующие данные РФА приведены на рис. 3) и внешней аморфной оболочки толщиной 3,5–5 нм, состоящей, согласно данным РФЭС, из оксидов и, возможно, оксикарбидов титана.

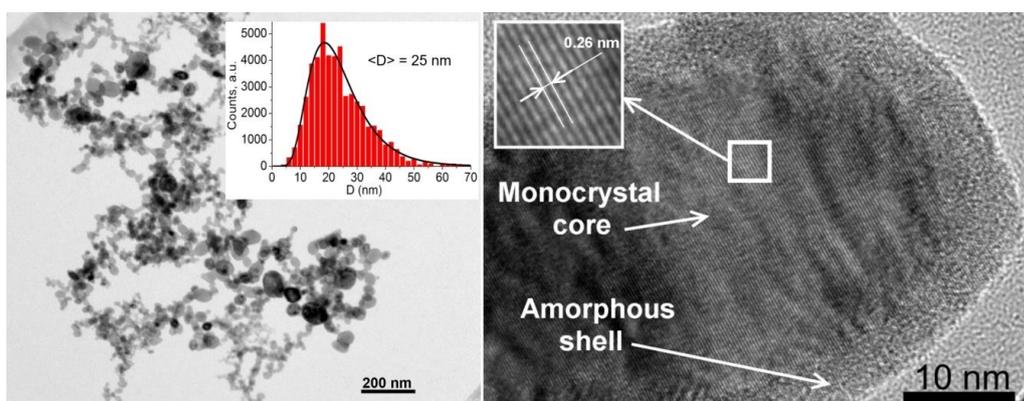


Рис. 2. ПЭМ/ПЭМВР изображения и распределение по размерам наночастиц гидроксида титана, полученных левитационно-струйным методом.

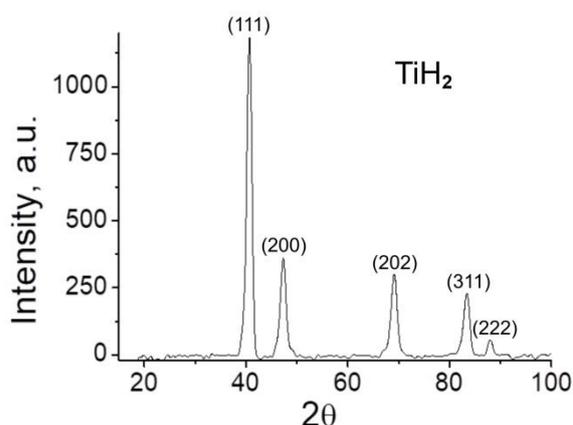


Рис. 3. Дифрактограмма от наночастиц гидроксида титана, полученных левитационно-струйным методом.

Процесс разложения полученного наноразмерного TiH_2 был изучен методами ТГ-ДТА/ДСК-МС при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ в He . Для сравнения, в аналогичных условиях были исследованы процессы разложения коммерческих порошков гидридов титана со средним размером $\langle D_1 \rangle \approx 15 \mu\text{m}$ [1] и $\langle D_2 \rangle \approx 0.5 \text{ mm}$ [2] (рис. 4). Из приведенных данных следует, что разложение наноразмерного TiH_2 , полученного левитационно-струйным методом, происходит при температурах на $100\text{--}200^\circ\text{C}$ ниже, чем разложение образцов с большим размером частиц, что делает его перспективным материалом для приложений, связанных с хранением и отдачей водорода.

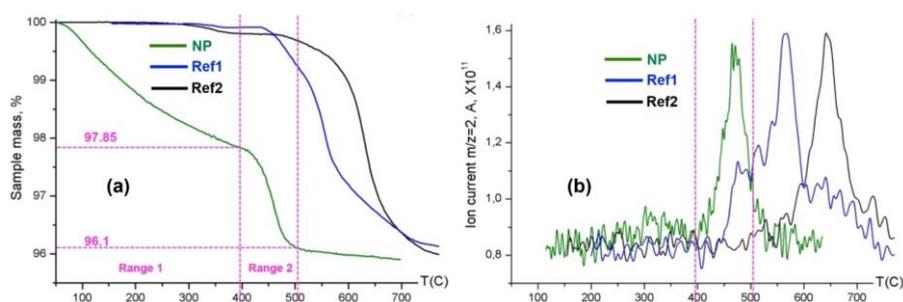


Рис. 4. Результаты ТГ-ДТА/ДСК-МС: (а) потеря массы образца наночастиц гидрида титана при нагреве, (б) интенсивность выхода водорода при нагреве.

Карбид титана. Для поиска оптимальных условий синтеза карбида титана насцентные частицы обрабатывались в потоке газа-носителя аргона углеводородами: ацетиленом, пропан-бутановой смесью, метаном.



Полученный материал представляет собой черный сыпучий порошок, пирофорность которого существенно зависит от присутствия в нем металлического титана и гидрида титана. Условия получения образцов системы Ti-C-H , размеры частиц и их фазовый состав приведены в таблице 1. В зависимости от вида газа-реагента в образцах формируются кристаллические фазы TiC , C , Ti , TiH_2 . Присутствие Ti_3O можно объяснить окислением при пассивации образца воздухом. Обсуждается зависимость состава конечного продукта от параметров синтеза нанопорошков Ti-C-H . Типичный внешний вид частиц образца Ti-1 и их распределение по размерам приведены на рис. 5.

Существенной разницы морфологии частиц перечисленных выше образцов не выявлено.

Таблица 1. Условия получения, характерные размеры и состав кристаллических фаз нанопорошков систем Ti–C–H.

Образец	Расход (н.м ³ /час) и давление (ата) аргона	Газ-реагент, расход, (н.м ³ /час)	Средний $\langle D \rangle$ и среднемассовый D_m размеры частиц (по ПЭМ)	Кристаллические фазы, содержание (вес. %) по РФА
Ti-1	0,15 0,2	C ₂ H ₂ 0,15	$\langle D \rangle = 19$ nm $D_m = 42$ nm	TiC (Fm3m) 95,2% C (P6/mmm) 2,3% C (P63/mc) 2,5%
Ti-2	0,15 0,2	C ₂ H ₂ $8,6 \cdot 10^{-3}$	$\langle D \rangle = 28$ nm $D_m = 101$ nm	TiC (Fm3m) 86,3% C (Fd-3m) 11,4% Ti ₃ O (P3-1c) 4,0%
Ti-3	0,25 0,5	C ₂ H ₂ $6,3 \cdot 10^{-2}$	$\langle D \rangle = 29$ nm $D_m = 75$ nm	TiC (Fm3m) 96,5% Ti (P63/mc) 3,5%
Ti-4	0,15 0,24	CH ₄ $3,6 \cdot 10^{-3}$	$\langle D \rangle = 27$ nm $D_m = 55$ nm	TiC (Fm3m) 62,9% TiH ₂ (Fm3m) 37,1%
Ti-5	0,15 0,24	CH ₄ $5 \cdot 10^{-2}$	$\langle D \rangle = 23$ nm $D_m = 54$ nm	TiC (Fm3m) 75,1% TiH ₂ (Fm3m) 24,9%
Ti-6	0,15 0,24	Pr–Vu смесь $3,8 \cdot 10^{-3}$	$\langle D \rangle = 12$ nm $D_m = 42$ nm	TiC (Fm3m) 93,3% Ti (P63/mmc) 4,7% TiH ₂ (Fm3m) 2,0%
Ti-7	0,25 0,5	Pr–Vu смесь $4,4 \cdot 10^{-2}$	$\langle D \rangle = 26$ nm $D_m = 72$ nm	TiC (Fm3m) 86,6% Ti (P63/mmc) 13,4%

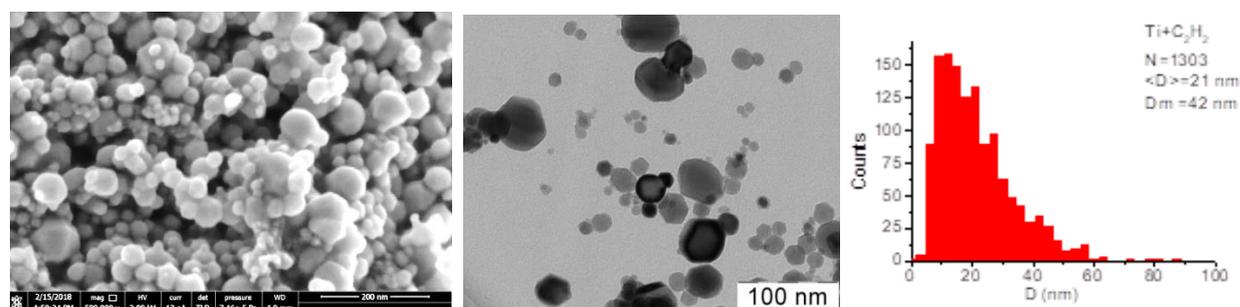


Рис. 5. СЭМ и ПЭМ изображения, распределение по размерам наночастиц карбида титана, полученных левитационно-струйным методом.

Литература

- [1] А. Н. Жигач, М. Л. Кусков, И. О. Лейпунский, Н. И. Стоенко, В. Б. Сторожев, Российские нанотехнологии, 7, (2012) 28–37.
- [2] М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, А. Н. Горбачев, Е. С. Афанасенкова, О. А. Сафронова, Приборы и техника эксперимента, 4, (2018) 1–2.

КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ И ТИГЕЛЬНЫМ СПОСОБАМИ

**М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, А. Н. Горбачев,
Е. С. Афанасенкова и О. А. Сафронова**

ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики
им. В. Л. Тальрозе Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия
e-mail: mkuskov72@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018087

Комбинированная установка предназначена для получения ультрадисперсных (субмикронных и наноразмерных) порошков металлов, сплавов и соединений металлов, а также формирования на их основе «core-shell» структур с ядром из металла или соединения металла.

В основу конструкции установки положен левитационно-струйный метод Гена-Миллера [1, 2]. В кварцевой трубке-реакторе с регулируемым потоком инертного газа испаряется образец металла в виде капли, непрерывно подпитываемой с заданной скоростью проволокой. Пары металла гомогенно конденсируются в потоке газа в наночастицы, которые охлаждаются в газовом тракте установки, улавливаются матерчатым фильтром и сбрасываются в контейнер (сухой либо со специально подобранной жидкостью с достаточно низким давлением насыщенных паров). Добавление газообразного реагента в поток инертного газа с насцентными наночастицами позволяет получать наночастицы соединений металлов и/или формировать покрытия на их поверхности.

Комбинированная установка и схема метода показаны на рис.1.

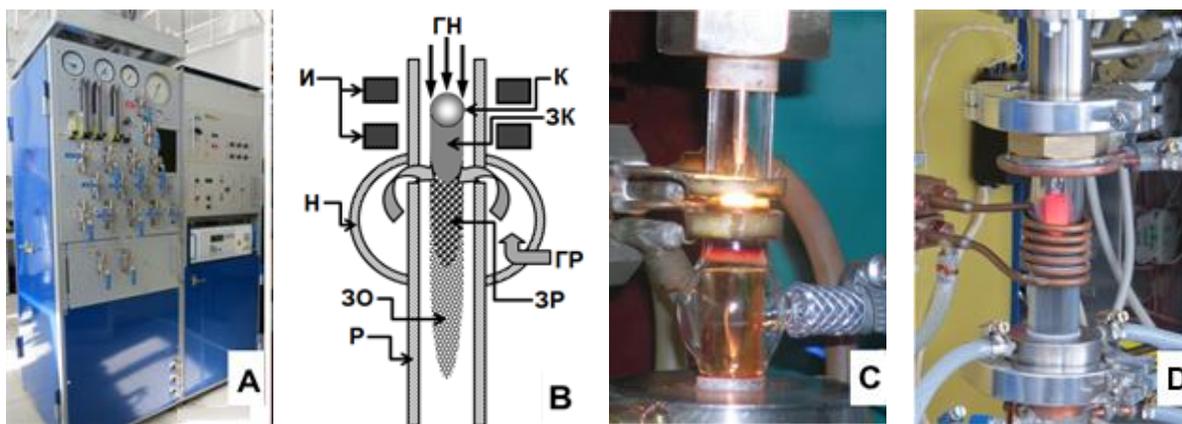


Рис. 1. Установка для получения ультрадисперсных порошков металлов и соединений металлов: А – общий вид, В – схема метода, С – реактор с боковым вводом реагента, диаметр 18 мм, левитационно-струйный режим; D – реактор 30 мм, тигельный режим. Схема метода: Р – реактор, Н – натекатель, И – противоточный радиочастотный индуктор, К – левитирующая испаряющаяся капля металла, ГН – ввод газа-носителя, ГР – ввод газа-реагента, ЗК – зона конденсации паров металла, ЗР – зона химической реакции, ЗО – зона охлаждения полученных наночастиц.

Испарение образца металла осуществляется путем его нагрева высокочастотным электромагнитным полем. Для этой цели используется перестраиваемый высокочастотный генератор с номинальной частотой работы 440 кГц (УИН-10-440, ООО «Завод Рэлтек», Екатеринбург). В зависимости от свойств нагреваемого материала в установке может быть реализован левитационный [3] либо тигельный [4] режимы работы. В первом случае нагрев и удержание образца металла осуществляется противоточным индуктором в кварцевых реакторах диаметром 18 или 21 мм, а испарение металла восполняется непрерывной подачей проволоки в образец. Во втором случае нагрев осуществляется однонаправленным индуктором в кварцевых реакторах диаметром 18, 21 и 30 мм, а для испарения металла используются тигли из углерода, стекло-углерода (типа Sigradur) либо тугоплавких металлов (W, Ta).

Левитационный режим работы установки применим для металлов с температурой плавления от 400 до 2000°C, обладающих высокой электропроводностью. Тигельный режим используется для работы с металлами, недоступными в виде проволоки (Mn, Mg, Sm) и материалами с низкой

электропроводностью. Кроме того, тигельный режим предпочтителен для металлов с низкой температурой плавления (Pb, Sn), удержание которых в электромагнитном поле невозможно из-за разогрева образца металла до температуры выше температуры кипения.

В зависимости от свойств испаряемого материала может быть реализован либо периодический режим работы, включающий наполнение тигля, испарение, заполнение установки инертным газом, либо непрерывный режим с подачей проволоки (для легкоплавких материалов).

Для получения сплавов произвольного состава в установке предусмотрена возможность одновременной независимой подачи 2-х проволок диаметром 0,4–1 мм двумя отдельными механизмами. Скорости подачи проволоки независимо устанавливаются для каждого механизма, обеспечивая массовую подачу от 0,1 до 100 г/час с точностью 0,1%. Катушки с проволокой устанавливаются внутри вакуумируемого объема установки. Привод механизмов подачи проволоки осуществляется шаговыми двигателями, установленными вне вакуумируемого объема установки. Ввод вращающихся валов механизмов подачи проволоки осуществлен через вакуумное уплотнение Вильсоновского типа, что исключает загрязнение порошков веществами, выделяемыми моторами при работе.

Возможность ввода в газовый поток реагента демонстрируется газовой схемой установки, приведенной на рис. 2. Средствами управления газовыми потоками установки может быть осуществлен ввод одновременно до 3 реагентов в разные точки газового тракта: (Л1) в основной поток инертного газа, омывающего испаряющийся образец металла, (Л2, Л3) ниже по потоку на расстоянии от 0,5 до 20 см от образца, на выходе из холодильника (Л4). Это позволяет реализовать взаимодействие газа-реагента с парами металла либо свежеполученными частицами металла в широком интервале температур: фактически от температуры, близкой к температуре плавления, до 80–100°C (точки ввода Л2, Л3), или комнатной температуры (Л4). В качестве реагента могут быть использованы газообразные вещества или смесь паров жидкого реагента с инертным газом, в последнем случае для обеспечения необходимой скорости

испарения реагента барботер с ним помещается в термостабилизированный контейнер.

Полученный образец может быть либо пассивирован путем напуска атмосферного воздуха (при необходимости – многократным), либо выгружен из установки в герметичном контейнере, заполненном инертным газом.

Установка имеет системы контроля и автоматики, обеспечивающие возможность длительного времени работы (до 8 ч.) без вмешательства оператора и отключающие ее при нештатных ситуациях (прорыв воздуха в газовый тракт, отсутствие охлаждающей воды в контурах и т.п.).

Основные технические характеристики: производительность по металлу 2–100 г/час, выборочный список получаемых порошков и диапазон средних размеров частиц – см. Таблицу 1; потребляемая мощность до 10 кВт; время непрерывной работы до 8 ч. Габаритно-весовые характеристики: размеры Д × Ш × В = 140 × 70 × 200 см³, вес ~ 400 кг.

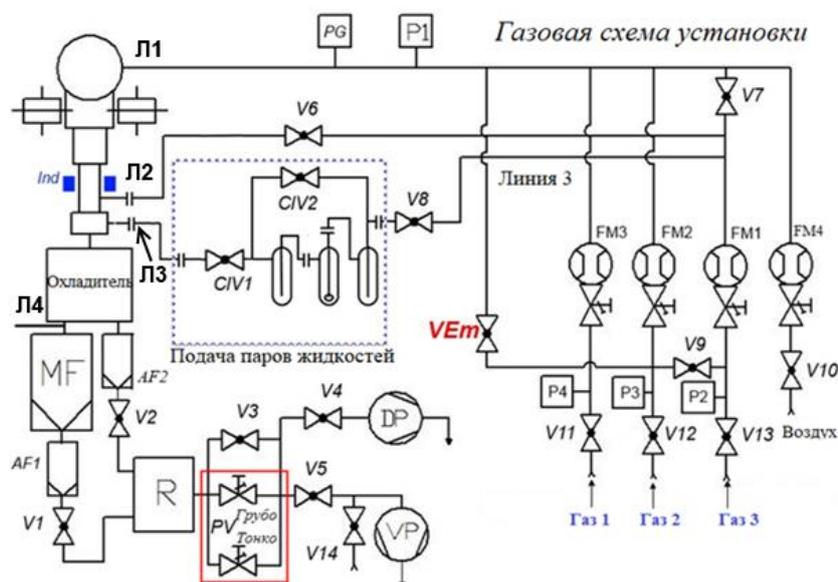


Рис. 2. Газовая схема установки. V1–V14, CLV1, CLV2, VEm - шаровые вакуумные краны Ду 15 мм, FM1–FM4 - поплавковые ротаметры с регулируемыми вентилями и сменными трубками. MF - главный тканевый фильтр для сбора порошка, AF2 - дополнительный фильтр для сбора порошка в переходном режиме, AF1 - углирующий фильтр, P1–P4 - стрелочные моновакуумметры для контроля давления в газовых линиях, PG - датчик давления DMP-331, R - ресивер, PV - многооборотные вентили регулировки откачки, VP - форвакуумный насос 2НВР-5Д, DP - диафрагменный насос НВМ-15.

Таблица 1. Выборочный список получаемых ультрадисперсных порошков.

Материал	Средний размер частиц, нм	Материал	Средний размер частиц, нм
Металлы		Соединения металлов	
Ag	5–200	Al ₂ O ₃	50–150
Co	20–100	NiO	50
Fe	20–100	FeO _x	50
Ti	20–40	TiO _x	15–35
Mn	80	TiH ₂	23
Al	5–300	Cu _x O	70
Cu	30–150	CoO	50
Ni	5–100	TiC _x	15–30
Zn	170–1400	Fe _x C	40
Mg	340	TiN _{x, x} =0.19–1	15–35
Сплавы		Интерметаллиды, бинарные системы	
Ni–Cu	40–100	Ni _x Al	70–120
Fe _x –Ni _y –Co _z	40	Fe–Al	200
Ag–Al	200	Fe–Cu	28–44

Литература.

- [1] М. Я. Ген, А. В. Миллер, Способ получения аэрозолей металлов. Патент АС СССР №814432 БИ. 23.03.81. № 11. Приоритет 19.06.61
- [2] М. Я. Ген, М. С. Зискин, А. В. Миллер, Способ получения окисей металлов. АС СССР №967029 БИ. 30.08.1983, №32, Приоритет 20.11.65.6
- [3] А. Н. Жигач, М. Л. Кусков, И. О. Лейпунский, Н. И. Стоенко, В. Б. Сторожев, Российские нанотехнологии, 7(3–4), (2012) 28–37.
- [4] М. Л. Кусков, А. Н. Жигач, И. О. Лейпунский, А. Н. Горбачев, Е. С. Афанасенкова, О. А. Сафронова, Приборы и техника эксперимента, 24, (2018) 1–2.

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe–В, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

**Е. М. Куташова¹, А. В. Пятаев¹, Н. Ф. Шкодич² и
А. С. Рогачев²**

¹Институт физики, Кафедра физики твердого тела, Казанский федеральный университет, Казань, 420008 Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: n.f.shkodich@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018088

В настоящее время сплавы на основе системы Fe–В являются объектами исследований большого количества работ [1]. Данные сплавы представляют интерес для исследователей вследствие наличия у них большого количества полезных с прикладной точки зрения свойств: высокая твердость, жаро-, износостойкость. Сплавы на основе системы Fe–В используют в качестве добавок в композиционные материалы для улучшения их антикоррозионных, износостойких и упрочняющих свойств. Одним из эффективных способов получения таких сплавов является механоактивационный метод [2]. Механическая активация твердотельных реакций в системе Fe–В, направление протекания этих реакций, скорость протекания зависят от большого количества технологических параметров. Изучение механосинтеза в подобных системах представляет актуальность с точки зрения оптимизации технологических процессов получения функциональных материалов, в том числе с целью их дальнейшего масштабирования.

Чувствительность параметров сверхтонких взаимодействий к локальным структурным и магнитным неоднородностям делает метод ядерного гамма-резонанса одним из наиболее

информативных методов изучения наноструктурированных материалов. Мёссбауэровская спектроскопия позволяет, варьируя технологические параметры синтеза посредством сверхтонких взаимодействий, реализовать контроль количества атомов бора (n_B) в ближайших координационных сферах резонансного изотопа ^{57}Fe . Наиболее чувствительным параметром спектров ядерного гамма-резонанса при замещении атомов железа на атомы бора является сверхтонкое магнитное поле H_{hf} . Авторами [3] был показан линейный характер зависимости, которая имеет вид: $H_{\text{hf}} = 34.5 - 3.1 * n_B$. Позднее, более детальные исследования [4] позволили уточнить константы в выражении, и зависимость сверхтонкого магнитного поля от количества атомов бора как химических соседей атомов железа приобрела вид - $H_{\text{hf}} = 33.6 - 2.7 * n_B$. Полученный результат приведен для $n_B < 7$ с хорошей точностью.

Анализ распределения сверхтонких полей в мёссбауэровских спектрах позволяет контролировать особенности образования как стабильных, так и метастабильных фаз, таких как: метастабильная фаза Fe_3V , стабильная фаза Fe_2V , метастабильная фаза Fe_{23}V_6 , моноборид железа $\alpha\text{-FeV}$, моноборид железа $\beta\text{-FeV}$ и непрерывная композиция твердых растворов с увеличением значения n_B . Несмотря на то, что метастабильная фаза Fe_3V изучается уже долгое время, но данные об условиях образования её модификаций и областях их существований не однозначны. Данная фаза, как правило, представлена двумя модификациями с орторомбической и тетрагональной структурой [5] и формируется вхождением 2, 3 и 4 атомов бора в ближайшее окружение атомов железа. Авторы следующей работы [6] показали, что фазы Fe_3V и Fe_2V близки по значениям сверхтонких параметров при 300 К, поэтому не могут быть различены в мёссбауэровских исследованиях. Фаза Fe_3V ведет себя только как небольшой суперпарамагнитный вклад. Это показали высокотемпературные мёссбауэровские измерения, проведенные в интервале температур 723–823 К [7]. Изучению стабильной фазы Fe_2V , как и метастабильной Fe_3V , посвящено множество работ. С помощью мёссбауэровских исследований авторам [8] удалось установить, что во время измельчения образца состава $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ в системе происходят структурно-фазовые превращения в

следующем порядке: происходит переход от тетрагональной модификации Fe_2V к орторомбической путем ее трансформации, затем происходит растворение этой фазы с образованием аморфной фазы FeV . Метастабильная фаза Fe_{23}V_6 кристаллизуется в кубической сингонии с формированием ГЦК-структуры по типу Cr_{23}C_6 при механоактивации 612 часов [4, 9]. При этом, несмотря на большое время обработки (612 ч.), парциальные компоненты с параметрами, обнаруженными в работе [10] для α и β модификаций моноборида железа, практически не детектируются. Однако ранее авторам работы [11] удалось сформировать образец, практически на 100 % состоящий из моноборида железа, при времени механоактивационного процесса в течение 1000 часов. Позднее в работе [12] при изучении сплава состава $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$ было обнаружено формирование моноборида железа при механоактивационном процессе в течение 40 часов.

С целью изучения процессов фазообразования в наноструктурированных материалах на основе системы Fe-V , полученных методом МА, было проведено мёссбауэровское исследование. Спектры смеси Fe-V после помола имеют сложную структуру. Интерпретация параметров полученных спектров и соответствующих им распределений показывает наличие в системе трех интегральных компонент, которые дают максимумы в различных диапазонах сверхтонких магнитных полей. Первая компонента с полями в диапазоне полей 26–33 Тл соответствует $\alpha\text{-Fe}$ с твердым раствором, где узкий пик соответствует исходному $\alpha\text{-Fe}$. Вклад в парциальную площадь твердого раствора, входящий в первую компоненту, демонстрирует начало формирования фазы Fe_{23}V_6 из $\alpha\text{-Fe}$ [4]. Вторая компонента наблюдается в диапазоне полей $\approx 15\text{--}26$ Тл и, судя по параметрам и форме спектра, соответствует фазе Fe_{23}V_6 [4]. Кроме того, в отличие от результатов работы [4], в нашем случае в системе обнаруживается сигнал, выделенный как третья компонента спектра. Для нее характерны распределения по сверхтонким параметрам в диапазонах величин сверхтонкого магнитного поля 2 - 14 Тл, $\delta_{\text{Fe}} = 0,283\text{--}0,245$ мм/с, ε от 0,148 до $-0,021$ мм/с. При этом, наблюдаемая форма спектра схожа с мёссбауэровскими спектрами образцов, исследованных в

работах [10, 11]. Судя по виду распределения, в нашей системе происходит одновременное формирование α и β модификаций FeB.

На рис. 1 отображена полученная нами зависимость величины сверхтонкого магнитного поля, рассчитанного для сплавов $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ и $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ МА 80 и 120 мин. По рисунку можно заметить, что зависимость, полученная в работе [4], полностью сохраняется и для $n_{\text{B}} \leq 11$. Полученная нами зависимость величины сверхтонкого магнитного поля описывается как $H_{\text{hf}} = 33,7 - 2,7 \cdot n_{\text{B}}$.

Интерпретация полученных спектров показывает наличие в системе Fe–B секстетов с полями $H_i \approx 33,0, 31,1, 28,4, 25,7, 22,9, 20,3, 17,6, 14,9, 12,2, 9,5, 6,7$ и $4,0$ Тл. Известно, что количество атомов бора n_{B} в ближайших координационных сферах атомов железа влияет на величину сверхтонких магнитных полей в сплавах Fe–B. В работе Баринаова и других [4] приводится результат линейной зависимости сверхтонких магнитных полей от количества атомов бора $H_{\text{hf}} = 33,6 - 2,7 \cdot n_{\text{B}}$. В данной работе зависимость построена при $n_{\text{B}} \leq 7$, так как фаз, соответствующих вхождению более 7 атомов бора, не наблюдается. Точно известно, что в системе всегда остается исходное α -Fe с полем $H_0 \approx 33,0$ Тл ($n_{\text{B}} = 0$). Так же в системе происходит синтез фазы Fe_{23}B_6 с полями $\approx 31,1, 28,4, 25,7$ и $22,9$ Тл [4] путем внедрения атомов бора в первые координационные сферы железа. Известно, что Fe_{23}B_6 кристаллизуется в кубической сингонии с формированием ГЦК-структуры по типу Cr_{23}C_6 [9]. Согласно симметрии пространственной группы $Fm-3m$ атомы Fe в идеальной ячейке Fe_{23}B_6 локализируются в четырех неэквивалентных позициях: 4a, 8c, 32f и 48h. Атомы бора занимают одно положение B (24e). Таким образом, вклады с полями $\approx 31,1, 28,4$ и $25,7$ Тл определяются положениями 8c ($n_{\text{B}} = 1$), 48h ($n_{\text{B}} = 2$) и 32f ($n_{\text{B}} = 3$) атомов железа в структуре fcc Fe_{23}B_6 [4]. Авторы работы [4] предполагают, что вклад в диапазоне полей 22–23,8 Тл связан с образованием окружения железа в структуре Fe_{23}B_6 с числом атомов бора $n_{\text{B}} = 4$. Таким образом, в нашей системе вклад с полем $H_4 = 22,9$ Тл определяется вхождением четырех атомов бора в ближайшие координационные сферы железа. Поле $H_5 = 20,3$ Тл характерно

для аморфного сплава $\text{Fe}_{62}\text{B}_{38}$ [13], так же в работе [4] появление вклада с таким полем приписывается вхождению пяти атомов бора в ближайшее окружение атомов железа. Появление в системе Fe–В вклада с полем $H_6 = 17,5$ Тл ранее не наблюдалось. Построенная в работе [4] зависимость сверхтонких магнитных полей от количества атомов бора показывает соответствие вхождения шести атомов бора в ближайшие сферы атомов железа с полем ~ 17 Тл. Мы предполагаем, что появление в нашей системе вклада с $H_6 = 17,5$ Тл так же обусловлено наличием шести атомов бора, присутствующих в качестве ближайших химических соседей вокруг атома железа. Вклад $H_7 = 14,9$ Тл соответствует $\beta\text{-FeV}$ с рядом ближайших атомов бора $n_B = 7$ [14, 15]. Компонента $H_8 = 12,2$ Тл обусловлена метастабильной фазой $\alpha\text{-FeV}$ [15–17] с количеством атомов бора в первых координационных сферах железа равным 8. Предполагаем, что количество атомов бора n_B в ближайших координационных сферах железа в $\alpha\text{-FeV}$ и $\beta\text{-FeV}$ не совпадает вследствие того, что для этой системы характерно избыточное содержание бора. Появление компоненты с полем $H_9 = 10,3$ Тл ранее не наблюдалось в подобных системах, поскольку, например, в работе [4], не происходит формирования фаз с полями меньше 15 Тл. Формирование данной компоненты в нашей системе мы приписываем внедрению девяти атомов бора в первые координационные сферы железа, поскольку эти данные удовлетворяют зависимости сверхтонких магнитных полей от количества атомов бора.

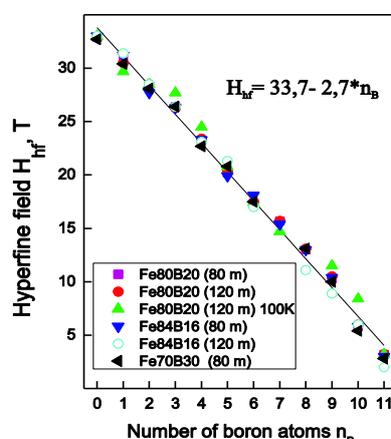


Рис. 1. Зависимость сверхтонкого магнитного поля от количества атомов бора в ближайших координационных сферах железа.

Компоненты с величинами сверхтонкого магнитного поля $\approx 4,0$ и $6,7$ Тл связаны с твердым раствором В (Fe) с рядом ближайших атомов бора $n_B = 11$ и 10 соответственно [4].

В представленной работе выполнен сравнительный качественный и количественный анализ фазообразования в системе Fe-B в результате механоактивации в шаровой мельнице, как на «малых», так и на «больших» временах процесса с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, Соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431.

Литература

- [1] H. R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li, J. Non-Crystal. Solids, 391, (2014) P. 61–82.
- [2] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci., 46, (2001) 1–184.
- [3] J.-M. Dubois, G. Le Caer, J. Nucl. Instrum. Methods, 199, (1982) 307–314.
- [4] V. A. Barinov, V. A. Tsurin, V. I. Voronin, S. I. Novikov, V. T. Surikov, The Physics of Metals and Metallography, 101(5), (2006) 496–507.
- [5] P. Dyhaj, P. Švec, T. Zemčik, Mater. Lett., 9, (1990) 235–241.
- [6] F. H. Sánchez, Y. D. Zhang, J. I. Budnick, R. Hasegawa, J. Appl. Phys., 66, (1989) 1671–1675.
- [7] E. C. Passamani, J. R. B. Tagarro, C. Larica, A. A. Fernandes, J. Phys. Cond. Matt., 14, (2002) 1975–1983.
- [8] E. P. Elsuikov, I. V. Povstugar, A. L. Ul'yanov, G. A. Dorofeev, Phys. Met. Metallogr., 101(2), (2006) 174–180.
- [9] V. A. Barinov, V. T. Surikov, Phys. Met. Metallogr., 105(3), (2008) 245–253.
- [10] Г. А. Дорофеев, Л. В. Овечкин, Е. П. Елсуков, В. А. Баринов, Физика металлов и металловедение, 76(4), (1993) 107–113.
- [11] H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu, J. Mater. Sci., 27, (1992) 153–160.
- [12] J. M. Gonzalez, G. A. Perez Alcazar, Ligia E. Zamora, J. A. Tabares, et. al., J. Magnet. Mater., 261, (2003) 337–346.

- [13] S. Linderoth, S. Morup, A. Meagher, *J. Magnet. Magnet. Mater.*, 81, (1989) 138–146.
- [14] V. A. Tsurin, Yu. E. Turkhan, V. A. Kazantsev, et al., *Phys. Met. Metallogr.*, 96, (2003) 36–47.
- [15] T. Kanaizuka, *Phys. Status Solidi A.*, 69, (1982) P. 739–744.
- [16] V. A. Barinov, G. A. Dorofeev, L. V. Ovechkin, et al., *Phys. Status Solidi A.*, 123, (1991) 527–534.
- [17] V. A. Barinov, V. A. Tsurin, E. P. Elsukov, et al., *Phys. Met. Metallogr.*, 74, (1992) 412–415.

ГОРЯЧЕЕ ПЕССОВАНИЕ ПОРОШКОВ С ПРЯМЫМ НАГРЕВОМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

А. М. Лаптев

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate
Research-Materials Synthesis and Processing (IEK-1),
52425 Jülich, Germany
e-mail: a.laptev@fz-juelich.de

DOI: 10.30826/SCPM2018089

Технология спекания порошков, наиболее известная в литературе как Spark Plasma Sintering (SPS) и Field Assisted Sintering Technique (FAST), уже 20 лет привлекает внимание исследователей, как в России, так и за ее пределами. Настало время просуммировать ее достижения и проблемы. В значительной мере это сделано в обзорных статьях [1, 2]. Вместе с тем, в литературе, в основном, обсуждаются преимущества данной технологии, хотя она имеет целый ряд существенных недостатков. В настоящей статье лишь кратко рассматриваются возможности и достижения технологии FAST/SPS, т.к. они уже достаточно хорошо освещены ранее. Основное внимание уделено недостаткам, которые, в том числе, сдерживают применение FAST/SPS в промышленности. Также коротко рассматриваются возможные пути преодоления соответствующих проблем.

Начнем с названия. Основной принцип данной технологии известен давно. Порошок, помещенный в матрицу, подвергается воздействию температуры и осевого давления. Причем, в отличие от традиционного горячего прессования, нагрев осуществляется пропусканием тока через верхний и нижний пуансоны, матрицу и порошок. Очевидно, что для реализации этого процесса оба пуансона должны быть выполнены из электропроводных материалов. Кроме того, матрица и/или порошок также должны быть электропроводными. Различные варианты этого процесса рассмотрены в учебнике Г.А. Либенсона, В.Ю. Лопатина и

Г.В. Комарницкого [3]. Авторы называют этот процесс горячим прессованием с прямым пропусканием тока через порошок и матрицу и т.п. в зависимости от проводимости компонентов. Это название значительно лучше соответствует физике процесса, чем “искровое плазменное спекание” (прямой перевод SPS) или “электроимпульсное плазменное спекание”: названия, используемые в русскоязычной литературе. Трудно ожидать появления искр и плазмы в слое порошка (особенно из непроводящего материала) при перепаде напряжения всего в 10 вольт, характерного для данного процесса. Также, не доказано влияние соответствующего поля низкой интенсивности на процессы спекания. Поэтому в настоящей работе предлагается называть технологию «Горячее прессование с прямым нагревом сопротивлением». По-английски это звучит как «Hot pressing with direct resistive heating» или сокращенно HPDH-R.

Надежный контроль и неоднородность температуры являются важными проблемами HPDH-R. Чаще всего для контроля температуры используется пирометр. Он же задает сигнал для регулировки цикла нагрева. Расположение пирометра может быть осевым или радиальным в зависимости от конструкции машины. При осевом расположении температура измеряется недалеко от центра образца. В случае изделий большого или даже среднего диаметра эта температура может очень существенно отличаться от температуры на периферии, особенно для изделий непроводящего материала [4]. Еще более проблематичным является использование пирометра с радиальным расположением. В этом случае температура измеряется на поверхности матрицы или на дне сверления, недалеко от торца изделия. Теоретически и экспериментально было показано, что измерение температуры на боковой поверхности матрицы приводит к ошибочным результатам [5, 6]. Несколько лучшим является измерение температуры в сверлении. Однако и в этом случае оно является неудовлетворительным для оценки температуры в больших изделиях, прежде всего из-за перепада температуры между центром и периферией. Для небольших и средних образцов измерение температуры в сверлении также не является надёжным вследствие резкого падения температуры на поверхности контакта пуансонов и матрицы [5]. Причем это

падение является трудно прогнозируемым из-за нестабильности термического сопротивления контакта [7]. Единственным выходом из этого положения является повышение однородности распределения температуры в изделиях и в оснастке в целом. Этого можно в определенной степени добиться полной термической изоляцией инструмента для НРДН-Р [5].

Обычно НРДН-Р рассматривается как технология высокоскоростного спекания. Действительно, порошок можно быстро нагреть сопротивлением, приложение давления интенсифицирует процессы консолидации, а принудительное охлаждение оснастки позволяет ускорить процесс охлаждения. Но максимально возможная скорость нагрева порошка зависит от размеров оснастки и от мощности источника тока. Поэтому для больших изделий она достаточно ограничена. Но самое главное, быстрое охлаждение приводит к растрескиванию изделий из материалов чувствительных к тепловым ударам. В частности, к таким материалам относятся многие типы керамики. Поэтому охлаждение приходится делать медленным (5–10 °С/мин). В конечном итоге, именно длительность охлаждения определяет общую продолжительность цикла. В последнее время разрабатываются конструкции с охлаждением вне рабочей камеры установки НРДН-Р [8]. Такие технические решения в перспективе могут способствовать увеличению производительности процесса.

В литературе технология НРДН-Р часто относится к энергосберегающим процессам. Основным аргументом при этом является короткий цикл спекания. Однако, тепловой баланс установки при этом не рассматривается. Вместе с тем, в процессе горячего прессования оснастка очень интенсивно охлаждается с соответствующими потерями энергии. Здесь также полезной может быть хорошая термоизоляция оснастки, в том числе от охлаждаемых электродов. В нашей последней работе показано, что таким способом потребляемая мощность на небольшой установке НРДН-Р может быть уменьшена в три-пять раз в зависимости от температуры спекания [4].

При спекании в установке НРДН-Р в большинстве случаев применяется оснастка из высокопрочного графита. Кроме того, для улучшения контакта в системе порошок-пуансоны-матрица

используется графитовая фольга. Хотя прессование осуществляется в среднем вакууме (примерно 1 hPa) образуется локальная восстановительная атмосфера. В результате, керамические изделия теряют свой цвет и прозрачность. В некоторых случаях образуется нежелательные фазы или деградация существующих из-за потери кислорода. В других случаях, при определённой температуре образуется жидкая эвтектика. Типичным примером являются железные и стальные порошки, для которых температура спекания не должна превышать 1000–1100°C. Решением могло бы стать использование инструмента из альтернативных материалов, например, из жаропрочной стали или из сплавов на основе молибдена. Однако, применение жаропрочных сталей ограничено температурой примерно 500–550°C, а молибденовых сплавов - 1100°C. Решить проблему могло бы применение проводящей керамики, например SiC. Однако, здесь приходится сталкиваться с низкой устойчивостью к тепловому удару, высокой стоимостью оснастки и сложностью ее изготовления.

Одноосное прессование плоским пуансоном не способствует получению 3D изделий сложной формы методом HPDI-R. Поэтому в основном изготавливают плоские изделия. В подавляющем большинстве случаев это изделия типа дисков различного диаметра. В последних работах сообщается об изготовлении дисков с осевым отверстием [9] и плоских квадратов [10]. Хотя в последнем случае наблюдается значительный перегрев углов. В литературе описаны три схемы изготовления методом HPDI-R трехмерных изделий сложной формы. Первая схема предполагает изготовление многокомпонентной оснастки из графита, которую, скорее всего, можно использовать только один раз. Таким способом изготавливали, например, втулку с фланцем [11]. Во второй схеме под давлением спекается предварительно спрессованная заготовка в оснастке соответствующей конфигурации [12]. В третьей схеме используется техника псевдоизостатического прессования, когда давление передается через сыпучую среду (например, графит, Al₂O₃ или PMMA) [13]. Теоретически, изделия сложной формы можно получать методом горячей штамповки пористых или плотных порошковых заготовок в

установках НРДН-Р. Такой процесс в определенной степени аналогичен технологии динамического горячего прессования (ДГП), разработанной в России. Однако, относительно низкая прочность графита не позволяет прикладывать больших давлений. Поэтому данный процесс сложно применять для штамповки изделий из керамики, хотя попытки осуществления такой штамповки и описаны в литературе [14].

Конечно, возникает вопрос о сферах применения технологии НРДН-Р. Прежде всего - это исследовательские лаборатории. Здесь находят применение небольшие машины, позволяющие изготавливать образцы диаметром до 30-40 мм. Короткий цикл спекания позволяет получать за день до 10 и более образцов различных композиций или по различным режимам. В небольших образцах распределение температуры является достаточно однородным [4]. Технология может успешно применяться для изготовления небольших партий специальных изделий, например из твердого сплава, или с функционально градированной структурой (FGM). В промышленности данная технология используется в основном для получения изделий или заготовок простой конфигурации в виде дисков (до 400 мм), например для мишеней ионного напыления, дисковых пил, режущих пластин, вставок для штампов и т.п. [8]. С точки зрения материаловедения применение НРДН-Р целесообразно для изготовления образцов с неравновесной структурой, образцов без связующего (например, карбида вольфрама), образцов с мелкозернистой структурой и т.п.

Литература

- [1] R. Orrù et al., Mater. Sci. Eng. R, 63, (2009) 127–287.
- [2] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian et al, Adv. Eng. Mater., 16, (2014) 830–848.
- [3] Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий, Процессы порошковой металлургии. Т. II. Формование и спекание. М., МИСИС, 2002.
- [4] A. M. Laptev, M. Bram, K. Vanmeensel, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, J. Mater. Process. Technol., 262, (2018) 326–339.
- [5] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J. R. Groza, Mater. Sci. Eng. A, 379, (2004) 218–228.

-
- [6] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, *Acta Mater.*, 53, (2005) 4379–4388.
- [7] C. Manière, L. Durand, E. Brisson, H. Desplats, P. Carré, P. Rogeon and C. Estournè, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36, (2016) 741–748.
- [8] J. Hennicke, T. Kessel, S. Rivera Monte, *cfi/Ber DKG 95*, (2018) E27-E33.
- [9] X. Wei, O. Izhvanov, C. Back, C. D. Haines, D. G. Martin, K. S. Vecchio, E. A. Olevsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
- [10] B. McWilliams, A. Zavaliangos, K.C. Cho, R.J. Dowding, *JOM*, 58, (2006) 67–71.
- [11] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, G. Chevallier, C. Estournès, *Scripta Mater.*, 124, (2016) 126–128.
- [12] T. Voisin, J-P. Monchoux, L. Durand, N. Karnatak, M. Thomas, A. Couret, *Adv. Eng. Mater.*, 17, (2015) 1408–1413.
- [13] C. Manière, E. Nigito, L. Durand, A. Weibel, Y. Beynet, C. Estournès, *Powder Technol.*, 320, (2017) 340–345.
- [14] D. Jiang, D. M. Hulbert, J. D. Kuntz. U. Anselmi-Tamburini, A. K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng. A*, 463, (2007) 89–93.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПРОПИТКИ ПОРИСТОГО КАРКАСА ИЗ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА МЕДЬЮ

Е. И. Латухин, А. П. Амосов, А. М. Рябов, Э. Р. Умеров и В. А. Новиков

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия
e-mail: evgelat@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018090

Металломатричный композит медь–карбосилицид титана ($\text{Cu-Ti}_3\text{SiC}_2$) привлекает внимание исследователей как перспективный электротехнический материал с малым коэффициентом трения, хорошей электропроводностью и теплопроводностью, высокой электроэрозионной стойкостью, что важно для применения в скользящих электроконтактах и в электродах для электроэрозионной обработки материалов [1]. В настоящее время композит $\text{Cu-Ti}_3\text{SiC}_2$ изготавливается по двухстадийным технологиям: на первой стадии синтезируется Ti_3SiC_2 (чаще всего методом реакционного спекания), а затем на второй стадии изготавливается композит из смеси порошков Cu и Ti_3SiC_2 методами порошковой металлургии: вакуумного спекания, горячего прессования, плазменно-искрового спекания и инфильтрации [1]. Очевидно, такие технологии длительны, энергозатратны, требуют сложного дорогого оборудования. Поэтому представляет интерес исследование возможности использования простой, энергосберегающей порошковой технологии на основе процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для одностадийного получения композита $\text{Cu-Ti}_3\text{SiC}_2$.

Получение Ti_3SiC_2 с помощью процесса СВС изучено достаточно подробно [2–5]. Показано, что образование карбосилицида титана в процессе СВС происходит в несколько стадий. На первой стадии образуются частицы твердой фазы

карбида титана TiC из элементных порошков Ti и C , а также расплав $Ti-Si$. На второй стадии образуются частицы Ti_3SiC_2 из частиц TiC в жидкой среде $Ti-Si$. Но из-за быстрого остывания продуктов СВС полное превращение TiC и $Ti-Si$ в Ti_3SiC_2 не успевает пройти, и конечный продукт СВС наряду с Ti_3SiC_2 содержит побочные фазы – TiC , $TiSi_2$ и другие. В работах [6, 7] представлены результаты исследований авторов по применению процесса СВС для получения пористого каркаса Ti_3SiC_2 и композитов на его основе пропиткой расплавами различных металлов: Ni , Ti или Fe .

Материалы и методы исследования. Для исследования использовались следующие материалы (здесь и далее мас. %): порошок титана марки ПТС (средний размер частиц 100 мкм), порошок меди ПМС-1 (100 мкм), порошок кремния $Kp0$ (5 мкм), углерод технический марки П-701 (средний размер частиц 70 нм, средний размер агломератов 1 мкм). Для синтеза Ti_3SiC_2 использовалась шихта СВС, представляющая собой исходную смесь порошков титана, кремния и углерода (сажи) с соотношением компонентов $3Ti + 1,25Si + 2C$, так как ранее проведенные исследования показали, что избыточное содержание кремния повышает содержание МАХ-фазы в продуктах синтеза [4, 6]. Из этой порошковой смеси односторонним прессованием формовали шихтовые брикеты массой 20 г в форме цилиндра диаметром 40 мм с относительной плотностью около 0,5. Отдельно прессовались брикеты из порошка меди в пресс-форме диаметром 40 мм.

Схемы экспериментов по исследованию процесса СВС карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и пропитки его расплавом меди представлены на рис. 1.

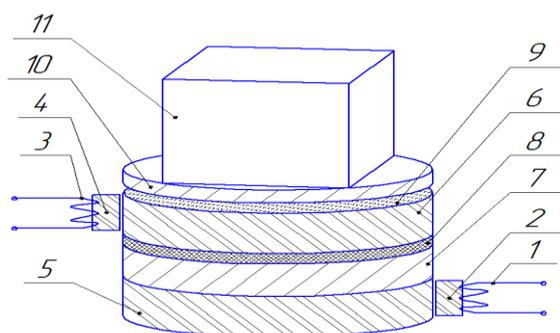


Рис. 1. Схема эксперимента по СВС Ti_3SiC_2 и пропитке расплавом меди: 1 и 3 электрические спирали; 2 и 4 запальные смеси; 5 и 6 нижний и верхний шихтовые брикеты для синтеза Ti_3SiC_2 ; 7 брикет из порошка меди; 8 графитовый барьерный слой; 9 слой песка; 10 металлическая шайба; 11 груз 500 г.

Эксперимент проводился в сборке из трех соприкасающихся брикетов (брикет из меди между двух шихтовых брикетов) в атмосфере воздуха. Нижняя часть сборки была погружена в песок для сохранения температуры. Между брикетом меди и верхним шихтовым брикетом мог быть размещен тонкий барьерный слой из порошка графита массой 0,5 г, защищающий верхний шихтовый брикет от пропитки расплавом медного брикета. Над верхним брикетом имелся тонкий слой песка 3–5 мм, позволяющий выходить расширяющимся горячим газам в процессе горения брикета. Для более плотного контакта брикетов и предотвращения коробления продуктов реакции в процессе синтеза, верхний брикет прижимался к остальным через металлическую шайбу с помощью груза массой 500 г. Зажигание шихтовых брикетов проводилось нихромовыми электрическими спиралями с помощью запальной смеси, представляющей собой ту же шихту СВС, но в насыпном виде. За счёт тепла реакции СВС в шихтовых брикетах медь нагревалась, плавилась и могла пропитывать пористые продукты реакции верхнего и нижнего брикета или только нижнего брикета.

Фазовый состав продуктов СВС и их пропитки расплавом меди определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съёмку рентгеновских спектров проводили на дифрактометре ARL X'trA («ThermoScientific»). Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 5 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин. Исследование микроструктуры осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6390A.

Результаты и их обсуждение. Ранее проведённые опыты показали, что добавка порошков металлов в исходную шихту СВС для получения Ti_3SiC_2 препятствует образованию МАХ-фазы, уменьшая ее количество при небольших добавках или полностью предотвращая ее образование [8]. Поэтому в настоящей работе использовалась схема эксперимента с использованием отдельного брикета из медного порошка, представленная на рис. 1. Предварительный эксперимент показал, что тепла от сгорания одного шихтового брикета массой 20 г не хватает на расплавление прилегающего медного брикета с минимальной массой 20 г, а хватает только на спекание медного

порошка в этом брикете, поэтому в последующих экспериментах медный брикет помещался между двумя шихтовыми брикетами.

Композит $\text{Cu-Ti}_3\text{SiC}_2$, полученный методом инфильтрации расплава меди в пористый каркас Ti_3SiC_2 имел неоднородную структуру [1]. В случае нашего композита структура также неоднородна (рис. 2).

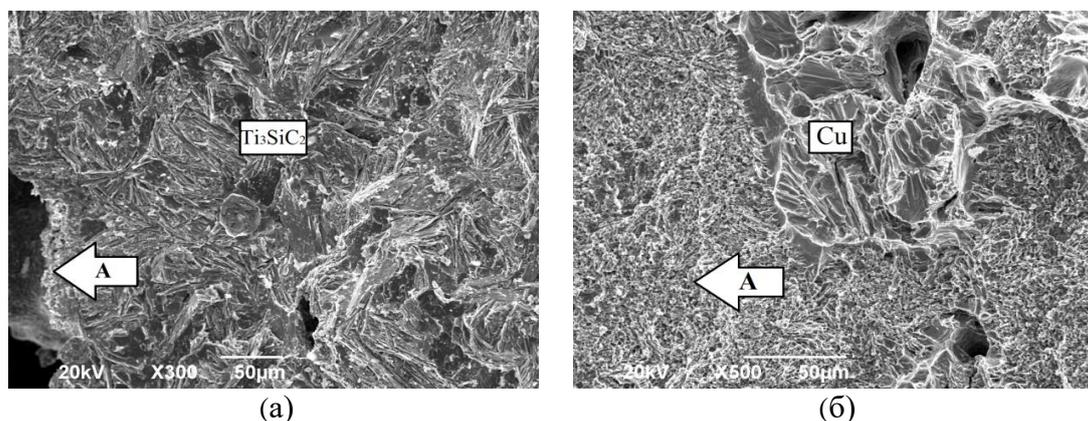


Рис. 2. Микроструктура образца $\text{Cu-Ti}_3\text{SiC}_2$: (а) - участок без пропитки медью, А – область карбида и силицида титана около поры; (б) - участок с пропиткой медью, А – область карбида и силицида титана.

Из рис. 2 видно, что участок без пропитки медью практически целиком состоит из характерных пластин Ti_3SiC_2 , и только около поры находится небольшая область (А) карбида и силицида титана. На участке с пропиткой медью к области меди (Cu) прилегает обширная область разрушенного Ti_3SiC_2 , состоящая из смеси карбида и силицида титана.

Превращение Ti_3SiC_2 расплавом меди в смесь карбида и силицида титана может быть объяснено деинтерколяцией кремния из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и его растворением в расплаве меди [1]. С этой точки зрения, добавление кремния в исходную медь должно затруднять растворение и деинтерколяцию кремния из Ti_3SiC_2 , этим самым уменьшая разрушение Ti_3SiC_2 расплавом меди, так как расплав будет уже насыщен кремнием. Мы добавили 10% порошка Si в порошковый брикет меди (3 г Si к 27 г Cu) и провели рентгенофазовый анализ полученных образцов. Из сравнения этих дифрактограмм видно, что в случае добавки 10% Si в медный брикет относительная доля фазы Ti_3SiC_2 в полученном композите заметно возросла. Следует также

отметить, что кроме основных фаз Cu и Ti_3SiC_2 , в пропитанном медью композите наблюдаются и другие фазы – карбиды и силициды.

Вторая возможная причина уменьшения количества МАХ-фазы Ti_3SiC_2 при пропитке медью заключается в том, что в процессе СВС образование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 начинается не сразу, а через несколько секунд после образования TiC и продолжается от нескольких секунд до нескольких десятков секунд [3–5]. Если пропитка расплавом меди произойдет на стадии формирования фазы Ti_3SiC_2 , то это прервет процесс формирования и уменьшит количество Ti_3SiC_2 в конечном композите.

Для того, чтобы пропитка расплавом меди происходила после образования каркаса Ti_3SiC_2 , в дальнейших экспериментах шихтовые образцы зажигались в разное время. Роль верхнего шихтового брикета сводилась к дополнительному подогреву медного брикета с задержкой 5–10 с, для его расплавления. Но такие эксперименты с использованием брикетов из порошка чистой меди массой 25, 30 и 35 г не привели к успеху. Медь расплавлялась, выдавливалась из промежутка между шихтовыми брикетами и не входила в поры Ti_3SiC_2 . После добавления 10% кремния в медный брикет массой 25 г было проведено два опыта с задержкой между зажиганием запалов 5 и 10 с. В итоге в верхний образец в первом случае впиталось 10 г меди, а во втором случае впиталось 8,5 г, то есть барьерный графитовый слой не помешал пропитке верхних брикетов. Массы нижних брикетов, не защищенных от медного расплава графитовым слоем, для первого и второго эксперимента составили 33 и 31 г соответственно. Макрофотография и микроструктура скола нижнего образца после СВС с задержкой инициирования представлена на рис. 3.

На рис. 3 видна четкая граница между медью и пластинами МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с отсутствием промежуточных слоев из карбидов и силицидов титана, которые наблюдались в экспериментах с одновременным зажиганием шихтовых брикетов.

Участок пропитки образца на рис. 3 находится в центральной части образца с наибольшей температурой в процессе СВС по

сравнению с периферийной частью образца. Составу Cu–10%Si на диаграмме состояния системы Cu–Si соответствует температура плавления около 820°C, что значительно ниже температуры плавления чистой меди 1085°C. Кроме того, присутствие кремния в расплаве меди существенно улучшает смачивание Ti_3SiC_2 расплавом [1]. По этим двум причинам эксперименты с брикетом Cu–10%Si привели к смачиванию и пропитке каркаса Ti_3SiC_2 расплавом Cu–10%Si, а с брикетом из чистой меди не привели.

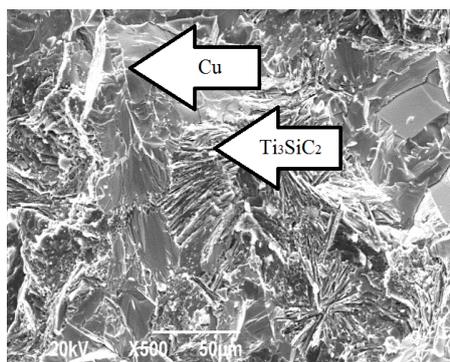


Рис. 3. Микроструктура участка пропитки Cu + 10%Si с задержкой зажигания верхнего шихтового брикета 10 с.

Заключение. Для успешного получения композита Cu– Ti_3SiC_2 в процессе СВС необходимо выполнить ряд условий. Во-первых, обеспечить высокую температуру расплава меди для его жидкотекучести и смачивания Ti_3SiC_2 . Во-вторых, легировать медь добавкой кремния, который понижает температуру её плавления и улучшает смачивание Ti_3SiC_2 , а также затрудняет деинтерколяцию кремния из Ti_3SiC_2 . В-третьих, задержка во времени поступления расплава меди в поры продукта СВС при пропитке должна быть достаточной для формирования в этом продукте МАХ-фазы Ti_3SiC_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-08-00867).

Литература

[1] С. А. Оглезнева, М. Н. Каченюк, Н. Д. Оглезнев, Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия, 4, (2016) 60–67.

- [2] R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz, J. Eur. Ceram. Soc. 5 (5), (1989) 283–87.
- [3] D. P. Riley, H. E. Kisi, J. Am. Ceram. Soc., 85 (10), (2002) 2417–24.
- [4] F. Meng, B. Liang, M. Wang, Int. J. Refr. Met. Hard Mater., 41, (2013) 152–61.
- [5] S. V. Konovalikhin, D. Yu. Kovalev, A. E. Sytshev, S. G. Vadchenko, A. S. Shchukin, Int. J. SHS, 23 (4), (2014) 216–20.
- [6] D. M. Davydov, A. P. Amosov, E. I. Latukhin, Appl. Mech. Mater., 792, (2015) 596–601.
- [7] A. P. Amosov, E. I. Latukhin, D. M. Davydov, Modern Appl. Sci., 9 (3), (2015) 17–24.
- [8] E. I. Latukhin, A. P. Amosov, A. M. Ryabov, A. Yu. Illarionov, V. A. Novikov, SHS 2017. XIV Int. Symp. on SHS (Sept. 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia): Book of Abstracts (2017) 32–4.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СВС-КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ

**Е. А. Левашов, В. В. Курбаткина, Ю. С. Погожев и
С. Воротыло**

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, 119049 Россия,
e-mail: levashov@shs.misis.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018091

Разработка перспективных материалов, стойких к воздействию высокоэнтальпийных окислительных потоков газа с абразивными частицами, является важным направлением современного материаловедения. Такие материалы используются в сверхзвуковых транспортных средствах [1] с острыми кромками крыла и обтекателя, а также в космических аппаратах в области критической части сопловых блоков твердотопливных двигательных установок. К числу перспективных материалов относятся композиты с температурой плавления более 3000°C [2] на основе HfB_2 ($T_{\text{пл}} = 3380^\circ\text{C}$), ZrB_2 (3200°C), TaB_2 (3200°C), NbB_2 (3050°C), высокой прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью и термостойкостью. Важным преимуществом боридных композитов является высокая теплопроводность, обеспечивающая интенсивный отвод тепла от поверхности контакта с потоком окислительного газа.

Актуальной задачей является создание эффективных способов получения эрозионностойких и сверхвысокотемпературных композиционных материалов (СВТКМ) на основе карбидов HfC ($T_{\text{пл}} = 3900^\circ\text{C}$) и TaC (3800°C). Твердые растворы имеют более высокую температуру плавления, чем индивидуальные соединения. Например, однофазный карбид $(\text{Ta,Hf})\text{C}$ с растворенным 20% HfC имеет температуру плавления около 3950°C. Помимо высокой температуры плавления, характерными являются экстремальные зависимости твердости, КТР,

теплопроводности от состава твердого раствора. Сочетание высокой теплопроводности и низкого КТР определяет термическую стойкость к тепловым ударам.

Синтез однофазных соединений на основе $(\text{Ta,Zr})\text{C}$, $(\text{Ta,Hf})\text{C}$, $(\text{Ta,Zr})\text{B}_2$, $(\text{Ta,Hf})\text{B}_2$ является самостоятельной задачей. Известны различные способы получения комплексных карбидов и боридов, включая нагрев смеси порошков, восстановление углеродом смеси оксидов, осаждение из растворов, микроволновый синтез, золь-гель синтез, горячее прессование, др.

Метод СВС представляет уникальные возможности получения СВТКМ. Гибридные технологии СВС + ГП (горячее прессование), СВС + ИПС (искровое плазменное спекание) и реакционное спекание при ИПС или горячем прессовании продемонстрировали большую перспективу получения консолидированных высокотемпературных карбидов и боридов с уникальной структурой и свойствами [3, 4].

Представлен обзор результатов в области создания перспективных СВТКМ. Так в работах [3–15] изучалась кинетика и механизм горения и структурообразования в системах Ta-Zr-C , Ta-Hf-C , Zr-Ta-B , Hf-Ta-B , Mo-Si-B , Zr-B-Si , Zr-B-Si-Al , Zr-B-Si-C , Ta-Si-C . Показано, что механическое активирование (МА) реакционных смесей и поиск оптимальных условий синтеза компактных материалов играют важную роль в получении СВТКМ на основе $(\text{Ta,Hf})\text{C}$, $(\text{Ta,Zr})\text{C}$. При проведении МА реакционных смесей Ta-Hf-C продукты синтеза представляет собой однофазный карбид $(\text{Ta,Hf})\text{C}$ с параметром решетки $a = 0.4487$ нм, что соответствует 18 ат. % растворенного HfC , а содержание примесного оксида HfO_2 не превышает 1%. Порошки твердых растворов являются прекрасным сырьем для консолидации методами ГП и ИПС беспористых материалов $(\text{Ta,Hf})\text{C}$ с относительной плотностью 98%, твердостью 24.0–27.4 ГПа, модулем Юнга 423.6–484.4 ГПа и упругим восстановлением 44.3–46.1.

Консолидированные СВТКМ прошли аттестационные огневые испытания на лабораторном плазмотроне и показали пониженную линейную скорость термохимической эрозии на 15–20% по сравнению с серийными УУКМ, а СВТКМ на основе $(\text{Ta,Zr})\text{B}_2$, $(\text{Ta,Hf})\text{B}_2$ показали энтальпию разрушения 390 кДж/г,

которая на порядок превышает энтальпию разрушения материалов-аналогов на основе карбидов и боридно-силицидных композиционных материалов.

Изучена стадийность химических и структурных превращений в волне горения смесей Ta–Si–C [12]. Термодинамический анализ, исследования остановленных фронтов горения и результаты динамического рентгеноструктурного фазового анализа позволили установить стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения при синтезе керамики $TaSi_2 + SiC$. Так, в зоне догорания происходит существенное измельчение микроструктуры и выделение нанокристаллитов SiC (20–40 нм) внутри зерен TaC, Ta_5Si_3 и $TaSi_2$. Поскольку часть зерен SiC и $TaSi_2$ кристаллизуется из кремниевого расплава, а другая по механизму твердофазных реакций, то конечный продукт имеет иерархическую двухуровневую структуру с рекордно высокими механическими свойствами: твердость 19,1 ГПа и трещиностойкость $6,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

В качестве легирующих добавок, повышающих огнеупорные свойства боридной и карбидной керамики, использованы силициды $MoSi_2$, $ZrSi_2$ и $TaSi_2$. Например, дисилицид молибдена обладает превосходной стойкостью к окислению и может сохранять работоспособность в течение 2000 часов при 1923 К. При окислении $ZrSi_2$ образуется стекловидная фаза $ZrSiO_4/SiO_2$. Наличие SiO_2 благоприятно сказывается на стойкости к высокотемпературному окислению из-за диффузионно-барьерных свойств и способности залечивать образующиеся при окислении трещины и поры. Соединение $ZrSiO_4$, а также образующаяся при окислении боросиликатная окалина, обладают аналогичным эффектом самозалечивания дефектов, образующихся при повышенных температурах.

По технологическим схемам синтеза из элементов и магнийтермического восстановления изготовлены керамические порошки с различным соотношением боридов и силицидов, обладающие композиционной структурой с размером боридных зерен 1–2 мкм, а силицидных - 2–4 мкм. Внутри зерен дисилицида молибдена отмечены эвтектические колонии типа $Me^{IV}Si_2-MoSi_2$ размером 50–300 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект государственного задания № 11.1207.2017/ПЧ.

Литература

- [1] A. Paul, D. D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zapata-Solvas, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton, P. Brown, W. E. Lee, *Amer. Ceram. Soc. Bulletin*, 91(1), (2012) 22–29.
- [2] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy, *The Electrochemical Society Interface*, (2007) 30–36.
- [3] *Concise Encyclopedia of Combustion Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*, ed by I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Yu. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev, Elsevier, 2017.
- [4] E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. V. Shtansky, *Int. Mater. Rev.*, 62(4), (2017) 203–239.
- [5] E. A. Levashov, Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin, N. A. Kochetov, D. Yu. Kovalev, N. V. Shvyndina, T. A. Sviridova, *Ceram. Int.*, 40, (2014) 6541–6552.
- [6] A. Yu. Potanin, Yu. S. Pogozhev, E. A. Levashov, D. Yu. Kovalev, A. V. Novikov, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 16, (2014) 53–58.
- [7] Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin, E. A. Levashov, A. V. Novikov, T. A. Sviridova, N. A. Kochetov, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 55(6), (2014) 632–638.
- [8] E. I. Patsera, E. A. Levashov, V. V. Kurbatkina, D. Yu. Kovalev, *Ceram. Int.*, 41(7), (2015) 8885–8893.
- [9] E. I. Patsera, V. V. Kurbatkina, S. A. Vorotylo, E. A. Levashov, A. N. Timofeev, *Ceram. Int.*, 42, (2016) 16491–16498.
- [10] Yu. S. Pogozhev, I. V. Iatsyuk, E. A. Levashov, A. V. Novikov, N. A. Kochetov, D. Yu. Kovalev, *Ceram. Int.*, 42, (2016) 16758–16765.
- [11] A. Yu. Potanin, Yu. S. Pogozhev, E. A. Levashov, A. V. Novikov, N. V. Shvindina, T. A. Sviridova, *Ceram. Int.*, 43(13), (2017) 10478–10486.
- [12] S. Vorotilo, E. A. Levashov, V. V. Kurbatkina, D. Yu. Kovalev, N. A. Kochetov, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 38(2), (2018) 433–443.
- [13] V. V. Kurbatkina, E. I. Patsera, E. A. Levashov, A. N. Timofeev, *Ceram. Int.*, 44(4), (2018) 4320–4329.
- [14] V. V. Kurbatkina, E. I. Patsera, E. A. Levashov, A. N. Timofeev, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 38, (2018) 1118–1127.
- [15] I. V. Iatsyuk, Yu. S. Pogozhev, E. A. Levashov, A. V. Novikov, N. A. Kochetov, D. Yu. Kovalev, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 38, (2018) 2792–2801.

О ВЛИЯНИИ ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ НА СВС КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Al–10% TiC

**А. Р. Луц, А. П. Амосов, Е. И. Латухин, А. Д. Рыбаков,
В. А. Новиков и С. И. Шипилов**

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический
университет, Самара, 443100 Россия
e-mail: alya_luts@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018092

Приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния легирования медью, марганцем и никелем на структуру и свойства композиционного сплава Al–10% TiC, получаемого в расплаве с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В настоящее время созданы и успешно применяются во многих отраслях промышленности алюмоматричные композиционные сплавы, упрочненные армирующей фазой карбида титана. Эти сплавы отличаются коррозионной стойкостью, демпфирующей способностью и хорошими технологическими свойствами. Вместе с тем, одной из основных тенденций в материаловедении последних лет является стремление к увеличению дисперсности армирующей фазы вплоть до наноразмерного уровня, что может привести к прорывному улучшению эксплуатационных характеристик сплавов. Исследования, проведенные ранее в СамГТУ, показали, что реализация технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве алюминия при температуре 900°C в присутствии галоидных солей позволяет получать in-situ композит Al–10% TiC (здесь и далее % массовые), дискретно армированный наноразмерными частицами карбида титана (70–150 нм). Анализ его эксплуатационных характеристик показал значительное понижение скорости коррозии (с 0,022 до 0,002 г/м²·ч) и увеличение прочностных свойств (со 110 до

206 МПа) по сравнению с тем же сплавом, но включающим частицы TiC микронного размера [1, 2]. Однако следует отметить, что возможности оптимизации структуры за счет варьирования технологическими параметрами практически исчерпаны.

В настоящее время в зарубежных исследованиях наблюдается повышенный интерес к созданию легированных композиционных сплавов, которые упрочняются как за счет образования твердых растворов, так и посредством дисперсных фаз.

Одним из наиболее часто применяемых элементов является медь. Как правило, вводимое количество составляет 4,5–5,3%, поскольку именно эта концентрация, согласно диаграмме состояния Al–Cu, может полностью раствориться в алюминиевой матрице. Выделяющаяся при охлаждении фаза CuAl_2 способствует дисперсионному упрочнению сплава. Типичным примером является разработка сплава состава Al–4,5%Cu–5%TiC методом СВС [3]: в расплавленный матричный алюминий при температуре 800°C добавляют медь, порошок титана вносится в расплав при температуре 1000°C, а в заключение, при температуре 1100°C вводится порошок углерода. В ходе выдержки расплава в течение 20 мин температура увеличивается до 1250°C, что связано с протекающей внутри экзотермической СВС-реакцией. Авторы отмечают, что полученный композит характеризуется повышенными показателями прочности, твердости, а также высокой скоростью резания и износостойкостью. Также интересна работа [4], в которой предлагается состав Al–4%Cu– $x\%$ TiB₂ ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$ и 10%) с получением упрочняющей фазы в расплаве методом СВС из солей K_2TiF_6 и KBF_4 . В статье отмечается, что у полученного сплава резко возросли прочностные показатели, а сопротивление сухому износу оказалось прямо пропорционально содержанию керамической фазы в составе сплава. Помимо меди присутствуют сведения и об успешном легировании матрицы другими элементами. Например, приводятся данные, что с увеличением концентрации кремния в составе алюминиевой основы уменьшается размер зерен карбида титана, полученного методом СВС, и вследствие этого, значительно повышается износостойкость композита [5]. Также вызывает интерес

предложение легирования молибденом в количестве 1% [6]. Авторы отмечают, что такая добавка улучшает смачиваемость за счет образования молибденовой оболочки вокруг частиц карбида титана, а результатом является более равномерное распределение частиц в матрице.

В СамГТУ также были проведены первые успешные исследования по легированию алюмоматричного композита порошковой медью. В присутствии избытка галоидной соли Na_2TiF_6 была показана возможность получения наноразмерного композиционного сплава (Al–5%Cu)–10%TiC. У полученного сплава прочностные свойства остались практически неизменными (192 МПа), но существенно повысилось относительное удлинение - с 3,8 до 16% [7]. Столь существенное улучшение пластичности связано, очевидно, с тем, что частицы интерметаллидной фазы CuAl_2 препятствуют образованию агломератов из наночастиц керамической фазы, что позволяет улучшить их распределение по объему.

Таким образом, перспективность легирования алюмоматричных композитов вполне очевидна и целью данного исследования было поставлено изучение влияния легирующих добавок марганца и никеля на структуру и свойства композиционного сплава (Al–5%Cu)–10%TiC без добавки и в присутствии галоидной соли Na_2TiF_6 .

Добавка марганца способна растворяться в твердом растворе в количестве до 2% [8]. Имея низкий коэффициент диффузии в алюминии, марганец снижает коэффициент диффузии меди почти на два порядка. С этим связано действие марганца на замедление распада твердого раствора при 250–300°C, что выражается в уменьшении скорости коагуляции фазы CuAl_2 . Вследствие склонности к внутридендритной ликвации образуемая фаза MnAl_6 насыщает периферийные участки дендритных ячеек и повышает механические свойства. Данный вывод подтверждается тем фактом, что введение марганца резко увеличивает длительную прочность системы Al–6%Cu при температуре 300°C [9]. Кроме того, марганец, также как и медь, уменьшает склонность сплавов к трещинообразованию при сварке. Добавка никеля, в свою очередь, приводит к формированию эвтектической фазы NiAl_3 , что позволяет

существенно снизить интервал кристаллизации и это благоприятным образом сказывается на показателях горячеломкости [8], а кроме того для данной фазы характерна глобулярная морфология, что положительно влияет на пластичность и вязкость разрушения сплава.

В ходе исследований использовались следующие материалы: алюминий чушковый марки А7; порошок титана ТПП-7 (чистота 97,9%, исходный размер частиц ≤ 240 мкм); углерод технический П-701 (чистота 99,7%, исходный размер частиц $\leq 0,15$ мкм); порошок меди ПМС-1 (чистота 99,5%); порошок марганца МН-95 (чистота 99,0%); порошок никеля ПНЭ-1 (чистота 99,5%); галоидная соль Na_2TiF_6 (массовая доля основного вещества не менее 99,0%). При подготовке шихты порошки титана и углерода подвергались предварительной сушке при температуре 100–110°C в течение 2–3 часов, затем производилось их смешивание и одновременно размол в барабане шаровой мельницы с числом оборотов вала 105 об/мин в течение 1 часа.

Для формирования матричных сплавов алюминий-медь-марганец /алюминий-медь-никель в расплав алюминия при температуре 800°C сначала вводился порошок меди в количестве 5% от массы плавки (в алюминиевой фольге) с последующей выдержкой 30 мин, затем следовал нагрев до температуры 850°C и ввод порошка марганца/никеля в количестве 2 или 4% от массы плавки соответственно, расплав активно перемешивался, выдерживался 30 мин, в заключение производился нагрев расплава до температуры 900°C и ввод навесок с СВС- шихтой (смеси порошков титана и углерода в стехиометрическом соотношении). В ряде плавов в состав шихтовых навесок с целью удаления оксидов с поверхности порошковых компонентов и интенсификации СВС-реакции добавлялась соль Na_2TiF_6 в количестве 5% от массы шихты. Каждая порция шихты держалась под зеркалом расплава до начала активной СВС-реакции, сопровождающейся активным искро- и газовойделением (5–20 с). Во время реакции расплав тщательно перемешивался. После окончания СВС-реакции от последней порции до заливки в стальной кокиль расплав выдерживался 5 мин.

Для выявления микроструктуры проводили травление образцов раствором 50% HF + 50% HNO₃ в течение 10÷15 с.

Металлографический анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A. Элементный химический состав определяли методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) на этом же микроскопе с использованием приставки Jeol JED-2200. Твердость полученных образцов определяли на твердомере ТШ-2М по ГОСТ 9012-59, испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 по ГОСТ 1497-84.

Анализ полученных микроструктур показал, что добавки марганца и никеля в составе матричного сплава (Al-5%Cu) позволяют получить однородную, равномерно распределенную структуру композиционного сплава с размером частиц карбида титана 60–500 нм, причем максимальная дисперсность достигается при добавке марганца и в присутствии соли Na_2TiF_6 (рис. 1) [10, 11]. ЛРСА, проведенный на участках, соответствующих границам зерен, подтвердил наличие марганца и никеля.

В заключение было проведено изучение механических характеристик образцов легированных композиционных сплавов (таблица 1).

Анализ результатов показывает, что с увеличением степени насыщения твердого раствора легирующими элементами с последующим выделением интерметаллидных фаз и одновременного увеличения дисперсности керамических частиц наблюдается последовательное повышение прочностных свойств при сохранении достаточного запаса пластичности. Данный факт обусловлен тем, что при наличии в матрице второй фазы скольжение дислокаций в зернах металла становится возможным лишь при существенно больших напряжениях, границы зерен блокируются, а эффект зернограничного упрочнения суммируется с собственным упрочнением от присутствия частиц карбида титана.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что легирование расплава алюминия позволяет получать методом СВС композиционные сплавы (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC и (Al-5%Cu-4%Ni)-10%TiC, характеризующиеся высокими значениями механических характеристик, и представляет интерес для дальнейшего исследования.

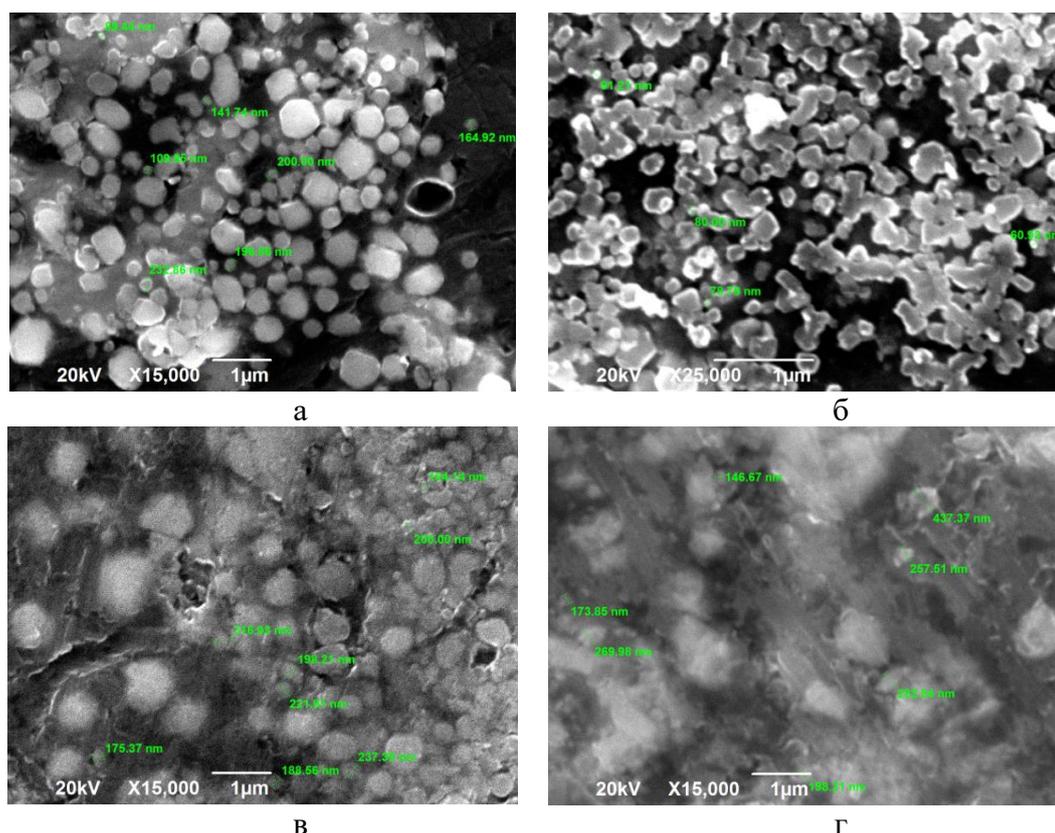


Рис. 1. Микроструктура образцов: (а) (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC; (б) (Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC (+ 5%Na₂TiF₆); (в) (Al–5%Cu–4%Ni)–10%TiC; (г) (Al–5%Cu–4%Ni)–10%TiC (+ 5%Na₂TiF₆).

Таблица 1. Механические свойства композиционных сплавов.

	$\sigma_{0,2}$, [МПа]	σ_B [МПа]	δ [%]	ψ [%]	НВ [МПа]
(Al–5%Cu)–10%TiC	74	192	16,6	17,0	621
(Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC	97	188	8,6	13,3	960
(Al–5%Cu–2%Mn)–10%TiC (+ 5% Na ₂ TiF ₆)	114	208	6,6	7,3	970
(Al–5%Cu–4%Ni)–10%TiC	102	220	11,2	12	920
(Al–5%Cu–4%Ni)–10%TiC (+ 5% Na ₂ TiF ₆)	118	224	6,0	7	980

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ по проекту № 17-48-630695.

Литература

- [1] А. Р. Амосов, А. Р. Лутс, А. А. Ермошкин, Key Eng. Mater., 684, (2016) 281–286.
 [2] А. Р. Лутс, А. Р. Амосов, А. А. Ермошкин, Life Science Journal, 11(12s), (2014) 570–575.

- [3] B. Das, S. Roy, R.N. Rai, S. C. Saha, *Eng. Sci. & Technology*, 19, (2016) 279–291.
- [4] A. Mandal, R. Maiti, M. Chakraborty, B. S. Murty, *Mat. Sci. & Eng.*, A386, (2004) 296–300.
- [5] M. Zhang, Y. Huo, L. Ma, B. Huang, Q. , *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 11(4), (2014) 723–731.
- [6] Q. Wu, C. Yang, F. Xue, *Mat. & Design*, 32, (2011) 4999–5003.
- [7] А. Р. Луц, А. П. Амосов, Е. И. Латухин, А. А. Ермошкин, *Известия СНЦ РАН*, 1, (2017) 529–536.
- [8] Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов, Н. А. Белов, Москва, Издательский Дом МИСиС, 2010.
- [9] Алюминиевые сплавы типа дуралюмин, Ф.И. Квасов, Москва, Металлургия, 1984.
- [10] А. Р. Луц, С. И. Шипилов, А. Д. Рыбаков, *Proc. Int. Conf. Dedicated to the 50th Anniversary of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-50)*, Chernogolovka: ISMAN, (Electronic Materials), (2017) 143–144.
- [11] А. Р. Луц, А. П., Амосов, Е. И. Латухин, А. Д. Рыбаков. В. А. Новиков, С. И. Шипилов, *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 3, (2018) 30–40.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОГО УДП НИКЕЛЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СЛОЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКЕ РАЗНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Люшинский

АО «Раменское приборостроительное конструкторское бюро»,
Раменское, 140103 Россия
e-mail: nilsvarka@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018093

Диффузионная сварка большинства металлических и неметаллических материалов требует применения промежуточных слоев [1]. Это связано, во-первых, с тем, что отсутствие металлургической совместимости таких материалов приводит к возникновению и росту хрупких интерметаллидных фаз в зоне сварного соединения, тем самым снижая его механическую прочность. Во-вторых, некоторые материалы необходимо соединять при температурах и сварочных давлениях, исключающих изменение их исходных электрофизических и специальных свойств, а также макропластическую деформацию. В этом случае требуются промежуточные слои, стимулирующие возникновение активных центров и развитие очагов взаимодействия на соединяемых поверхностях при пониженных термомодеформационных воздействиях.

В качестве промежуточных слоев обычно применяют никель, медь, титан и другие металлы в виде фольг, гальванических или напыленных пленок. Наиболее перспективными видами промежуточного слоя являются порошковые материалы. В первую очередь - это ультрадисперсные порошки (УДП) металлов, получаемые термическим разложением оксалатов и формиатов этих металлов. Такие порошки отличаются чистотой продукта (до 99,8%), отсутствием оксидов, в то время как серийно выпускаемые промышленные порошки загрязнены серой, фосфором и др. элементами, отрицательно влияющими на

дальнейшее формирование сварного соединения. Кроме того, технология термического разложения позволяет управлять процессом пиролиза, влияя на дисперсность частиц и развитость их поверхности. Основная фракция таких УДП имеет размер менее 0,1 мкм, а удельная поверхность может достигать до 17–20 м²/г.

Рассмотрены особенности получения УДП Ni, Cu, Co и их двойных смесей. Показано, что применение промежуточных слоев на их основе обеспечивает снижение температуры процесса диффузионной сварки на 200–300°С, при этом макропластическая деформация свариваемых материалов отсутствует, а прочность соединения не ниже 30 кгс/мм².

Разработана технология прокатки УДП в пористые ленты, которые более технологичны с точки зрения нанесения промежуточного слоя на свариваемые поверхности и обеспечения равномерности нанесенного порошка по толщине и массе. Показано, что активность УДП после прокатки снижается не более, чем на 8%. При этом превалирующую роль играют толщина ленты и ее пористость, оказывающие влияние на формирование качественного соединения.

Приведены примеры применения технологии диффузионной сварки с использованием промежуточных слоев на основе УДП металлов для соединения магнитотвердых материалов с магнитномягкими, твердых сплавов между собой и со сталями, титановых сплавов со сталями [2].

Литература

- [1] А. В. Люшинский, Диффузионная сварка разнородных материалов, М.: ИЦ «Академия», 2006.
- [2] А. А. Уваров, А. Н. Семенов, А. В. Люшинский и др, МиТОМ, 8, (2017) 57–61.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ТОМСКОМ НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ

Ю. М. Максимов

Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики
ТНЦ СО РАН, Томск, Россия
e-mail: combustion2005@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018094

В настоящее время отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН состоит из четырех лабораторий и опытного производства. В лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в гетерогенных системах исследования проводятся по двум направлениям: макроскопическая кинетика неизотермического химического превращения в гетерогенных системах, численное моделирование высокоскоростных ударных явлений в инертных и реагирующих сплошных средах.

В макроскопическом приближении построена математическая модель теплового взрыва и синтеза продуктов в механоактивированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$. Установлено, что предварительная механоактивация исходных компонентов смеси интенсифицирует последующее химическое превращение в ней, увеличивая скорость образования интерметаллида Ni_3Al , вследствие чего происходит снижение температуры воспламенения и максимальной температуры синтеза [1].

Развито новое направление в химии экстремальных состояний – синтез материалов в условиях твердофазных химических превращений в пористых реакционноспособных смесях при ударно-волновом и взрывном нагружении.

Создан исследовательский программный комплекс, позволяющий численно моделировать поведение реагирующих пористых многокомпонентных смесей и проводить расчеты при повышенной точности и эффективности моделирования быстропротекающих процессов [2].

Проведенные ранее (2000-2010 г.г.) исследования в лаборатории новых металлургических процессов послужили основой создания участков по азотированию ферросплавов СВС-методом на ряде металлургических предприятий России. Поскольку метод СВС хотя и является экономически выгодным, предполагает периодическую загрузку исходных реагентов и выгрузку продуктов реакции [3]. В настоящее время в лаборатории разработан метод вынужденной фильтрации азота, где горение осуществляется при давлении, близком к атмосферному [4]. Повышение температуры и скорости реакции достигается за счет переноса тепла из зоны горения продуктов в зону реакции потоком газа. Этот вариант (ввиду отсутствия повышенного давления) позволяет организовать непрерывный процесс.

Вторым направлением лаборатории является разработка кальциетермической технологии производства РЗМ-сплавов для постоянных магнитов Nd-Fe-B и синтез нитридов восстановлением оксидов в азоте в режиме горения [5]. В таблице 1 приведены магнитные РЗМ-сплавы и постоянные магниты, выпускаемые на Сибирском химическом комбинате по технологии СВС, разработанной в Отделе структурной макрокинетики СО РАН совместно с Северским национальным исследовательским ядерным университетом МИФИ (НИЯУ МИФИ).

В лаборатории физической активации СВС на примере систем Ti-C, Ti-B, Ni-Al и др. впервые идентифицированы различные виды неравновесных излучений волны СВС – радиоволнового излучения в миллиметровом и сантиметровом диапазоне длин волн, мягкого рентгеновского излучения с энергией фотонов более 2 кэВ, эмиссия свободных электронов с энергетическим спектром до 100–150 кэВ, эмиссия мощных акустических автоколебаний частотой до 1 МГц. Полученные данные дают новое понимание кинетики СВС [6].

Методом СВС созданы радиационные горелки с максимальной эффективностью преобразования энергии горения в излучение. Экспериментально исследован коэффициент полезного действия (КПД) горелок. Исследованы зависимости КПД горелок от удельной мощности состава топливной смеси [7].

Таблица 1. Характеристики РЗМ-сплавов и постоянных магнитов Nd-Fe-B.

РЗМ - сплавы					
Состав сплава	Nd, %	B, %	Ti, %	Dy, %	Fe, %
Nd-Fe-B	35	1,15–1,30	-	-	остальное
Nd-Fe-B-Ti	36	1,15–1,30	1	-	остальное
Nd-Fe-B-Dy	28–32	1,15–1,30	-	2,5–8,0	остальное

Постоянные магниты на основе сплавов Nd-Fe-B			
Марка материала	Остаточная индукция B_r , Т	Коэрцитивная сила по намагниченности H_{cj} , кА/м	Энергетическое произведение $(B \times H)_{max}$, кДж/м ³
НТ 32/8	1.05–1.15	480–540	208–540
НТ 28/8	1.00–1.10	480–640	188–228
НТ 34/14	1.05–1.20	800–1120	208–275
НТ 32/14	1.00–1.15	800–1120	208–256
НТ 32/17	1.10–1.15	960–1360	228–256
НТ 28/17	1.05–1.10	960–1360	208–228
НТ 26/22	0.95–1.05	1360–1760	168–208
НТ 23/22	0.90–1.00	1360–1760	160–188

Методом механохимического синтеза из солевых систем получены стехиометрические и нестехиометрические наноразмерные порошки оксидных кубических ферритмагнетиков (Fe_3O_4 , $Co_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xFe_{3-x}O_4$, $Mn_xFe_{3-x}O_4$ и др.), оксидов олова и цинка, а также композиционный материал $SnO_2 + Fe_3O_4$ с высокими значениями удельной поверхности (120–190 м²/г).

Совместно с сотрудниками Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН установлено, что наноразмерные суперпарамагнитные частицы, полученные методом механохимического синтеза, могут быть успешно использованы для переноса ДНК в соматические клетки под воздействием магнитного поля (метод магнитофекции) [8].

Совместно с сотрудниками Института физики прочности и материаловедения СО РАН и Института Jozef Stefan (Словения), Института биохимии им. Планка и Института Макса Планка (Германия) разработан магнитный нанобиокомплекс для направленного транспорта лекарственных средств к опухоли. С помощью магнита феррилипосомы доставляют в орган или ткань, в которой обнаружено новообразование, они проникают в клетки

опухоли, растворяются и высвобождают лекарственное вещество. Таким образом, не происходит токсичного воздействия лекарства на весь организм [9].

В лаборатории гетерогенных металлических систем осуществлен синтез МАХ-фаз в системах Ti–Al–C, Ti–Si–C. Полученные МАХ-фазы предназначены для нанесения жаро-, износо- коррозионностойких покрытий на лопатки газотурбинных двигателей [10].

Разработан новый способ получения высокотемпературных пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии, синтезированных методом СВС и твердофазным синтезом непосредственно в волне горения, что позволяет упростить технологию получения данных пигментов. В качестве исходных компонентов для синтеза СВС-пигментов используют порошковые системы на основе различных оксидов, металлов-восстановителей и солей переходных металлов [11]. Пигменты шпинельной структуры выдерживают высокие температуры эксплуатации, УФ-облучение, агрессивные среды и входят в ряд лучших керамических пигментов. Они экологичны, что позволяет применять их для окраски пищевой посуды, могут быть применены для окраски пластмасс, керамических, фаянсовых, фарфоровых изделий и в составе порошковых красок, могут использоваться для цветных покрытий в различных дизайнерских решениях.



Рис. 1. СВС-пигменты шпинельного типа.

Литература

- [1] O. V. Lapshin, V. K. Smolyakov, *Comb. Explos. Shock Waves*, 53(5), (2017) 1–6.
- [2] S. A. Zelepugin, O. V. Ivanova, *Shock-wave synthesis in SHS mixture*, *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High Temperature Synthesis: History, Technology, and Products*, ed. by I. P. Borovinskaya, A. A. Gromov, E. A. Levashov et. al. Amsterdam, Netherlands; Oxford, United Kingdom; Cambridge, United States: Elsevier, 2017, 272–273.
- [3] Ю. М. Максимов, Л. Н. Чухломина, Б. Ш. Браверман, Л. А. Смирнов, *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащих сплавов для металлургии*, Новосибирск, Наука, 2014.
- [4] Ю. Ш. Браверман, Ю. М. Максимов, Ю. М. Цыбульник, *Физика горения и взрыва*, 48(6), (2012) 87–88.
- [5] А. Н. Аврамчик, Н. И. Афанасьев, А. С. Буйновский и др., *Металлотермический синтез магнитных сплавов на основе РЗМ, Современные технологии редкометалльной и редкоземельной продукции*, под ред. Л.И. Леонтьева и В.И. Сачкова, Томск: Изд-во НТЛ, 2016, 230–244.
- [6] А. И. Кирдяшкин, В. Г. Саламатов, Ю. М. Максимов и др., *Доклады РАН*, 454(11), (2014).
- [7] А. С. Мазной, А. И. Кирдяшкин, Н. С. Пичугин, *Горение и взрыв*, 11(2), (2018) 56–65.
- [8] G. Mikhailov, U. Mikas, A. A. Magaeva, V. I. Itin, et. al., *Nature nanotechnology*, 6, (2011) 594–602.
- [9] М. А. Сукоян, Е. А. Храпов, Е. Н. Воронина и др., *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, 154(11), (2012) 633–637.
- [10] О. К. Лепакова, В. И. Итин, Е. Г. Астафурова и др., *Физическая мезомеханика*, 2, (2016) 108–113.
- [11] Н. И. Радишевская, Н. Г. Касацкий, А. Ю. Назарова и др., *Способ получения керамических пигментов шпинельного типа*, Патент РФ № 2580542, заявка 2015108488, 11.03.2015. Оpubл. 10.04.2016 Бюл. 10.

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Mo–Nb–Si И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИХ СПЕКАНИЯ

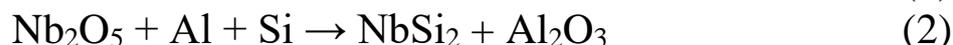
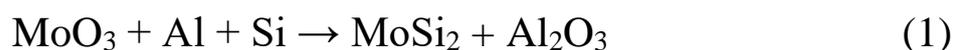
**П. А. Милосердов, Д. Д. Титов, В. А. Горшков и
М. Г. Фролова**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, 119334 Россия
e-mail: yu_group@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018095

Для синтеза дисилицидов переходных металлов (Mo, Nb), помимо классических печных способов, используется метод СВС-металлургии. Суть метода заключается в синтезе дисилицидов из смеси оксидов металлов, алюминия и кремния в герметичном реакторе под избыточным давлением инертного газа. Синтез композиционных материалов осуществляли по двум схемам:



В основной серии экспериментов варьировали соотношение MoO_3 и MeO_x в исходной смеси (α), где $\alpha = M2/(M1 + M2)$, $M1$ и $M2$ – массы исходных смесей (1) и (2). Термодинамический анализ показал, что с увеличением доли смеси (2) в шихте адиабатическая температура горения снижается от 3556 до 2326 К (рис. 1). При данной температуре (2326 К температура кристаллизации оксида алюминия) не происходит фазоразделения и требуются дополнительные источники тепла для получения продукта в литом виде. Согласно расчетам, продуктами синтеза являются оксид алюминия, дисилициды молибдена и ниобия и кремний в литом виде. При $\alpha = 0,7$ и выше фаза NbSi_2 заменяется фазой Nb_5Si_3 в конденсированном виде.

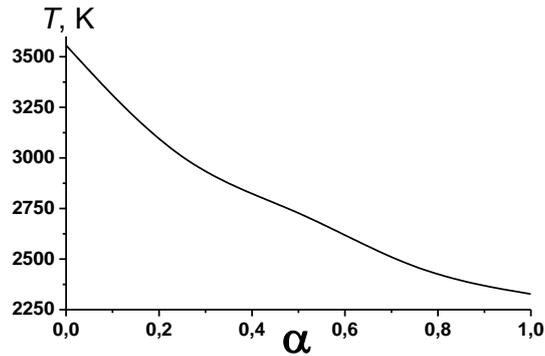


Рис. 1. Влияние содержания смеси (2) в шихте на расчетную температуру горения.

Проведенные ранее эксперименты показали [1], что смеси горят и происходит фазоразделение до $\alpha = 0,75$. Для расширения пределов горения и фазоразделения использовалась высокоэзотермическая добавка $\text{CaO}_2 + \text{Al}$, которая значительно повышала температуру горения смесей. Продуктами горения добавки являются оксиды CaO и Al_2O_3 , которые остаются в шлаковом слое и не попадают в целевой продукт.

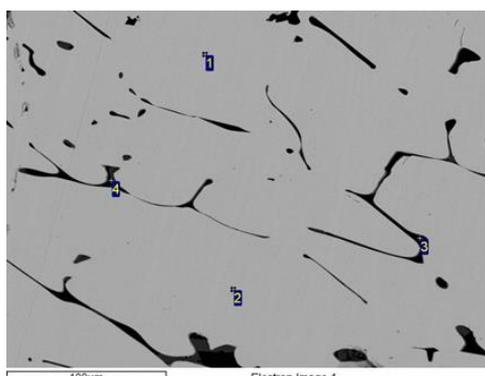
В экспериментах использовали смеси порошков оксида молибдена и оксида ниобия марки «ЧДА» с алюминием марки АСД-1 и кремнием марки КР-0. В исследованиях исходные смеси уплотняли вручную и сжигали в графитовых формах диаметром 40 мм. Масса смесей в экспериментах составляла 50 г.

Для исследований механизмов спекания были выбраны составы $\alpha = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ и $0,9$. Для синтеза составов $\alpha = 0,7$ и $0,9$ использовалась добавка $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ (20% масс.). В экспериментах измеряли полноту реакции η . $\eta = (M_{\text{сл.эксп.}}/M_{\text{сл.р.}}) \cdot 100\%$, где $M_{\text{сл.эксп.}}$ – масса синтезированного целевого продукта, $M_{\text{сл.р.}}$ – расчетная масса целевого продукта. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Полнота выхода целевого продукта из смеси при различных α .

α	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$\eta, \%$	83	80	76	77	56

Рентгенографический и микроструктурный анализ показали, что целевой продукт состоит из фазы $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Si}_2$ с включениями непрореагировавшего кремния (рис. 2).



№	Al	Si	Nb	Mo
1	1	34,3	30	34,6
2	1	34,3	29	35,7
3	0,3	99,7		
4	25	75		

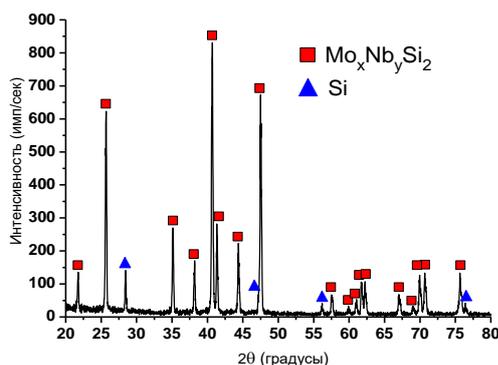


Рис. 2. Микроструктура и фазовый состав композиционного материала, полученного из сочетания схем 1 и 2 при $\alpha = 0,5$.

Для сравнения процесса спекания в системе $\text{MoSi}_2\text{--NbSi}_2$ были проанализированы композиции, полученные СВС методом и твердофазным смешением в планетарной мельнице (Fritch, Analysette 22) дилатометрическим методом (DIL 402C Netzsch) [2]. РФА анализ показал, что при СВС синтезе происходит деформация кристаллической решетки от тетрагональной к гексагональной при увеличении концентрации NbSi_2 (таблица 2). То есть в СВС порошке присутствует в основном одна гексагональная фаза, а в твердофазной смеси одновременно присутствуют гексагональные кристаллы NbSi_2 и тетрагональные MoSi_2 . При низкой концентрации дисилицида ниобия в композите $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2$ ($x = 0,1$) фиксируется наличие одновременно тетрагональная и гексагональная фаза, как в твердофазных смесях.

Таблица 2. Параметры ячейки в системе $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2$, где $0,1 \leq x \leq 0,9$, полученной СВС методом.

$(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2, x$	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
MoSi_2	3,200	7,850	80,4
0,1	-	-	-
0,3	4,666	6,532	123,2
0,5	4,709	6,536	125,5
0,7	4,749	6,557	128,1
0,9	4,780	6,587	130,3
NbSi_2	4,790	6,583	130,8

На рис. 3 приведены кривые усадки коммерческого чистого дисилицида молибдена и дисилицида ниобия (ООО «Плазмотерм»). Из графика видно, что дисилициды спекаются схожим образом: от комнатной до 1100°C оба образца расширяются на 0,36% и 0,90% (соответственно MoSi_2 и NbSi_2). Далее при 1180°C и 1195°C начинается процесс спекания с дополнительным перегибом на кривой усадки при 1762°C и 1824°C. Максимальная усадка для MoSi_2 составляет 13,68% и для NbSi_2 15,21% от исходного размера при 1850°C.

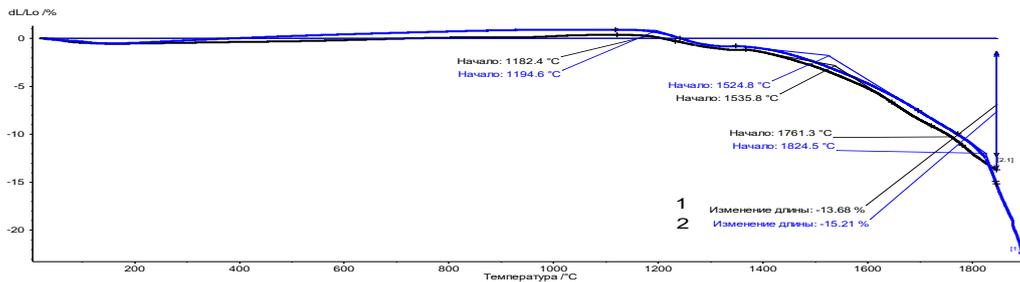


Рис. 3. Кривая непрерывной усадки 1 MoSi_2 (серая кривая) и 2 NbSi_2 (синяя кривая).

На следующем рисунке приведена кривая усадки композита ($\text{Mo}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Si}_2$), полученного СВС методом (рис. 4). Непрерывная кривая соответствует усадке образца, а пунктирная линия показывает скорости усадки в данной точке спекания. При сравнении кривых на рис. 3 и 4 наблюдается различие процесса на начальном этапе: при 304°C фиксируется фазовый переход и процесс расширения при нагреве на порядок выше, в максимальной точке при 1200°C образец расширяется до 5% от исходного размера, далее при 1570°C фиксируется начало спекания, а при 1847°C образец начинает размягчаться, о чем свидетельствует резкое увеличение скорости спекания (пунктирная линия). Общая усадка при 1850°C равна 17,69% от исходного размера образца. Сравнение образцов, полученных СВС методом и твердофазным смешением, представлено на рис. 5. Образец, полученный твердофазным смешением (кривая 2), имеет такое низкое расширение до начала спекания, как чистые дисилициды около 1% и не фиксируется фазовый переход при 300°C характерный для СВС композита. Точка начала спекания смещена в область более высоких температур (1620°C).

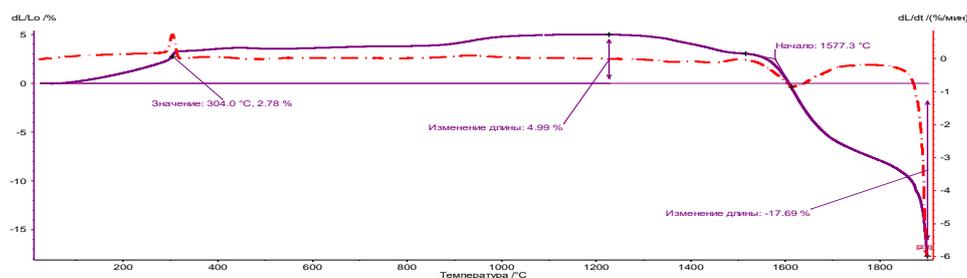


Рис. 4. Кривая непрерывной усадки композита $(\text{Mo}_{0,5},\text{Nb}_{0,5})\text{Si}_2$, полученного СВС методом.

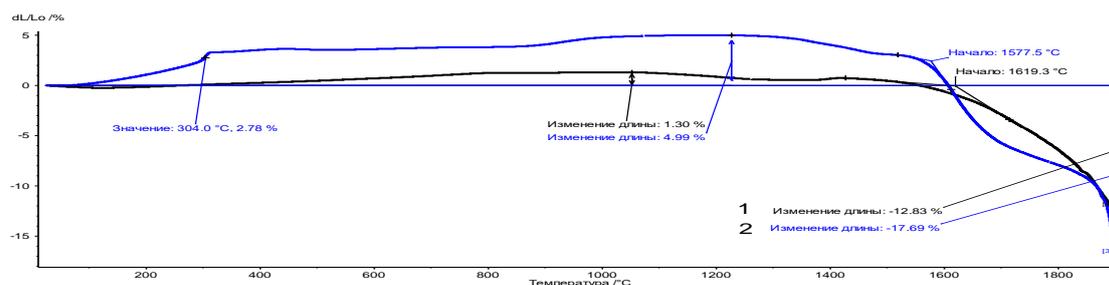


Рис. 5. Кривые непрерывной усадки композита $(\text{Mo}_{0,5},\text{Nb}_{0,5})\text{Si}_2$, полученного 1 твердофазным смешением и 2 СВС методом.

ВЫВОДЫ:

- 1) Исследован процесс непрерывной усадки композитов $(\text{Mo}_{1-x},\text{Nb}_x)\text{Si}_2$, где $0,1 \leq x \leq 0,9$, полученных СВС методом и твердофазным смешением до температуры 1900°C в токе Ar.
- 2) Дилатометрический анализ показал различия в природе спекания композитов, полученных разными методами, связанные с внедрением молекул молибдена в кристаллическую структуру дисилицида ниобия. РФА показал, что при СВС синтезе происходит деформация кристаллической решетки от тетрагональной к гексагональной при увеличении концентрации NbSi_2 , которая приводит к расширению композита до начала спекания до 5% от исходного размера и снижению температуры начала спекания (в среднем на $30\text{--}40^\circ\text{C}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант Мол_а 18-38-00327).

Литература

- [1] V. Yukhvid, V. Gorshkov, P. Miloserdov, N. Skachkova, M. Alymov, G. Nolze A. Epishin, Adv. Eng. Mater., 18(11), (2016) 1930–1935.
- [2] D. D. Titov et al, 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 347 012024.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВС СОЕДИНЕНИЯХ НА АНАЛИЗАТОРЕ «МЕТАВАК-АК»

О. М. Милосердова и Н. В. Чапышева

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: mola@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018096

Интерметаллические соединения представляют собой класс материалов, использование которых в различных областях техники интенсивно расширяется благодаря уникальным комплексам свойств, включающим высокие температуры плавления, повышенную механическую прочность, жаропрочность и жаростойкость. Интерметаллические сплавы на основе алюминидов титана успешно заменяют тяжелые Ni- и Co-жаропрочные сплавы в области рабочих температур до 800°C. Благодаря комбинации высокой удельной прочности – выше, чем у большинства сталей и коррозионной стойкости, главной областью применения титановых сплавов является аэрокосмическая техника. Присутствие неметаллических примесей (кислород, азот, водород и углерод) приводит к образованию растворов внедрения в обеих модификациях титана, все эти примеси снижают пластичность титана и его сплавов, поэтому допустимое их содержание должно быть минимальным.

Существующие методы (печная металлургия, алюмотермия) получения титановых сплавов и алюминидов титана из оксидного сырья имеют ряд трудностей, вызванных высокой химической активностью исходных компонентов при повышенных температурах, разностью температур плавления, испарения и плотностей, необходимостью использования высокотемпературного вакуумного оборудования (вакуумно-дуговой, электронно-лучевой переплавы), повышенные

требования к изготовлению литейных форм и т.д. Интерметаллические сплавы на основе Ti–Al, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющим получать продукты с регулируемым химическим и фазовым составом, являются весьма перспективным классом для получения сплавов и покрытий с высоким уровнем сопротивления к окислению и коррозионной деструкции, которые могут найти применение в космической технике и машиностроении [1, 2].

Известно, что свойства различных типов керамики и возможные области ее применения зависят не только от их основного состава, стехиометрии, добавок, но также от следов примесей, которые могут присутствовать в очень малых концентрациях. В частности, при установлении химического состава СВС-порошков большое внимание уделяется определению содержания кислорода, как газообразующего элемента. Для этой цели нами был использован анализатор МЕТАВАК-АК, первый и до настоящего времени единственный отечественный анализатор, выпускаемый НПО «ЭКСАН». В основе работы анализатора по определению содержания кислорода лежит метод восстановительного плавления, позволяющий значительно сократить трудоемкость и повысить точность анализа. Плавление пробы проводится в графитовом тигле в печи импульсного нагрева в потоке газа – носителя (гелий). В качестве детектора используется ИК-детектор «ГИАМ-15». Управление прибором и обработка полученных результатов анализа осуществляется компьютером.

На сегодняшний день известна методика определения кислорода и азота на анализаторах марки МЕТАВАК для редкоземельных металлов [3]. Перед нами стояла задача разработать методику и оптимизировать процесс анализа кислорода в тугоплавких интерметаллических соединениях на основе Ti–Al. С этой целью варьировались следующие параметры: программа работы импульсной печи, целесообразность использования плавня, масса навески и ее форма.

Программа работы импульсной печи. Особенностью анализатора МЕТАВАК-АК является возможность вмешаться в

любое звено программы и добиться оптимальных режимов для каждого соединения, учитывая его состав и свойства. Опытным путем, варьируя температуру печи, время ее работы, а также момент загрузки пробы и включения детектора, была создана оптимальная программа для анализа тугоплавких соединений на основе Ti–Al (рис. 1, таблица 1). Критерием создания алгоритма программы являлся вид кривой выходного сигнала оксида углерода, характеризуемый временем начала выхода, максимумом выхода и окончанием выхода, который приближался к «идеальной» («Гауссовой») кривой.

Целесообразность использования плавня. Максимальная температура нагрева печи на приборе Метавак-АК 3000°C. Однако, рекомендованная температура для работы прибора не выше 2500–2700°C. Для тугоплавких соединений на основе TiAl данная температура недостаточна для полного разложения. Введение плавня в пробу позволяет добиться понижения температуры плавления тугоплавкого образца и последующего его разложения.

В качестве плавней были исследованы следующие соединения железо, олово, олово+никель, никель. Было установлено, что железные и оловянные плавни невозможно использовать из-за размера тигля, т.к. требуемая масса плавня полностью в него не помещалась. Комбинация олово+никель не дала ожидаемого результата (некоторые образцы не полностью расплавились). Хорошие результаты были получены при использовании в качестве плавня никеля. В работе были рассмотрены три вида Ni плавня. Капсулы, производимые компанией ELTRA, в которые загружается проба и помещается в загрузочную камеру. Однако, такие капсулы удобны только для малых навесок и компактных необъемных образцов. Никелевая крупка производства компании LECO удобна в использовании, но ее цена достаточно высока. Оптимальным для отработки методик оказалось использование порошка Ni_{пнэ}, содержание кислорода 0,1846%. Следует заметить, что наличие кислорода в плавне не влияет на конечный результат анализа, т.к. он полностью удаляется из плавня в процессе дегазации тигля. Соотношение массы пробы и плавня 1:8, 1:10 в зависимости от соединения.

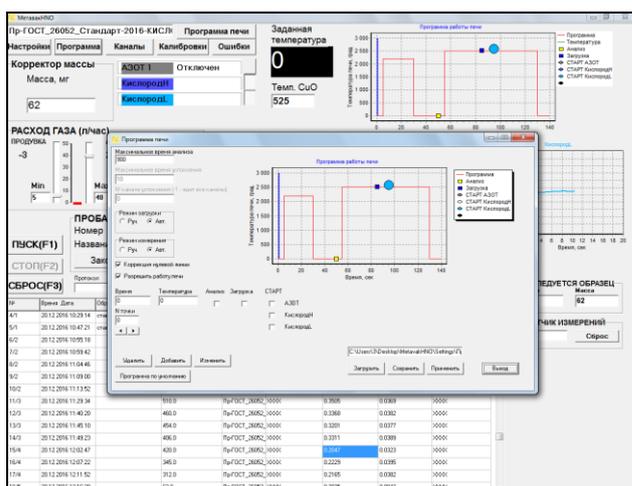


Рис. 1. Интерфейс разработанной программы для анализа тугоплавких соединений.

Таблица 1. Программа печи для анализа соединений на основе TiAl (*0 = Комнатная температура в день работы прибора).

Время, с	Температура нагрева печи, °С	Процесс
0–5	0*	Автоматическая продувка гелием всех коммуникаций прибора
5–30	2200	Дегазация тигля с плавнем, при его использовании
30–50	0	Сброс газообразных продуктов в атмосферу воздуха 50 с – открытие магнитного клапана, подсоединение тракта газовой системы печи, проход газовых потоков с гелием через печь и включение детектора без фиксации показаний
50–55		
55–85	2500	Повышение температуры, плавление плавня, при его использовании
85–95	2500	85 с – автоматический сброс пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным плавнем, выделение кислорода из образца, взаимодействие его с графитом тигля, выделение оксида углерода в газовую фазу
95–130	2500	Фиксирование детектором аналитического сигнала, при достижении кривой значений близких к 0, нагрев печи и анализ заканчиваются автоматически
130–140	0	Ручное открытие камеры печи и подготовка к следующему анализу

Масса и форма навески. Масса навески, подбиралась для каждого соединения и партии образцов индивидуально опытным путем, фиксировалось значение массы навески при трех схожих результатах содержания кислорода в образце.

Было найдено, что оптимальной по массе для соединений на основе Ti является навеска 50–70 мг, для WC – 60–80 мг, Si₃N₄ – 40–70 мг.

Важно также, в каком виде проба вводится в анализатор. Для получения результатов с минимальным разбросом необходимо обеспечить максимально полный перенос пробы в тигель, сводя к минимуму потери массы пробы из-за частичного прилипания порошка к стенкам загрузочной камеры. Использование таблетирования порошков, стружки или мелких кусочков слитков помогло решить вопрос полноты внесения пробы в анализатор.

Результаты определения кислорода в соединениях на основе TiAl, полученные на анализаторе МЕТАВАК-АК, были подтверждены на приборе LECO, а также заказчиком опытных партий данных соединений (таблица 2).

Прогресс в современных металлургических технологиях невозможен без развития методов аналитической химии, обладающих соответствующими показателями экспрессности, точности и воспроизводимости. С этой точки зрения аналитические методы вносят важный вклад в создание материалов высоко качества и снижение себестоимости производств. Отечественный анализатор МЕТАВАК-АК является хорошей альтернативой дорогостоящим зарубежным приборам фирмы LECO, HORIBA, ELTRA и с успехом может быть использован для решения этих задач.

Таблица 2. Результаты анализов на кислород в TiAlNbCr-сплавах, полученных на анализаторах МЕТАВАК-АК, LECO и полученные от заказчика.

Содержание кислорода в образце определенное на МЕТАВАК-АК, %	Содержание кислорода в образце определенное на LECO, %	Содержание кислорода в образце полученное от заказчика, %
0,6321	0,6891	0,6035

Литературы

- [1] Т. И. Ignat'eva, V. I. Vershinnikov, V. N. Semenova, O. M. Miloserdova, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 26(2), (2017) 115–118.
- [2] D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, D. M. Ikornikov, V. N. Sanin, T. I. Ignat'eva, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 27(2), (2018) 89–91.
- [3] П. К. Спицын, А. Н. Рылов, О. В. Михеева, *Аналитика и контроль*, 7(1), (2003).

АНИЗОТРОПИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ СПЕКАНИЕМ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТИТАНА

Д. В. Минько и К. Е. Белявин

Белорусский национальный технический университет,
Минск, 220013 Республика Беларусь
e-mail: dminko@tut.by

DOI: 10.30826/SCPM2018097

Введение. Композиционные материалы, имеющие, как правило, неоднородную структуру и состоящие, главным образом, из физически и химически разнородных веществ, создаваемые с целью достижения свойств, недоступных для однородных материалов, получают все большее распространение в технике. Расширение работ по созданию композиционных материалов с улучшенными функциональными свойствами привело к разработке технологий получения функционально-градиентных материалов (ФГМ) – нового класса материалов, свойства которых закономерно изменяются по одному или нескольким измерениям [1].

Метод электроимпульсного спекания (ЭИС), заключающийся в прямом воздействии высоковольтных импульсов электрического тока на дисперсные материалы [2], имеют ряд особенностей, позволяющих с успехом использовать его для получения порошковых ФГМ. Разработанная математическая модель [3], устанавливающая связь параметров ЭИС и относительных размеров контактов между частицами порошка, показывает, что вследствие неравномерного распределения электрического тока и давления прессования по различным направлениям порошковой заготовки, имеет место различная скорость роста межчастичных контактов в направлении трех главных осей координат. Кроме давления прессования в процессе пропускания высокочастотных импульсных токов на проводник,

которым является электропроводный порошок, действует радиальное давление со стороны собственного магнитного поля, так называемый пинч-эффект [4]. В зависимости от комбинации направления пропускания тока и приложения давления прессования действие пинч-эффекта может приводить как к равномерному, так и к неравномерному уплотнению порошка. Градиент распределения импульсного электрического тока по сечению порошковой заготовки, обусловленный действием скин-эффекта [4], приводит к неравномерности тепловыделения в процессе формирования контактов между частицами порошка. Совокупность этих факторов, приводящих в процессе ЭИС к анизотропии свойств получаемого порошкового материала, перспективно использовать для формирования необходимых эксплуатационных характеристик, создаваемых ФГМ.

Очевидно, что эксплуатационные характеристики порошковых ФГМ зависят от формы, размеров и качества контактов между частицами порошка, которые, в свою очередь, определяются формой и размерами частиц исходного порошка, свойствами материала частиц, а так же параметрами ЭИС. В связи с этим представляется необходимым провести комплекс исследований с целью выявления закономерностей формирования анизотропии структуры и свойств пористых материалов, полученных в результате электроимпульсного воздействия.

Материалы и методика экспериментального исследования. Для получения экспериментальных образцов использовали сферические порошки титана марки ВТ9 ГОСТ 19807-91, полученные методом плазменного распыления в вакууме вращающегося расходоуемого электрода [5]. Для проведения экспериментов использовали порошки, разделенные на фракции с размером частиц (0,16–0,2) мм, (0,2–0,315) мм и (0,315–0,4) мм.

Экспериментальные образцы получали путем ЭИС порошков титана, находящихся в диэлектрической пресс-форме между электродами-пуансонами [2]. Удельная энергия импульса электрического тока составляла 1,1–2,5 кДж/см³, длительность импульса 60–100 мкс, давление прессования 10–20 МПа.

Микроструктуру порошков и пористых образцов изучали на металлографическом микроскопе Polivar (Reichert, Австрия). Форму и морфологию поверхности частиц порошков изучали на электронном сканирующем микроскопе CamScan (Oxford, Великобритания). Исследования распределения пористости, размеров пор и размеров контактов между частицами порошков в различных сечениях образцов проводили на программном комплексе обработки и анализа изображений AUTOSCAN (Спектроскопические системы, Беларусь). Прочность экспериментальных образцов определяли на универсальной испытательной машине модели 1195 (Instron, Великобритания) с использованием специальных приспособлений.

Результаты исследования и их обсуждение. Энергия высоковольтного разряда, необходимая для ЭИС порошков, прямо пропорциональная геометрическому объему спекаемого образца, а величина удельной энергии, равной отношению энергии разряда к объему спекаемого образца, является важным параметром для порошка с заданным размером частиц и химическим составом [2]. При превышении величины удельной энергии, необходимой для ЭИС порошка, происходит его электрический пробой с образованием характерного оплавленного канала в направлении пропускания электрического тока. Полученный таким образом порошковый материал имеет ярко выраженную анизотропию структуры и свойств по сечению, однако размеры и форма канала нестабильны, и этот эффект не может быть использован при получении ФГМ.

Результаты компьютерного моделирования [3] распределения размеров межчастичных контактов по различным сечениям показывают, что максимальную прочность порошковый материал должен иметь в направлении пропускания импульса электрического тока. В двух других направлениях размеры контактов и прочность материала могут быть до трех раз меньше.

Экспериментальные исследования анизотропии структуры и свойств ФГМ из сферических порошков титанового сплава ВТ9 проводили на образцах в форме пластины размерами $3 \times 40 \times 40$ мм и в форме куба с ребром 11 мм, полученных путем однократного и многократного пропускания высоковольтного импульса тока в различных направлениях (рис. 1).

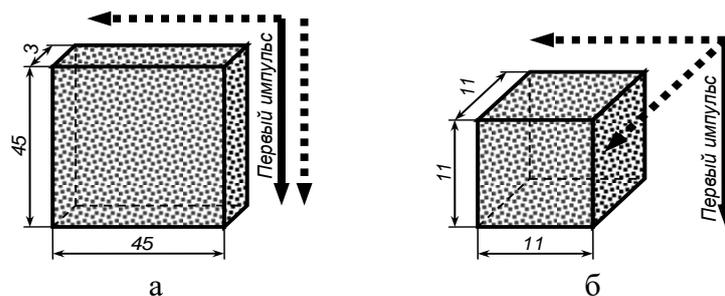


Рис. 1. Схемы получения образцов ФГМ пропусканием импульса электрического тока в одном и в двух перпендикулярных направлениях (а), в одном и в трех перпендикулярных направлениях (б).

Измерения средней относительной пористости образцов в виде пластин (рис. 1а), полученных пропусканием единичного импульса электрического тока, показали, ее величина составила 36–39% вне зависимости от исходного фракционного состава порошков. Однако прочность при изгибе таких образцов, в направлении пропускания тока оказалась выше, чем в поперечном направлении на 37–75% (рис. 2а). Пропускание повторного импульса в том же направлении привело к повышению прочности на 5–7% в направлении пропускания тока и ее снижению на 1–2% в поперечном направлении при практически тех же средних значениях относительной пористости. При пропускании третьего и последующих импульсов наблюдался электрический пробой в направлении пропускания тока. Установлено, что анизотропию прочности можно значительно уменьшить путем повторного пропускания импульса электрического тока в направлении, перпендикулярном первоначальному. Прочность образцов, полученных из порошков всех фракционных составов последовательным пропусканием электрических импульсов в двух взаимно перпендикулярных направлениях, значительно выравнивается и отличается не более чем на 10–11%.

Исследования прочности на срез образцов в виде куба (рис. 1б) показали аналогичную картину. Значения предела прочности на срез образцов, полученных путем пропускания единичного импульса электрического тока, в направлениях, поперечных направлению пропускания тока, были выше, чем в продольном направлении на 19–57% (рис. 2б). Пропускание

повторного импульса тока в одном из поперечных направлений приводит к росту и выравниванию значений прочности в этом направлении и продольном. При пропуске повторного импульса тока в каждом из двух поперечных направлений наблюдается картина выравнивания предела прочности на срез по всем трем направлениям и роста его значений на 7–21%. Повторное пропускание импульсов тока в тех же направлениях не приводят к заметному увеличению прочности образцов

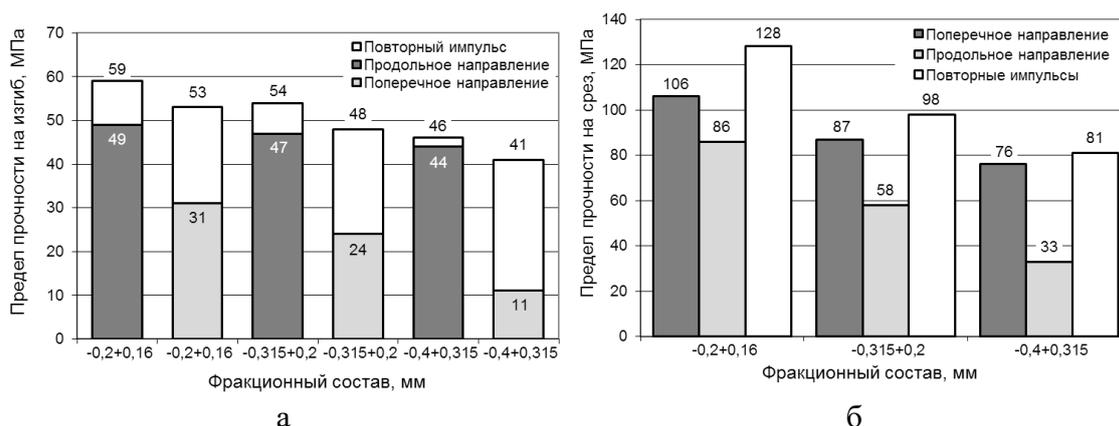


Рис. 2. Зависимость величины предела прочности при изгибе (а) и на срез (б) образцов из сферических порошков титанового сплава VT9 от фракционного состава, направления и количества импульсов электрического тока.

Стереологический анализ относительного количества контактных шеек $n_{ш}/N_{ч}$ и их относительных размеров $d_{ш}/D_{ч}$ по трем взаимно перпендикулярным сечениям образцов кубической формы (рис. 1б), проведенный с помощью программного комплекса обработки и анализа изображений «Autoscan», позволили объяснить повышение прочностных свойств образцов (таблица).

Физическая интерпретация этого очевидна: пропускание повторных импульсов электрического тока в направлениях, перпендикулярных первому импульсу, приводит не только к росту среднего диаметра контактных шеек на 7–39%, но и к увеличению их количества на 2–12% в поперечных направлениях. Выравнивание значений размеров и количества контактных шеек по трем взаимно перпендикулярным сечениям образца порошкового материала приводит к увеличению и выравниванию его механической прочности.

Полученные результаты определения относительных размеров контактных шеек, которые составили 0,1–0,2 размера частиц порошка, хорошо согласуются с данными, полученными в ходе измерений удельного электрического сопротивления образцов [2].

Таблица. Данные стереологического анализа экспериментальных образцов из сферических порошков титанового сплава ВТ9

Размер частиц, мм	Количество направлений пропускания электрических импульсов	Сечение образца	Количество шеек $n_{ш}$, шт.	Количество частиц $N_{ч}$, шт.	Средний размер шейки $d_{ш}$, мм	Средний размер частицы $D_{ч}$, мм	$n_{ш}/N_{ч}$	$d_{ш}/D_{ч}$
-0,2+0,16	1	продольное	4244	4582	0,026	0,161	0,926	0,161
		поперечное	3987	4533	0,016	0,164	0,879	0,098
	2	продольное	4293	4589	0,027	0,163	0,935	0,166
		поперечное	4087	4646	0,021	0,161	0,880	0,130
	3	продольное	4365	4674	0,027	0,161	0,934	0,168
		поперечное	4252	4594	0,026	0,162	0,926	0,161
-0,315+0,2	1	продольное	1945	2585	0,033	0,217	0,752	0,152
		поперечное	1798	2609	0,024	0,215	0,689	0,112
	2	продольное	2088	2685	0,034	0,213	0,778	0,160
		поперечное	1931	2724	0,030	0,210	0,709	0,143
	3	продольное	2169	2573	0,034	0,218	0,843	0,156
		поперечное	2105	2698	0,033	0,212	0,780	0,156
-0,4+0,315	1	продольное	851	1165	0,044	0,321	0,730	0,137
		поперечное	748	1172	0,040	0,319	0,638	0,125
	2	продольное	869	1161	0,044	0,322	0,748	0,137
		поперечное	794	1182	0,043	0,327	0,672	0,131
	3	продольное	872	1112	0,044	0,320	0,784	0,138
		поперечное	815	1147	0,044	0,326	0,711	0,135

Выводы. Проведенные исследования показывают возможность регулирования структуры и прочностных свойств образцов, полученных из порошков одного фракционного состава, как путем изменения технологических режимов ЭИС, так и путем изменения количества и направления пропускания импульсов электрического тока.

ЭИС является уникальным методом консолидации порошков, позволяющим получать широкий спектр материалов с высокой однородностью структуры и свойств, предназначенных для использования во многих отраслях техники. В тоже время физическая природа электроимпульсного воздействия, связанная с одномерной направленностью протекания электрического тока через порошок, позволяет сравнительно легко получать необходимый градиент структуры и свойств порошковых материалов в зависимости от их функционального назначения.

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что метод ЭИС является весьма перспективным для получения ФГМ и требует дальнейшего развития на новой элементной и материальной базе.

Литература

- [1] В. Кieback, А. Neubrand, Н. Riedek, Mater. Sci. Eng., A362, (2003) 81–105.
- [2] D. Minko and K. Belyavin, Int J Refractory Met Hard Mater, 59, (2016) 67–77.
- [3] V. M. Kaptzevich et al., X Intern Conf High Energurate Fabrication, Lublyana, Yugoslavia, 1989.
- [4] D. Minko, K. Belyavin, O. Kuznechik, VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology, Minsk, 2012.
- [5] S. G. Glazunov, V. G. Govorov, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 9, (1976) 84–90.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРОЦЕССА НА СТРУКТУРУ РАЗНОРОДНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ СВАРКЕ

С. В. Нескоромный, Е. Л. Стрижаков, А. А. Чуларис и Г. И. Инасаридзе

ФГОУ ВО Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, 344000 Россия
e-mail: nescoromniy@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018098

Трудоемкость изготовления конструкций из разнородных металлов сопряжена с разными их теплофизическими свойствами (температура плавления, тепло- и электропроводность), химическим взаимодействием (образование интерметаллидных соединений, карбидных и легкоплавких эвтектик), а также разнотолщинностью элементов, оказывающих влияние на условия теплоотвода и в целом на формирование структуры сварного соединения.

Для соединения деталей из цветных металлов рекомендуется применять твердофазные импульсные способы сварки, характеризующиеся скоростями относительной локальной пластической деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-4} - 10^{-5} \text{с}^{-1}$ [1–3]. В зависимости от температуры и времени взаимодействия, в зоне соединения могут развиваться диффузионные процессы, иногда снижающие качество соединений металлов с ограниченной взаимной растворимостью [3, 4].

Минимизировать развитие диффузионных процессов и сформировать соединение в твердой фазе возможно за счет снижения перемешивания разнородных металлов друг в друге; сокращая время пребывания металлов при температурах формирования неблагоприятной структуры за счет использования супержестких режимов воздействия.

Одним из способов сварки, удовлетворяющим

вышеперечисленным условиям является высоковольтная конденсаторная сварка (ВКС) разработанная в ДГТУ [2, 5].

Особенностями ВКС является использование электромагнитной энергии для реализации теплового и механического воздействия при протекании разряда тока через свариваемые детали и использования индукционно – динамического привода (ИДП). Принципиальная схема ВКС приведена на рис. 1.

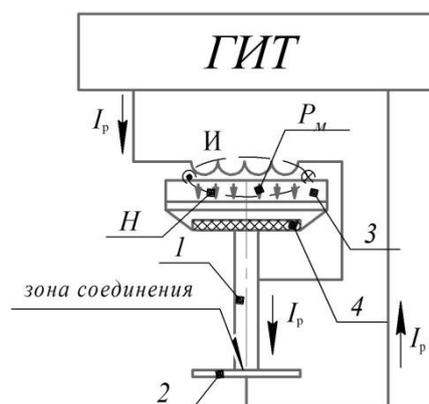


Рис. 1. Принципиальная схема реализации ВКС. ИДП представляет собой совокупность индуктора I с толкателем 3 различной массы. Толкатель 3 электрически изолирован от деталей 1 и 2 через диэлектрическую вставку 4 .

Накопленная энергия в батареях конденсаторов генератора импульсных токов (ГИТ) при срабатывании коммутирующего устройства обуславливает протекание тока I_p через ИДП, зону соединения и свариваемые детали 1 и 2 , разогревая приповерхностные слои металла, разрушая оксидные пленки и другие загрязнения. Образуется зазор равный высоте микронеровностей, возбуждается импульсная дуга, горящая в парах металла, которая инициирует очистку соединяемых поверхностей. При взаимодействии силовых линий магнитного поля H с индуцированными токами в толкателе 3 , возникает магнитное давление P_M в рабочей зоне ИДП, которое сближает свариваемые детали. При соударении деталей, расплавленный металл с оксидными пленками и загрязнениями выбрасывается из зоны контактирования на периферию стержневого элемента под действием кумулятивной струи.

Последовательное соединение ИДП со свариваемыми

детальями позволяет синхронизировать процесс термомеханического воздействия свариваемых деталей.

Цель исследований состоит в определении влияния регулируемой массы толкателя на структуру неразъемных соединений медь – латунь.

Экспериментальные исследования проводились на плоских образцах из латуни марки Л63 толщиной $\delta = 0,8$ мм со стержневыми элементами из меди марки М01 диаметром $D_{ст} = 10$ мм. Емкость накопительного блока ГИТ составляла 1800 мкФ, частота разряда тока $f = 2600$ Гц. Рабочее напряжение U варьировали в диапазоне 2,0–3,3кВ, Масса толкателя M составляла 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 кг.

За критерий качества соединяемых материалов был выбран параметр – усилие на отрыв. Структуру неразъемных соединений исследовали металлографическим, оптическим анализом.

Процесс ВКС был реализован синусоидальным затухающим разрядом без предварительного формирования свариваемых поверхностей с коротким их замыканием [6].

Характер изменения I_p , P_M представлен на рис. 2. Ток разряда и через каждые $1/2$ периода T меняет полярность, магнитное давление с течением времени уменьшается.

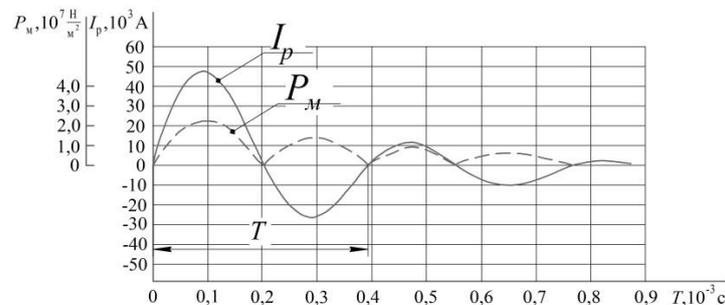


Рис. 2. Характер изменения тока разряда и магнитного давления во времени.

Баланс энергии при разряде батарей конденсаторов при ВКС можно определить следующим соотношением:

$$W_{ЕНЭ} = W_{\tau} + W_M \quad (1)$$

где $W_{ЕНЭ}$ - энергия, запасённая в емкостном накопителе энергии (ЕНЭ); Дж; W_{τ} - энергия, затраченная на выделение тепла в зоне соединения (Джоулево тепло, горение импульсной дуги), Дж; W_M - энергия, затрачиваемая на механическое воздействие

соединяемых деталей, Дж.

При подстановке всех составляющих, баланс энергии при ВКС примет следующий вид:

$$\frac{CU^2}{2} = (I_p^2 R t_p + UI_p t_{г.д.}) + \frac{LI_p^2}{2} \quad (2)$$

где C - ёмкость ЕНЭ, мкФ; U - напряжение заряда, В; L - индуктивное сопротивление разрядного контура, определяемое в основном спиралью индуктора N , нГн; I_p - разрядный ток, А; R - сопротивление разрядного контура установки, Ом; t_p - длительность процесса ВКС, с; $t_{г.д.}$ - длительность горения импульсной дуги при ВКС, с.

Предварительные расчеты показали, что для получения неразъемных соединений из разнородных металлов с прочностью не ниже $(0,6-0,8)\sigma_B$ соотношение энергий должно составлять $W_T/W_M = (60-70)\%/(40-30)\%$.

Одним из показателей энергии магнитного поля является магнитное давление, создаваемое индуктором на толкатель, которое можно определить экспериментально-расчетным путем [2]:

$$P_m = \frac{B^2}{2\mu_0} \cdot \sin^2 \omega t, \left(\frac{H}{M^2}\right) \quad (3)$$

где B - магнитная индукция, создаваемая индуктором, Тл.; μ_0 - магнитная постоянная, Гн/м.

Регистрацию магнитной индукции B в рабочей зоне ИДП производили миллитесламетром ТПУ-02 с бесконтактным измерительным зондом.

Величину импульса удельного магнитного давления $J_{уд.м.}$ (механическая составляющая процесса ВКС) определяли экспериментально-расчетным путем:

$$J_{уд.м.} = P_m \cdot t_B, \left(\frac{H \cdot c}{M^2}\right) \quad (4)$$

где t_B - время взаимодействия свариваемых поверхностей, с ($t_B \leq \frac{3}{4} T$).

Импульс удельного магнитного давления определяет относительную степень пластической деформации в зоне соединения ϵ_n , которую вычисляли экспериментально-расчетным путем по макрошлифам сварных соединений. Структура поперечного сечения сварных соединений и фазовый состав зоны соединения изучали по микрошлифам с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss EVO 50.

Металлографические исследования проводились на экспериментальных образцах, полученных высоковольтной конденсаторной сваркой. Микроструктура сварных соединений приведена на рис. 3а–3в.

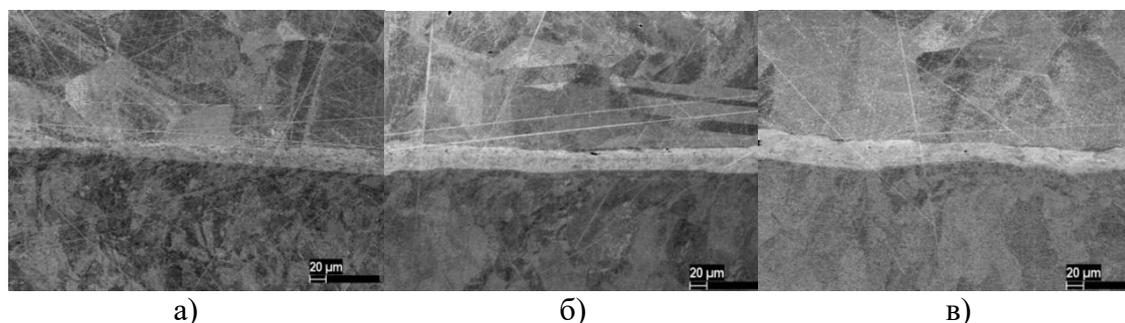


Рис. 3. Микроструктура соединений из разнородных сплавов, сверху латунь, внизу медь, при различной массе толкателя: $M = 0,5$ кг (а); $M = 2,0$ кг (б); $M = 4,0$ кг (в).

Металлографические исследования образцов при ВКС показали следующее. Зерна М01 имеют полиэдрическую структуру, характерную для микроструктуры отожженной меди в виде многогранников различной геометрии (рис. 3). В окрестностях зоны соединения (рис. 3а) выделяется зона мелких зерен меди в виде плоских узких измельченных образований, полученных в твердой фазе при воздействии короткого жесткого механического импульса, а также деформационные двойники (пересекающие все поля зерна меди), характерные для интенсивного механического воздействия при ВКС.

С увеличением массы толкателя, за счет инерционности системы, тепловое воздействие начинает превалировать над деформационным (рис. 3б, 3в). Оксидные включения в околошовной зоне меди отсутствуют, что не препятствует росту зерен.

Околошовная зона латуни (рис. 3а–3в) характеризуется разориентированными зернами α -фазы многогранной формы и более мелкими зернами β -фаз (темные включения), пронизанными малоугловыми границами узких двойников.

При уменьшении времени взаимодействия контактируемых поверхностей $t_{\text{в}}$ (рис. 3а) за счет уменьшения массы толкателя, зерна α - и β -фаз и двойники ориентированы к зоне соединения под углами, не превышающими 90° . С увеличением массы

толкателя (рис. 3в) в околошовной зоне происходит разворот зерен в плоскости (параллельные кристаллы темных и светлых тонов), развивается процесс собирательной рекристаллизация за счет кристаллографической подстройки отдельных граней контактирующих зерен и увеличения их в размерах. Увеличенные размеры зерен свидетельствуют об интенсивности процесса активации поверхностей контактирующих зерен за счет термомодеформационного воздействия.

Энергодисперсионный анализ распределения химических элементов поперек зоны сварного соединения при слабоинтенсивном термическом воздействии на металл переходной зоны не выявил диффузии цинка в медь из латуни, что свидетельствует о формировании сварного соединения в твердой фазе (рис. 4) [6].

В результате анализа экспериментальных образцов была определена степень относительной локальной пластической деформации $\epsilon_{л}$ и ширина зоны соединений y в зависимости от импульса удельного магнитного давления $J_{уд.м.}$ (рис. 5).

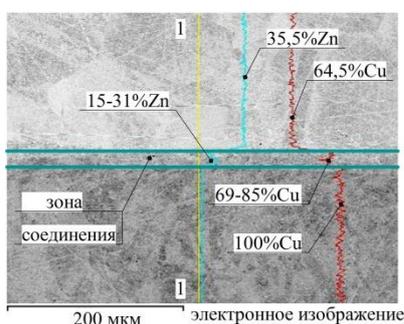


Рис. 4. Элементный состав соединения разнородных материалов (1–1 – зона анализа)

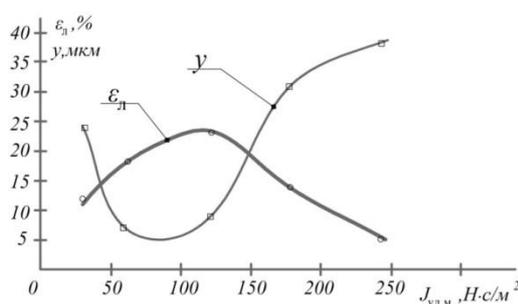


Рис. 5. Зависимости относительной локальной пластической деформации $\epsilon_{л}$ и ширины зоны сварного соединения y от импульса удельного магнитного давления $J_{уд.м.}$ при $W = 6,5$ кДж.

С увеличением массы толкателя импульс удельного магнитного давления возрастает, но при этом, за счет высоких скоростей охлаждения зоны соединения, величина относительной пластической деформации снижается.

За счет увеличения инерционности системы при повышении массы толкателя, ширина зоны термического воздействия возрастает.

Выводы. Одним из технологических приемов, влияющим на структуру зоны сварного соединения при высоковольтной конденсаторной сварке из разнородных цветных материалов является импульс удельного магнитного давления, характеризуемый массой толкателя индукционно – динамического привода.

Варьирование массы толкателя позволяет регулировать соотношение тепловой и механической составляющих процесса ВКС. Рекомендуемый диапазон $W_{\tau}/W_M = (60-70)\%/(40-30)\%$. С увеличением тепловой составляющей, в структуре соединения зерна приобретают форму широких образований. Превалирование механической составляющей способствует формированию структуры в форме узких деформационных двойников.

Литература

- [1] Г. В. Конюшков, Р. А. Мусин, Специальные методы сварки давлением, Саратов: Изд. Ай Пи Эр Медиа, 2009.
- [2] Е. Л. Стрижаков, С. В. Нескоромный, Д. В. Минько, Разрядно-импульсная обработка материалов: монография. Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2016.
- [3] Л. И. Маркашева, Г. М. Григоренко, В. В. Арсенюк, Физические основы формирования соединений в условиях сварки давлением, Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах: тр. международной конференции. Крым, 2002.
- [4] В. Ф. Мазанко, А. В. Покоев, В. М. Миронов и др., Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций, М.: Машиностроение, 2005.
- [5] С. В. Нескоромный, Е. Л. Стрижаков, Пат. 70839 Российская Федерация, МПК⁷ В23К 20/06. Устройство для ударной конденсаторной сварки стержневых деталей с плоским основанием, № 2007130908/22; заявл. 13.08.07; опубл. 20.02.2008, Бюл. № 5. 6 с.
- [6] Е. Л. Стрижаков, Сварочное производство, 3, (2015) 42–46.

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ДИФФУЗИОННАЯ СВАРКА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ SPS

**А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, М. М. Востоков,
В. Н. Чувильдеев, В. И. Копылов, М. К. Чегуров и
Н. А. Козлова**

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018099

В настоящее время ультрамелкозернистые (УМЗ) металлы и сплавы, полученные с использованием технологии равноканального углового прессования (РКУП) [1–3] вызывают повышенный интерес у исследователей. Это связано с обнаружением в УМЗ материалах сочетания высокой прочности и пластичности, коррозионной и радиационной стойкости, эффекта сверхпластичности и др. [1–7].

Одной из ключевых проблем, стоящих на пути активного использования УМЗ материалов, является проблема их сварки – традиционные технологии аргоно-дуговой или электронно-лучевой сварки, сопровождающиеся расплавлением металла, не могут обеспечить сохранения в сварном соединении УМЗ структуры с высокими физико-механическими свойствами. Такие твердофазные технологии как обычная диффузионная сварка или метод соединения изделий в условиях сверхпластической формовки требуют использования высоких температур и длительных времен выдержки, приводящих к росту зерен и, как следствие, к утрате всех уникальных свойств УМЗ материалов.

Большие перспективы для получения высокопрочных сварных соединений имеет технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, в иностранной литературе используется термин «Spark Plasma Sintering»), основная идея которой состоит в

высокоскоростном (до 2500 °C/min) нагреве материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания через образец миллисекундных импульсов постоянного импульсного тока большой мощности с одновременным приложением давления [8–10]. Это позволяет получать высокоплотные структуры в УМЗ материалах при одновременном снижении оптимальной температуры спекания [8–11]. Высокие скорости нагрева и возможность ускорения диффузии при пониженных температурах нагрева имеют важное значение для ограничения роста зерен и сохранения УМЗ структуры в материале [8–11]. Отметим, что получение высокоплотного сварного соединения, имеющего прочность не меньше прочности основного металла, является сложной научной задачей – для формирования высокоплотной структуры необходимо обеспечить длительную выдержку материала при повышенной температуре, в то время как для сохранения УМЗ структуры необходимо ограничить процессы роста зерен за счет сокращения длительности процесса. Решение этой задачи может быть обеспечено за счет «включения» в условиях высокоскоростного нагрева УМЗ металлов дополнительного механизма диффузионного массопереноса, связанного с неравновесными границами зерен.

Целью работы является исследование возможности использования технологии ЭИПС для диффузионной сварки высокопрочных коррозионно-стойких УМЗ титановых сплавов, используемых в атомном машиностроении.

В качестве объекта исследования выступали образцы псевдо- α сплава Ti–4.73%Al–1.88%V (промышленное обозначение ПТЗВ), используемого для изготовления теплообменного оборудования современных ядерных энергетических установок. УМЗ структура в сплаве формировалась методом РКУП. Для диффузионной сварки образцов $7 \times 7 \times 3.5$ мм³ использовалась установка «Dr. Sinter model SPS-625». Уровень шероховатости поверхности варьировался за счет полировки алмазной пастой различного уровня дисперсности. Скорость нагрева варьировали от 10 до 350 °C/мин, температуру сварки – от 600 до 900°C, величину приложенного давления – от 50 до 100 МПа. Величина усадки и скорости усадки (S) контролировалась при помощи дилатометра, входящего в состав установки «Dr. Sinter model SPS-625».

Исследования структуры проводились с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Измерения микротвердости проводили с использованием твердомера Duramin Struers-5. Электрохимические исследования проводили в водном растворе $10\% \text{HNO}_3 + 0.2\% \text{HF}$ с помощью потенциостата-гальваностата Р-8. На основе анализа тафельных участков потенциодинамических зависимостей «потенциал–плотность тока» в полулогарифмических координатах определялась плотность тока коррозии ($i_{кор}$), пропорциональная скорости коррозии материала в данной среде. В исходном состоянии сплав характеризуется неоднородным распределением зерен по размерам. Средний размер зерна варьируется от 10–20 до 50–100 мкм. Средний размер зерна после $N = 4$ циклов РКУП составляет 0.2–0.5 мкм. (Более подробно см. [5]). Анализ зависимостей $S(T)$ показывает, что в УМЗ образцах процесс сварки начинается при более низких температурах чем для крупнозернистых образцов (рис. 1а). Более высокая скорость усадки в образцах крупнозернистых сплавов связана с более низкими механическими свойствами этих образцов – величина предела текучести УМЗ сплава в 1.5–2 раза больше, чем крупнокристаллического сплава [5]. Это приводит к ускорению скорости пластической деформации крупнокристаллического сплава по сравнению с УМЗ сплавом при одной и той же величине приложенного напряжения. Этот факт свидетельствует, по нашему мнению, о том, что скорость диффузионного рассасывания пор в УМЗ сплавах лимитируется процессом зернограничной диффузии, в то время как в крупнокристаллических сплавах – скоростью процесса пластической деформации. Интересно отметить, что в случае крупнокристаллических сплавов увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению скорости усадки (интенсивности процесса сварки), в то время как в УМЗ сплавах при увеличении скорости нагрева наблюдается увеличение скорости усадки (рис. 1б). Обобщение результатов структурных исследований подтверждает наблюдаемый эффект ускорения свариваемости УМЗ сплавов – электронно-микроскопические исследования показывают, что средний размер и объемная доля пор в УМЗ образцах оказывается заметно меньше, чем в крупнозернистых материалах (рис. 2).

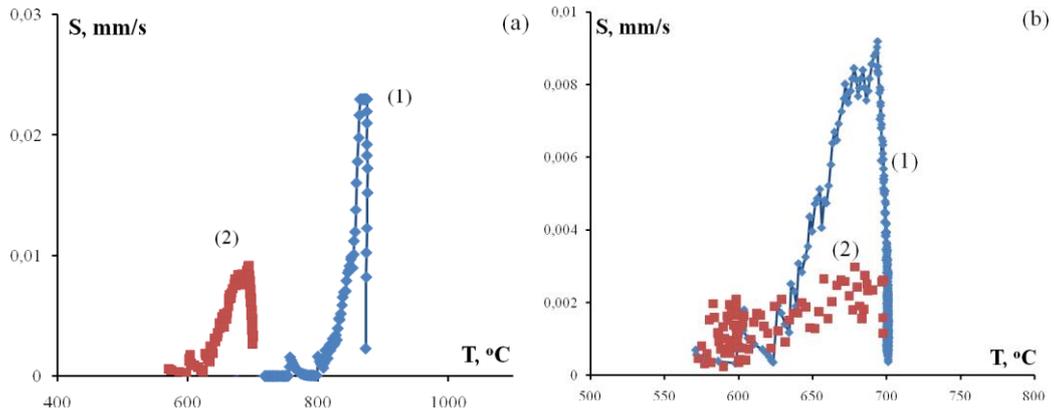


Рис. 1. Температурные зависимости скорости усадки $S(T)$ при диффузионной сварке образцов титанового сплава при давлении 50 МПа: а) зависимости $S(T)$ для образцов крупнозернистого (1) и УМЗ сплава при скорости нагрева 50 °С/мин; б) зависимости $S(T)$ для образцов УМЗ сплава при скоростях нагрева 10 °С/мин (1) и 350 °С/мин (2).

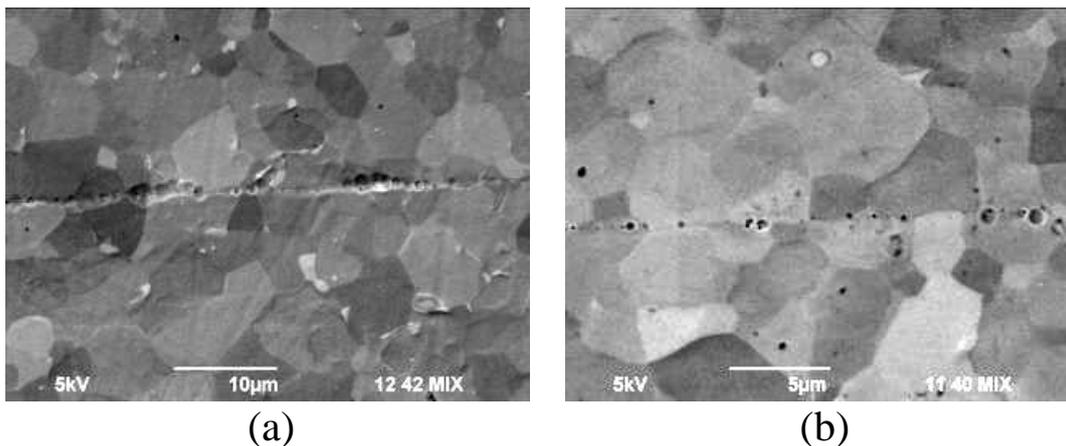


Рис. 2. Сварное соединение из крупнокристаллического (а) и УМЗ (б) сплава, полученное в одинаковых температурно-скоростных режимах сварки: температура сварки 1030°С (выше температуры рекристаллизации), скорость нагрева 50 °С/мин.

Данный эффект обусловлен уменьшением скорости роста зерен в условиях высокоскоростного нагрева, что приводит к формированию более мелкозернистой структуры. Это сопровождается уменьшением характерного масштаба диффузионного массопереноса x , величина которого в УМЗ металлах пропорциональна размеру зерна $x = d/2$, и, как следствие, к уменьшению характерного времени диффузионного массопереноса $\tau_{\text{diff}} = \delta D_b / x^3$, где δ – ширина границы зерна, D_b – коэффициент зернограничной диффузии.

Отметим, что технология ЭИПС позволяет получать сварные соединения очень маленькой толщины (рис. 2а), что существенно повышает эксплуатационную надежность сварных конструкций. Исследования механических свойств показывают, что твердость сварных швов, полученных с использованием технологии ЭИПС при температурах ниже температуры рекристаллизации, соответствует твердости основного металла, измеряемой на расстоянии не менее, чем три толщины стенки сварного изделия от края шва (рис. 3).

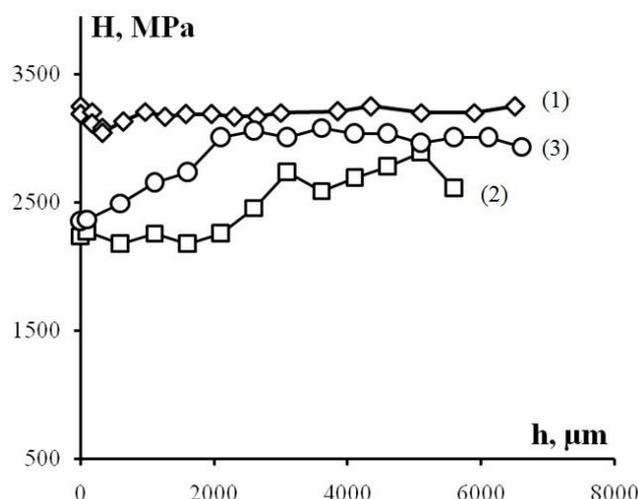


Рис. 3. Распределение микротвердости в поперечном сечении сварных соединений УМЗ титанового сплава, полученных с использованием различных технологий сварки: (1) – высокоскоростная диффузионная сварка методом ЭИПС; (2) – аргоно-дуговая сварка, (3) – электронно-лучевая сварка. На рис. 3 величина h – расстояние от центра шва.

Сравнивая между собой потенциодинамические зависимости для образцов крупнокристаллического и УМЗ сплава после диффузионной сварки следует отметить, что плотность тока коррозии ($i_{кор}$) сварных соединений из УМЗ сплава оказывается меньше плотности тока сварных соединений из крупнокристаллических сплавов, полученных по аналогичным температурно-скоростным режимам сварки (таблица 1). Отметим, что с повышением температуры сварки различие в коррозионной стойкости между сварными соединениями из крупнокристаллических и УМЗ сплавов увеличивается – после сварки при температурах 600, 700 и 800°C отношение плотности

тока коррозии в сварных соединениях из УМЗ и крупнокристаллического сплава составляет 1.6, 1.7 и 2.1, соответственно. Это, по-видимому, связано с ростом зерен, приводящего при повышении температуры к увеличению локальной концентрации коррозионно-активных примесей (ванадий, алюминий) на мигрирующих границах зерен сплава (более подробно см. [5]).

Таблица 1. Результаты электрохимических исследований сварных соединений из крупнокристаллического и УМЗ сплава (скорость нагрева 50 °С/мин, давление 50 МПа).

Состояние	Температура сварки методом ЭИПС (°С)	Плотность тока коррозии $i_{кор}$ (мА/см ²)
Исходное (крупнокристаллическое) состояние	600	1.15
	700	1.70
	800	0.25
УМЗ состояние	600	0.70
	700	1.00
	800	0.12

Анализ результатов показывает, что увеличение скорости нагрева (V_H) приводит к повышению коррозионной стойкости сварных соединений: величина $i_{кор}$ для сварного соединения УМЗ сплава полученного при $V_H = 50$ °С/мин составляет 0.98 мА/см², а при $V_H = 200$ °С/мин – $i_{кор} = 0.5$ мА/см². Плотность тока для сварных соединений из крупнокристаллических сплавов, полученных при $V_H = 50$ и 200 °С/мин величина $i_{кор}$ составляет 2.5 и 2.8 мА/см², соответственно. Таким образом можно утверждать, что коррозионная стойкость сварных соединений УМЗ сплавов оказывается выше, чем коррозионная стойкость сварных соединений из крупнокристаллических материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-13-00066).

Литература

- [1] V. M. Segal, I. J. Beyerlein, C. N. Tome, V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation, New York: Nova Science Publishers, 2010.
- [2] V. M. Segal, Equal channel angular extrusion (ECAE). In book

Severe Plastic Deformation Technology, Ed. Rosochowski E. Whittles Publishing: Dunbeath, UK, 2017.

[3] V. Segal, *Materials*, 11(7), (2018) 1175.

[4] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature*, 419, (2002) 912–915.

[5] V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, A. V. Nokhrin, P. V. Tryaev, N. A. Kozlova, N. Yu. Tabachkova, Yu. G. Lopatin, A. V. Ershova, A. S. Mikhaylov, M. Yu. Gryaznov, M. K. Chegurov, *J. Alloys Comp.*, 723, (2017) 354–367.

[6] P. A. Андриевский, *Успехи физических наук*, 184(10), (2014) 1017–1032.

[7] I. Ratochka, O. Lykova, I. Mishin, E. Naydenkin, *Mater. Sci. Eng. A*, 731, (2018) 577–582.

[8] M. Tokita, *Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3)*, In *Handbook of Advanced Ceramics*, Academic Press, 2013.

[9] V. N. Chuvil'deev, D. V. Panov, M. S. Boldin, A. V. Nokhrin, Yu. V. Blagoveshensky, N. V. Sakharov, S. V. Shotin, D. N. Kotkov, *Acta Astronautica*, 109, (2015) 172–176.

[10] E. Olevsky, D. Dudina, *Field-Assisted Sintering*, Springer Int. Publ., 2018.

[11] V. N. Chuvil'deev, Yu. V. Blagoveshchenskiy, A. V. Nokhrin, M. S. Boldin, N. V. Sakharov, N. V. Isaeva, S. V. Shotin, O. A. Belkin, A. A. Popov, E. S. Smirnova, E. A. Lantsev, *J. Alloys Comp.*, 708, (2017) 547–561.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКАХ WC–Co НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ SPS

**А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, В. Н. Чувильдеев,
Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, П. В. Андреев,
К. Е. Сметанина, А. А. Мурашов, С. В. Шотин и
А. Ю. Зеленов**

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018100

Введение. Твердые сплавы на основе карбида вольфрама обладают уникальным сочетанием высокой прочности, твердости и износостойкости, что делает их незаменимыми в качестве материалов для изготовления износостойкого металлорежущего инструмента. Дальнейшее повышение механических свойств твердых сплавов прежде всего связывают с формированием в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Для этого в качестве исходного материала используются нано- и ультрадисперсные порошки WC, а также новые технологии их спекания.

Перспективным методом получения материалов с высокоплотной УМЗ структурой является технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, в иностранной литературе используется термин «Spark Plasma Sintering») [1–3]. Основная идея метода ЭИПС состоит в высокоскоростном нагреве порошковых материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку и образец постоянного импульсного тока большой мощности с одновременным приложением давления. Высокие скорости

нагрева способствуют ограничению роста зерен и формированию однородной высокоплотной УМЗ структуры при пониженных температурах спекания.

Перспективным методом получения нанопорошков тугоплавких карбидов является метод плазмохимического синтеза [4–6], обеспечивающий протекание химических реакций за времена порядка сотых долей секунды и большую скорость охлаждения, что позволяет ограничить рост зародышей и обеспечить необходимые условия для получения наночастиц карбида вольфрама. Отличительной особенностью плазмохимических порошков является повышенная концентрация кислорода на поверхности частиц, что приводит к «обеднению» их поверхностного слоя по углероду и, как следствие, изменению кинетики спекания, появлению η -фазы, способствующей снижению прочности твердого сплава и др. [4, 6].

Целью работы является исследование влияния концентрации свободного углерода на кинетику электроимпульсного плазменного спекания УМЗ твердых сплавов WC–Co. В первой части работы анализируется влияние концентрации свободного углерода, изначально содержащегося в нанопорошках WC–Co после плазмохимического синтеза, а во второй части работы рассматривается влияние концентрации свободного углерода, вносимого в форме коллоидного графита в нанопорошки WC–Co путем перемешивания в планетарной мельнице.

Материалы и методики. В качестве исходных материалов использованы нанопорошки карбида вольфрама с различным содержанием углерода, содержание которого в исходных нанопорошках (C_n) было меньше равновесной концентрации $C_{равн} = 6.14$ вес. %. Кобальт на поверхность наночастиц наносился методом осаждения из раствора. Избыточный (свободный) углерод ($C_{изб}$) вносился в нанопорошки WC–Co–VC путем их перемешивания с коллоидным графитом в планетарной мельнице «Pulverisette 6» и гомогенизаторе «Heilscher UP200pt».

Спекание порошков осуществлялось на установке «Dr.Sinter model SPS-625» по двухстадийному режиму: I этап – низкотемпературная (600–800°C, 2 ч) дегазационная выдержка для удаления с поверхности частиц порошка адсорбированного

кислорода; II этап - высокотемпературная выдержка при заданной температуре спекания T_{sps} . Скорость нагрева до начала стадии дегазационной выдержки составляла $V_{\text{H}} = 100$ °С/мин; дальнейший нагрев осуществлялся со скоростью от 5 до 60 °С/мин. Спекание проводилось в вакууме 4 Па. Величина приложенного одноосного давления составляла 70 МПа.

С использованием дилатометра, входящего в состав установки «Dr. Sinter model SPS-625», в режиме непрерывного нагрева измерялась эффективная усадка (L_{eff} , мм). Процедура пересчета температурной зависимости $L_{\text{eff}}(T)$ в графики уплотнения $\rho/\rho_{\text{th}}-T$ подробно описана в [7] (здесь ρ_{th} – теоретическая плотность твердого сплава).

Фазовый состав образцов исследовался при помощи рентгеновского дифрактометра «Shimadzu XRD-700» (излучение $\text{CuK}\alpha$, скорость сканирования 0.5 °/min). Твердость по Виккерсу (H_{V}) измерялась на твердомере Duramin-5 «Struers» при нагрузке 2 kg. Коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) рассчитывался по методу Палмквиста. Размер зерен и объемную долю аномально крупных зерен, а также размер и объемную долю пор определялся при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490.

Результаты и обсуждение.

Описание экспериментальных результатов. Проведенные исследования показывают, что зависимость $\rho/\rho_{\text{th}}(T_{\text{sps}})$ для всех исследуемых сплавов имеет немонотонный характер с максимумом. В частности, для образцов сплава WC–10%Co–1%VC с содержанием углерода 5.29 вес. % увеличение температуры ЭИПС от 1000 до 1050°С ($V_{\text{H}} = 30$ °С/мин) приводит к повышению плотности от 95.54 до 96.28%, а при дальнейшем повышении T_{sps} до 1100°С плотность твердого сплава уменьшается до $\rho/\rho_{\text{th}} = 96.09\%$. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что объемная доля частиц η -фазы при этом практически не изменяется и варьируется в интервале от 12 до 14%.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что в структуре твердых сплавов после ЭИПС формируется бимодальная структура и при повышении температуры спекания наблюдается увеличение среднего размера зерна одновременное

увеличение объемной доли крупных (аномальных) зерен. Например, для твердого сплава WC–10%Co–1%VC повышение температуры ЭИПС от 1000 до 1100°C (при скорости нагрева $V_n = 30$ °C/мин) приводит к увеличению среднего размера зерен от 1.2 до 2.3–2.4 мкм и увеличению объемной доли аномально крупных зерен от 3–5 до 56–62%.

Исследования влияния углерода, содержащегося в исходных нанопорошках (C_n), показывают, что увеличение содержания углерода C_n в твердом сплаве WC–3%Co–0.7%VC от 5.46 до 5.77% приводит к незначительному уменьшению среднего размера зерна от 1.4 до 1.0 мкм, уменьшению объемной доли аномально крупных зерен от 15–20 до 11–13%, а также уменьшению объемной доли пор от 3 до 0.7% (средний размер пор составляет 0.2–0.3 мкм и не зависит от содержания углерода). Следует отметить, что анализ результатов РФА свидетельствует о том, что при увеличении содержания углерода в исходных нанопорошках от 5.46 до 5.77% наблюдается уменьшение объемной доли η -фазы от 28 до 20%. Отметим также, что одновременно с этим наблюдается повышение микротвердости сплава WC–3%Co–0.7%VC от 18.5 до 23 ГПа, а трещиностойкости – от 6.2 до 8.1 МПа·м^{1/2}.

Отметим, что масштаб влияния углерода (в интервале концентраций 5.09–5.75 вес.%) содержащегося в наночастицах карбида вольфрама (C_n) на параметры структуры, фазовый состав и механические свойства твердых сплавов с 6%Co и 10%Co оказывается существенно меньше – после ЭИПС в этих сплавах также формируется ярко выраженная бимодальная структура, но при этом средний размер зерна, объемная доля крупных зерен, объемная доля частиц η -фазы, а также микротвердость и трещиностойкость в пределах экспериментальной ошибки не изменяются. Микротвердость сплава WC–6%Co–1%VC составляет $H_v = 17.7–19.8$ ГПа, а трещиностойкость – $K_{Ic} = 7.1–7.6$ МПа·м^{1/2}.

Исследования влияния свободного углерода на структуру и свойства твердых сплавов проводились на примере сплава WC–10Co–1VC с различным начальным содержанием углерода (5.09 и 5.55 вес. %). Максимальная концентрация коллоидного графита, вводимого в состав твердого сплава, не превышала 1 вес. %.

Проведенные исследования показывают, что при увеличении содержания свободного коллоидного углерода (графита) наблюдается уменьшение объемной доли η -фазы от 35 до 0%, но одновременно с этим наблюдается существенное увеличение объемной доли крупных зерен от 5 до ~ 40 об. %. Таким образом можно сделать вывод, что введение свободного углерода позволяет уменьшить интенсивность распада монокарбида вольфрама и образования частиц η -фазы, но провоцирует аномальный рост зерен в исследуемых мелкозернистых твердых сплавах с пониженным содержанием углерода. Отметим также, что одновременно с этим объемная доля пор уменьшается от 2–3% до 0–0.5% (средний размер пор не изменяется и составляет 0.2–0.3 мкм). Микротвердость сплава WC–10Co–1VC при этом достигается 17.9–18.6 ГПа, а трещиностойкость – 9.0–9.2 МПа·м^{1/2}.

Анализ влияния углерода в нанопорошках карбида вольфрама. Проанализируем влияние содержания углерода, присутствующего в исходных нанопорошках WC после плазмохимического синтеза на кинетику высокоскоростного спекания твердых сплавов WC–Co–VC. Для этого рассчитаем энергию активации SPS твердых сплавов (Q_{sps}). Величину энергии активации процесса уплотнения можно определить по углу наклона зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$ представленной в двойных логарифмических координатах, от обратной температуры T_m/T : $\ln(\ln[(\rho/\rho_{th})/(1-\rho/\rho_{th})]) - T_m/T$ (более подробно см. [7]). (Здесь T_m – температура плавления кобальтовой связи в К).

Проведенный анализ показывает, что изменение содержания углерода в нанопорошках карбида вольфрама не оказывает существенного влияния на энергию активации SPS – значения энергии активации спекания Q_{sps} составляют $\sim 30 kT_m$ для УМЗ сплава WC–3%Co–0.7%VC и $\sim 20 kT_m$ для УМЗ сплава WC–6%Co–1%VC.

Интересно отметить, что введение свободного углерода в виде коллоидного графита оказывает более существенное влияние на энергию активации SPS – увеличение содержания углерода $C_{изб}$ от 5.59 до 6.55% в порошках WC–10%Co за счет «введения» свободного углерода приводит к увеличению энергии активации SPS от 20.2 до 22.3–23.8 kT_m .

Анализ влияния содержания кобальта. Анализ результатов с использованием описанной в [7] модели показывает, что увеличение содержания кобальта от 3 до 10% приводит к уменьшению энергии активации SPS от 30.4 до 16.5 kT_m .

Следует отметить, что полученные значения энергии активации SPS близки к энергии активации зернограничной диффузии углерода в кобальте. С этой точки зрения, уменьшение энергии активации зернограничной диффузии с увеличением содержания кобальта в составе нанопорошков WC-Co-VC может быть связано с уменьшением концентрации углерода в твердом растворе на основе кобальта. Внедренные в октаэдрические пустоты ГЦК решетки кобальта атомы углерода уменьшают диффузионную проницаемость границы зерна кобальта, уменьшая, тем самым, интенсивность процесса диффузии атомов вольфрама в кобальте и, следовательно, уменьшая интенсивность процесса спекания твердого сплава WC-Co.

При увеличении содержания кобальта и при одинаковой объемной доле образовавшейся η -фазы, образующейся в результате взаимодействия монокарбида вольфрама с кобальтом ($2WC + 2Co \rightarrow Co_2W_4C + 3C$), концентрация углерода в кобальте уменьшается. Это приводит к увеличению диффузионной проницаемости границ зерен кобальта и, соответственно, к ускорению процесса SPS твердых сплавов WC-Co.

Данный вывод хорошо согласуется с результатами исследования влияния свободного углерода, вводимого в виде коллоидного графита, на кинетику спекания УМЗ твердого сплава WC-10Co – как было показано выше, увеличение содержания углерода приводит к увеличению энергии активации SPS от 20.2 до 23.8 kT_m .

Заключение. Проведены исследования влияния углерода на кинетику электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) нанопорошковых композиций WC-Co-VC. Показано, что увеличение содержания углерода позволяет увеличить плотность и уменьшить объемную долю частиц η -фазы, а также получить образцы твердых сплавов с высокой твердостью и трещиностойкостью. Показано, что уменьшение содержания кобальта и увеличение содержания свободного углерода приводит к увеличению энергии активации ЭИПС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-73-10177).

Литература

- [1] M. Tokita, Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3). In Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.), Academic Press., 2013.
- [2] Z. A. Munir, D. V. Quach, J. Amer. Ceram. Soc., 94 (2011) 1–19.
- [3] E. Olevsky, D. Dudina, Field-Assisted Sintering. Springer Int. Publ., 2018.
- [4] Н. В. Исаева, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Благовещенская, Ю. И. Мельник, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, А. Г. Астахов, Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 3, (2013) 7–14.
- [5] V. N. Chuvil'deev, Yu. V. Blagoveshchenskiy, A. V. Nokhrin, M. S. Boldin, N. V. Sakharov, N. V. Isaeva, S. V. Shotin, O. A. Belkin, A. A. Popov, E. S. Smirnova, E. A. Lantsev, J. Alloys Comp., 708, (2017) 547–561.
- [6] P. V. Krasovskii, O. S. Malinovskaya, A. V. Samokhin, Y. V. Blagoveshchenskiy, V. A. Kazakov, A. A. Ashmarin, Appl. Surface Sci., 339, (2015) 46–54.
- [7] В. Н. Чувильдеев, М. С. Болдин, Я. Г. Дятлова, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян, Неорганические материалы, 51(10), (2015) 1128–1134.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ

С. А. Оглезнева, К. Л. Саенков и М. Н. Порталов

ФГБУО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия
e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018101

Целью работы является исследование влияния температурно-временных параметров спекания и искрового плазменного спекания порошков на структуру, физико-механические и триботехнические свойства порошковых карбидосталей системы Fe–Ni–TiC, используемых в качестве матрицы алмазного инструмента.

Инструмент на металлических связках применяется для обработки различных труднообрабатываемых материалов, таких, как твёрдые сплавы, синтетические и природные керамические материалы. Эффективность его работы зависит от свойств связки (матрицы) [1]. Исследования показали, что более износостойкими являются сплавы, содержащие в своём составе твёрдые фазы, которые равномерно распределены в более вязкой и мягкой фазе [1]. Для улучшения свойств инструментов обычно варьируют дисперсность и химический состав связок [2–4]. Другим направлением улучшения характеристик инструмента является использование связок со структурой метастабильного аустенита [5], который в процессе работы (нагружения) превращается в мартенсит деформации и обеспечивает формирование различных по твердости фаз.

Для получения образцов использовали смеси микродисперсных порошков: 78% Fe (ВМС, ГОСТ 9849-86) + 14% Ni (ПНК УТЗ, ГОСТ 9722-97) + 8% TiC (карботермический). Порошки смешивали, гранулировали с 4%-ным водным раствором поливинилового спирта. Далее производили холодное

прессование шихты под давлением 450 МПа в пресс-форме и отжиг для снятия внутренних напряжений в вакуумной электропечи при температуре 550°C, 1 час, затем брикеты спекали в вакуумной печи при различных температурах и выдержках (таблица 1), а также искровым плазменным спеканием (ИПС) установке Dr. Sinter SPS-1050b (SPS Syntex Inc., Япония). Микроструктуру исследовали на шлифах на оптическом микроскопе «Axiovert 40 mat». Микротвердость (HV) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76. Для выявления зеренной структуры использовали тепловое травление шлифов в вакууме при $t^\circ = 900^\circ\text{C}$, 30 мин. Измерение размера зерна выполняли по методу измерения длин хорд по ГОСТ 5639-82 на изображениях шлифа с использованием ПО (Gwydion SoftWare). Фазовый состав анализировали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в K_α -Cu излучении, используя полнопрофильный анализ Ритвельда. В качестве меры концентрационной неоднородности никеля в образцах использовали коэффициент вариации концентрации (КВК), равный отношению корня квадратного из дисперсии концентрации к ее среднему значению. Концентрацию никеля определяли с помощью электронного микроскопа Teskan Vega 3. Твердость образцов измеряли по методу Бринелля по ГОСТ 9013-59. Предел прочности и модуль Юнга определяли на установке INSTRON 5885, по ГОСТ 1497-84. Испытания на изгиб проводили на установке Neckert FP 100/1 по ГОСТ 14019-80. Карбидостали и алмазный инструмент испытывали на износ при трении по контртелу из корунда на машине трения СМЦ-2 при частоте 300 об/мин по методике [6], вычисляли коэффициент шлифования как отношение потери масс образца и контртела.

Рентгенофазовым анализом установлено, что после спекания в карбидосталях «железо–никель–карбид титана» сформировалась аустенито-мартенситная структура различной степени дисперсности (таблица 1). Как показал анализ результатов, повышение температуры спекания привело к снижению пористости и росту размера зерна; физико-механические свойства карбидосталей более всего зависели от пористости (таблица 1). Размер зерна после ИПС был существенно меньше, порядка размеров частиц порошков, физико-механические

характеристики были сопоставимы со значениями сталей, спеченных при максимальных температуре и выдержке (вар. 4).

Таблица 1. Физико-механические свойства и структурно-фазовые характеристики карбидосталей.

№	Темпера- тура, °С/время спекания, ч	Порис- тость, %	Микр отвер- дость $HV_{0,05}$	КВК Ni	Объем аустенита до/после терния, γ , %	Размер зерна, d , мкм	Твер- дость, HV	Предел прочн., σ изг, МПа	Мо- дуль Юнга, E , МПа
1	900/5	14±2	146±5	4,9	95,2/6,3	45±8	98±10	515±50	5600
2	900/5, 1000/2	11±2	157±5	7,7	82,3/4,6	53±11	107±10	525±50	5900
3	900/5, 1000/2, 1100/2	8±1	183±5	3,1	82,8/16	61±12	120±10	615±60	6100
4	900/5, 1000/2, 1100/2, 1200/2	5±1	199±6	5,2	83,2/62,1	71±16	135±14	650±65	7100
5	ИПС 950/0,1, давление 30 МПа	5±1	220±6	19,1	79,1/4,4	11±5	176±15	655±65	-

Установлена немонотонная зависимость коэффициента вариации концентрации никеля от температуры спекания с максимумом на 1000 °С. Наибольшее значение КВК имели образцы № 2, спечённые при температурах 900–1000 °С (таблица 1). При этих температурах спекание происходило в двухфазной области – при образовании γ -фазы из α -фазы железа, поэтому никель растворился неравномерно. КВК никеля в карбидосталях после ИПС был значительно выше, чем после спекания без давления, что обусловлено коротким временем изотермической выдержки.

По результатам триботехнических испытаний карбидосталей и определения $K_{\text{шлиф}}$ установлено, что наиболее низкие значения (самый малый износ) имели образцы №2 и 5. В этих сталях сформировалась наиболее неоднородная структура, которая провоцировала значительное превращение аустенита в мартенсит (табл. 1), упрочняя металлическую связку. Зависимость $K_{\text{шлиф}}$ от времени испытаний показала уменьшение $K_{\text{шлиф}}$ с течением времени у всех образцов, что свидетельствует об упрочнении

материалов при нагрузке. При спекании сплавов при высоких температурах и длительных выдержках (№4) формируется стабильный аустенит в большом количестве и износостойкость такой структуры невысока. Стали, спеченные при относительно невысоких температурах (900°C, образцы № 1), обладают более высокой пористостью и более низкими физико-механическими свойствами и износостойкостью. Убывающая во времени функция коэффициента шлифования связана с накоплением дефектов структуры и течением инкубационного периода для превращения метастабильного аустенита в мартенсит деформации.

По описанной выше методике на основе карбидосталей были изготовлены образцы алмазного инструмента с добавлением к каждому составу 7,5 масс. % (12,5 об.) синтетических алмазов (зернистость 315/250).

Триботехнические испытания показали, что наиболее низкими значениями $K_{\text{шлиф}}$ (высокой износостойкостью) обладают образцы алмазного инструмента, спеченные при температурах 900–1000°C (как и карбидостали), с самым высоким значением КВК и большим объемом аустенито-мартенситного превращения; самое высокое значение $K_{\text{шлиф}}$ установлено у материалов, спеченных при 1200°C. Наблюдали аналогичные зависимости $K_{\text{шлиф}}$ от времени – его снижение с течением времени испытаний, обусловленное инкубационным периодом распада метастабильного аустенита (кроме образцов после спекания при 1200°C). Абсолютные значения $K_{\text{шлиф}}$ алмазного инструмента принимали значение от 7,2 до 0,5, и от 0,17 до 0,05 для образцов материалов после ИПС.

Таким образом, в результате исследований установлено, что с возрастанием температуры и длительности спекания карбидосталей увеличивается размер зёрен, уменьшается пористость и возрастают значения физико-механических свойств. Наибольшая неоднородность распределения никеля и наиболее полный распад метастабильного аустенита при трении установлены в системах, спеченных в двухфазной области (900–1000°C).

Определено, что наилучшей износостойкостью при трении по корунду обладали карбидостали и алмазный инструмент,

спеченные в двухфазной области (900–1000°C), благодаря упрочнению за счет фазового превращения метастабильного аустенита в мартенсит деформации при трении.

Установлено, что физико-механические характеристики композиционных материалов более всего зависели от пористости, а триботехнические – от объема фазового превращения, определяемого, в свою очередь, коэффициентом вариации концентрации легирующих.

ИПС формирует структуру с более мелким зерном, метастабильным аустенитом, обеспечивающими повышение физико-механических свойств, а триботехнические и эксплуатационные свойства карбидосталей и алмазного инструмента были на порядок лучше, чем после обычного спекания.

Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-48-590224.

Литература

- [1] В. А. Верещагин, В. В. Журавлев, Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия, Мн.: Наука и техника, 1991.
- [2] А. А. Зайцев, Разработка дисперсно-упрочненных наночастицами металлических связок и технологии получения алмазосодержащих сегментов для режущего инструмента: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.16.06), Москва, 2015.
- [3] А. Л. Маслов, Разработка композиционных связок импортозамещающего алмазно-гальванического инструмента, упрочненных нанодисперсными порошками алмаза и оксида алюминия: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.16.06), Москва, 2015.
- [4] А. А. Зайцев, В. В. Курбаткина, Е. А. Левашев, Изв. Вузов. Цветная металлургия, 2, (2008) 57–59.
- [5] С. А. Оглезнева, Трение и износ, 32(4), (2011) 409–414.
- [6] С. А. Оглезнева, Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 5, (2000) 65–67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРОШКОВ ГРАФИТА И МЕДИ ПРИ СПЕКАНИИ

С. А. Оглезнева, А. И. Талай и Н. Д. Оглезнев

ФГБУО Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, 614990 Россия
e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018102

Интеркалированные атомами металлов углеродные формы приобретают уникальные магнитные и электрические свойства. Однако, изготовление меднографитовых материалов считается технологически непростой задачей, так как медь не взаимодействует с графитом, а структура и функциональные свойства углеродных структур не достаточно исследованы. Обычно интеркалирование графита металлами производят путем нагрева его с солями соответствующих металлов [1, 2], где кислотные остатки выполняют необходимые каталитические функции, но есть работы по получению интеркалатов при взаимодействии чистой меди и графита [3].

Целью работы является исследование взаимодействия порошков меди графита при спекании.

Исследовали образцы порошковых материалов на основе порошка меди ПМС-1, содержащих 0,1–8 мас. % коллоидного (С-1) или терморасширенного графита (ТРГ). Графитовые препараты нагревали с солью ацетата меди для интеркалирования медью в водороде или вакууме до температуры 400°C с изотермической выдержкой 1 час по методике [4], испытанной для углеродных нанотрубок. Для другой группы экспериментов смеси порошков меди и графитов прессовали в пресс-форме при давлении 400 МПа и проводили отжиг прессовок в водороде течение 2 часов при температуре 400°C, затем образцы прессовали повторно для уменьшения пористости при давлении 600 МПа и спекали окончательно в вакууме в течение 2 часов при температуре 1070°C; часть образцов смесей порошков вместо

спекания консолидировали плазменно-искровым способом на установке «Dr. Sinter SPS-1050b» (SPS Syntex Inc., Япония) при температуре 900°C, 5 мин, нагрузке 30 МПа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «XRD-6000 Shimadzu» (Япония) в $\text{Cu } K_\alpha$ излучении. Рамановские спектры образцов получали на многофункциональном дисперсионном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» (Германия), длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм. Интеркалирование отслеживали косвенными методами по данным рентгенофазового анализа по методике [3] и Рамановским спектрам [5, 6].

В Рамановских спектрах коллоидного графита в исходном состоянии и после нагрева, пиков, характерных для «алмазных» sp^3 - связей не обнаружено (таблица 1). В спектре ТРГ имеется пик D_4 , отвечающий за sp^3 – связи, который обусловлен методом получения ТРГ с образованием значительного количества дефектов структуры [1], этот пик сохранился и после нагрева ТРГ до 1200°C.

Установлено, что при нагреве порошков графитов с солями меди до 400°C в вакууме значительная часть графита расходуется на восстановление солей, а вакуум создает условия для сублимации восстановленной меди на стенках реактора вместо конденсации на частицах графита. Использование в реакторе среды водорода с небольшим избыточным давлением (1,1 атм.) способствовало восстановлению меди из солей без потерь графита и меди. При спекании порошка ТРГ в смеси с солью $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ при 400°C (водород) и 1070°C (вакуум) sp^3 связь сохраняется. В смеси « $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{C-1}$ » «алмазные связи» формируются только после спекания при температуре 1070°C.

После спекания без приложения давления при 1070°C и плазменно-искрового спекания системы «медь-коллоидный графит» (без предварительного интеркалирования) при температуре 900°C в течение 5 мин в графите обнаружены признаки образования алмазных связей, заключающиеся в появлении дополнительных рефлексов на дифрактограмме графита с нечетным l (001) и (003) и раздвоение некоторых существующих рефлексов (002), (004), (006); результаты коррелируют с данными авторов [3], которые объясняют данный

факт интеркалированием графита медью, результатом которого после выхода ионов меди из межслоевых пространств графита является гофрирование графеновых плоскостей с образованием sp^3 связей.

Таблица 1. Волновые числа Рамановских спектров порошков графита (индексы – Рамановская абс. интенсивность), см^{-1}

Состав смеси	Температура спекания, °С/давление, МПа	<i>G</i>	<i>2D</i>	<i>D1</i>	<i>D2</i>	<i>D4</i>	<i>D3</i>
Графит С-1	Нет/нет	1580 ₆	2682 ₁	1352 ₄	Нет	Нет	1510 _{сл}
Графит С-1	1200/10 ⁻⁶	1580 ₈	2678 ₂	1352 ₃	1620 ₂	Нет	нет
(CH ₃ COO) ₂ Cu + С-1	400/0,11	1583	2703	Нет	Нет	Нет	Нет
(CH ₃ COO) ₂ Cu + С-1	400/0,11, затем 1070/10 ⁻⁶	1582	2707	1320	1620	1207	Нет
Медь + С-1	1070/10 ⁻⁶	1582 ₆	2682 ₁	1349 ₈	1620 ₂	1233 ₂	1510 _{сл}
Медь + С-1	900/30	1576 ₅	Нет	1351 ₅	1620 ₂	1230 ₁	1510 _{сл}
ТРГ	Нет/нет	1576 ₁₀	2691 ₁	1351 ₆	Нет	1212	1510
ТРГ	1200/10 ⁻⁶	1578 ₆	2677 ₁	1352 ₂	1620	Нет	Нет
(CH ₃ COO) ₂ Cu + ТРГ	400/0,11	1593	2704	1352	1639	Нет	1500
(CH ₃ COO) ₂ Cu + ТРГ	400/0,11, затем 1070/10 ⁻⁶	1584	2689	1345	1638	1207	1510
Медь + ТРГ	1070/10 ⁻⁶	1582 ₇	2700	1360 ₆	1620	1218 ₁	1516 ₁
Медь + ТРГ	900/30	1597 ₄	Нет	1352 ₇	Нет	1212 ₂	1510 ₁

Рамановская спектроскопия коллоидного графита, спеченного с медью, подтверждает образование sp^3 связей: появляется слабый пик *D4*, который указывает на наличие sp^3 связей, пики *G* и *D1* становятся более широкими, что свидетельствует о появлении разупорядоченности графита, на пике *G* появляется «плечо» *D2* – так называемое «плечо дефектов», которое вместе с пиком *D1* свидетельствует о появившихся дефектах на краях и внутри графеновых плоскостей.

В смесях порошка меди и ТРГ «алмазные» связи сохраняются после спекания без давления и после плазменно-искрового спекания. Характерной особенностью структуры композиционных материалов после плазменно-искрового спекания является отсутствие (или уменьшение) признаков разупорядочения по оси *C* в обоих видах графитов (пик *2D*).

Таким образом установлено, что спекание порошковых систем «медь-графит» без давления при предплавильной температуре меди, а также плазменно-искровое спекание при 900°C и давлении 30 МПа способствует образованию sp^3 - связей в графите, которые могут формироваться в результате интеркалирования графита медью. «Алмазные» связи в графите формируются как при взаимодействии с порошком меди ПМС-1, так и с восстановленными из ацетата ионами меди. При ИПС степень разупряоченности графита по оси *C* меньше, чем при спекании без приложения давления.

Литература

- [1] Н. Е. Сорокина, В. В. Авдеев, А. С. Тихомиров, М. А. Лутфуллин, М. И. Саидаминов, Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: учебное пособие, М.: Изд-во МГУ, 2010.
- [2] A. V. Dunaev, I. V. Arkhangelsky, Ya. V. Zubavichus, V. V. Avdeev, Carbon, 46 (2008) 788–795.
- [3] В. Д. Андреева, Т. Р. Степанова, Письма в ЖТФ, 28(18), (2002) 18–23.
- [4] С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев, Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение, М.: Машиностроение, 2008.
- [5] Н. С. Бискэ, В. А. Колодей, Геология и полезные ископаемые Карелии, 17, (2014) 103–109.
- [6] Ado Jorio, International Scholarly Research Network. ISRN Nanotechnology, Article ID 234216, (2012) p. 16.

ОСОБЕННОСТИ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. М. Орлов и М. В. Крыжанов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»,
Апатиты, 184209 Россия
e-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018103

Магниетермическое восстановление пентаоксидов тантала и ниобия согласно реакциям $Me_2O_5 + 5Mg = 2Me + 5MgO$ (где Me – Ta или Nb) было предложено использовать для получения порошков этих металлов с развитой поверхностью, применяемых в производстве конденсаторов с удельным зарядом на уровне 100000 мкКл/г и более. Восстановление, как правило, ведут парами магния, регулируя скорость их поступления в зону реакции температурой процесса и остаточным давлением инертного газа в реакторе [1].

Исследование частично восстановленной частицы пентаоксида тантала авторами работы [2] показало, что восстановление происходит во всем её объёме. При этом образуются пластинчатые наночастицы тантала, разделённые прослойками оксида магния. После выщелачивания оксида магния растворами кислот остаётся губчатая металлическая частица, по размерам повторяющая исходную частицу пентаоксида.

Такой механизм образования порошка металла в процессе восстановления дал основание для многократного увеличения удельной поверхности путём использования в качестве прекурсора танталатов или ниобатов магния, при восстановлении

которых создаются дополнительные прослойки оксида магния [3, 4].

В настоящей работе рассмотрены характерные особенности порошков тантала и ниобия с большой удельной поверхностью, полученных восстановлением их оксидных соединений парами магния.

Исходными материалами служили порошки пентаоксидов тантала и ниобия производства ОАО «Соликамский магниевый завод», а также порошки синтезированных спеканием смеси исходных оксидов танталата ($Mg_4Ta_2O_9$) и ниобата ($Mg_4Nb_2O_9$) магния, восстановителем – магнием МГ 95 по ГОСТ 804-93 производства ОАО «Соликамский магниевый завод».

Восстановление проводили в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали [3]. Процесс вели при температуре 800°C и постоянном вакуумировании реактора или 830°C и остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа. Оксид магния из реакционной массы выщелачивали 15% раствором азотной кислоты, порошок промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 70°C .

Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом BET, а параметры пористости – методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Изменение массы в процессе окисления порошков при нагреве до 800°C определяли с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409 PC/PG. Дифрактограммы порошков получены с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ излучение).

Исследования показали, что использование в качестве прекурсора $Mg_4Ta_2O_9$ и $Mg_4Nb_2O_9$ позволяет в определённых условиях стабильно получать порошки тантала с удельной поверхностью на уровне $80 \text{ м}^2/\text{г}$, а ниобия – $150 \text{ м}^2/\text{г}$ [3–5]. В отдельных случаях были получены порошки тантала с удельной поверхностью $96 \text{ м}^2/\text{г}$ и ниобия $180 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом по СЭМ изображениям размеры частиц порошков составляли несколько миллиметров, а насыпная плотность 1,6 и $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно, что существенно превышает эти параметры

порошков с высокой удельной поверхностью, полученных другими методами.

Эти особенности характеристик порошков объясняются их мезопористой структурой. Вид изотерм адсорбции-десорбции порошков (рис. 1) соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы [6]. Это подтверждает предложенный в работе [2] механизм образования частиц металла. Обращает на себя внимание изменение вида кривых сорбции и десорбции порошков ниобия с удельной поверхностью выше $120 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует о некоторых изменениях пористой структуры частиц порошка.

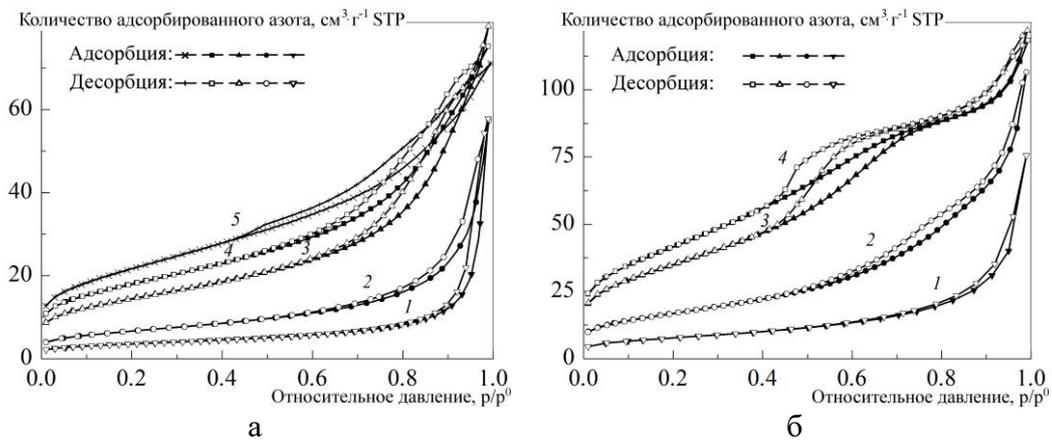


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции порошков: (а) тантала, (б) ниобия. STP – стандартные температура и давление. Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2/\text{г}$: (а) 1 – 12; 2 – 23; 3 – 50; 4 – 64; 5 – 77; (б) 1 – 27; 2 – 60; 3 – 127; 4 – 152. Прекурсор: (а) 1 пентаоксид Ta; 2–5 танталаты Mg; (б) 1 пентаоксид Nb; 2–4 ниобаты Mg.

Как следует из зависимостей, приведенных на рис. 2, основную часть поверхности порошков, полученных восстановлением танталата и ниобата, обеспечивает поверхность внутренних мезопор диаметром менее 10 (порошки тантала) и менее 5 нм (порошки ниобия).

Другой особенностью магнетермических порошков тантала и ниобия с большой удельной поверхностью является их состав. На поверхности, как тантала, так и ниобия всегда присутствует слой естественного аморфного оксида. В связи с этим, на рентгенограммах порошков с большой удельной поверхностью

наряду с рефлексами, соответствующими металлу, наблюдается диффузное рассеивание, обусловленное наличием естественного оксида [5].

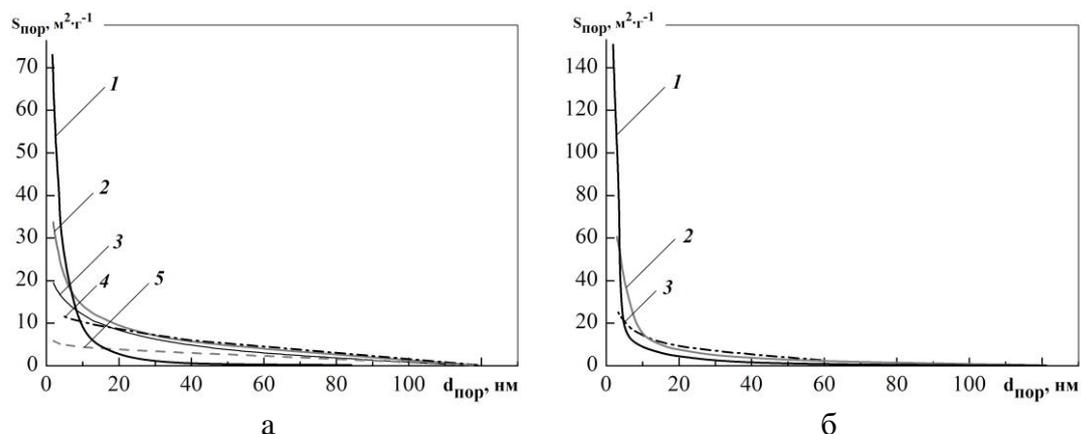


Рис. 2. Зависимость суммарной поверхности пор ($S_{\text{пор}}$) от их среднего диаметра ($d_{\text{пор}}$) для порошков: (а) тантала, (б) ниобия. Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2/\text{г}$: (а) 1 – 77; 2 – 34; 3 – 20; 4 – 12; 5 – 6.0; (б) 1 – 152; 2 – 60; 3 – 27. Прекурсор: (а) 1–3 танталаты Mg; 4, 5 пентаоксид Ta; (б) 1, 2 ниобаты Mg; 3 пентаоксид Nb.

Для оценки количества поверхностных Ta_2O_5 и Nb_2O_5 использовали данные термогравиметрических измерений по изменению массы порошков в процессе их нагревания в токе воздуха (рис. 3). Потери массы в процессе нагрева до температуры 250°C обусловлены испарением сорбированной порошками воды. Ее количество, естественно, зависело от пористой структуры порошка и при удельной поверхности порошков тантала $75 \text{ м}^2/\text{г}$, а ниобия $155 \text{ м}^2/\text{г}$ составило 3.1 и 6.8% соответственно. Дальнейший подъем температуры сопровождается увеличением массы образцов. Здесь наблюдается обратная картина: прирост массы увеличивается с уменьшением удельной поверхности порошков. Выполненный на основании прироста массы расчёт содержания кислорода в порошках показал, что содержание естественного оксида в порошках тантала с удельной поверхностью 10; 53 и $75 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет 18.7; 68.8 и 74.5% соответственно; в порошках ниобия с удельной поверхностью 18; 52; 123 и $155 \text{ м}^2/\text{г}$ – 21.8; 73.8; 88.7 и 96.5% соответственно.

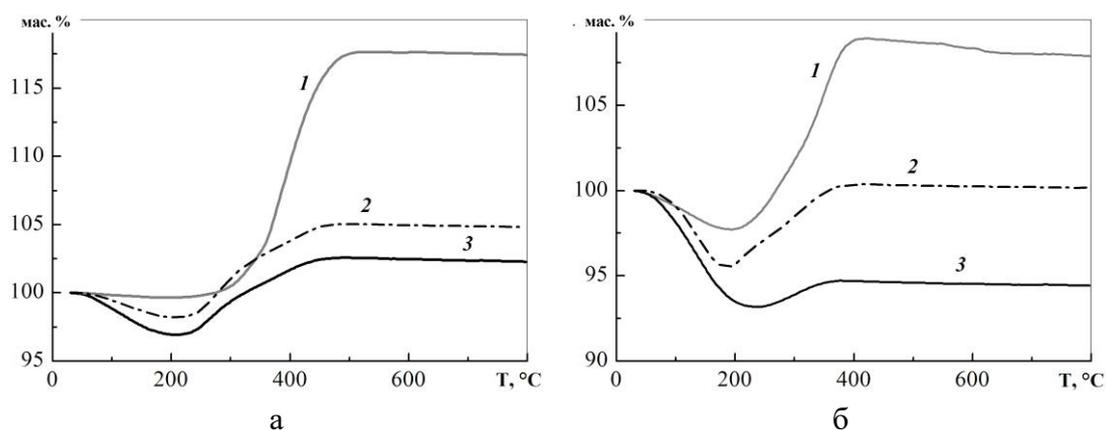


Рис. 3. Изменение массы при окислении порошков: (а) тантала; (б) ниобия. Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2/\text{г}$: (а) 1 – 10; 2 – 53; 3 – 74; (б) 1 – 52; 2 – 123; 3 – 155.

Таким образом, полученные порошки, по существу, представляют собой бинарный композит металл–аморфный оксид, соотношение компонентов в котором зависит от удельной поверхности. Особенности мезопористых магнетермических порошков делают их перспективным прекурсором для получения нитридов или карбидов при взаимодействии с газообразными реагентами.

Литература

- [1] Л. Н. Шехтер, Т. Б. Трипп, Л. Л. Лэнин и др., Пат. 2230629 РФ, МПК⁷ B22F 9/22, 1/00, 2004.
- [2] R. Müller et al., *Int. J. Mater. Res.*, 98, (2007) 1138–1145.
- [3] В. М. Орлов, М. В. Крыжанов, *Металлы*, 4, (2015) 93–97.
- [4] В. М. Орлов, М. В. Крыжанов, *Металлы*, 4, (2016) 20–26.
- [5] В. М. Орлов, М. В. Крыжанов, А. И. Князева, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 52(5), (2016) 500–504.
- [6] K. S. W. Sing et al., *Pure Appl. Chem.*, 57, (1985) 603–619.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИК

**В. В. Осипов, В. А. Шитов, В. В. Платонов, Р. Н. Максимов и
К. Е. Лукьяшин**

ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, 620016 Россия
e-mail: osipov@ier.uran.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018104

Приводится краткий обзор работ, выполненных в ИЭФ УрО РАН, по разработке технологий синтеза лазерных керамик и анализа их характеристик. Такие керамики находят широкое применение в качестве активных элементов твердотельных лазеров, оптической брони, колб мощных ламп высокого давления, жаро- и механопрочных окон и т.д.

Создание лазерных керамик можно условно подразделить на три этапа: получение нанопорошков, их компактирование и спекание компактов. Основные требования к нанопорошкам: малые размеры наночастиц, слабая их агломерация, высокая чистота и кубическая фаза. Наиболее полно этим требованиям отвечают нанопорошки, синтезированные в лазерном факеле, образующемся при воздействии излучения на мишень. Нами создана технология лазерного синтеза высокочистых нанопорошков со средним размером частиц ~ 10 нм, распределением по размерам 5–45 нм (рис. 1) и производительностью до 80 г/час. Для этого исследованы основные характеристики лазерного факела, установлены причины появления в нанопорошке крупных бесформенных частиц ~ 100 мкм и сферических частиц с диаметром ~ 1 мкм, разработаны методы сепарации и улавливания нанопорошка [1].

При исследовании компактирования нанопорошков показано, что относительная плотность компактов практически не зависит от метода компактирования (одноосное статическое прессование с воздействием ультразвука на наночастицы и без него, магнитно-

импульсное прессование, холодное изостатическое прессование), а определяется, в основном, давлением прессования [2].

На основе данных по прокаливанию нанопорошков и компактов были разработаны методики синтеза высокопрозрачных керамик (рис. 2). Исследована морфология, спектральные и люминесцентные характеристики лазерных керамик, времена жизни наиболее важных лазерных уровней, а также причины отсутствия генерации при допировании Nd:Y₂O₃ керамики ионами Hf⁴⁺ и Zr⁴⁺ [3].

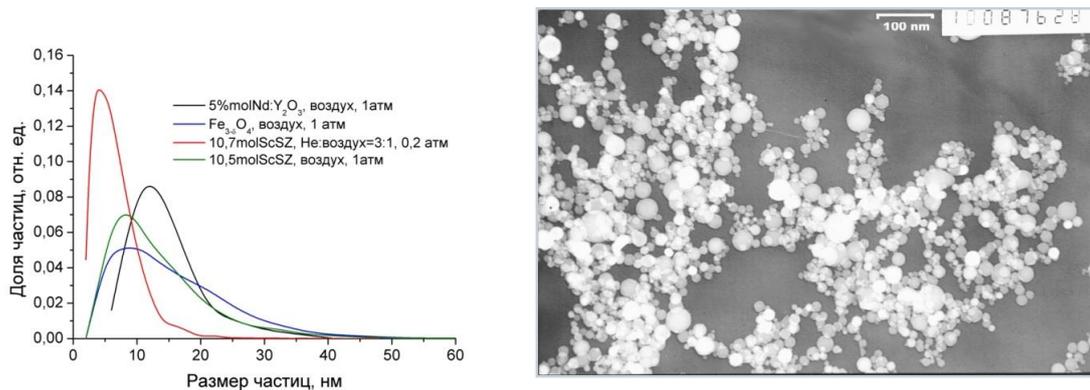


Рис. 1. Распределение по размерам и фотография наночастиц.

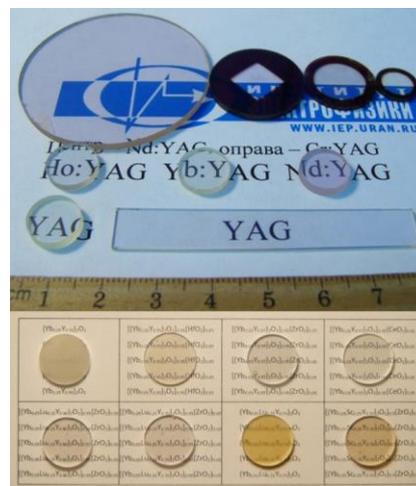


Рис. 2. Фотографии керамик, произведенных в ИЭФ УрО РАН.

Показано, что замена Nd на Yb позволила совместно с ИЛФ СО РАН впервые получить высокоэффективную генерацию в сильноразупорядоченной керамике на основе Y₂O₃ с дифференциальной эффективностью $\eta = 29\%$ в непрерывном режиме [4], а также 51.2% – в импульсном, совместно с Национальным институтом оптики (г. Флоренция) [5]. Кроме того, получена генерация на Nd:YAG керамике с $\eta = 52.7\%$

(рис. 3, совместно с Национальным институтом оптики, г. Флоренция) [6], на Nd:YAG с $\eta = 40\%$ (совместно с ИЛФ СО РАН) [7] и т.д.

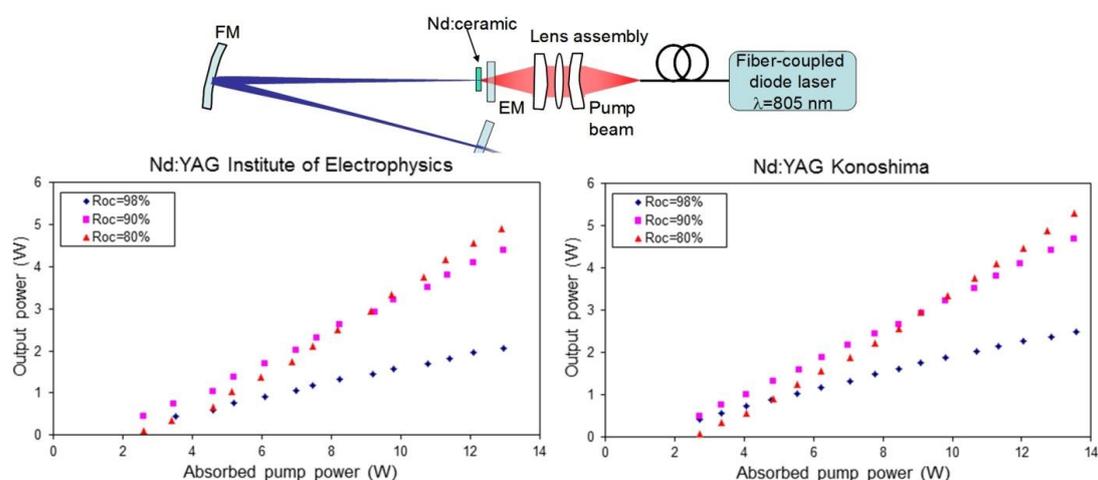


Рис. 3. Схема лазерного резонатора и зависимости выходной мощности лазерной генерации от поглощенной мощности накачки для Nd:YAG керамик, произведенных в ИЭФ УрО РАН (слева) и компанией Konoshima Chemical (справа).

Для изоляторов Фарадея создана магнитооптическая керамика на основе Tb_2O_3 с прозрачностью 82.5%, наивысшей на данный момент, и коэффициентом Верде $V = 120 \text{ рад}/(\text{м} \cdot \text{Тл})$, что в три раза превышает аналогичные параметры в коммерческих тербий-галлиевых керамиках.

Сообщается о технологии синтеза композитных Nd:YAG/CrCa:YAG керамик для лазеров на тонких дисках и мощных лазерных систем [8].

Разработана методика диффузионной сварки YAG керамик. Исследования показали, что границы раздела диффузионно свариваемых керамик исчезли вследствие рекристаллизации. Измерения коэффициента ослабления показали, что он остался на прежнем уровне, несмотря на увеличение толщины свариваемых образцов [9].

Сообщается о создании совместно с УрФУ Ce:YAG сцинтиллятора, обладающего хорошими временными характеристиками и большим световыходом [10].

Начаты работы по созданию новой $\text{Fe}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ керамики для активных элементов твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона, важных для многочисленных гражданских и военных

применений. На рис. 4 приведены фотографии и спектры пропускания образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ керамик. Видно, что по мере увеличения содержания железа цвет образцов меняется от прозрачного до красно-бурого.

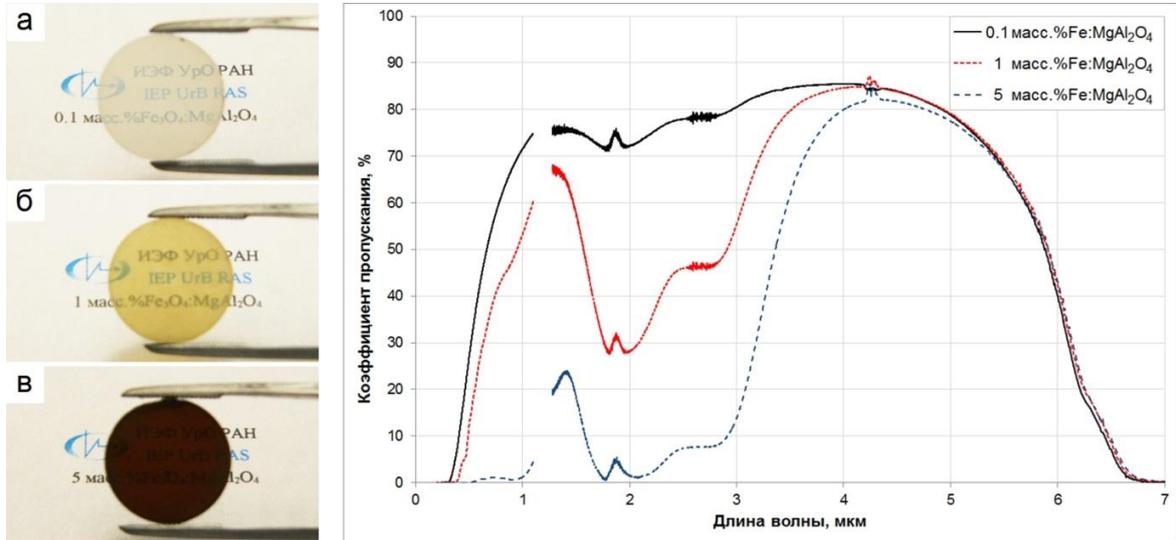


Рис. 4. Фотографии и спектры пропускания образцов керамики с разным содержанием Fe^{2+} .

Прозрачность образцов сравнительно низкая в видимой области, что обусловлено наличием в керамике второй фазы $(\text{MgO})_{0.9}(\text{FeO})_{0.1}$ с содержанием единицы процентов и размерами кристаллитов ~ 120 нм. По мере увеличения длины волны прозрачность возрастает и при $\lambda = 4$ мкм достигает 85,6%, что близко к теоретическому значению 86%. Дальнейшая работа в этом направлении будет связана с устранением второй фазы за счет подбора состава нанопорошков и методики спекания.

Полученные результаты могут служить основой технологии синтеза ряда лазерных керамик.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-08-00064 А.

Литература

- [1] V. V. Osipov, Yu. A. Kotov, M. G. Ivanov, O. M. Samatov, V. V. Lisenkov, V. V. Platonov, A. M. Murzakaev, A. I. Medvedev, E. I. Azarkevich, *Las. Phys.*, 16, (2006) 116–125.
- [2] В. В. Осипов, В. В. Платонов, В. А. Шитов, Р. Н. Максимов, *Фотоника*, 7, (2017) 52–70.

- [3] V. V. Osipov, V. A. Shitov, R. N. Maksimov, V. I. Solomonov, *Opt. Mater.*, 50, (2015) 65–70.
- [4] S. N. Bagayev, V. V. Osipov, V. A. Shitov, E. V. Pestryakov, V. S. Kijko, R. N. Maksimov, K. E. Lukyashin, A. N. Orlov, K. V. Polyakov, V. V. Petrov, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, (2012) 4257–4262.
- [5] G. Toci, A. Pirri, B. Patrizi, R. N. Maksimov, V. V. Osipov, V. A. Shitov, A. S. Yurovskikh, M. Vannini, *Opt. Mater.*, 83, (2018) 182–186.
- [6] V. V. Osipov, R. N. Maksimov, V. A. Shitov, K. E. Lukyashin, G. Toci, M. Vannini, M. Ciofini, A. Lapucci, *Opt. Mater.*, 71, (2017) 45–49.
- [7] S. N. Bagayev, V. V. Osipov, S. M. Vatnik, V. A. Shitov, I. A. Vedin, V. V. Platonov, I. Sh. Steinberg, R. N. Maksimov, *Opt. Mater.*, 50, (2015) 47–51.
- [8] V. V. Osipov, V. A. Shitov, V. I. Solomonov, K. E. Lukyashin, A. V. Spirina, R. N. Maksimov, *Ceram. Int.*, 41, (2015) 13277–13280.
- [9] V. V. Osipov, K. E. Lukyashin, V. A. Shitov, R. N. Maksimov, *Mater. Lett.*, 167, (2016) 81–84.
- [10] V. V. Osipov, A. V. Ishchenko, V. A. Shitov, R. N. Maksimov, K. E. Lukyashin, V. V. Platonov, A. N. Orlov, S. N. Osipov, V. V. Yagodin, L. V. Viktorov, B. V. Shulgin, *Opt. Mater.*, 71, (2017) 98–102.

УДАРНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ ПЛЕНКАМИ Y_2O_3 И CoO

О. Л. Первухина¹ и А. С. Шишкина²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

²ФГУП Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, Москва, 105005 Россия
e-mail: opervukhina@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018105

Модификация поверхности частиц порошка жаропрочных никелевых сплавов оксидами иттрия, кобальта или их смесей позволяет получить термобарьерные покрытия. В работе исследовано влияние модифицирования поверхности частиц порошков никелевого сплава нанопленками оксидов на их способность к консолидации при взрывном компактировании и последующем спекании.

Технология нанесения на поверхность частиц порошка нанопленки оксидов включает операции деконгломерации, очистку и восстановление поверхности исходного порошка никелевого сплава ЭП741НП и его модифицирование. При модифицировании на поверхность наносится модификатор, который содержит оксиды металлов. Затем производится нагрев порошка до 500–600°C в трубчатой печи в атмосфере аргона для удаления растворителя и осаждения модификатора.

В работе были модифицированы две партии порошков: в первой партии в качестве модифицирующего материала использовали оксид иттрия с расчетной толщиной 7 нм; во второй партии использовали смесь оксидов иттрия и кобальта расчетной толщины 7 нм при весовом соотношении $Y/Co = 23/13$.

После модификации порошок представляет собой частицы сферической формы темно-серого цвета (для Y_2O_3) или

оливкового цвета (для Y_2O_3-CoO). На поверхности частиц порошка наблюдается пленка, которая на отдельных частицах имеет локальные изменения толщины (рис. 1а).

Компактирование порошка осуществлялось по цилиндрической схеме на двух режимах нагружения (при скорости детонации 3000 и 4500 м/с). Расчеты параметров нагружения проводили по методике [1]. Для обеспечения равных условий прессования в одну ампулу одновременно послойно засыпались порошки трех составов: исходного, модифицированного Y_2O_3 и модифицированного Y_2O_3-CoO .

После нагружения ампулы разрезались на образцы (компакты с заданными составами). Затем производилось спекание компактов в вакуумной печи при $t = 875^\circ C$. Образцы в печи устанавливались на подложку из графита. В процессе нагрева вследствие прохождения реакции между поверхностью компакта никеля и графитом началась реакция с дополнительным выделением тепла. Повышение температуры привело к оплавлению нижней части ампулы, при этом наиболее сильно оплавилась компакты из исходного порошка. Минимальное воздействие претерпели компакты с порошком, поверхность которого была модифицирована оксидом иттрия.

Проведено аналитическое исследование микроструктуры компактов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа.

Установлено, что нанопленка из модифицирующего покрытия не разрушается в процессе взрывного компактирования в цилиндрической симметрии. В процессе компактирования взрывом происходит плотная упаковка частиц с их деформацией и активацией поверхности без нарушения целостности наноплёнки оксида иттрия, сохраняется исходная структура порошка. При последующем спекании в ампуле за счёт процессов диффузии и наличия активной поверхности прочность соединения возрастает, о чем свидетельствует значительное увеличение доли вязкого излома (рис. 1б). Отметим, что компактирование с использованием энергии взрыва позволяет производить спекание при относительно невысоких температурах (значительно ниже температуры плавления).

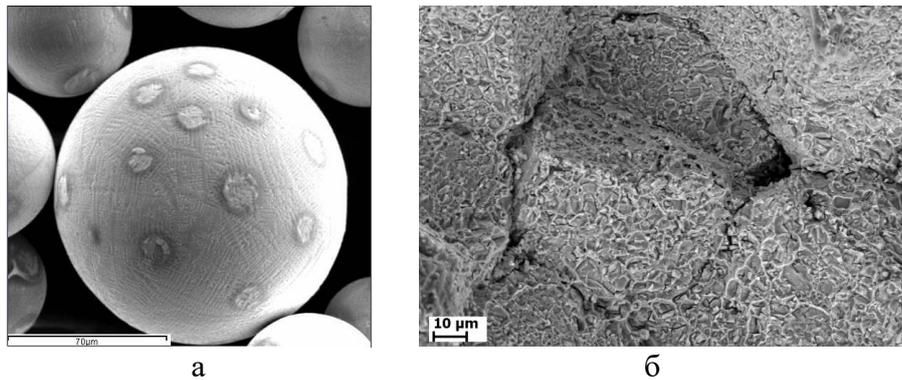


Рис. 1. Морфология частицы порошка, модифицированного оксидом иттрия (а) и фрактограмма компакта из него (б).

В образцах из исходного порошка зафиксированно выделение вольфрама и молибдена внутри частиц и на контактных границах спрессованного порошка. Кроме того, отмечено повышенное содержание железа в массе компакта. По-видимому, этот эффект является результатом перегрева компактов.

Наличия выделений новых фаз и элементов стальной оснастки в компактах из порошка, модифицированного оксидом иттрия, не выявлено. Следовательно, модификация поверхности частиц порошка нанопленкой Y_2O_3 позволяет исключить диффузию элементов внутрь частиц порошка и обеспечивает их прочное соединение как при компактировании, так и при последующем спекании. Нанопленки Y_2O_3 на поверхности частиц изолируют их от взаимодействия с графитом и ампулой. Наблюдаемое частичное взаимодействие компакта из порошка, модифицированного смесью Y_2O_3-CoO , с углеродной подложкой при спекании указывает на наличие локальных участков, где наноплёнка отсутствует.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изготовления деталей, которые должны сохранять свои механические свойства, коррозионную стойкость и устойчивость к окислению в агрессивной среде газов с высокой температурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума Российской академии наук (проект № I.55).

Литература

[1] В. Д. Рогозин, Взрывная обработка порошковых материалов, Волгоград: РПК «Политехник», 2002.

ВАКУУМНОЕ СПЕКАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ОКСИДОВ ЛЮТЕЦИЯ И ИТТРИЯ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ЛАНТАНА

**Д. А. Пермин, С. С. Балабанов, Е. М. Гавришук и
А. В. Новикова**

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых
Российской академии наук, Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: permin@ihps.nnov.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018106

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) и их твёрдые растворы представляют перспективу для использования в качестве активных элементов твердотельных лазеров. Использование керамического подхода к получению подобных материалов по сравнению с выращиванием монокристаллов обладает рядом таких преимуществ как возможности управления составом матрицы, увеличения апертуры и создания градиентно-легированных образцов.

Одной из ключевых проблем при разработке технологии оптической керамики является выбор, разработка методик введения и оптимизация количества спекающих добавок, обеспечивающих формирование требуемой однофазной, беспористой микроструктуры керамического материала. Оксид лантана является одной из наиболее эффективных спекающих добавок для оксидов РЗМ. Например, 10 мол. % La_2O_3 в Y_2O_3 позволяет получить керамику лазерного качества вакуумным спеканием без дополнительной баротермической обработки [1].

Тем не менее, подробно процессы уплотнения и роста зёрен в керамиках на основе оксидов редкоземельных элементов с добавкой оксида лантана не исследованы. Целью настоящей работы было установление возможности вакуумного спекания оптической керамики твёрдых растворов оксидов иттрия и лютеция со спекающей добавкой оксида лантана, исследование влияния добавки La_2O_3 на процессы спекания и роста зёрен

керамик смешанных оксидов иттрия-лютеция, а также установление возможности использования полученных материалов в качестве лазерных сред.

Для получения исходных порошков оксида лютеция и смешанных оксидов иттрия, лютеция и лантана был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с применением нитратов металлов в качестве окислителя и глицина в качестве горючего. Были синтезированы порошки чистого оксида лютеция Lu_2O_3 (далее порошки и полученная из них керамика обозначается как Lu 100), а также смешанные оксиды с содержанием лютеция 70% $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (Lu 70), 45% $(\text{Lu}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (Lu 45) и 25% $(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.7}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (Lu 25). На основе рентгенофазового анализа было показано, что порошки имеют кубическую кристаллическую решётку С-типа полторных оксидов R_2O_3 (пространственная группа $\text{Ia}\bar{3}$ -, № 206, $Z = 16$).

Как видно из микроснимков со сканирующего электронного микроскопа, приведенных на рис. 1, частицы синтезированных порошков имеют характерную морфологию в виде застывшей пены, что определяется условиями синтеза. В продуктах химических реакций, протекающих в исходной смеси, содержится оксид РЗЭ и газообразные вещества, выделение которых приводит к диспергированию смеси и получению «вспененной» массы, стенки ячеек которой имеют субмикронные размеры. При этом время, за которое протекает синтез очень мало, что обеспечивает распределение ионов металлов в продукте синтеза на атомарном уровне.

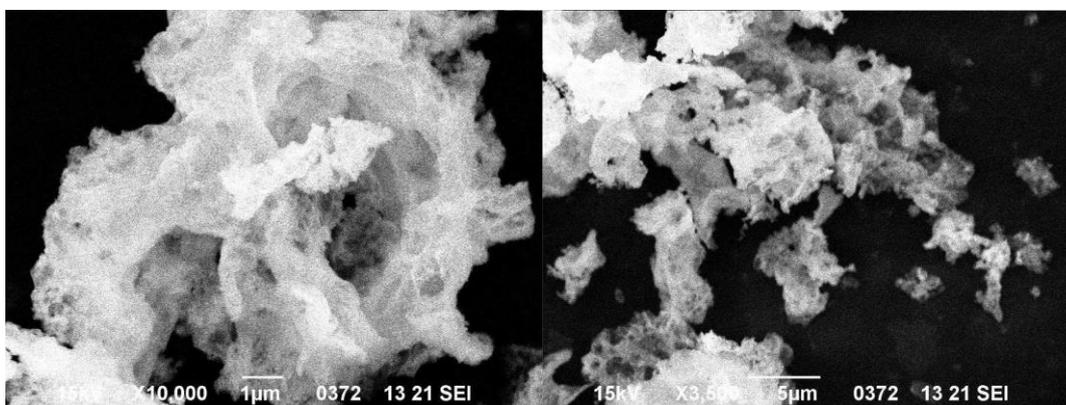


Рис. 1. Микроснимки СВС-порошков Lu_2O_3 .

Подготовленные порошки одноосно компактировали при давлении 300 МПа и спекали в вакууме при температурах 1450–1750°C и времени выдержки 0–10 ч. Микроструктура поверхности излома керамических образцов охарактеризована методом электронной микроскопии. Анализ роста зёрен был проведён по методике, описанной в [2].

Рассчитанные зависимости среднего размера зёрен от времени выдержки ($D(t)^m - D(t_0)^m - t(\text{ч})$), как для оксида лютетия, так и твёрдых растворов, при температуре спекания 1700°C наилучшим образом аппроксимируются при показателе степени m равном двум, что свидетельствует о преобладании твердофазного механизма спекания. По углу наклона зависимости $\ln(D(t)^2 - D(t_0)^2) - 1/T$ рассчитана энергия активации роста зерна в данных керамиках в области температур 1550–1750°C. Полученные значения совпадают в пределах доверительного интервала и составляют 962 ± 50 , 980 ± 114 , 910 ± 120 и 961 ± 157 кДж/моль для керамик Lu100, Lu70, Lu45 и Lu25 соответственно.

Спекаемость компактов порошков Lu–La–Y была исследована методом дилатометрии. Было показано, что усадка образцов протекает в два этапа. Первый в диапазоне температур 800–1300°C наиболее интенсивно проявляется для чистого оксида лютетия. Второй, ярко выражен для компактов твёрдых растворов (в интервале температур 1300–1550°C) и менее выражен для чистого оксида лютетия (в интервале температур 1350–1600°C). Соответственно, при температурах спекания 1350–1450°C плотность керамики оксида лютетия превосходит плотность твёрдых растворов на 10–15%, однако с увеличением температуры данная разница нивелируется. При температурах 1620–1750°C плотность образцов твёрдых растворов достигает рентгеновской, а для чистого оксида лютетия выходит на насыщение и не превосходит 95%, наличие остаточной пористости чётко прослеживается на электронных микроснимках керамики Lu₂O₃ (см рис. 2).

Для спекания лазерной керамики также были получены порошки твёрдых растворов (Lu_xY_{0.95-x}La_{0.05})₂O₃ с активной добавкой 5 мол. % оксида иттербия. Образец керамики с лучшими оптическими свойствами (Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})₂O₃ был выбран для установления возможности получения генерации

лазерного излучения. При накачке диодным лазером на длине волны 940 нм достигнута генерация лазерного излучения в импульсно периодическом режиме на длине волны 1032 нм. Максимальная дифференциальная эффективность составила 20% (см. рис. 3).

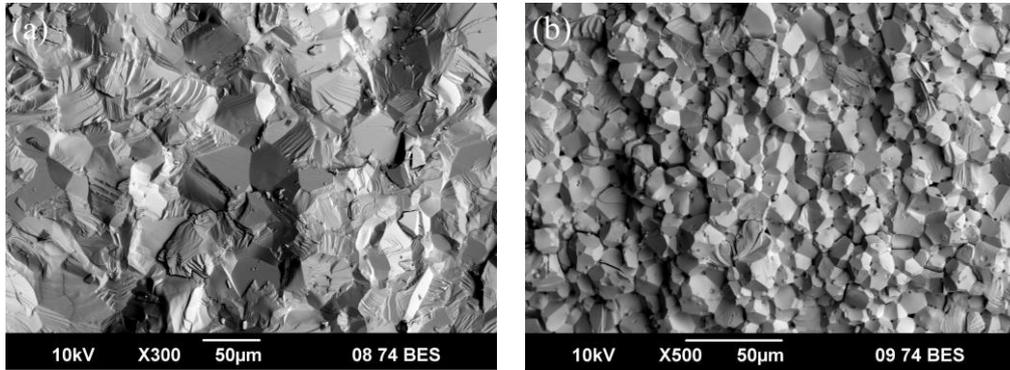


Рис. 2. Микроснимки излома образцов керамики (а) $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ и (б) Lu_2O_3 , полученных вакуумным спеканием при температуре 1750°C и выдержке 5 ч.

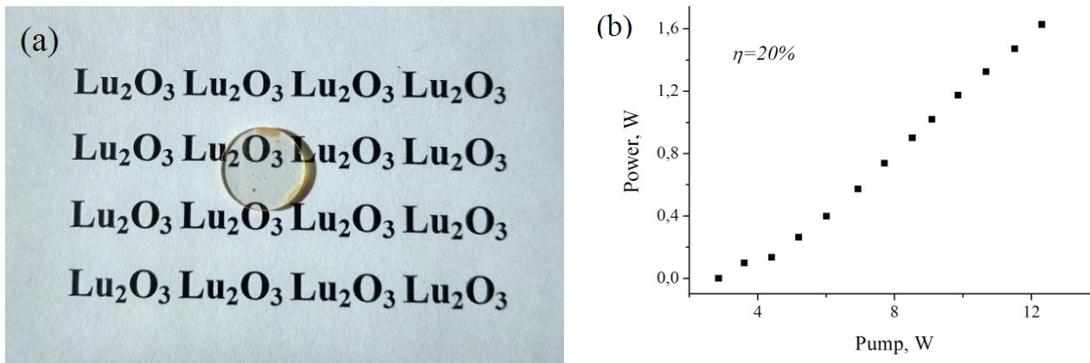


Рис. 3. Внешний вид (а) и зависимость мощности генерируемого сигнала от поглощенной мощности накачки (б) образца керамики $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60153 мол_а_дк.

Литература

- [1] I. L. Snetkov, I. B. Mukhin, S. S. Balabanov, D. A. Permin, O. V. Palashov, *Quantum Electron*, 45(2), (2015) 95–97.
- [2] R. J. Brook, Controlled grain growth. In *Ceramic Fabrication Processes, Treatise on Materials Science and Technology*, 9, ed. F. F. Y. Wang. Academic Press, New York, 1976.

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ПРЕГРАДЫ

Е. В. Петров

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: petrov@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018107

Исследования особенностей поведения металлических материалов под воздействием потока высокоэнергетических микрочастиц – важная задача физического материаловедения, поскольку ударно-волновое нагружение и воздействие высокоскоростных частиц обеспечивают улучшение физико-механических свойств, как поверхности, так и всего объема обрабатываемых материалов. При исследовании материалов, обработанных высокоскоростным потоком частиц, основное внимание обращают на приповерхностную зону, где происходят основные процессы [1, 2]. При соударении высокоскоростного потока частиц с преградой наибольшая часть частиц остается в приповерхностной зоне, формируя покрытие. При этом основным является устойчивое и стабильное формирование слоя по толщине, структуре и фазовому составу.

Целью настоящей работы является исследование особенностей воздействия частиц порошка, разогнанных энергией взрыва, на поверхностный слой преграды.

При проведении экспериментов ударная волна и продукты детонации разгоняли частицы порошков вольфрама (размер частиц 10–16 мкм), нитрид титана (размер частиц 45–60 мкм) и никеля (размер частиц 6–16 мкм) и вместе с ними воздействовали на исследуемый цилиндрический образец стальной преграды диаметром 24 мм и высотой 40 мм. Для определения размера частиц порошков использовали лазерный анализатор частиц

«Micro Sizer 201». Схема эксперимента для соударения высокоскоростного потока частиц со стальной преградой представлена в работе [3].

При СЭМ исследовании с помощью электронного микроскопа Zeiss Ultra plus приповерхностной зоны образцов обработанных высокоскоростным потоком частиц порошков видно, что происходит формирование покрытия (рис. 1), и происходит воздействие на приповерхностный слой образцов. Из рис. 1 видно, что толщина покрытий, образованные частицами порошков имеют неравномерное распределение по поверхности преграды и являются не сплошными, имеются каверны. Это говорит о том, что частицы порошков взаимодействуют с поверхностью образцов в нерасплавленном состоянии и покрытие состоит из спеченных частиц.

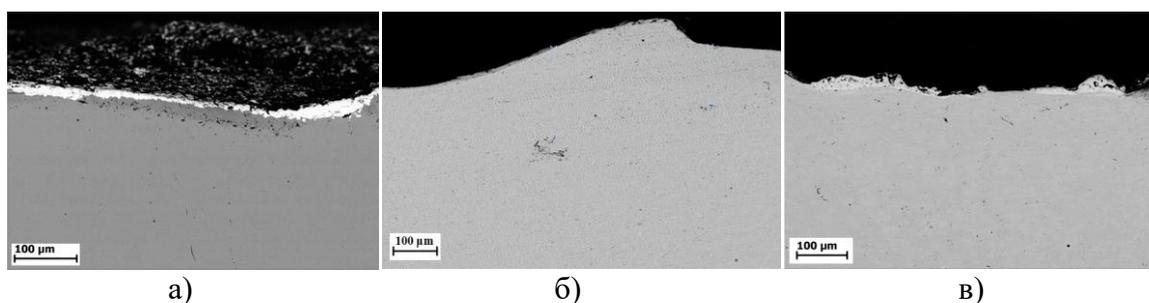


Рис. 1. Фотографии покрытий, после высокоскоростного воздействия частицами порошков: а) вольфрама; б) нитрид титана; в) никеля.

Такой же результат показали оценочные расчеты времени теплового воздействия продуктов детонации взрывчатого вещества на летящие с ними частицы порошков и достигаемые температуры частиц при высокоскоростном соударении с преградой, которые выполнены в работе [4].

Проведенные исследования микроструктуры приповерхностной зоны образцов, обработанных высокоскоростным потоком частиц порошков, металлографическим анализом показали, что ударно-волновая обработка образцов частицами приводит к измельчению, сплющиванию и вытягиванию зерен феррита и перлита в приповерхностном слое образцов. Такие изменения в структуру стали вносят, как и ударная волна, так и метаемые частицы порошков вольфрама, нитрид титана и никеля.

Микротвердость приповерхностной зоны полученных образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 100 г. Для более точного измерения отпечатка от пирамидки использовался металлографический микроскоп МЕТАМ ЛВ-34.

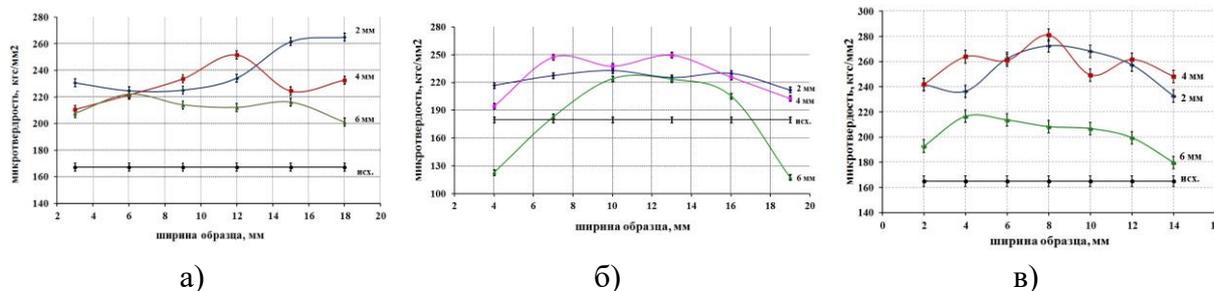


Рис. 2. Распределение микротвердости по ширине образцов, после воздействия частицами порошков: а) вольфрама; б) нитрид титана; в) никеля.

Исследование распределения микротвердости по ширине образцов, показало (рис. 2), что происходит увеличение микротвердости при всех видах обработки высокоскоростным потоком частиц. Видно, что у образцов происходит волнообразное распределение значений микротвердости по ширине. Максимальное увеличение микротвердости происходит в приповерхностном слое на глубине 2 и 4 мм от поверхности обработки, и далее значения микротвердости по толщине образцов уменьшаются. Так как с увеличением толщины образца наблюдается уменьшение влияния на него ударной волны и частиц порошков.

Таким образом, в результате соударения высокоскоростного потока частиц вольфрама, нитрид титана и никеля с поверхностью стальной преграды формируется покрытие на поверхности образцов, представляющее собой композиционный материал, состоящий из спеченных частиц порошков. Исследование микротвердости поверхностного слоя преград после обработки потоком частиц порошков, разогнанных энергией взрыва, показало, что происходит увеличение значений микротвердости при всех видах обработки. Максимальное увеличение значений микротвердости происходит на глубине 2 и 4 мм от поверхности обработки.

Литература

- [1] Е. Л. Зильбербренд, Б. В. Румянцев, М. Д. Толкачев, С. М. Ушеренко, Журнал технической физики, 10, (2006) 81–86.
- [2] С. Е. Алексеенцева, А. Л. Кривченко, Вестник СамГТУ. Технические науки, 2, (2014) 56–61.
- [3] Р. Г. Кирсанов, Е. В. Петров, А. Л. Кривченко, Деформация и разрушение материалов, 6, (2010) 43–46.
- [4] Е. В. Петров, В. С. Трофимов, Деформация и разрушение материалов, 3, (2018) 38–41.

ОСОБЕННОСТИ УДАРНОГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ПРИ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА

**Р. Л. Плоmodityяло¹, Е. Г. Григорьев², Л. И. Свистун¹ и
Д. В. Дмитренко¹**

¹ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: eugengrig@mail.ru; sutk_kubstu@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018108

Методы консолидации порошковых материалов с уникальными эксплуатационными свойствами, которые сохраняют метастабильную исходную (аморфную, нанокристаллическую) структуру порошка, как правило, характеризуются кратковременностью термического и силового воздействия на консолидируемый материал. К ним относятся: искро-плазменное спекание, магнитно-импульсное прессование, высоковольтная консолидация [1], ударное прессование [2] и ряд других. Высокоскоростной нагрев порошковой заготовки в этих методах создается импульсным электромагнитным полем, а силовое механическое воздействие может обеспечиваться различным оборудованием: гидравлическим прессом, пневмопрессом, магнитно-импульсным прессом [1], на падающем копре [2] и т.п. Для получения высоких эксплуатационных характеристик консолидированных материалов необходимо установить оптимальные значения технологических параметров процесса консолидации: амплитуды и длительности импульсов электрического тока и механического давления, воздействующих на порошковую заготовку. При этом важным аспектом является синхронность термического и механического импульсного воздействия на консолидируемый материал.

Высоковольтная электроимпульсная консолидация является одним из наиболее высокоскоростных методов получения материалов и изделий из электропроводных порошковых композиций [3, 4]. Время ввода тепловой энергии в порошковую заготовку определяется длительностью высоковольтного импульса тока, которая менее 300 мкс, а амплитуда плотности импульса тока имеет величину порядка 1 МА/см² [4]. При этом основное выделение тепловой энергии происходит на контактах между частицами порошка. Температура межчастичных контактов в процессе воздействия импульса тока на порошковый материал может достигать значения вплоть до соответствующего условию электрического теплового взрыва межчастичного контакта [3]. Средняя температура в объеме консолидируемой порошковой заготовки в течение воздействия высоковольтного импульса тока существенно ниже, чем температура межчастичных контактов. Особенности тепловых процессов, протекающих в консолидируемом порошковом материале, обуславливают необходимость своевременного динамического силового воздействия на порошковую заготовку, согласованного с протекающими тепловыми процессами.

Один из вариантов метода высоковольтной консолидации, осуществляющий согласованное тепловое и силовое воздействие на консолидируемый материал – электроимпульсное прессование [5], реализуется на экспериментальном оборудовании, состоящем из генератора высоковольтных импульсов тока и пневматического пресса.

Принципиальная схема процесса электроимпульсного прессования приведена на рис. 1. Порошковый материал – 1 помещается в матрицу – 2 из неэлектропроводного материала. Электроды-пуансоны – 3 передают давление на порошковую заготовку от пневмосистемы и одновременно служат токоподводами от генератора импульсов тока к прессуемому порошку – 1. Для создания мощных импульсов тока используется батарея высоковольтных импульсных конденсаторов с запасаемой энергией 75 кДж, разряд которой обеспечивает мощное энерговоыделение в порошковой прессовке. Импульс тока, проходящий через порошковую заготовку и пуансоны, интенсивно разогревает только порошковый материал без

существенного нагрева пуансонов. Это обусловлено тем, что удельное электрическое сопротивление порошкового материала намного превышает удельное электрическое сопротивление материала пуансонов. При интенсивном нагреве порошкового материала резко снижается его сопротивление пластическому деформированию и под действием внешнего механического давления, создаваемого пневмосистемой, он уплотняется с характерной скоростью, зависящей от пневмосистемы. Одновременно с этим происходит охлаждение порошковой прессовки за счет теплоотвода в пуансоны и матрицу. Установлено, что скорость уплотнения порошкового материала определяется пневмосистемой и не превышает 2 м/с [5]. Данная скорость обеспечивает процесс уплотнения порошковой заготовки в течение 5–10 мс. Это более чем на порядок превышает длительность импульса нагрева заготовки (< 300 мкс). В связи с этим существует необходимость разработать более высокоскоростную систему уплотнения, согласующуюся с временными параметрами электроимпульсного нагрева порошковой заготовки.

В качестве более высокоскоростной перспективной системы уплотнения порошковой заготовки рассматривается метод ударного прессования [6, 7], использующий экспериментальное оборудование на основе падающего копра [8]. Данное оборудование позволяет увеличить скорость уплотнения консолидируемого порошкового материала до 20 м/с и сократить время процесса уплотнения более чем на порядок. Это позволит согласовать временные параметры электроимпульсного нагрева и уплотнения порошковой заготовки.

Копёр с ускорителями (рис. 2) состоит из металлической сварной рамы 1, направляющей в форме трубы с параллельными пазами 2, чугунного основания 3 массой 0,5 т, установленным на бетонный фундамент. На основание устанавливается пресс-форма 6. Ударник 4 перемещается вертикально по направляющим пазам. Подъём ударника вверх осуществляется приводным механизмом, в который входят электродвигатель, редуктор и трос. Ударник сбрасывается после ввода в действие сбрасывающего замкового механизма. Для получения скоростей нагружения до 20 м/с копёр оснащается резиновыми

ускорителями 5. В этом случае масса ударников варьируется в пределах 0,5–40 кг.

График энергетических параметров установки представлен на рис. 3.

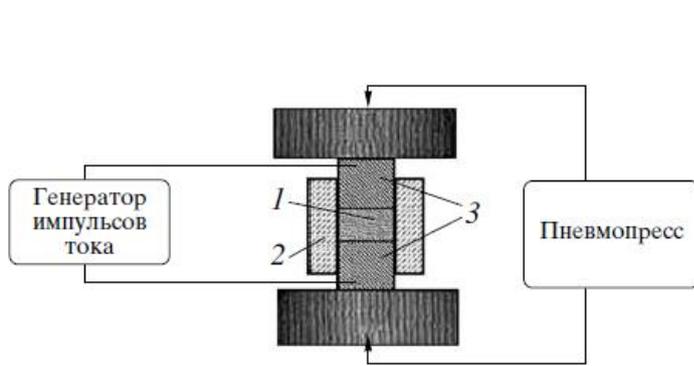


Рис.1 Схема процесса электроимпульсного прессования [5].



Рис. 2. Копер с ускорителями.

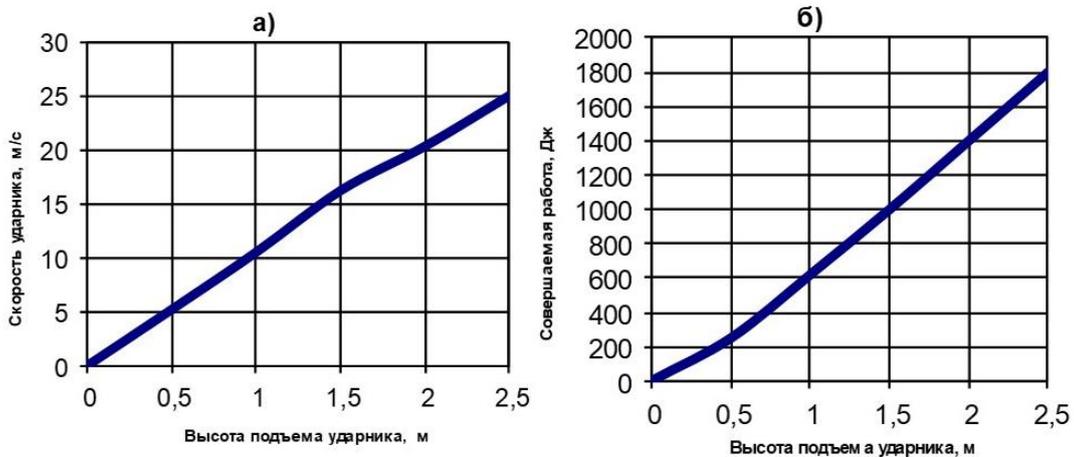


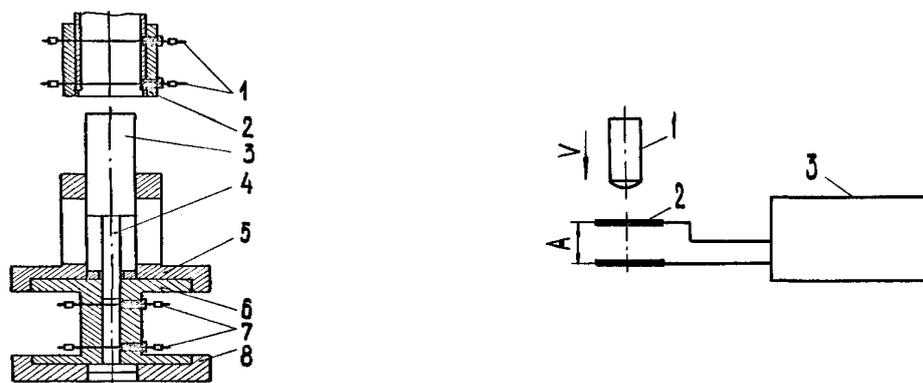
Рис. 3. Энергетические параметры копра с ускорителями:
а) – скорость ударника при различной высоте подъёма;
б) – совершаемая работа.

Кинематическое исследование ударной системы является важным элементом экспериментальных исследований процесса ударного прессования металлических порошков [9]. Измерение скорости ударника и пуансона осуществлялось как при условиях их свободного соударения, когда сопротивлением движению можно пренебречь, так и в процессе прессования при прогрессивно возрастающем сопротивлении.

Применялось устройство, конструкция которого и схема измерения скорости показаны на рис. 4. Принцип измерения состоял в следующем. Движущийся ударник (или пуансон), встречая на своём пути графитовые стержни, разрушает их, разрывая электрические цепи электронного прибора. Время прохождения движущимся телом базового расстояния регистрируется электронным прибором с точностью 10^{-6} с. Средняя скорость (V_{cp} , м/с) на отрезке пути находится по формуле

$$V_{cp} = \frac{A}{t},$$

где A – базовое расстояние, м; t – время прохождения телом пути A , с.



1 датчик измерения скорости ударника;
2 окончание ствола нагружающей
установки; 3 передающий элемент;
4 пуансон; 5 втулка; 6 корпус; 7 датчики
измерения скорости пуансона;
8 основание.

1 ударник;
2 графитовые стержни;
3 электронный прибор.

Рис. 4. Устройство и схема для измерения кинематических параметров.

Измерение скорости пуансона в условиях действия сил сопротивления прессуемого порошка и трения пуансона о поверхность матрицы выполнялось путём определения закона движения, т.е. зависимости перемещения пуансона h от времени t . Истинная скорость для каждого момента времени находилась дифференцированием функции $h = f(t)$.

Литература

- [1] Proceedings of 5th International Scientific Workshop on Advanced Technologies of Materials Field-Assisted Consolidation, ed.by E.A. Olevsky and E.G. Grigoryev, 2016 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 218, (2017) 011001.
- [2] Г. Г. Сердюк, В. Ф. Решетников, Л. И. Свистун, О. В. Михайлов, Порошковая металлургия, 12, (1985) 25–29.
- [3] E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky, Scripta Mater., 66(9), (2012) 662–665.
- [4] E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky, A. V. Yudin, M. S. Yurlova, Computational Materials Science, 100, (2015) 8–14.
- [5] Е. Г. Григорьев, Известия Российской академии наук, Серия физическая, 72(9), (2008) 1278–1280.
- [6] Д. В. Дмитренко Технология ударного прессования порошков карбидосталей типа «легированная сталь–карбид», Современные металлические материалы и технологии (СММТ 2009): Труды международной научно-технической конференции, (2009) 131–133.
- [7] Д. В. Дмитренко, Л. И. Свистун, Р. Л. Плоmodityяло, Особенности приготовления порошковой шихты для получения карбидосталей методом ударного прессования, Новые материалы и технологии в машиностроении, под общей редакцией Е.А.Памфилова. Сборник научных трудов по итогам научно-технической конференции, 13, (2011) 20–22.
- [8] Л. И. Свистун, Д. В. Дмитренко, Машиноведение: Межвузовский сборник научных статей, 3, (2009) 97–101.
- [9] Д. В. Дмитренко, Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета, 101, (2014) 2427–2443.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОЙ КЕРАМИКИ $Me^{IV}B_2-(Me^{IV}, Me^{VI})Si_2$ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

**Ю. С. Погожев, А. Ю. Потанин, М. В. Лемешева,
Е. А. Левашов и В. И. Вершинников**

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, 119049 Россия,
Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: uspogozhev@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018109

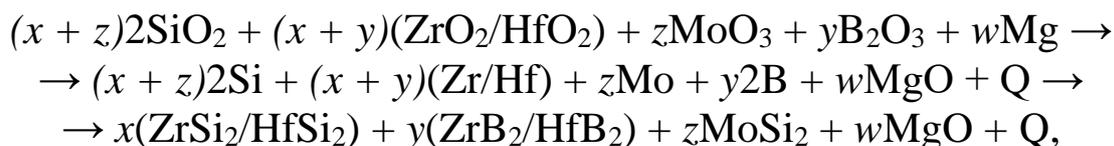
Создание новых конструкционных материалов для изготовления различных теплонагруженных конструкций и элементов современных высокоскоростных летательных аппаратов является ключевой материаловедческой задачей. Они должны обеспечивать сохранение геометрической формы и размеров, стабильность химических, физических и механических свойств, а также теплозащитных характеристик изделий в течение всего периода эксплуатации [1]. Применение таких конструкционных материалов должно повысить надежность и долговечность теплонагруженных конструкций, увеличить тактико-технические характеристики двигательных установок, снизить уровень вредных выбросов в атмосферу за счет увеличения температуры сгорающих газов. С данной точки зрения перспективна высокотемпературная керамика на основе боридов HfB_2 и ZrB_2 , обладающих температурой плавления свыше $3000^\circ C$ и высокой теплопроводностью, сравнимой с рядом металлических материалов [2]. Кроме того, подобная керамика проявляет повышенную стойкость к абляции по сравнению с традиционно используемыми материалами на основе SiC [3, 4]. Однако, несмотря на все преимущества, чистая боридная керамика не применяется на практике, что связано с трудностями при её

уплотнении и спекании из-за низкой пластичности [5]. Кроме того, ее стойкость к окислению при высокотемпературном воздействии ограничена температурой 1100°C [6], что связано с образованием стекловидной фазы B_2O_3 с температурой плавления 480°C, которая при температурах выше 1100°C переходит в легколетучий окисел B_2O_2 [7]. Для повышения высокотемпературной стойкости и прочности в состав боридной керамики вводят силициды $TaSi_2$, $ZrSi_2$ или $MoSi_2$ [8], при окислении которых образуются оксидные пленки различного состава. При окислении $MoSi_2$ на поверхности образуется защитный слой SiO_2 , способный работать вплоть до 1800°C [9, 10]. При окислении $ZrSi_2$ образуется стекловидная фаза $ZrSiO_4/SiO_2$ эффективно препятствующая диффузии кислорода в объем керамики благодаря своим барьерным свойствам. Наличие бора в составе керамики приводит к образованию боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$, обладающего эффектом самозалечивания дефектов, неизбежно образующихся в процессе высокотемпературного окисления [11].

Наиболее распространенными методами получения консолидированной боридно-силицидной керамики являются горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС), а также гибридные технологии – реакционные ГП и ИПС [12, 13]. Однако их применение сопряжено с рядом технологических трудностей, например, с существенным различием температур плавления исходных компонентов, необходимостью использования высокочистого порошкового сырья и др. Альтернативным методом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [14, 15]. Технология силового СВС- компактирования обеспечивает получение боридно-силицидной керамики с мелкозернистой структурой и пористостью порядка 1,5–3,0% [16]. Для получения беспористой керамики при условии сохранения дисперсной структуры целесообразно использовать комбинированный подход, включающий 2 стадии: получение гетерофазного порошка методом СВС и его последующую консолидацию методами ГП или ИПС. Для синтеза гетерофазных порошков на основе тугоплавких соединений перспективна весьма энергоэффективная СВС- технология магнийтермического

восстановления [15], основанная на использовании тепла, выделяющегося при протекании химических реакций в режиме горения. Экономичность данной технологии определяется возможностью использования наиболее дешевого оксидного сырья.

В данной работе исследована возможность магнийтермического синтеза гетерофазных керамических порошков в системе $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{-(Me}^{\text{IV}},\text{Me}^{\text{VI}})\text{Si}_2$, где $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Hf, Zr}$, а $\text{Me}^{\text{VI}} = \text{Mo}$ в широком диапазоне концентраций исходных компонентов по схеме:



Результаты термодинамических расчетов показали, что значения адиабатических температур горения составляют 2100–2200 К. Экспериментально определенные значения массовых скоростей горения также довольно велики и варьируются в пределах 8–10 г/с. При этом выход целевого продукта – гетерофазного СВС порошка боридно-силицидной керамики составляет 35–40% вне зависимости от состава исходной смеси. Для сравнения аналогичные составы гетерофазных порошков боридно-силицидной керамики были получены прямым синтезом из элементов.

Применение высокоэнергетической механической обработки продуктов СВС в планетарной мельнице позволило получить гетерофазные керамические порошки с полиэдрической формой частиц со средним размером 6–8 мкм при максимальном размере частиц менее 35 мкм и высокой степенью структурной и химической однородности. Фазовый состав композиционных частиц полученных СВС порошков включает $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$, $\text{ZrSi}_2/\text{HfSi}_2$, ZrSi/Si и MoSi_2 , концентрации которых варьируются в зависимости от состава исходной смеси.

Синтезированные гетерогенные СВС порошки консолидировали методом ГП при изотермической выдержке в интервале температур 1200–1300°C. Основными структурными составляющими компактной керамики на основе диборида циркония являются зерна игольчатой формы ZrB_2 распределенные по объему матрицы из ZrSi_2 . Наряду с

основными структурными составляющими также присутствуют включения дисилицида молибдена MoSi_2 различной морфологии и сложного оксида – силиката циркония ZrSiO_4 , которые распределены по границам зерен основной силицидной фазы. При этом зерна моносилицида ZrSi в структуре не обнаружены, что связано с его донасыщением кремнием в процессе ГП с образованием ZrSi_2 . Для керамики на основе диборида гафния следует отметить, что для состава с максимальной концентрацией боросодержащего компонента в исходной смеси, ни в СВС порошке, ни в консолидированном ГП образце не обнаружено присутствие силицидов гафния HfSi или HfSi_2 . Основными структурными составляющими являются ограниченные вытянутые зерна HfB_2 и матрица, состоящая из зерен MoSi_2 и Si . Полученная компактная керамика обладает относительной плотностью менее 1%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0227, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0227.

Литература

- [1] Silvestroni L., Failla S., Neshpor I., Grigoriev O. J. *Europ. Ceram. Soc.*, 38(6), (2018) 2467–2476.
- [2] Sonber J. K., Murthy T. S. R. C., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R. K., Suri A. K. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 29(1), (2011) 21–30.
- [3] Levine S. R., Opila E. J., Halbig M. C., Kiser J. D., Singh M., Salem J. A. J. *Europ. Ceram. Soc.*, 22, (2002) 2757–2767.
- [4] Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. Fahrenholtz W. G., Wuchina E. J., Lee W. E., Zhou Y. Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 2014.
- [5] Pastor H. Metallic borides: preparation of solid bodies – sintering methods and properties of solid bodies. In: Matkovich VI, editor. *Boron and Refractory Borides*. New York: Springer-Verlag; 1977.
- [6] Parthasarathy T. A., Rapp R. A., Opeka M. M., Kerans R. J.

Materials Science Forum, 595–598, (2008) 823–832.

[7] Wang Z., Niu Y., Hu C., Li H., Zeng Y., Zheng X., Ren M., Sun J. Ceram. Int., 41(10), (2015) 14868–14875.

[8] Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Corrosion Science, 83, (2014) 281–291.

[9] Fei X., Niu Y., Ji H., Huang L., Zheng X. Journal of Thermal Spray Technology, 19(5), (2010) 1074–1080.

[10] Potanin A. Yu., Pogozhev Yu. S., Levashov E. A., Novikov A. V., Shvindina N. V., Sviridova T. A. Ceram. Int., 43(13), (2017) 10478–10486.

[11] Feng T., Li H.-J., Shi X.-H., Yang X., Li Y.-X., Yao X.-Y. Corrosion Science, 60, (2012) 4–9.

[12] Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Mater. Lett., 62(3), (2008) 432–435.

[13] Hu P., Gui K., Hong W., Zhang X. Materials Letters. 200, (2017), 14–17.

[14] Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for Materials Synthesis. New York: Taylor and Francis, 2015.

[15] Borovinskaya I. P., Gromov A. A., Levashov E. A., Maksimov Y. M., Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. History, theory, technology, and products. Elsevier, 2017.

[16] Pogozhev Yu. S., Iatsyuk I. V., Potanin A. Yu., Levashov E. A., Novikov A. V., Kochetov N. A., Kovalev D. Yu. Ceram. Int., 42(15), (2016) 16758–16765.

АЛГОРИТМЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ВИБРОАКУСТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ

Е. А. Правоторова¹, О. А. Троицкий¹ и О. Б. Скворцов^{1,2}

¹ФГБУН науки Институт машиноведения им. А. А. Благонравова
Российской академии наук, Москва, 101990 Россия.

²Научно-Технический Центр «Завод Балансировочных Машин»,
Москва, 115230 Россия.

e-mail: pravotorova@bk.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018110

Эксплуатация электрооборудования большой мощности, такого как генераторы агрегатов электростанций, большие электродвигатели, мощные силовые трансформаторы связанас значительной концентрацией энергии в сравнительно небольших объемах. Наличие дефектов в таких условиях может приводить к аварийным ситуациям с значительным выделением энергии и быстрым развитием повреждений. Такие аварии сопровождаются значительными экономическими и экологическими рисками. Для предотвращения таких рисков важное значение имеет эффективный контроль состояниях такого оборудования, как при эксплуатации, так и при выполнении ремонтных работ. В процессе эксплуатации мощное энергетическое оборудование в соответствии с действующими нормативными документами должно оснащаться системами дистанционного мониторинга, обеспечивающими непрерывный контроль и защиту в случаях появления и развития аварийной ситуации. Такие системы дистанционного мониторинга реализуют контроль за температурой, вибрацией и состоянием изоляции элементов с наиболее значительным выделением энергии. К таким элементам относятся шины обмоток. Вибрационный мониторинг элементов обмоток и сердечников, в пазах которых установлены шины связан с отслеживанием вибрации с удвоенной частотой

переменного тока. Источниками такой вибрации являются силы Ампера между близкими шинами с током, а также взаимодействие магнитного поля таких шин с железом сердечников. Большое количество шин ограничивает возможность полного контроля их состояния в эксплуатационных режимах, поэтому количество точек измерения невелико. С учетом этого необходим полный контроль состояния указанных элементов в процессе сборки и при ремонтно-профилактических работах. Одной из таких работ является установка и закрепление шин с изоляционным покрытием в пазах сердечника с использованием элементов крепления. В качестве крепления используют текстолитовые элементы с сечением в виде трапеции, а операцию крепления называют расклиновкой. Качество расклиновки проверяют на слух по звуку от простукивания молотком по длине клина или на ощупь, оценивая вибрацию от таких ударов[1]. Большой объем и субъективный характер результатов таких проверок, а также их важность для обеспечения надежности определяют актуальность разработки новых методов диагностики качества сборки обмоток мощного электрооборудования.

Расположение изолированных элементов в пазу сердечника, часто также с дополнительной фиксацией компаундом образует сложную структуру имеющую некоторое сходство с структурой композитных материалов, для которых также актуальной является задача контроля целостности структуры. Для элементов обмотки в виде шин после их установки в сердечник непосредственно доступны только их внешние выводы. Развитием метода, описанного в [1] является возбуждение колебаний внешним вибратором с контролем отраженных волн датчиком вибрации – ImpactEchometод (ИЕМ). Этот метод плохо применим из-за его трудоемкости и сложности анализа формируемой картины отражений от сложной структуры. Большое количество границ раздела для различных материалов, через которые проходят волны от источника, а затем волны отражения приводит к неточности оценки.

Локализация внешнего воздействия на отдельные элементы – шины может быть обеспечена при воздействии на каждую из них импульсными токами. В [2] такое воздействие используется для

диагностики по изменениям температуры на выводах шины, вызванных нагревом от воздействия импульсных токов. Такой метод из-за относительно медленного процесса рассеивания тепла внутри паза от отдельных шин не позволяет получить высокую производительность диагностирования. Кроме того, неравномерность распределения теплового поля, особенно в местах соединения шин [3], которые доступны для контроля температуры, ограничивает эффективность данного метода.

Указанные недостатки могут быть устранены при использовании виброакустических методов диагностирования состояния элементов оборудования, если использовать возбуждение колебаний в отдельных шинах обмотки припропускании через них кратковременных одиночных импульсов [4–8]. Использование коротких импульсов (порядка 100 мкс) практически не вызывает нагрева элементов конструкции т.е. проведение диагностирования выполняется в изотермических условиях, что значительно упрощает анализ результатов [9–13]. Примеры сигнала и его спектра представлены на рис. 1. При таких измерениях необходимы простые измерительные устройства, а затраты энергии значительно ниже чем при использовании метода нагрева шины, описанного в [3].

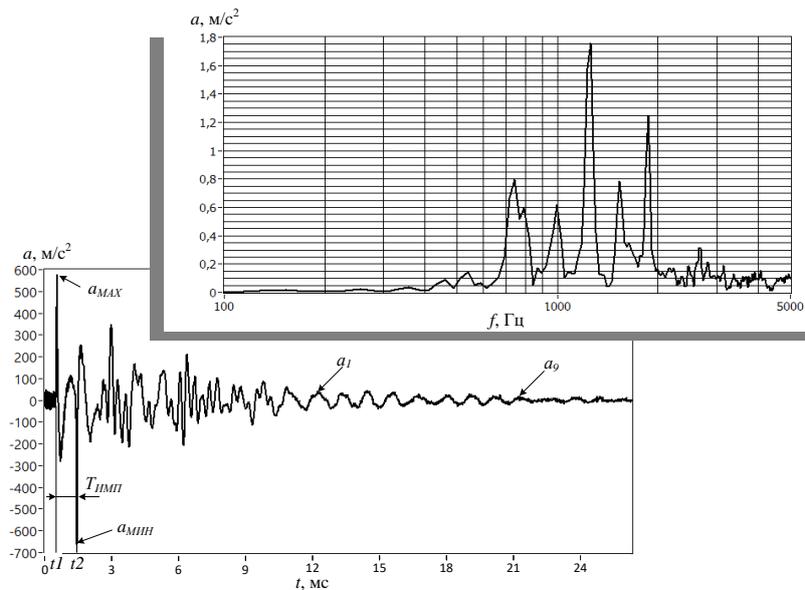


Рис. 1. Сигнал вибрационного отклика и оценка его спектра.

Возбуждение колебаний в отдельной шине, исключаящее взаимное влияние соседних шин друг на друга [14, 15] обеспечивает возможность точной локализации областей требующих дополнительных доработок после ремонта.

Поскольку расположение шин относительно текстолитового клина, на котором можно устанавливать датчики контроля виброакустического сигнала, например, акселерометры известно, при определении путей распространения вибрации и для диагностирования могут быть использованы традиционные методы анализа как по величине временной задержки, так и по спектральным характеристикам вибрационного отклика [16], а также по характеристикам затухания колебаний, используемые при диагностировании материалов с однородной структурой. Примеры типовых зависимостей анализируемых параметров от нагружения элемента представлены на рис. 2.

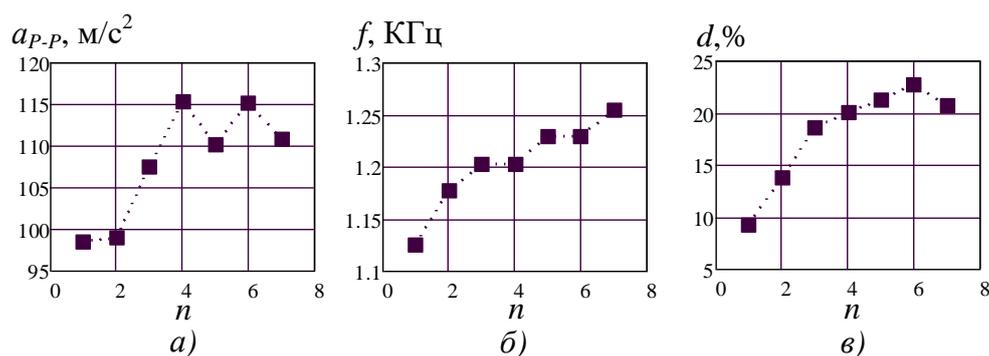


Рис. 2. Зависимость оценок размаха ускорения (а), частоты максимума спектра колебаний (б) и логарифмического декремента затухания (в) для последовательных воздействий одиночных импульсов тока в условиях линейного нарастания статического нагружения при приближении к моменту разрушения (замер $n = 7$) образца. Материал медь М1.

Использование амплитудных оценок возможно учитывая высокую повторяемость получаемых вибрационных откликов и возможность статистической обработки результатов. При этом следует принимать во внимание зависимости амплитудных характеристик от расположения шин внутри паза по глубине, сопровождающееся изменением магнитных полей при пропускании тока [17]. В этой работе представлены результаты исследования поверхностных эффектов в проводниках,

размещенных в пазу ферромагнитного материала. Экспериментально показано, что по мере углубления в паз от поверхности, плотность тока (и магнитная индукция) быстро уменьшается и максимальна для той части проводника, которая расположена у выхода паза на поверхность. Проводник из меди с прямоугольным сечением $50 \times 2,5$ мм в пазу шириной 5 мм.

Рассматриваемые методы могут быть использованы при исследовании свойств других объектов, например, армированного металлической арматурой бетона, композитных материалов с металлическим армированием и т.п.

Выводы. Диагностирование качества сборки элементов обмоток мощного электротриического оборудования с использованием возбуждения колебаний шин при пропускании через них однократных коротких (100–200 мкс) импульсов тока позволяет существенно сократить трудоемкость контроля качества сборки и повысить его достоверность. Для выявления дефектов сборки могут быть использованы методы анализа сигналов вибрационного отклика на основе временного и спектрального анализа, а также определения характеристик затухания сигнала вибрации.

Литература

- [1] Руководство по капитальному ремонту турбогенераторов ТВФ-120-2 и ТВФ-100-2. РУ-34-38-002-84 (РД 34.45.614), М.: Союзтехэнерго, 1984.
- [2] A. Bekbaev, E. Sarsenbayev, V. Titkov, MATEC Web of ConferencesIPICSE-2016, 86, (2016) 5.
- [3] R. Tzeneva, Przegląd elektrotechniczny (Electrical Review), R. 88 NR 11a, (2012) 223–226.
- [4] O. A. Troickij, O. B. Skvorcov, E. A. Pravotorova, V. I. Stashenko, KnE Materials Science, 2017.
- [5] O. B. Скворцов, В. И. Сташенко, O. A. Троицкий, Машиностроение и инженерное образование, 1, (2018) 33–42.
- [6] O. B. Скворцов, O. A. Троицкий, В. И. Сташенко, E. A. Правоторова, Методика оценки виброакустических процессов электропроводящих элементов электромеханического оборудования, Инженерно-физические проблемы новой техники,

сборник материалов XIII Всероссийского семинара-совещания, М.: НИИ ИУ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018.

[7] Е. А. Правоторова, О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, В. И. Сташенко, Выбор параметров оценки виброакустических и электрических пространственных векторных величин при импульсном воздействии электрического тока на электропроводящие материалы, Инженерно-физические проблемы новой техники, сборник материалов XIII Всероссийского семинара-совещания, М.: НИИ ИУ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018.

[8] О. А. Троицкий, В. И. Сташенко, О. Б. Скворцов, Инженерный журнал: наука и инновации, 3(75), (2018) 1–16.

[9] О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, В. И. Сташенко, Электротехника, 3, (2018) 8–12.

[10] О. А. Троицкий, Е. А. Правоторова, О. Б. Скворцов, Оценка однократных вибрационных реакций проводников на действие импульса тока, Материалы международно научной конференции «Колебания и волны в механических системах», 2017.

[11] Е. А. Правоторова, О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, Оценка параметров виброакустических процессов, создаваемых в металлах импульсными токами, Научные труды V-й Международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении», М.: Спектр, 2017.

[12] Е. А. Правоторова, О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, Пондеромоторное возбуждение динамических деформаций в металлах и гигацикловая прочность материалов, Сборник материалов VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», М: ИМЕТ РАН, 2017.

[13] О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, В. И. Сташенко, Е. А. Правоторова, Генерирование ударных колебательных процессов в металлических проводниках при пропускании импульсного тока, Сборник научных трудов: материалы Международной научно-технической конференции «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике», М.: МТУ ФТИ, 2017.

- [14] G. Kadkhodaei, K. Sheshyekani, M. Hamzeh, S. D. Tavakoli, IET Electrical Systems in Transportation, (2016) 237–245.
- [15] ГОСТР 52736-2007. Короткие замыкания в электроустановках. Методы расчета электродинамического и термического действия тока короткого замыкания, М.: Стандартинформ, 2007.
- [16] Е. Н. Будилович, Современное оборудование неразрушающего метода контроля бетона, Материалы 72-й студенческой научно-технической конференции «Современные методы расчетов и обследований железобетонных и каменных конструкций», БНТУ, Минск, 2016.
- [17] Н. В. Захарова, А. С. Атевоян, Электротехнические информационные комплексы и системы, 9(4), (2013) 6–12.
- [18] E. A. Pravotorova, O. V. Skvortsov, Journal of machinery manufacture and reliability, 44(5), (2015) 479–484.

ГИДРИРОВАНИЕ СВС И ДЕГИДРИРОВАНИЕ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

В. К. Прокудина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: prokud@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018111

Вопросы, связанные с гидрированием и дегидрированием титана, являются важными в связи с использованием методов водородной обработки для воздействия на структуру и свойства материалов. Водород, играя роль временной легирующей добавки, обеспечивает формирование необходимых структурных состояний, после чего удаляется при спекании, а сплав приобретает высокие физико-механические свойства [1]. Гидрид титана используется также для безопасного длительного хранения водорода, в качестве замедлителей нейтронов в ядерной энергетике и в других областях. Получают гидрид титана традиционно путем нагрева металла в вакуумных печах с последующей выдержкой в атмосфере водорода при 400–600°C. Такой процесс гидрирования занимает несколько часов и требует значительных энергетических затрат, а большая длительность процесса повышает риск загрязнения полученных гидридов посторонними примесями.

Первые работы по СВС-гидрированию титана [2] проводились на лабораторных образцах весом до десятка граммов, затем были получены гидриды других металлов, а также сложные соединения типа гидридонитриды, карбогидриды и другие [3]. Необходимость получения гидрида титана в СВС в больших объемах появилась в связи с потребностью в чистом порошке титана для получения компактных изделий различными процессами СВС, главным образом методом силового компактирования. Выпускаемые отечественной

промышленностью титановые порошки загрязнены примесями, особенно кислородом и железом. В тоже время существует отечественное производство очень чистой титановой губки, а также известен эффект охрупчивания титана при гидрировании за счет изменения структуры, что позволяет измельчать гидрированную губку с целью получения чистых порошков титана необходимой дисперсности. На основании этого были начаты исследования по разработке технологии получения порошка титана путем СВС-гидрирования титановой губки, последующего измельчения и дегидрирования. Одновременно проводились исследования структуры, фазообразования, кинетики процесса и свойств дегидрированного титана.

СВС-гидрирование проводилось в полупромышленных универсальных реакторах СВС, в которые помещался металлический реакционный стакан, заполненный губкой титана [4]. Перед синтезом реактор заполнялся водородом до 1,5 МПа, это давление поддерживалось в процессе горения путем периодической подачи водорода в направлении распространения фронта горения. Подача холодного газа выполняла двойную роль: охлаждала реакционную массу и предотвращала перегрев резиновых уплотнений реактора. Организованный таким образом процесс в реакторе вместимостью 30 литров с производительностью 10 кг/ч характеризуется полной безопасностью при работе с водородом. Для дегидрирования была разработана пилотная установка, на базе стандартной трубчатой разъемной электропечи ПТГР-1,0-140 и вакуумируемого дегидратора оригинальной конструкции [5]. Дегидратор представляет собой толстостенный цилиндрический сосуд с герметичной крышкой и трубопроводами для вакуумирования, отвода водорода и водоохлаждения. Дегидратор имеет две зоны – высокотемпературную, помещаемую в печь и холодную, охлаждаемую водой через кожух. Такое устройство дегидратора позволяет увеличить его производительность и обеспечивает безопасные условия работы с водородом. Установка позволяет производить сбор и накапливание выделившегося при дегидрировании чистого водорода, для этого предусмотрен ресивер. Общий вид участка с реакторами гидрирования и установкой дегидрирования приведен на рис. 1.



Рис. 1. Общий вид участка СВС-гидрирования и дегидрирования.

Процесс СВС-гидрирования в полупромышленном реакторе, аналогично гидрированию в лабораторных условиях, протекает в две стадии. На первой стадии происходит перемещение фронта горения по шихте при поддержании постоянного давления водорода в реакторе, на второй стадии идет догидрирование при охлаждении. Максимальная температура на первой стадии $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, при этом происходит внедрением водорода в поверхностные слои титановой губки и нарушение целостности (растрескивание) губки за счет этого. Вторая стадия протекает при более низких и благоприятных для гидрирования температурах ($300\text{--}900^\circ\text{C}$), она более длительная по времени по сравнению с первой (в 4–5 раз). На этой стадии происходит наиболее значительное поглощение водорода губкой за счет его проникновения в глубину по открывшимся трещинам, что подтверждают микрофотографии шлифов гидрированной губки.

При исследовании СВС-гидрирования методом времяразрешающей рентгеновской дифракции (ВРД) было показано [6], что уже в первые секунды горения при нагреве титана в токе водорода до температур $370\text{--}450^\circ\text{C}$ α - фаза титана под воздействием процесса поглощения водорода превращается в стабилизированную водородом β -фазу. Затем с развитием процесса повышается концентрация водорода в титане и происходит образование однофазного δ -состояния - гидрида титана на поверхности. Поиск оптимальных условий получения однофазного минимально спеченного дегидрированного порошка титана, проводился экспериментально. С этой целью варьировались технологические параметры: температура и режим нагрева печи - непрерывный, ступенчатый, масса загрузки гидрида, дисперсность гидрида, просушивание гидрида от адсорбированной влаги и др. Оптимальная температура

дегидрирования определялась по графику процесса дегидрирования (температура-время), началом процесса выделения водорода являлось заметное отклонение графика нагрева печи от прямолинейной зависимости. Это отклонение связано с поглощением тепла при выделении водорода в процессе дегидрирования. Дегидрирование длилось обычно 1–1,5 ч, далее выделение водорода прекращалось. Температурный интервал дегидрирования, установленный при поиске оптимальных условий процесса, составил 850–900°C. Методом ВРД установлен стадийный характер процесса дегидрирования в вакууме [7]. При достижении температуры 450°C начинается фазовый переход кубического гидрида титана в кубическую фазу твердого раствора водорода β -Ti. Далее, по мере уменьшения концентрации водорода протекает полиморфное превращение кубической фазы β -Ti в гексагональную фазу твердого раствора водорода α -Ti. В работе даны рекомендации для технологии, а именно о возможности проведение дегидрирования при температуре ниже 600°C, что обеспечит получение порошка титана с дисперсностью, не превышающей дисперсность используемого гидрида титана. Завышенные температуры СВС-гидрирования и дегидрирования в технологиях по сравнению с полученными методом ВРД, можно объяснить масштабным фактором. Кроме того, показано [8], что повышение содержания кислорода и адсорбированной влаги в гидриде титана, является причиной повышения температуры дегидрирования. Гидрида титана СВС отличается от отечественного аналога печного синтеза (ТУ 48-10-5-76, Запорожье) более высоким содержанием водорода и чистотой по примесям, ввиду того, что его получают гидрированием чистой титановой губки. Порошок гидрированного в СВС затем дегидрированного титана (Гид) по содержанию примесей (железа, кислорода и водорода) чище аналогов - порошков титана тульского (кальцийтермического) и березниковского (магнийтермического), таблица 1. Отличительной особенностью порошков Гид является морфология поверхности, частицы порошка под электронным микроскопом имеют наноразмерные структурные элементы - слои размерами 100–500 нм, расстояние между слоями около 70 нм, что, очевидно, связано с технологией получения губки.

Таблица 1. Сравнительные характеристики порошков титана.

Показатель	ГиД	ПТОМ, Тула	ТПП-8, Березники
Железо, менее, масс.%	0,03	0,4	2,1
Водород менее, масс.%	0,05	0,35	0,3
Кислород, менее, масс.%	0,01-0,08	0,25–0,50	1,1 (N ₂)
Размер частиц мкм: 10 %	16–18	5–13	
50 %	39–43	20–31	минус 160
90%	50–54	30–51	

На процессы СВС-гидрирования и дегидрирования разработана необходимая техническая документация, а именно: Регламент на получение гидрида титана СВС, объемом 10 т/год, Рекомендации на получение порошка титана дегидрированного, Технические условия (ТУ) на гидрид титана и порошки титана ГиД. Методики химического анализа.

Экономика. Цены на рынке (\$/кг): Губка Ti - 15, Порошок Ti тульский - до 200, TiH₂ - до 60. Себестоимость по СВС: Губка Ti гидрированная - до 21, Дегидрированный порошок Ti порядка 42-50 (для собственного потребления и для сторонних организаций).

Как видно из приведенного сравнения цен, получение порошка титана методом СВС-гидрирования губки и последующего дегидрирования экономически выгодно. Применение дегидрированного титана в СВС-процессах позволит значительно снизить себестоимость СВС-материалов и изделий, применяющих титан.

Литература

- [1] О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, 33(7), (2011) 899.
- [2] С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, А. Б. Налбандян, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, *ДАН*, 231(3), (1976) 675–678.
- [3] S. K. Dolukhanyan, *Concise Encyclopedia of SHS. History, Theory, Technology, and Products*, Elsevier Inc, 2017.
- [4] V. I. Ratnikov, I. P. Borovinskaya, V. K. Prokudina, *Int. J. SHS*, 15(2), (2006) 193–202.
- [5] В. И. Ратников, В. К. Прокудина, А. Ф. Беликова, Н. В. Сачкова, *ПМ и ФМ*, 4, (2009) 25–30.
- [6] В. К. Прокудина, Д. Ю. Ковалев, В. И. Ратников, А. Е. Сычев, С. М. Бусурин, И. П. Боровинская, А. Ф. Беликова, Н. В. Сачкова, *ПМ и ФП*, 4, (2013) 38–44.

- [7] D. Yu. Kovalev, V. K. Prokudina, V. I. Ratnikov, V. I. Ponomarev, *Int. J. SHS*, 19(4), (2010) 253–257.
- [8] А. И. Дехтяр, О. М. Ивасишин, Д. И. Ковалёв, А. М. Кордубан, В. К. Прокудина, В. И. Ратников, Д. Г. Саввакин, А. Е. Сычёв, Н. М. Гуменяк, *Металлофиз. новейшие технол. ИМФ НАН Украины*, 36(9), (2014) 1153–1169.

ДОКУМЕНТАЦИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРОДУКТОВ СВС

В. К. Прокудина и В. Э. Лорян

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: prokud@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018112

Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) направлены на получение в режиме горения материалов (порошков, изделий и покрытий). В соответствии с Государственной системой стандартизации, материалы, являющиеся продукцией, и сам процесс их получения, должны быть обеспечены необходимой технической документацией (ТД). Такая документация для СВС представляет собой комплекты документов на продукцию, на ее производство и на методики контроля, как правило, в каждом комплекте не менее 3 документов. К настоящему времени разработано и зарегистрировано в ИСМАН, как в организации-разработчике, 354 таких комплектов документов.

Технические условия (ТУ) являются наиболее востребованным и распространенным документом на продукцию, они регламентируются ГОСТ 2.104-2016, где с 1.04.2017 введено обозначение продукции по вновь введенному классификатору продукции ОКПД-2. Ранее продукции СВС были присвоены [1] следующие коды ОКП: 17 9800-17 9828 (порошки, спеки СВС) и 19 8400-19 8442 (изделия СВС). По ОКПД 2 код продукции СВС - 24.45.30.390 (Металлы цветные прочие, изделия из них, порошки). Следует заметить, что термин СВС не упоминается в ОКПД 2, но указан в переходном ключе. В связи с этим, некоторые разработчики продукции СВС пользуются другими кодами ОКПД 2, а именно - 24.45.30.XXX, где XXX: 130-Ta, 180-Ti, 224-Cr, 230-Zr и др. В отличие от ТУ, документы на процесс

получения (производства) не регламентируются ГОСТами, структура этих документов заимствована из более близких к СВС отраслей промышленности, в основном химической и металлургической [2]. Большое количество технологических приемов, которые используются в СВС, объединены в шесть типовых технологических процессов или типов технологий (ТТ) [3], коротко остановимся на четырех из них.

ТТ-1. СВС-технология порошков реализуется путем сжигания шихт в специализированных реакторах или в простейших условиях (на воздухе «в поддоне» или «в карьере») с продувкой инертным газом. Исходная шихта - смесь порошков металлов, помещается в газообразную среду инертную (карбиды, бориды и др.) или активную (нитриды, гидриды). Оборудование для синтеза - универсальные реакторы СВС [4], работающие в периодическом режиме с производительностью до десятков килограммов в час. На установку из нескольких реакторов (обычно до 6) разрабатывается Техническое описание (ТО) и прилагаются паспорта испытаний на каждый реактор (ТО 238, 254, 259, 278, 285, 293, 348). На основании Инструкция [5] и, несмотря на то, что реакторы СВС являются сосудами, работающими под давлением свыше 0,07 МПа, они регистрации в органах Госгортехнадзора России не подлежат [6]. При вводе в эксплуатацию оборудование СВС должно быть зарегистрировано в эксплуатирующей организации.

В реакторах при использовании различного сырья и приемов синтеза могут быть получены одни и те же продукты с принципиально отличающимися свойствами, примеры таких продуктов приведены в таблице 1.

ТТ-2. Технология СВС-спекания направлена на получение керамических изделий и материалов прямым синтезом. СВС-спекание осуществляется в СВС-газостате, на открытом воздухе и в термовакуумных камерах. СВС-газостат (ТО 247) позволяет проводить синтез конечных продуктов и одновременное формование изделий с сохранением первоначальной формы и размеров при давлениях активного газа до 800 МПа и температурах до 3000°C, развивающихся за счет тепла экзотермического взаимодействия. Пористость спеченных изделий может легко варьироваться в пределах 10–50%.

Таблица 1. Перечень документации на порошки СВС, получаемые по ТТ-1 из элементов (Э), магнийтермическим восстановлением оксидов (М) и литьевым вариантом технологии (Л).

Класс соединений	Наименование соединений (номер регистрации документации в организации разработчике - ИСМАН)
Карбиды, гидриды	TiC-Э (6, 21); TiC-М (66, 126); В ₄ С-М (52, 137); Cr ₃ C ₂ -Л (71, 129, 236, 244); TaC (82); NbC (56); SiC (193); WC-М (295); TiH ₂ (300, 331); Ti-дегидр. (333)
Нитриды	β-Si ₃ N ₄ (18, 23, 235); α-Si ₃ N ₄ (143,249, 274, 317); BN-Э (8, 20, 182); TiCN-Э (8, 11, 230); TiCN-М (127); TiN (10, 17, 251); AlN (37, 40, 200, 229, 315, 338); SiCN (84); (Fe-V)N (325); ZrN (348)
Бориды, силициды	TiB ₂ -Э (180); TiB ₂ -М (181); Термобор-М (134); MoSi ₂ (248); Mg ₂ Si (335)
Халькогениды и прочие	WS ₂ , WSe (27, 9, 10, 48); MoS ₂ , MoSe (23, 6, 61, 92); Материал чернящий (144); Материал отражающий (202); YBaCuO-ВТСП(166); AlF-Термофос (159); Ni-Al-nano (326); AlON-nano (328)
Сложные соединения	TiC- Cr ₃ C ₂ (32, 284); LiNbO ₃ -шлин шихта (78); SiAlON (199, 234); 80TiC-20WC (206); TiC-MoC(221); (TiC-Cr ₃ C ₂)Ni (232); 50TiC-50WC (241); WC-MgO (297); Si ₃ N ₄ -MeO (340); WC-VC (341,342)

ТТ-3. Силовое СВС-компактирование определяется как уплотнение неостывшего продукта горения путем приложения внешнего давления. Данная технология направлена на получение беспористых изделий с использованием специальных пресс-форм предварительного прессования (ТО и Паспорт 268, 294) и реакционных (ТО и П 269), в которых продукту придаются свойства конечного материала и нужная форма. Основным оборудованием СВС прессования являются специализированные прессы усилием до 250 т, руководством по работе на которых являются технические требования (ТТ 273) и регламенты на получение каждого отдельного материала (изделия).

ТТ-4. В технологии СВС-металлургии (литья) в качестве оборудования синтеза используются реактора и центрифуги. Исходной шихтой в этой технологии являются смеси оксидов металлов с восстановителем (обычно алюминием) и неметаллом. Конечный продукт получают в виде: слитков, порошков и стержней (электродов); труб и футеровок (с применением центробежного литья); наплавов на изнашиваемые поверхности.

Важным документом для любого продукта на пути к потребителю является сертификат. Процедура сертификации – это подтверждение соответствия продукции установленным (обычно в ТУ) требованиям. Основные продукты СВС, имеют производственно-техническое назначение, для них сертификация не обязательна, хотя желательна т.к. является убедительным подтверждением качества. Среди продуктов СВС есть и товары народного потребления, для которых сертификация обязательна - это фильтры по очистке питьевой воды (таблица 2). Сертификация фильтров проводилась с получением всех необходимых заключений в два этапа: получение сертификата по опытному образцу на 1 год, затем по опытной партии на 3 года.

Таблица 2. Перечень документации на материалы, покрытия и изделия СВС, получаемые по ТТ-2, ТТ-3, ТТ-4.

Класс соединений	Наименование продукции (номер регистрации документов в организации разработчике - ИСМАН)
Твердые сплавы прессованные	Пластины режущие СТИМ 1Б/3 (34); КГИ заготовки СТИМ-2А, СТИМ-4 (155); Мишени резистивные ССТ 6040 (185); Заготовки пластин режущих СТИМ-5 (250); Пластины режущие СТИМ-5 (261); Заготовки колец СТИМ-4 (262); Пластины однородные СТИМ-2 (270); Пластины градиентные СИГМА (271); Заготовки деталей пар трения СТИМ-4 (344)
Керамика и др	Втулки VN (98); Брикетты TiB ₂ (163); Заготовки VN (260); Заготовки AlN (286); Материал шлифовальный TiC (242); Керамика PAO (301); Заготовки дибонит (308); Феррованадий азотированный (325); Катализаторы полиметаллические (336)
Сплавы и покрытия литые	Cr ₃ C ₂ (71, 129, 236, 244); Наплавка (140,147, 220, 223); Сплав ХТН-61 (311, 323); Рубин (312); Пламтикаст (313)
Изделия	Сопла с литой наплавкой (131); Электроды литые (151); Электроды экструдированные (147, 264); Электроды экструдированные с алмазом (197); Фильтры для воды (281); Фильтр-установки для воды (296); Твердопламенный теплогенератор (332); Фильтры газоочистные (334); Энерговывделяющие ленты (339)

Для транспортирования продукта различными видами транспорта, а особенно при поставках за рубеж, необходимым документом является Паспорт безопасности вещества (материала) - Safety Data Sheet. Такой Паспорт безопасности разработан и зарегистрирован в официальных органах на Сиалон (бета) СВС. Помимо приведенной выше ТД, на процессы и продукты СВС разработана справочная литературы, приведенная в таблице 3.

Таблица 3. Справочная литература по СВС.

Наименование	Краткое содержание, (количество аннотированных разработок)
Номенклатурный перечень продукции СВС (НП) Выпуск 1987 г.	Продукты СВС, классифицированные по типам технологий (84)
НП 1988 г.	Продукты СВС по ОКП (114)
НП 1990 г.	То же (262)
Аннотированный перечень аналогов продукции СВС, 1990 г.	Аналоги (122)
Сырье для процессов СВС. Аннотированный справочник, 1991 г.	Металлы (125), неметаллы (34), РЗМ (37), газы (26), руды (5), отходы (15), вспомогательные материалы (4)
Научно-технические разработки в области СВС, 1999 г.	Материалы (88), технологии (36), оборудование и приборы (27)
Продукция СВС в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами, 2003 г.	Продукция СВС (34)
Терминология СВС. Справочник, 2008 г.	Термины и их определения (120)
Материалы СТИМ. Марки, свойства, применение. Справочник, 2011 г.	Марки материалов (35), библиографические ссылки(25)

Литература

- [1] Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93, том 1, М. Из-во стандартов, 2000.
- [2] В. К. Прокудина, И. П. Боровинская, В. И. Ратников, А. Г. Мержанов, Цветная Металлургия, 1, (2009) 35–42.
- [3] А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. К. Прокудина, Ресурсы. Технологии. Экономика, 4, (2006) 26–32.
- [4] В. И. Ратников, И. П. Боровинская, В. К. Прокудина, Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 31, (2013) 34–41.
- [5] Инструкция по безопасной эксплуатации оборудования для процессов СВС, Утв. Президиумом РАН, Черногловка, (2003), 31с.
- [6] Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением (Федеральные нормы и правила - ФНП, введены с 19.05.2014, взамен ПБ 03-576-03).

ТЕРМООБРАБОТКА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА

Т. Ю. Прохорова, В. М. Орлов и А. Т. Беляевский

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, 184209 Россия
e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018113

Танталовые порошки конденсаторного класса можно разделить на две группы по способу их получения: порошки осколочного типа, изготавливаемые из компактного металла методом гидрирования-размола-дегидрирования, и порошки, полученные металлотермическим восстановлением соединений тантала. В настоящее время основным способом получения танталовых порошков является металлотермическое восстановление. Такие порошки используют для изготовления анодов конденсаторов с большим удельным зарядом. В промышленности применяют два метода – натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия и магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала, в основном, пентаоксида [1, 2].

Важнейшей характеристикой конденсаторных порошков является величина удельной поверхности. Удельная поверхность дендритных порошков натриетермического восстановления достигает $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Ее величина обратно пропорциональна размеру частиц и составляющих их фрагментов (рис. 1), при этом площадь пор составляет не более 50% поверхности порошков (рис. 2а). Порошки, полученные магниетермическим восстановлением оксидных соединений тантала, имеют значительно большую удельную поверхность (до $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и характеризуются мезопористой структурой [3]. При относительно крупном размере частиц поверхность такого порошка

практически полностью определяется поверхностью внутренних пор (рис. 2б).

Исходя из различий в морфологии порошков натриетермического и магниетермического восстановления, применяемая к ним термообработка преследует разные цели. В случае натриетермического порошка она необходима для улучшения текучести, увеличения насыпной плотности и снижения усадки анодов. Магниетермические порошки, в отличие от натриетермических, имеют достаточную насыпную плотность и приемлемую текучесть и в первичном состоянии, а их термообработку проводят для корректировки поверхности.

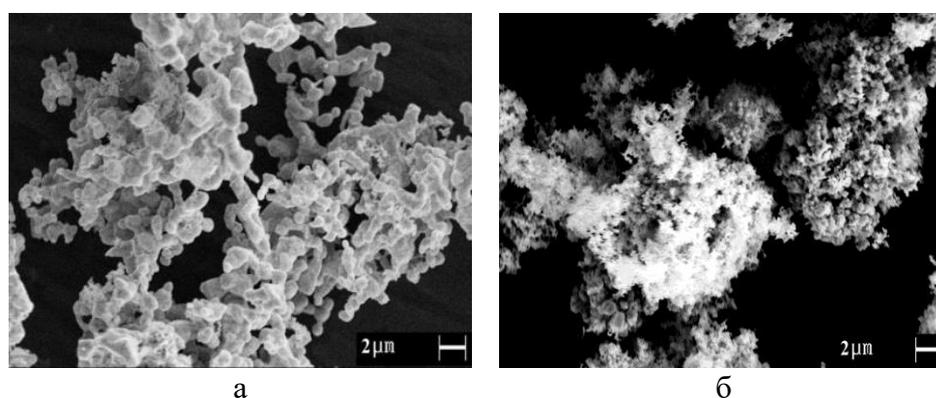


Рис. 1. СЭМ-изображение танталового порошка натриетермического восстановления гексафторотанталата калия с удельной поверхностью $0,2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (а) и $3,1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (б).

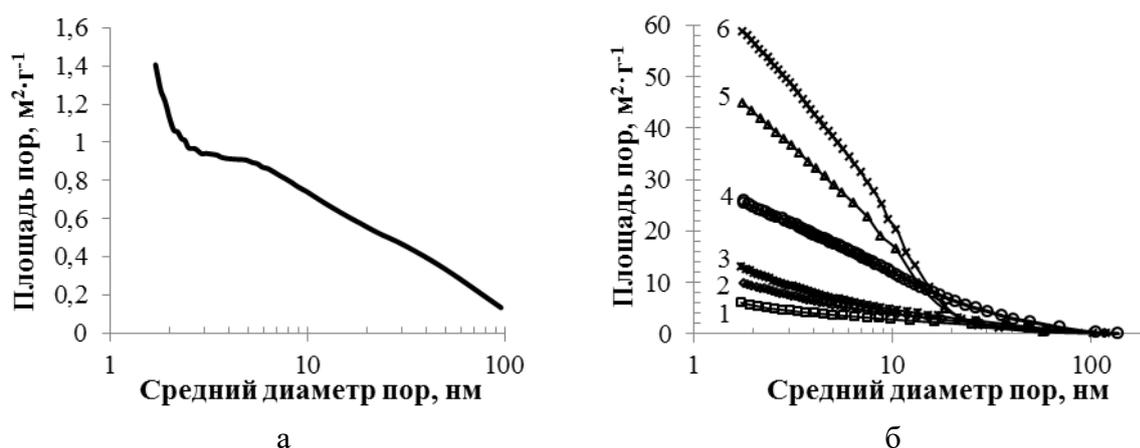


Рис. 2. Суммарные кривые распределения пор в частицах натриетермического (а) и мезопористых магниетермических порошков тантала (б).
 $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$: а – 3,1; б – 1 – 7,8; 2 – 10,5; 3 – 13; 4 – 27; 5 – 45; 6 – 60

При термообработке натриетермических порошков уменьшение поверхности связано, прежде всего, с укрупнением частиц, образованием между ними перешейков. Термообработка при температуре до 1500°C в свободно насыпанном состоянии, как правило, не приводила к улучшению текучести. Для ее улучшения перед термообработкой порошки подвергали компактированию. В зависимости от величины исходной поверхности и, следовательно, удельного заряда применяли различные способы компактирования порошка. Первичные порошки с удельной поверхностью менее $0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ прессовали в таблетки плотностью $4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, затем спекали при температуре $1300\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ в вакууме. Такая термообработка позволила повысить насыпную плотность на 40% и более. При меньшей плотности прессовки не имели достаточной прочности, а более высокая приводила к сильному спеканию и потере заряда анодов.

Для порошков с большей удельной поверхностью такой метод неэффективен, т.к. не удастся добиться приемлемой текучести порошка без значительных потерь удельного заряда. Целесообразней подвергать термообработке предварительно гранулированный методом окатывания [4] (рис. 3а) или экструзией с виброуплотнением [5] (рис. 3б) порошок.

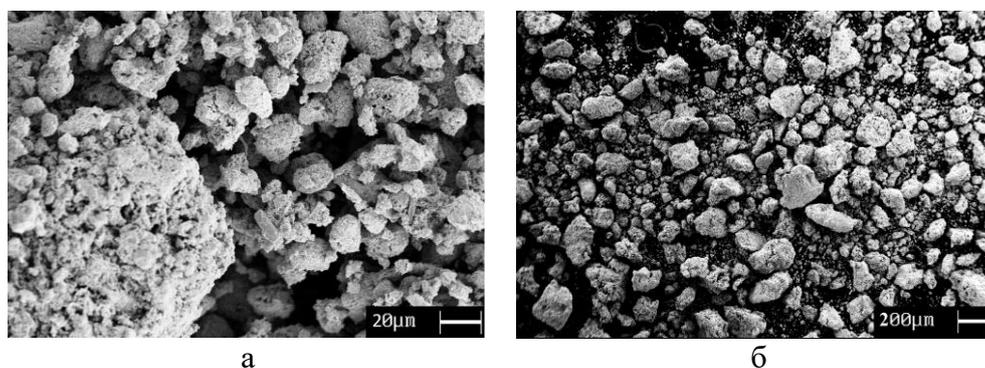


Рис. 3. СЭМ-изображение танталового гранулированного методом окатывания (а) и экструзией с виброуплотнением (б) порошка.

Первичные магниетермические порошки тоже подвергают термообработке. Во-первых, значительная доля поверхности магниетермических порошков приходится на поверхность пор диаметром до $10\text{--}15 \text{ нм}$ (рис. 2б), которые зарастают в процессе спекания анодов и последующего анодирования. Термообработка

позволяет изменить распределение пор в порошке, увеличить средний диаметр пор. Во-вторых, в аноде из термообработанного порошка формируется бимодальное распределение пор с мелкими порами внутри агломератов и более крупными порами между ними, что способствует лучшему проникновению электролита в объем анода [6]. Нами была исследована возможность коррекции удельной поверхности магнетермических порошков тантала путем термообработки как самих порошков, так и непосредственно продуктов восстановления (реакционной массы). Последний способ предпочтительней, т.к. позволил избежать дополнительной стадии обработки – раскисления, поскольку содержание кислорода в порошке соответствовало его поверхности и, как правило, не превышало $3 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$. На рис. 4 представлена микрофотография порошка, полученного термообработкой реакционной массы при 1450°C и удельный заряд анодов из этого порошка и порошков, полученных при других температурах термообработки. Видно, что из порошка одного восстановления можно получать порошки для использования в конденсаторах с различным удельным зарядом, в зависимости от выбранной температуры термообработки реакционной массы.

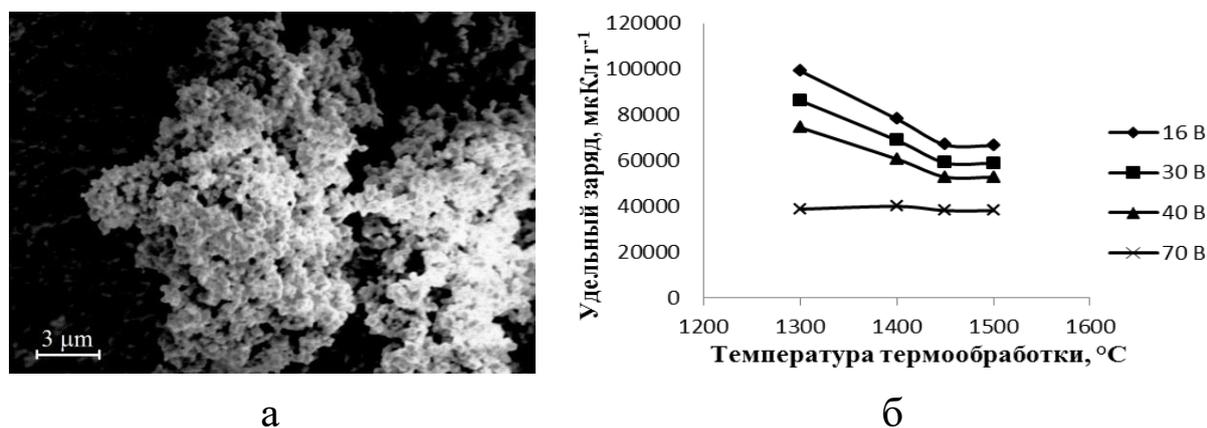


Рис.4. СЭМ-изображение магнетермического порошка, полученного термообработкой реакционной массы при 1450°C (а), и удельный заряд анодов при различных формовочных напряжениях из порошков, полученных термообработкой реакционной массы (б).

Представленные способы термообработки позволяют получать из металлотермических порошков тантала конденсаторные порошки в широком диапазоне значений удельного заряда.

Литература

- [1] В. Н. Колосов, В. М. Орлов, М. Н. Мирошниченко, Т. Ю. Прохорова, Неорганические материалы, 51, (2015) 157–162.
- [2] Н. Haas et al., Пат. 8801829 США, МПК В22F 9/22 (2006.01). Оpubл. 12.08.14.
- [3] В. М. Орлов, М. В. Крыжанов, А. И. Князева, Физикохимия поверхности и защита металлов, 52, (2016) 500–504.
- [4] В. М. Орлов, В. Н. Колосов, Т. Ю. Прохорова и др., Химическая технология, 8, (2007) 62–65.
- [5] Т. Ю. Прохорова, В. М. Орлов, М. Н. Мирошниченко, В. Н. Колосов, Металлы, 4, (2014) 86–89.
- [6] Х. Хаас, У. Бартманн, Пат. 2414990 РФ, МПК В22F 1/00, Н01G 9/042 (2006.01). Оpubл. 27.03.11.

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

С. А. Рогачев

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии
наук, Черногловка, 142432 Россия
e-mail: RogachevSA@gmail.com

DOI: 10.30826/SCPM2018114

Многие современные отрасли, такие как авиакосмическая промышленность, энергетика, транспорт, нуждаются в недорогих тугоплавких материалах способных работать в экстремальных условиях. Как известно самый тугоплавкий чистый металл это вольфрам (3695 К), а наиболее тугоплавкий из неметаллов это углерод (немногим менее 4000 К). Наиболее тугоплавкое соединение известное на данный момент это Ta_4HfC_5 , с температурой плавления 4215 К [1]. Однако эмпирические методы создания подобных материалов осложнены слишком большой вариативностью компонентов и сложностями при экспериментальном измерении столь высоких температур. С ростом вычислительных возможностей современных компьютеров все перспективней для поиска новых соединений становится использование молекулярно-динамического моделирования для оценки температур плавления материала до начала экспериментального исследования [1, 2]. В литературе встречаются различные значения понятия тугоплавкости, мы под этим будем понимать те материалы, температура плавления которых выше температуры плавления железа (1812 К), являющегося основой множества сплавов.

В данной работе проведено сравнения различных способов оценки температуры плавления для таких металлов как Fe, Pd, Ti, Pt, Zr, Mo, Ta, W. Оценка температур плавления проводилась

двумя разными методами: с помощью модели погруженного атома (EAM) и из первых принципов (*ab-initio*).

Для EAM моделирование применялся программный пакет LAMMPS. Потенциалы взаимодействия были взяты из работы [3]. Модельные системы состояли из сфер различного радиуса (2 нм, 3 нм, 4 нм) состоящих из соответствующих каждому металлу кристаллических решеток при 300К. Температура сфер повышалась со скоростью 10^{12} К/с, до превращения в полностью жидкую каплю, как это показано на рис. 1 для частицы тантала.

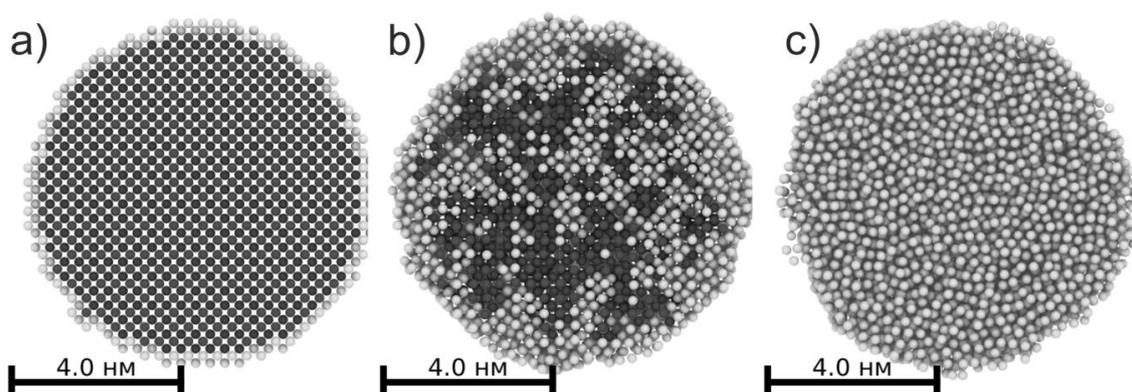


Рис. 1. Частица тантала радиусом 4 нм. а) начальная структура, б) структура частицы во время фазового перехода, с) капля расплава. Темно серые шарики соответствуют атомам тантала находящимся в объемно-центрированной решетке, светло-серые шарики не соответствуют никакой кристаллической решетки.

Температура плавления для каждой частицы вычислялась, как температура, при которой происходил скачок энтальпии в системе. Как известно, чем меньше частица, тем при меньшей температуре она плавиться. Поэтому для вычисления температуры плавления металла проводилась линейная аппроксимация значений полученных для сфер различного радиуса на сферу бесконечного радиуса (по оси X брались значения $1/(\text{радиус сферы})$ а по оси Y значения температур скачка энтальпии). Полученные таким методом температуры плавления T_m^{eam1} , приведены в таблице 1. Другой способ вычисления температуры плавления состоял в задании кубического кристаллического образца металла, состоящего из четверти миллиона атомов, и постепенного повышения

температуры при постоянном давлении. Граничные условия были периодическими (атомы, выходящие при следующем шаге интегрирования за границы образца, возвращались с противоположной границы). Температура фазового перехода измерялась по скачку значения удельного объема, наблюдаемого при плавлении. Полученные таким способом значения T_m^{eam2} , приведены в таблице 1. Во всех ЕАМ расчетах использовался шаг интегрирования равный 1 фемтосекунде.

Для *ab-initio* моделирования использовался программный пакет VASP. Модельные системы содержали от 100 до 150 атомов. Для моделирования использовались PAW (projector augmented wave) псевдопотенциалы. Для каждого металла задавалась соответствующая ему кристаллическая решетка при 300 К и проводилось моделирование в течение 0,1 пикосекунды а затем температура скачкообразно повышалась на 50 К и снова проводились расчеты в течение 0,1 пикосекунды и так продолжалось до достижения полностью расплавленного состояния. Шаг интегрирования равнялся 1 фемтосекунде. Вычисления проводились при постоянном объеме (ввиду некоторых ограничений использования ансамбля с постоянным давлением в VASP), что облегчало процесс плавления. Температура перехода в жидкое состояние определялась методом CNA (common neighbor analysis) [4], который позволяет определить принадлежность атомов к кубической гранецентрированной решетке, кубической объемно-центрированной решетке и гексагональной плотноупакованной решетке (а все рассматриваемые нами металлы имеют одну из вышеперечисленных структур). Система считалась жидкой, когда количество атомов, определяемых CNA как кристаллические становилось менее 5%. Полученные таким образом значения T_m^{ab-in} представлены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры плавления, вычисленные различными способами и экспериментальные значения T_m^* .

	Fe	Pd	Ti	Pt	Zr	Mo	Ta	W
T_m^{eam1} , К	2073	1704	1678	1598	1840	3263	3364	4035
T_m^{eam2} , К	2300	1950	1950	1850	2150	4100	3400	5200
T_m^{ab-in} , К	1850	1850	1950	2050	2150	2900	3300	3700
T_m^* , К	1812	1828	1943	2041	2128	2896	3290	3695

Экспериментальные значения температур плавления T_m^* взяты из [5]. Как видно применение ЕАМ потенциалов, дает довольно далекие значения температур плавления от реальных значений. Разница между T_m^{eam1} и T_m^* составляет от 74 К до 443 К. Температура T_m^{eam2} выше температуры T_m^{eam1} , этот факт вызван тем, что для начала процесса плавления нужна некоторая неоднородность в структуре кристалла. T_m^{eam2} соответствует плавлению перегретой структуры (оценка температуры плавления сверху). Намного более хорошие результаты получаются при ab-initio моделировании. Как видно отличие температуры T_m^{ab-in} от экспериментальных значений составляет порядка 50 К, что вполне вписывается в погрешность метода вычисления.

ЕАМ моделирование находит широкое применение для изучения процессов происходящих в веществах, в том числе оно может быть полезно для исследования процессов синтеза и консолидации материалов. Это обусловлено тем, что возможно моделирование систем состоящих из миллионов атомов за разумное время. Но для точного определения температуры плавления, как и многих других физических величин ЕАМ моделирование является не лучшей альтернативой.

Ab-initio моделирование дает значения температуры плавления довольно близкие к экспериментальным данным. Основной недостаток заключается в малости моделируемой системы, ввиду растущей сложности вычисления. Сложность растет по кубическому закону от количества валентных электронов в системе. Поэтому применение подхода с плавление сфер различного радиуса невозможно. Другое преимущество ab-initio моделирования заключается в наличии псевдопотенциалов для всех элементов периодической системы.

В дальнейшем требуется разработать более точный метод вычисления температуры плавления для ab-initio моделирования. После чего можно будет внедрять в металлы различное количество неметаллов, таких как углерод, азот, бор и исследовать получаемые температуры плавления при различном стехиометрическом соотношении. При соединении атомов различных сортов они стараются занять положения с минимумом потенциальной энергии. Наибольший интерес представляют

такие сплавы, положения атомов в которых обеспечивают температуру плавления выше, чем у отдельных компонентов. Также с помощью метода из «первых принципов» можно будет дать оценку того, какие из тугоплавких материалов будет проще всего синтезировать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 18-33-00641.

Литература

- [1] Q. Hong, A. van de Walle, *Physical Review B*, 92, (2015), 020104.
- [2] L. G. Wang, A. van de Walle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, (2012) 1529–1534.
- [3] X. W. Zhou, R. A. Johnson, H. N. G. Wadley, *Physical review B*, 69, (2004) 144113.
- [4] D. Faken, H. Jonsson, *Comp. Mater. Sci.*, 2, (1994) 279–286.
- [5] К. Смитлз, *Металлы*, Москва, Металлургия, 1980.

РАСТЕКАНИЕ РАСПЛАВА БОРА ПО НИОБИЮ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВС ДИБОРИДА НИОБИЯ

**А. С. Рогачев¹, С. Г. Вадченко¹, С. Рувимов² и
А. С. Мукасьян²**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

²Department of Chemical and Biomolecular Engineering Stinson-Remick Hall, 210 University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA
e-mail: rogachev@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018115

Растекание расплавов играет важную роль в механизме гетерогенных реакций при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС), особенно в системах с неплавящимися реагентами. Эффект капиллярного растекания был обнаружен в системе Ti–C [1] и исследован экспериментально и теоретически в ряде работ [2–4]. В нашей недавней работе мы показали, что растекание расплава титана на поверхности углерода происходит по каналам между твердыми зёрнами TiC [5]. Менее изучен обратный случай, когда расплав неметаллического реагента растекается по поверхности тугоплавкого металла. Некоторые общие закономерности такого растекания были изучены в предыдущих работах методом «частица-фольга», но детали механизма растекания остались невыясненными [6]. В данной работе представлены результаты экспериментального моделирования взаимодействия частиц бора с ниобием в условиях, приближенных к условиям волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Частицы кристаллического бора размером 50–100 мкм помещались на полоску ниобиевой фольги толщиной 200 мкм, которая нагревалась импульсом электрического тока в вакууме

10^{-3} Па до температуры, превышающей точку плавления бора (2100°C), но ниже температуры плавления ниобия (2475°C). Продолжительность нагрева составляла от 0,5 с до нескольких секунд. Процесс контролировался высокоскоростной видеокамерой с микроскопической оптикой. Результаты взаимодействия изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На месте растекшихся частиц бора образовались углубления, поверхность которых покрыта мелкозернистым продуктом (рис. 1). Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (ЭДС) показал, что продукт состоит из ниобия и бора, с небольшими примесями кислорода, азота и углерода (рис. 2).

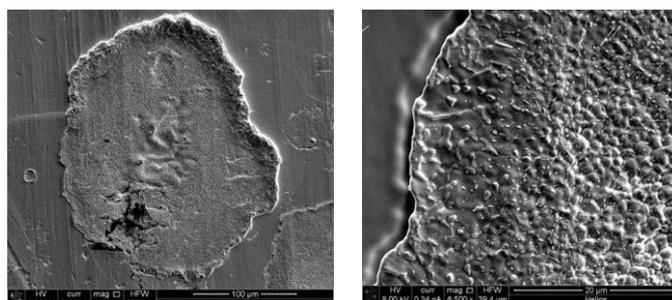


Рис. 1. СЭМ изображения (вторичные электроны) области взаимодействия.

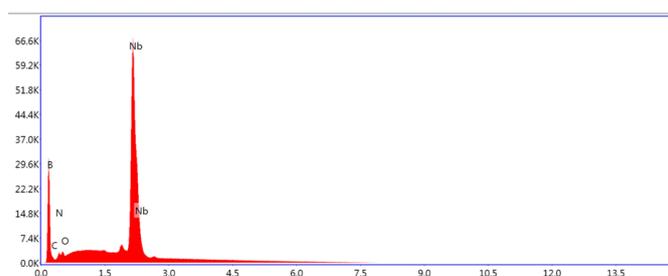


Рис. 2. ЭДС-анализ продукта, образовавшегося на месте растекания частицы бора по ниобиевой фольге.

С помощью сфокусированных ионных пучков из фольги с пятнами продукта были вырезаны образцы в виде тонких пластин, ориентированных нормально к периметру растекания, которые затем исследовались «на просвет» (рис. 3). Результаты исследования показали, что на периметре растекания происходит постепенное растворение ниобиевой подложки. Ширина зоны растворения составляет примерно 5 мкм, глубина эрозии металла

3–4 мкм (рис. 3). Слой продукта оказался состоящим из кристаллических зерен порядка 1 мкм, гексагональной сингонии, соответствующих составу NbV_2 . Прослойка непрореагировавшего бора между зернами не обнаружено, как и других боридных фаз. Отсутствие других боридов объясняется тем, что температура растекания была выше температурных диапазонов их существования. Расплав бора, возможно, растекался по поверхности слоя NbV_2 и превращался в диборид непосредственно на периметре растекания. Образование сплошного слоя тугоплавкого ($\sim 3000^\circ\text{C}$) и твердого продукта может быть использовано для защиты поверхностей тугоплавких металлов от окисления и износа.

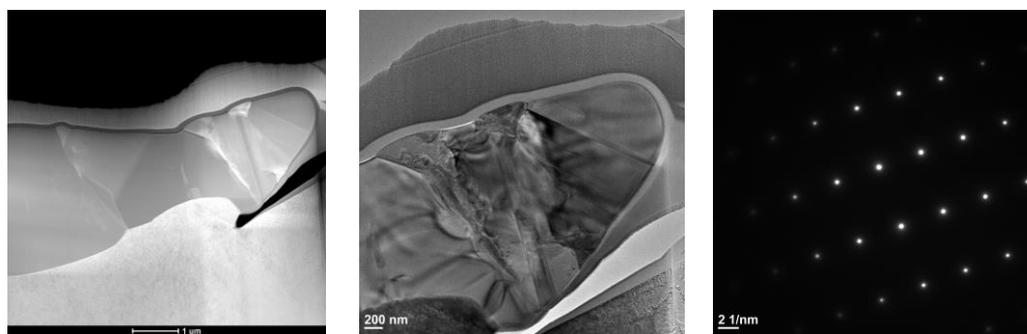


Рис. 3. СПЭМ (слева), ПЭМ (в центре) изображения периметра растекания, а также дифракция электронов (справа) для представленной области.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант РФФИ 16-03-00592.

Литература

- [1] В. М. Шкиро, И. П. Боровинская, Физика горения и взрыва, 12(6), (1976) 945–949.
- [2] Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. С. Зиатдинов, А. С. Штейнберг, Физика горения и взрыва, 14(5), (1978) 26–32.
- [3] Б. С. Сеплярский, ДАН, 396(5), (2004) 640–643.
- [4] А. С. Рогачев, А. С. Мукасян, А. Г. Мержанов, ДАН, 297(6), (1987) 1425–1428.
- [5] А. С. Рогачев, С. Г. Вадченко, Н. В. Сачкова, Е. В. Илларионова, В. П. Вагин, В. И. Костиков, ДАН, 478(4), (2018) 425–428.
- [6] В. А. Шугаев, А. С. Рогачев, В. И. Пономарев, А. Г. Мержанов, ДАН, 324(6), (1992) 1240–1245.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА CoCrFeNiMn, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ И ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

**А. С. Рогачев¹, Н. А. Кочетов¹, С. Рувимов², С. Г. Вадченко¹,
Д. О. Московских³ и А. С. Мукасьян²**

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия

²Department of Chemical and Biomolecular Engineering Stinson-
Remick Hall, 210 University of Notre Dame,
Notre Dame, IN 46556, USA

³НИЦ «Конструкционные Керамическое Наноматериалы»,
НИТУ «МИСиС»
e-mail: rogachev@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018116

Пятикомпонентный сплав CoCrFeNiMn с эквиатомным содержанием всех пяти металлов является одним из немногих высокоэнтропийных сплавов, который удалось получить в однофазном состоянии к настоящему времени [1, 2]. Основными методами его получения являются кристаллизация расплава, механическое сплавление и вакуумное осаждение. В недавней работе нами была показана возможность получения однофазных порошков данного сплава путем высокоэнергичной обработки смеси элементарных порошков металла в планетарной шаровой мельнице и консолидации этих порошков методом электроискрового плазменного спекания [3]. Данная работа посвящена прецизионному исследованию атомной структуры спеченных материалов и анализу некоторых их свойств.

Порошок пятикомпонентного сплава был получен высокоэнергетичным шаровым размолот смеси элементарных порошков в планетарной мельнице АГО-2 (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) в течение 90 минут, при соотношении масс

стальных шаров и смеси 20:1. В результате такой обработки получался однофазный, частично аморфизированный порошок, который затем консолидировался методом электроискрового плазменного спекания (ИПС) на установке SPS Labox 650 (SinterLand, Япония) при температуре 1073 К в вакууме. Более подробное описание методики можно найти в работе [3]. Полученные таким образом образцы материала в виде дисков диаметром до 30 мм подвергались шлифовке, затем из них вырезались тонкие пластины для исследования структуры методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и для измерения физических свойств. Окончательное приготовление образцов для ПЭМ осуществлялось с помощью сфокусированных ионных пучков и наноманипуляторов с помощью установки Nanolab 6000 Helios Dual SEM/FIB (FEI, США). При исследовании атомной структуры использовался ПЭМ высокого разрешения TITAN 800–300 (FEI, США). Электросопротивление измерялось четырехточечным методом, температуропроводность – методом вспышки при помощи установки NanoFlash Netzsch LFA 447 (Германия).

Просвечивающая сканирующая электронная микроскопия (ПСЭМ) образцов в сочетании с энергодисперсионным микроанализом нанометрового разрешения позволила выявить неоднородности химического состава, которые не были заметны при исследовании структуры на шлифах методом СЭМ. Как видно из рис. 1, в основной пятикомпонентной матрице имеются небольшие неоднородности состава, выражающиеся в колебаниях концентраций металлов в пределах 5–10%; эти неоднородности видны также в виде более темных областей размером порядка 10–20 нм (при очень высоком контрасте изображения). Данные колебания не выходят за пределы существования пятикомпонентной фазы. Наряду с этим, в материале наблюдаются отдельные включения другой фазы, на основе хрома, размером до сотен нанометров, которые видны на ПСЭМ-изображении в виде черных областей.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и микродифракция электронов (рис.2) показали, что спеченный материал обладает хорошо выраженной кристаллической структурой (ГЦК, параметр кристаллической

ячейки 0,359 нм), а включения представляют собой твердый раствор марганца в хrome (ОЦК структура). При этом в пятикомпонентной фазе видны искажения атомных плоскостей, связанные с различием в размерах атомов металлов.

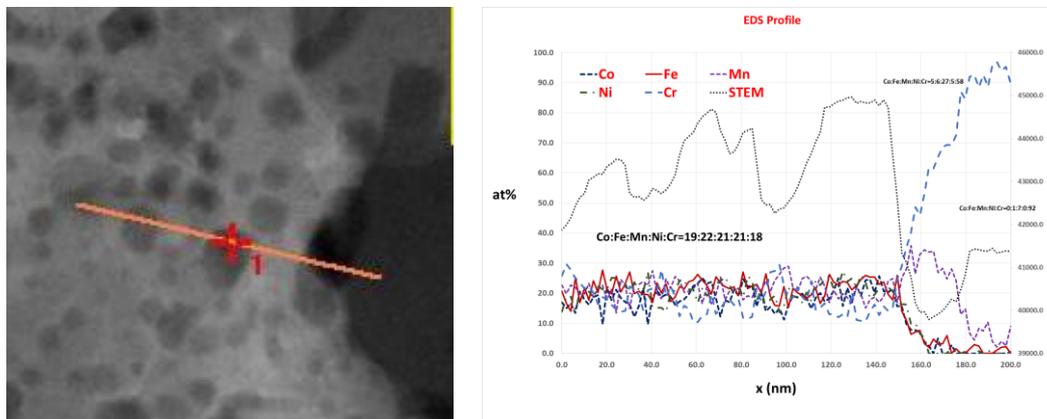


Рис. 1. Микроструктура (ПЭМ) и распределение элементов вдоль показанной на рисунке линии сканирования.

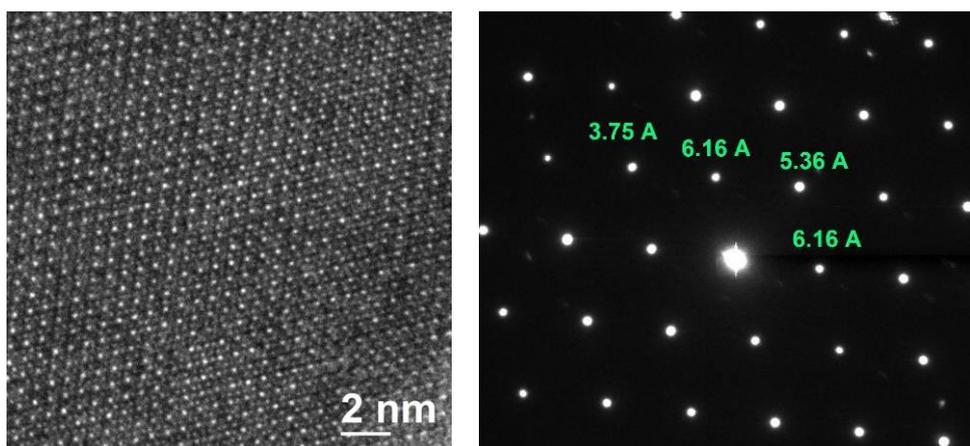


Рис. 2. ПЭМ высокого разрешения и электронная дифракция спеченного образца.

Температурные зависимости удельного электросопротивления и температуропроводности материала представлены на рис. 3 и рис. 4, соответственно. Электросопротивление почти линейно возрастает с температурой, при этом абсолютные значения удельного электросопротивления примерно на порядок выше, чем у металлов группы железа и хрома, входящих в состав сплава, и немного ниже, чем у марганца (160 микроОм см). Температурный коэффициент электросопротивления у сплава равен примерно $4 \cdot 10^{-4}$ 1/К, что намного ниже, чем у элементарных металлов (обычно в пределах от $2 \cdot 10^{-3}$ 1/К до

$7 \cdot 10^{-3}$ 1/К, и даже несколько ниже, чем у сплавов Константан ($5 \cdot 10^{-4}$ 1/К) и Нихром (10^{-3} 1/К), хотя и превышает таковой коэффициент для прецизионного сплава Манганин ($0,1-0,3 \cdot 10^{-4}$ 1/К).

Температуропроводность сплава также почти линейно зависит от температуры (рис. 4), и значения этой величины ниже, чем у чистых металлов. Вероятно, специфические свойства пятикомпонентного сплава во многом объясняются присутствием атомов Mn и искажениями кристаллической структуры.

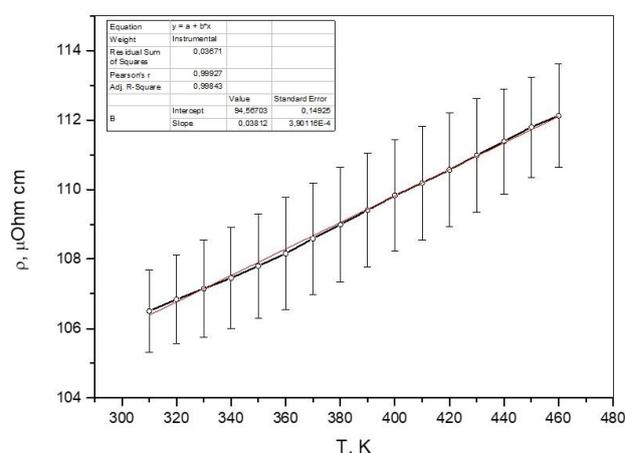


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления от температуры.

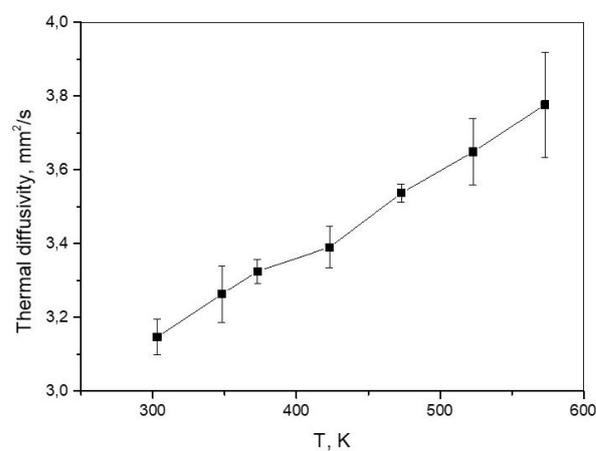


Рис. 4. Зависимость температуропроводности от температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 16-13-10431.

Литература

- [1] D. V. Miracle, O. N. Senkov, *Acta Mater.*, 122, (2017) 448–511.
- [2] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, 61 (2014) 1–93.
- [3] Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, А. С. Щукин, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2, (2018) 35–42.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ НАПРАВЛЕННОЕ НА СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**С. И. Росляков, Д. О. Московских, А. А. Непалушев,
К. В. Кусков, Г. В. Трусков, А. С. Седегов и А. С. Мукасян**

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», Москва, 119049 Россия
e-mail: roslyakov.si@misis.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018117

Синтез «горением растворов» (СГР) за последние годы привлек к себе значительное внимание ученых со всего мира поскольку является универсальным методом, который позволяет получать огромное разнообразие наномасштабных материалов [1–7]. СГР основан на общей идеи использования самоподдерживающейся экзотермической реакции (горение), которая инициируется в растворах, содержащих окислитель (обычно это нитраты металлов) и органическое топливо (глицин, мочевины, лимонная кислота и др.). Одними из уникальных преимуществ СГР является способность получать высокочистые многокомпонентные соединения со сложной кристаллической структурой, например, гранаты, перовскиты, шпинели, силикаты, фосфаты и другие [4, 6, 8, 9]. Смешение реагентов на молекулярном уровне позволяет эффективно допировать материалы даже незначительным количеством элементов. Тщательный подбор вида топлива и оптимизация процесса позволяют избежать дополнительного шага кальцинации и синтезировать материалы в одну стадию. И наконец, процесс может быть выполнен в непрерывных условиях, обеспечивающих высокую производительность синтеза наноразмерных материалов [3].

Ограничения СГР зачастую связывают с контролем над однородностью морфологии получаемых материалов. Резкое увеличение температуры реакции приводит к спонтанному зародышеобразованию, росту и агломерации частиц продукта [1, 5]. Наиболее важную роль в формировании морфологии конечных продуктов играют такие параметры как максимальная температура горения и количество газовых продуктов синтеза. Другим ограничением синтеза, связанным с химической природой смеси, долгое время являлось преимущественное формирование исключительно оксидных фаз. Общеизвестно, что высокотемпературное разложение нитратов металлов приводит к формированию соответствующих оксидов. Различные классы оксидов от бинарных оксидов и их смесей до многокомпонентных муллитов и перовскитов синтезируются данным методом [10, 11]. Однако в недавних работах было продемонстрировано, что данным методом также можно синтезировать чистые металлы (Ni, Cu, Pt и др.) и сплавы (NiCu). Было показано, что при определенных условиях синтеза (обычно избыток топлива) промежуточные газовые продукты горения формируют восстановительную (на основе водорода) атмосферу и таким образом позволяют восстанавливать оксиды металлов до металлов и сплавов во время реакции [12].

Полученные многообещающие результаты свидетельствуют о том, что путем раскрытия фундаментальных механизмов горения в реакционных растворах мы сможем расширить спектр синтезируемых методом СГР материалов. Стоит отметить и тот факт, что поскольку реагенты смешаны в растворе на молекулярном уровне это обычно приводит к формированию высокой удельной поверхности наноструктурированных порошков, чего нелегко добиться традиционными способами синтеза. Получаемые материалы уже находят применения в различных областях, включая, катализ, микроэлектронику, а также используются для дальнейшего производства наноструктурированной керамики и сплавов.

В данной работе авторы исследовали несколько модификаций СГР с целью получить новые не оксидные фазы (нитриды, интерметаллиды, карбиды и т.д.): в частности, следует выделить два подхода: 1) каталитический СГР, где присутствие в

реакционной смеси переходного металла способствует восстановлению образовавшегося оксида другого металла в волне горения; 2) синтез реакционной среды, которая состоит из реакционного раствора и пропитанного им металла, т.е. комбинация методов горения растворов (гомогенное горение) и гетерогенного горения.

Результаты.

Система на основе железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$): СГР нитрида железа. Исследовались реакционные растворы с различным соотношением топлива к восстановителю (φ). Во всех случаях реакция локально инициировалась в инертной атмосфере (аргон) с помощью нагретой вольфрамовой спирали. На рисунке 1 представлены типичные температурно-временные профили волны горения для различных растворов. Как и ожидалось, увеличение количества топлива приводит к снижению максимальной температуры горения. Значение максимальной температуры горения лежит в интервале 900–1200 К, общее время реакции не превышает 2–3 с.

На рисунке 2 представлен РФА продуктов горения, полученных для разных реакционных растворов. Из рентгенограммы можно увидеть, что при $\varphi = 2$ продукт состоит из фаз Fe_2O_3 и FeO . В то время как практически чистый двухвалентный FeO был синтезирован при $\varphi = 3$. Дальнейшее увеличение количества топлива ($\varphi = 4,5; 5$) привело к образованию нитрида железа (Fe_3N). Таким образом мы получили по существу чистый (без кислородный) продукт, но для этого потребовалось большее количество углерод/азот содержащего топлива ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Эти соединения реагируют с железом образуя нитриды и карбонитриды.

На рисунке 3 представлены микроструктуры полученных порошков. Видно, что увеличение коэффициента φ приводит как к уменьшению температуры горения (рис. 1), так и к увеличению размера полученных агломерированных порошков (рис. 3а) и размера индивидуальных зерен (рис. 3б). Морфология индивидуальных зерен тоже меняется (рис. 3в): от сферических частиц (FeO) менее 100 нм до плоских 500 нм частиц.

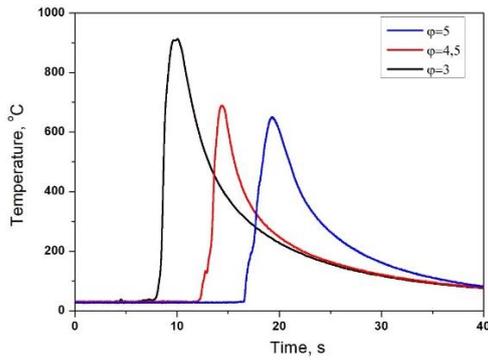


Рис. 1. Температурно-временные профили волны горения для растворов с различными соотношениями ϕ .

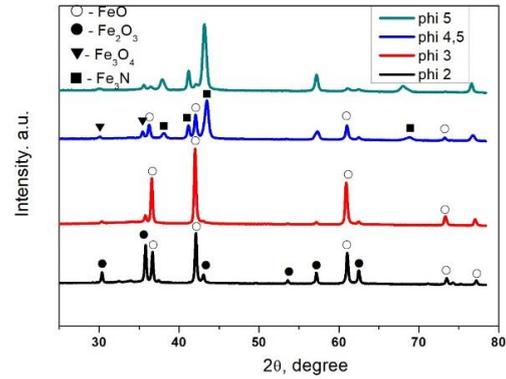


Рис. 2. РФА продуктов горения после СГР с различным соотношением топлива к окислителю (ϕ).

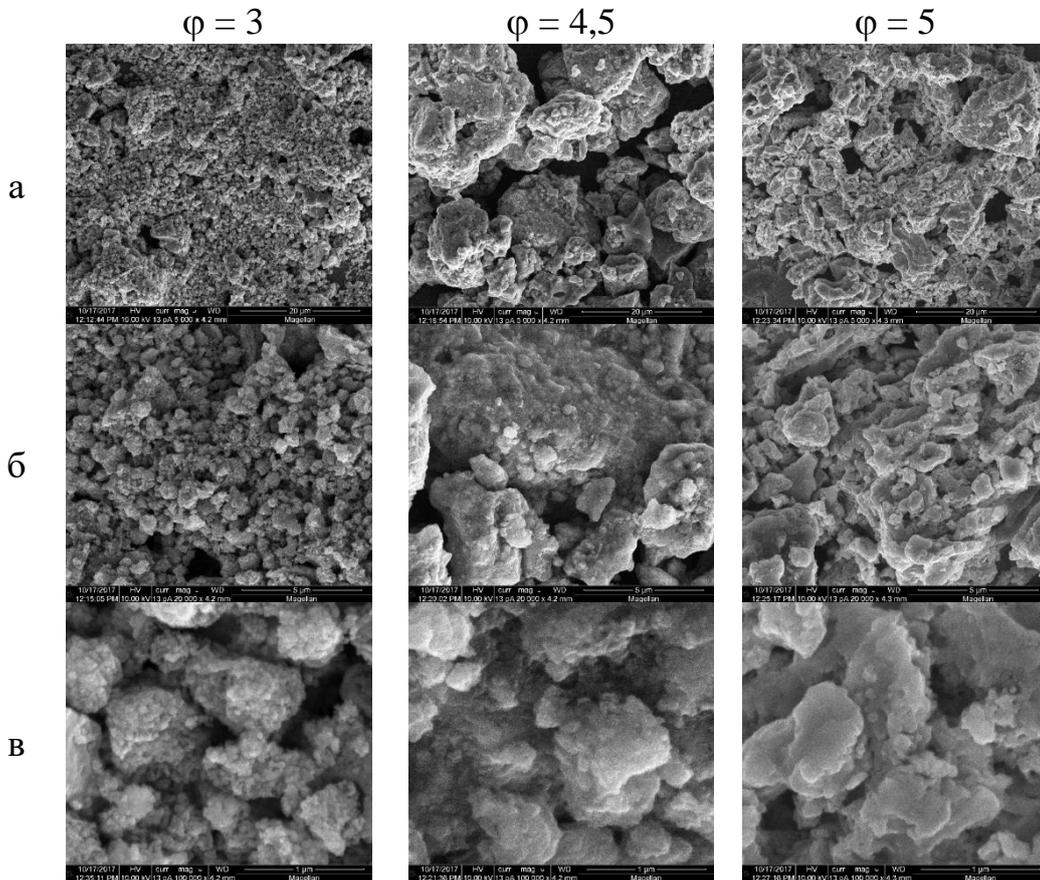


Рис. 3. Микроструктуры продуктов горения после синтеза при различных соотношениях ϕ .

Система на основе железа и никеля ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$): СГР сплава NiFe.Снова для инициирования самораспространяющейся волны горения реакция локально инициировалась при помощи нагретой спирали. Температурно-

временной профиль волны горения такой системы показывает, что максимальная температура горения достигает порядка 1100 К, что значительно выше температуры кипения всех используемых прекурсоров. Время протекания реакции не превышает 3 с. РФА продуктов горения демонстрирует только одни дифракционные максимумы, соответствующие сплаву FeNi.

Микроструктура полученных порошков с соответствующими результатами энергодисперсионного анализа представлены на рис. 4. Можно увидеть, что синтезированный сплав имеет морфологию пористых агломератов. Важно отметить, что количество кислорода в сплаве достаточно мало.

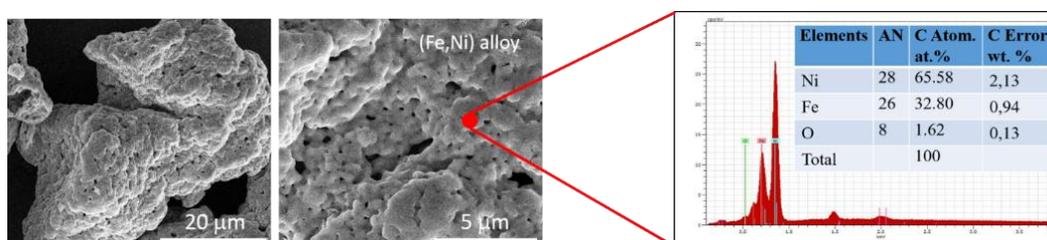


Рис. 4. Микроструктура и ЭДС анализ полученного FeNi сплава.

Таким образом, в то время как нам не удалось полностью восстановить оксид железа до железа в системе нитрат железа – уротропин, мы смогли получить по существу бескислородный сплав FeNi в более сложной комплексной системе, состоящей из нитратов металлов (нитрат никеля, нитрат железа) – уротропин. В этом отношении представлялось интересным выяснить роль никеля в процессе восстановления оксида железа.

Для того чтобы прояснить этот вопрос были выполнены следующие два эксперимента. Разное количество порошка никеля (размер частиц 4–5 мкм) было добавлено к водному раствору нитрата железа и топлива ($\varphi = 3$). Результаты РФА такой системы представлены на рис. 5.

Как было показано выше горение такой среды без добавления никеля приводит к образованию оксида железа. Как видно из рентгенограммы основными полученными продуктами являются фазы сплава Fe_3Ni_2 . Принимая во внимание, что единственной высокоэнтальпийной реакцией в такой системе является реакция между нитратом железа и топливом ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), которая при отсутствии никеля приводит к образованию оксида железа,

мы можем предположить, что Ni является катализатором реакции восстановления оксида железа. Таким образом, с точки зрения метода синтеза горением, данный подход смешения реакционных растворов с мелким реакционным или каталитическим порошком, открывает новые возможности для синтеза широкого многообразия материалов.

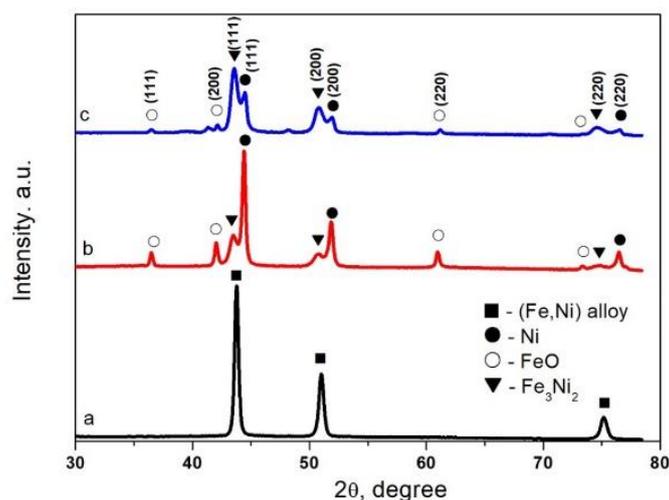


Рис. 5. РФА продуктов горения системы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + порошок Ni + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00306.

Литература

- [1] A. Varma, A.S. Mukasyan, A. S. Rogachev, K. V. Manukyan, Chem. Rev., 116, (2016) 14493–14586.
- [2] X. Yu, J. Smith, N. Zhou, L. Zeng, P. Guo, Y. Xia et al. Proc. Natl. Acad. Sci. 112, (2015) 3217–3222.
- [3] K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6, (2002) 507–512.
- [4] W. Wen, J. Yao, C.-C. Jiang, J.-M. Wu, Int. J. SHS, 26, (2017) 187–198.
- [5] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, J. R. Ding, K. S. Kim, K. V. Manukyan, A. S. Mukasyan, Current Trends and Future Perspectives. Progress in Energy and Combustion Science, (2017) 79–118.
- [6] A. Pendashteh, M. Rahmanifar, R. B. Kaner, M. F. Mousavi, Chem. Commun., 50, (2014) 1972.

- [7] S. Specchia, G. Ercolino, S. Karimi, C. Italiano, A. Vita, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 26, (2017) 166–186.
- [8] K. Suresh, K. C. Patil, *Adv. Mater.*, 3, (1991) 148–150.
- [9] F. Pandozzi, F. Vetrone, J. C. Boyer, R. Naccache, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. A Bettinelli, *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005) 17400–17405.
- [10] A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, *Proc. Combust. Inst.* 31, (2007) 1789–1795.
- [11] K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, *Chem. Mater*, 16 (2004) 4896–4904.
- [12] K. B. Podbolotov, A. A. Khort, A. B. Tarasov, G. V. Trusov, S. I. Roslyakov, A. S. Mukasyan, *Combust. Sci. Technol.*, (2017) 1–13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И УДАРНО-ВОЛНОВОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ СВЯЗКЕ

И. В. Сайков, С. Г. Вадченко, М. И. Алымов и И. Д. Ковалев

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: revan.84@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018118

Актуальным направлением прикладного материаловедения является разработка перспективных реакционных материалов, которые представляют собой смеси порошков металлов, неметаллов и различных связок (матриц). Реакционные материалы характеризуются способностью к интенсивному выделению тепловой энергии при ударно-волновом воздействии. Прямые инструментальные измерения при взрывном нагружении значительно затруднены. Таким образом, большая часть таких исследований сугубо экспериментальные. Тем не менее в работе [1] численно в осесимметричной постановке исследованы процессы взрывного нагружения систем Al-S, Al-тефлон и Al-тефлон-S в цилиндрической ампуле сохранения. Авторами подобраны значения параметров взрывного нагружения.

Работа направлена на исследование особенностей инициирования, прохождения реакции, газообразования и итогового фазообразования в энергетических конденсированных системах «металл-фторопласт» при зажигании как локальным тепловым импульсом, так и ударно-волновым нагружением.

При подготовке к экспериментам проведены ориентировочные термодинамические расчеты с использованием программы THERMO [2], с учетом которых были изготовлены 3 различные смеси и образцы из них. Состав смесей приведен в весовых процентах: (68% Ni + 28% Al + 10% Teflon), (70% Ti + 20% B + 10% Teflon), (75% Hf + 15% B + 10% Teflon). Рассчитаны

адиабатические температуры горения смесей, состав и количество конденсированных продуктов, объем газообразных продуктов.

При определении газовой выделенности использовали сферическую стеклянную колбу $V = 620 \text{ см}^3$. Колба снабжена иницирующей спиралью, термопарами для определения времени горения и датчиком давления газа 24РС с временным разрешением 1 мс и диапазоном измеряемых давлений $13 \div 200 \text{ кПа}$. Время начала и окончания горения образца определялись по показаниям термопар. В экспериментах колбу откачивали и заполняли аргоном. Начальное давление аргона в колбе составляло около $75\text{--}80 \text{ кПа}$ [3].

Для решения задачи иницирования горения реакционных материалов ударно-волновым воздействием была применена схема с плоской многоячейстой ампулой сохранения [4]. В стальной матрице равноудаленно от центра выполнены глухие отверстия (ячейки) диаметром 10 мм для размещения исходных образцов в виде предварительно спрессованных таблеток. Ударно-волновое нагружение осуществлялось за счет метания зарядом взрывчатого вещества стального ударника на поверхность матрицы и образцов. Иницирование детонации производили электродетонатором, расположенным в центре по оси сборки. Таким образом, конструкция ампулы сохранения обеспечивала одинаковые условия нагружения во всех ячейках.

После экспериментов по горению и ударно-волновому иницированию продукты реакции измельчались и подвергались рентгенофазовому анализу. Регистрация рентгенограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $\text{CuK}\alpha$) с шагом по углу 0.02° и временем экспозиции 1 секунда. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе «Crystallographica Search-Match». Количественный анализ проводился по методу корундовых чисел.

При одинаковой концентрации тефлона (10 вес. %) в исследованных смесях средний объем выделившихся газов в системе Ni–Al–Tf почти в 2 раза меньше, чем в системах Ti–В–Tf и Hf–В–Tf. Это связано с тем, что образующийся трифторид алюминия (его доля в продуктах горения около 7 вес. %) имеет температуру возгонки 1272°C ($T_{\text{melt}} = 1290^\circ\text{C}$) и, соответственно

быстро конденсируется при охлаждении. Кроме того, титан и гафний, входящие в состав других смесей, содержат значительные концентрации водорода, выделяющегося при горении.

Для систем Ni–Al–Tf и Hf–B–Tf газовыделение продолжается некоторое время после окончания горения. Поэтому время горения меньше времени выделения газа. В системе Ti–B–Tf время окончания газовой выделении совпадает с временем окончания горения.

Образцы из смеси Ni–Al–Tf при горении полностью разрушаются, несмотря на то, что из исследованных систем газовой выделение в ней минимальное, а расчетная концентрация продуктов в расплавленном состоянии максимальная. Образцы из смеси Ti–B–Tf сохраняют форму близкую к исходной и их поверхность оплавлена. При ударно-волновом инициировании все образцы теряют форму, а большая часть продуктов реакции распыляется.

На основе проведенных экспериментов и исследовании продуктов при горении и ударно-волновом инициировании сделаны следующие выводы:

1. Исследованные реакционные материалы обладают достаточно высокой адиабатической температурой горения: 2018 К, 3192 К и 2727 К для систем Ni–Al–Tf, Ti–B–Tf и Hf–B–Tf соответственно.
2. Для систем Ni–Al–Teflon и Hf–B–Teflon газовой выделение продолжается некоторое время после окончания горения. В системе Ti–B–Teflon время окончания газовой выделении совпадает со временем окончания горения.
3. Зависимость скорости горения образцов от их плотности не является универсальной. Для составов Hf–B–Teflon и Ti–B–Teflon скорость горения прямо пропорциональна плотности, для Ni–Al–Teflon скорость монотонно снижается при уплотнении исходных образцов.
4. Исследованные реакционные материалы способны к интенсивной экзотермической реакции как при традиционном зажигании раскаленной спиралью, так и при ударно-волновом воздействии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00777 А.

Литература

- [1] S. A. Zelepugin, A. S. Zelepugin, O. V. Ivanova, A. S. Yunoshev, *Journal of Physics: Conference Series*, 894, (2017) 012033.
- [2] <http://www.ism.ac.ru/thermo/>
- [3] S. G. Vadchenko, *Int. J. SHS*, 24(2), (2015) 89–92.
- [4] И. В. Сайков, М. И. Алымов, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалёв, *Письма о материалах*, 7(4), (2017) 465–468.

СВС ПОРОШКА КОМПОЗИТА TiC–Fe В РЕЖИМЕ СОПРЯЖЕНИЯ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $Fe_2O_3 + C$ С ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ $Ti + C$

А. Р. Самборук, А. П. Амосов и И. В. Яценко

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия
e-mail: samboruk55@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018119

В настоящей работе рассматривается СВС кермета TiC–Fe с сопряжением эндотермической реакции карботермического восстановления железа из оксида железа углеродом и экзотермической реакции карбидизации титана углеродом:

- карботермическая реакция:



- реакция карбидизации:



Для получения композита на основе железа и карбида титана с восстановлением железа из его оксида углеродом предложен способ сжигания порошковой шихты состава $(Ti + C) + x(Fe_2O_3 + 3C)$ [1–3]. При этом углерод взаимодействует как с титаном, так и с оксидом железа по реакциям (1) и (2). Общее уравнение сопряженного процесса СВС запишется следующим образом:



где x – массовая доля карботермической части $(Fe_2O_3 + 3C)$ шихты СВС.

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры и состава продуктов реакции (3) по программе ИСМАН-ТЕРМО представлены в таблице 1 (в ней далее % массовые).

Согласно расчетам, при x менее 30% ожидается образование только целевых продуктов: твердого карбида титана, жидкого железа и монооксида углерода CO, выделение которого должно способствовать увеличению пористости и препятствовать

спеканию продукта. При этом адиабатическая температура превышает 2000К, что свидетельствует о возможности протекания реакции (3) в режиме горения, то есть о возможности реализации процесса СВС с термическим сопряжением акцепторной реакции (1) и донорной реакции (2). При содержании в исходной шихте $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}) \geq 30\%$, состав продуктов меняется: в нем появляются Fe_3C , Ti_2O_3 и CO_2 . Температура становится недостаточной для восстановления всего железа из оксида. Частично происходит его восстановление титаном с образованием Ti_2O_3 , а избыток углерода образует с железом цементит Fe_3C . При дальнейшем увеличении содержания $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C})$ до 35 % и более избыток углерода увеличивается, и все образующееся железо переходит в цементит. Образование фаз Fe_3C и Ti_2O_3 свидетельствует не только о термическом, но и о химическом взаимодействии систем (1) и (2), и сопряжение этих реакций становится термохимическим [4].

Таблица 1. Результаты термодинамических расчетов реакции (3).

Состав реакционной шихты	Адиабатическая температура $T_{\text{ад}}$, К	Равновесный состав продуктов реакции
(Ti+C)+5% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	3066.74	Fe, TiC, CO
(Ti+C)+10% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	2827.33	Fe, TiC, CO
(Ti+C)+15% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	2645.79	Fe, TiC, CO
(Ti+C)+20% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	2423.80	Fe, TiC, CO
(Ti+C)+25% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	2158.98	Fe, TiC, CO
(Ti+C)+30% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	1922.53	Fe, TiC, Fe_3C , Ti_2O_3 , CO
(Ti+C)+35% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	1867.71	TiC, Fe_3C , Ti_2O_3 , CO, CO_2
(Ti+C)+40% ($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}$)	1603.48	TiC, Fe_3C , Ti_2O_3 , CO, CO_2

Были проведены эксперименты по сжиганию негранулированной порошковой шихты из общей смеси всех трех порошков Ti, C и Fe_2O_3 состава $(\text{Ti} + \text{C}) + x(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C})$ с постепенным увеличением содержания карботермической части ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) до наступления предела горения. В качестве исходного материала были использованы порошки титана ТПП-7, углерода (сажи) П-701, оксида железа (III).

Сжигание проводилось в кварцевой трубке диаметром 20 мм. Наблюдался спокойный характер протекания процесса без

выбросов исходной шихты или продуктов реакции. Скорость горения закономерно снижалась с увеличением содержания ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в реакционной шихте и при $x = 35\%$ наступал предел стабильного горения. При содержании в исходной шихте 40–45% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) горение возможно инициировать, но процесс, как правило, не идет до конца, горение останавливается. При содержании в исходной шихте ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в количестве 50% горение инициировать невозможно.

Продуктом горения является спек из отдельных агломератов порошка композиционного материала, который легко поддается размолу (рис. 1).

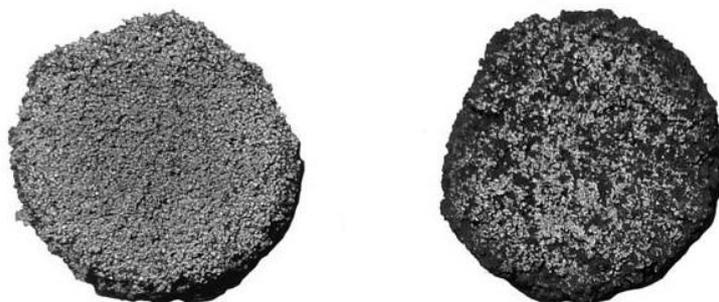


Рис. 1. Продукты горения СВС-шихты: слева - сечение продукта при 25% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в исходной шихте; справа - сечение продукта при 40% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в исходной шихте.

Как видно на рисунке, спек состоит из агломератов двух видов – черных и серых. С увеличением содержания ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в исходной смеси порошков количество черных агломератов в продуктах реакции увеличивается. При содержании ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в исходной шихте не более 25% черные агломераты образуются только на границе контакта с кварцевой трубкой, в которой проводится сжигание. Основная масса продукта состоит из серых агломератов. При дальнейшем увеличении содержания ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в основной массе также появляются черные агломераты и участки характерного красного цвета, указывающие на наличие непрореагировавшего оксида железа (III).

По результатам рентгенофазового анализа определено, что серый порошок представляет собой композит состава Fe-TiC (рис. 2). Количественная оценка показала следующее содержание фаз: $\text{TiC} - 83\%$, $\text{Fe} - 17\%$. В составе черного порошка кроме

композиата Fe–TiC обнаружены непрореагировавшие оксиды железа и углерод (рис. 3).

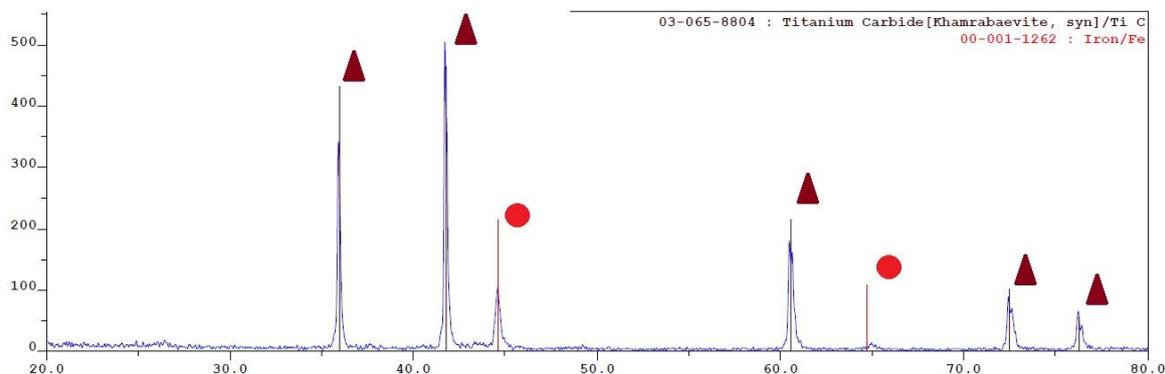


Рис. 2. Результат рентгенофазового анализа серого порошка
● - Fe; ▲ - TiC.

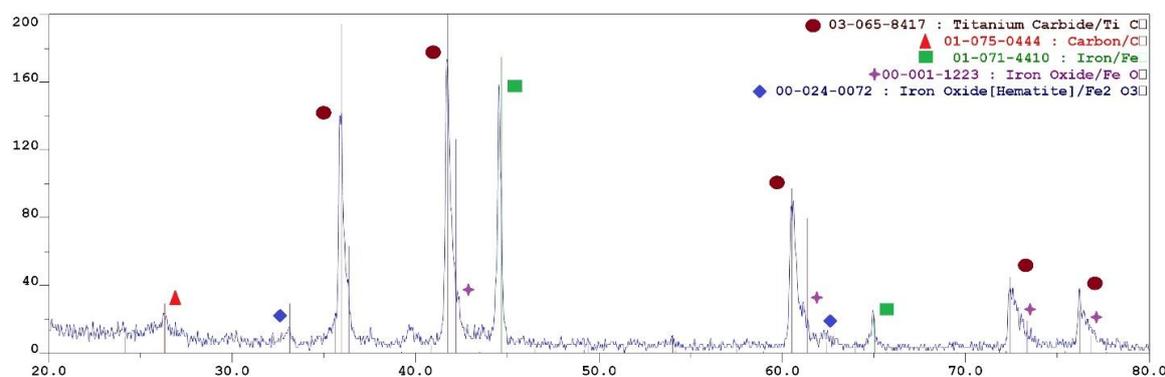


Рис.3. Результат рентгенофазового анализа черного порошка
● - TiC; ▲ - C; ■ - Fe; ◆ - Fe₂O₃; ☆ - FeO.

Внешний вид серых агломератов порошка композиата TiC–Fe и их поверхности представлен на рис. 4. На рис. 4 справа основная масса – TiC, белые включения – Fe.

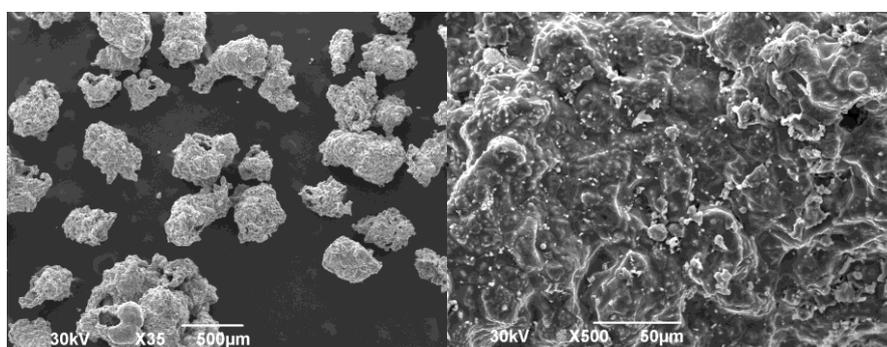


Рис. 4. Внешний вид агломератов (слева) и поверхности (справа) композиата TiC–Fe.

Агломераты (слева) по размеру 100–500 мкм близки к размерам исходного порошка титана марки ТПП-7. Микроструктурный и элементный анализы подтвердили отсутствие в составе серых агломератах дополнительных элементов кроме Ti, C, Fe.

Таким образом, в результате термически сопряженного процесса СВС действительно происходит восстановление железа углеродом в акцепторной карботермической реакции (1) за счет тепла, выделяющегося в донорной реакции синтеза карбида титана (2). Более подробное исследование позволило получить следующие выводы по термически сопряженному процессу карботермического СВС кермета TiC–Fe [2].

1. Горение СВС-шихты из единой порошковой смеси (Ti + C) + $x(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C})$ протекает спокойно, без выбросов реакционной смеси и продуктов реакции, как в лабораторных условиях, так и при сжигании значительных масс шихты (до 500 г), при этом объем продукта синтеза увеличивается на 50%.

2. Скорость горения шихты (Ti + C) + $x(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C})$ закономерно уменьшается с увеличением содержания карботермической части ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$). Предел горения в зависимости от марки исходных порошков титана (ТПП-7, ПТС, ПТМ) и углерода (сажи марки П-701 или графита марки С-3) наступает при содержании ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) от 35 до 45%. Оптимальное содержание ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$) в исходной шихте для получения чистого продукта (Fe–TiC) составляет 25%.

3. За счет газовыделения в процессе синтеза продукт реакции представляет собой высокопористую легкоразмольную массу композиционного порошка на основе TiC–Fe, что подтверждает отсутствие необходимости в дополнительной операции гранулирования шихты для предотвращения спекания продукта. Размер частиц порошка композита близок к размеру исходного порошка используемой марки титана.

4. Представленный способ применения сопряженного процесса СВС отличаются энергосбережением, простотой технологии и оборудования, дешевыми исходными компонентами, хорошими свойствами синтезируемых порошков керметов, что определяет перспективность организации на основе этих способов конкурентоспособного промышленного

производства композиционных керамико-металлических порошков на основе карбида титана и железа для их применения в качестве абразивных материалов, износостойких покрытий, катализаторов.

Литература

- [1] A. P. Amosov, A. R. Samboruk, I. V. Yatsenko, V. V. Yatsenko, XIII Int. Symp. on Self-propagating High-Temperature Synthesis (October 12-15, 2015, Antalya, Turkey): Abstract Book, (2015).
- [2] И.В. Яценко, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамико-металлических композиционных порошков на основе карбида титана и железа: Автореф. дис. канд. техн. наук, Самара: СамГТУ, 2017, 16 с.
- [3] I. V. Yatsenko, V. V. Yatsenko, A. P. Amosov, A. R. Samboruk, Key Eng. Mater., 685, (2016) 768–771.
- [4] S. L. Kharatyan, A. G. Merzhanov, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 1, (2012) 59–73.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ, КОМПОЗИЦИОННЫХ Fe/NiAl МИКРОГРАНУЛ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СВС и ВИП

**В. В. Санин¹, М. Р. Филонов¹, Е. А. Левашов¹,
Д. М. Икорников², В. И. Юхвид² и Ж. А. Сентюрин³**

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва 119049 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

³ОАО Композит, Королев, 141070 Россия
e-mail: sanin@misis.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018120

В настоящее время высоколегированные сплавы на основе Ni, Co или Fe [1], являются базовой основой при разработке многих материалов, эксплуатируемых в экстремальных (повышенных температурах и нагрузках) условиях. Решение задач соответствия требованиям эксплуатации современным технических устройств вызвало, во-первых, значительное повышение уровня эксплуатационных свойств металлопродукции, во-вторых, разработку новых материалов. Особое внимание уделяется сплавам на основе эквивалентного алюминид никеля, которые обладают уникальным сочетанием химических, физических и эксплуатационных свойств, таких как: высокая температура плавления (1640°C), химическая стабильность, низкая плотность, высокая жаростойкость и коррозионная стойкость [1, 2]. Несмотря на вышеперечисленные достоинства, данные сплавы до сих пор не получили широкой промышленной реализации, что связано с их недостаточной технологичностью, низкой пластичностью и прочностью при комнатной температуре [2].

Известные технологии [2] получения таких материалов зачастую не позволяют достичь требуемого набора свойств и

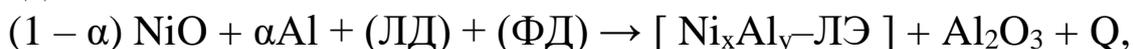
кроме того - сложны, многостадийны и энергозатратны. Совокупность таких факторов не позволяет внедрять данные материалы на коммерческом уровне. Одним из эффективных направлений в решении проблемы получения изделий из хрупких и труднообрабатываемых материалов, является гранульная металлургия. В промышленно развитых странах, включая Россию, развиваются аддитивные технологии селективного лазерного (SLM) и электронно-лучевого сплавления (EBM), а также технологии прямого лазерного нанесения материала (DMLS).

Для реализации новейших технологий необходимы исходные материалы - порошки (микрогранулы) заданного химического и гранулометрического состава. На сегодняшний день в России и за рубежом частично освоено производство сферических порошков из стандартных никелевых суперсплавов, ряда титановых сплавов, а также сплавов на основе железа и алюминия. В данной работе впервые предлагается метод получения композиционных микрогранул, состоящих из интерметаллидного сплава и материала (Me) оболочки кристаллизатора. Так называемых композиционных микрогранул. Изделия, полученные из таких микрогранул будут сочетать в себе свойства интерметаллидных сплавов, сохраняя при этом пластичность. Предлагаемый метод получения показан на примере разливки интерметаллидного сплава в стальную трубу-кристаллизатор.

Технологический процесс получения композиционных микрогранул состоит из трех основных этапов: (1) синтез (ЛШМ) интерметаллидного сплава на основе NiAl с регламентированным химическим составом методом центробежной СВС-металлургии; (2) одностадийная металлургическая обработка (индукционный переплав в вакууме или инертной среде) синтезированных СВС-материалов (ЛШМ) с последующей заливкой в специально подготовленную, стальную трубу-кристаллизатор; (3) центробежное распыление (PREP), полученного электрода в стальной оболочке для получение сферических композиционных микрогранул.

Закономерности горения продуктов при СВС и получение ЛШМ. В данной работе в качестве объекта исследований был выбран перспективный интерметаллидный сплав следующего

состава: Ni - осн., Al - 24,0; Cr - 11,5; Co - 6,5; Hf - 0,9 (% , масс.). Для синтеза ЛШМ из исследуемого сплава использовали метод СВС-металлургии, являющейся одной из базовых технологических направлений СВС [3, 4]. В общем виде химическую схему синтеза исследуемого сплава можно представить так:



где: ЛД – легирующие/модифицирующие добавки (Cr_2O_3 , Co_3O_4 , Hf), ФД – функциональные добавки (Al_2O_3 , $(\text{Na}_3[\text{AlF}_6])$), ЛЭ – легирующие/модифицирующие элементы (Cr, Co, Hf).

Первоначально была проведена серия экспериментов по оптимизации условий синтеза многокомпонентного интерметаллидного сплава. Анализ образцов в исследуемом интервале значений g показал, что слитки сплава, синтезированные при 50–150 ($\pm 5g$), обладали массой, близкой к расчетной (~ 98 мас.%), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1,5 мас.%. Все образцы, полученные при заданной перегрузке, имели литой вид, и наблюдалось четкое разделение на 2 слоя – целевой сплав и оксидный слой (Al_2O_3). Видно, что на поперечном сколе слитка при условии синтеза более 50g остаточная пористость не обнаружена (рис. 1).

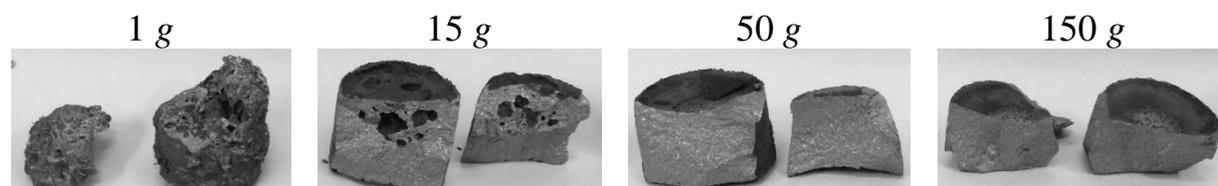


Рис. 1. Внешний вид, полученных при различных перегрузках (g) образцов после поперечного скола.

Воздействие высокой гравитации, создаваемой в центробежных установках, подавляет разброс продуктов горения в процессе синтеза, интенсифицирует фазоразделение металлической (сплав) и оксидной (корунд) фаз и способствует выравниванию (гомогенизации) состава сплава и формированию более мелкозернистой структуры формируемых продуктов [4].

Детальный анализ структурных составляющих и результаты рентгенофазового анализа (РФА) продуктов синтеза, полученных

ЛШМ были подробно представлены в проведенных ранее исследованиях. [4,5]

Измерение температуры плавления ЛШМ и вязкости расплавов при переплаве. При отработке технологических параметров последующего металлургического передела полученных ЛШМ необходим прецизионный подбор параметров температурно-временных показателей перегрева расплава. Для этих целей был использован высокотемпературный измерительный комплекс для определения вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР) [5, 6] с возможностью проведения экспериментальных исследований в широком температурном интервале (до 2100°C) в вакууме и в атмосфере инертных газов, что позволяет точно определять температуру плавления (солидус-ликвидус).

Таким образом на второй стадии исследований был произведен переплав синтезированных ранее СВС-сплавов в высокотемпературном вискозиметре (ВИК-ВМР) с целью поиска точного значения температуры плавления исследуемого сплава, которая составила 1520°C. Плавка производилась в атмосфере Ar с избыточным давлением 0,3 атм. Также была получена зависимость кинематической вязкости расплава от температуры в режиме нагрева и охлаждения (рис. 2). Такое заметное снижение вязкости является положительным результатом для формирования отливок сложной конфигурации.

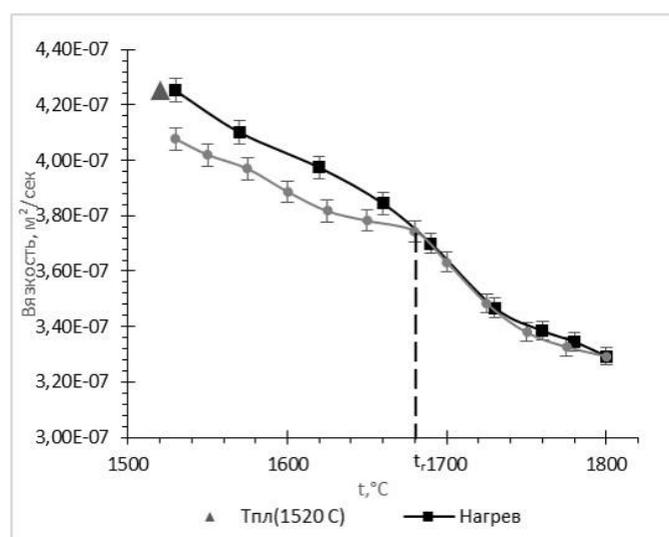


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости расплава (ν) исследуемого сплава от температуры.

При проведении эксперимента выяснилось, что политерма вязкости характеризуется наличием гистерезиса. Нагреваемый от плавления до температуры начала гистерезиса t_T расплав неравновесен. Нагрев повышает энергию хаотического движения атомов, ускоряет диффузию и другие процессы перестройки структуры. [6] При t_T расплав становится равновесным. Обратная ветвь, полученная в ходе измерений ν при охлаждении системы, соответствует ее равновесному состоянию. Такой гистерезис наблюдается в гетерогенных системах, когда он связан с дорастворением или всплыванием интерметаллидных включений на поверхность.

Так же, в ранее опубликованных работах, было проведено исследование воспроизводимости микроструктуры СВС-сплава при различных температурах перегрева выше $T_{пл}$. [5]. Данная информация дает нам возможность перехода к исследованиям следующего этапа.

Выплавка электрода в оболочке в вакуумно индукционной печи. Ранее авторами уже было обнаружено, что ВИП обеспечивает эффективную дегазацию ЛШМ, полученных СВС-сплавов [7]. Основываясь на экспериментальных работах, проведенных на вискозиметре, основным критерием является незначительный перегрев данного сплава и разливка его при $\sim 1650^\circ\text{C}$. Поэтому основной задачей является поиск минимальной толщины стенки изложницы с целью разливки в нее экспериментального сплава и получение цельного длинномерного образца. Одновременно, важным свойством является сопоставление коэффициентов термического расширения для NiAl сплава и кристаллизатора. В нашем случае была использована промышленная марка: Сталь-10. Предварительно был проведен теоретический расчет и выбран оптимальный диапазон толщин стенки трубы-кристаллизатора, которая составила 3–8мм. Однако известно, что поступающая в изложницу струя жидкого расплава может вызывать, подмыв отдельных участков трубы-кристаллизатора, поэтому была проведена серия плавок, в которых экспериментальным путем была выбрана оптимальная толщина стенки трубы-

кристаллизатора при переплаве данных СВС-заготовок интерметаллидного сплава (рис.3).



Рис. 3. Экспериментальные образцы кристаллизаторов с различными толщинами стенок. (а) 3мм, (б) 5мм, (в) 6мм.

Первым делом была произведена плавка и разливка в трубу №1 со стенкой толщиной 3 мм (рис. 3а). На рисунке явно видно размытие стенки трубы в момент попадания на нее струи жидкого металла. Далее была произведена плавка и разливка в трубу большей толщиной стенки - 5 мм. Рис. 3б видно, что сквозного размытия не произошло, но наблюдается явное оплавление стенки трубы, что может сказаться на конечном изменении и неоднородности химического состава по всей длине электрода. На рис. 3в оплавления стенок трубы кристаллизатора не наблюдалось, данный образец был разрезан в пяти местах по всей длине ($l = 650\text{mm}$). Выявлено, что при разливки химического взаимодействия сплава на основе NiAl с в внутренней частью стенки трубы нет. Удержание сплава в трубе происходит только за счет КТР и механического взаимодействия с помощью предварительно нанесенных на внутреннюю часть трубы насечек.

Центробежное распыление (PREP). В ходе параметрических исследований процесса центробежного распыления расходуемой заготовки были получены гранулы с высокой степенью сферичности и равномерной микроструктурой, представленной на рис. 4.

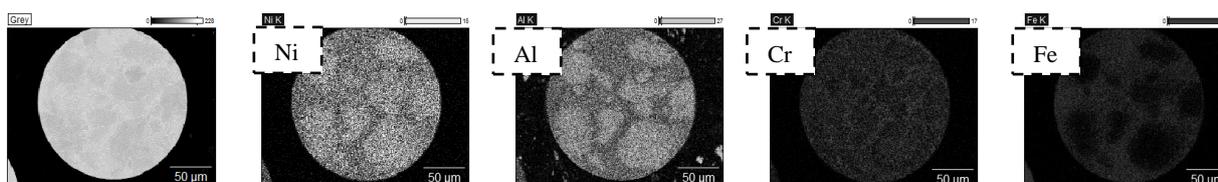


Рис. 4. Карта распределения элементов в полученных микрогранулах.

Гранулы имеют четыре структурных составляющих (рис. 4). Основной структурной составляющей всех гранул являются дендритные зерна NiAl. Характерный размер дендритных ветвей 2–15 мкм. В междендритном пространстве кристаллизуется твердый раствор на основе хрома (светло-серая структурная рис. 6). Характерная толщина прослоек твердого раствора на основе хрома 0,5–2 мкм. Fe распределяется по всему объему мигрогранул. Хотелось бы так же отметить, что после получения отлитого электрода в стальной оболочке перед центробежным распылением проводится токарная обработка электрода. На данном этапе мы так же можем управлять наличием второй составляющей в композиционных гранулах (в нашем случае это сталь и соответственно - Fe). Следует отметить, что гранулы обладают минимальной усадочной пористостью, а структура гранул однородна для всех исследованных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00932.

Литература

- [1] The Superalloys: Fundamentals and Applications ed.by R. C Reed, Cambridge (UK): Cambridge University Press, New York, 2006.
- [2] ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt ed.by J.R. Davis, Materials Park, OH: ASM International, 2000.
- [3] Combustion Processes and Materials Synthesis ed.by A.G. Merzhanov, Chernogolovka: ISMAN Publ., 1998.
- [4] V. N. Sanin, D. E. Andreev, D. M. Ikornikov, V. I. Yukhvid, Open J. Met., 9, (2013) 12–14.
- [5] V. V. Sanin, Yu. A. Anikin, V. I. Yukhvid, M. R. Filonov, Int. J. SHS, 4, (2015) 210–2012.
- [6] Fundamentals for Production of Amorphous and Nanocrystalline Alloys by Melt Spinning Technique ed.by M. R. Filonov Yu. A. Anikin and Yu. B. Levin, Moscow: Izd. MISiS, 2006.
- [7] Yu. S. Pogozhev, V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D. E. Andreev, V. I. Yukhvid, E. A. Levashov, Zh. A. Sentyurina, A. I. Logacheva, A. N. Timofeev, Int. J. SHS, 3, (2016) 186–188.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. С. Седегов и Д. О. Московских

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, 119049 Россия
e-mail: sedegov.alex@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018121

В классическом представлении о сплавах, большинство обычных сплавов основаны на одном базовом элементе. Для улучшения свойств сплавов они легируются различными элементами, которые повышают их прочность, коррозионную стойкость и другие механические свойства, образуя семейства сплавов на их основе. Однако количество элементов в природе ограничено, поэтому семейства сплавов, которые можно разработать так же ограничены. А что будет если выйти за пределы классического понимания о создании сплавов, где они основываются на одном или двух базовых элементах, а на нескольких элементах в принципе? Эта новая концепция впервые была предложена в 1995 году [1], и эти сплавы впоследствии были названы высокоэнтропийными [2].

Высокоэнтропийные материалы по определению содержат пять или более основных элементов с концентрацией от 5 до 35% [3]. Существующие в настоящее время знания в области физической металлургии, бинарных и тройных фазовых диаграмм предполагают, что такие многокомпонентные сплавы могут образовывать несколько десятков видов фаз и интерметаллических соединений, приводящим к сложным и хрупким микроструктурам, которые трудно анализировать, и, вероятно имеющих довольно ограниченную практическую ценность. Однако, вопреки ожиданиям экспериментальные результаты показывают, что более высокая энтропия смешения в этих сплавах, способствует образованию твердых растворов с

простой структурой, таким образом уменьшая количество фаз. Эти особенности, обеспечиваемые высокой энтропией, имеют первостепенное значение для разработки и применения этих сплавов.

Благодаря уникальной композиции из нескольких элементов, высокоэнтропийные материалы (ВЭМ) могут обладать комплексом особенных свойств. К ним относят: высокую механическую прочность и твердость, отличную износостойкость, исключительную прочность при высоких температурах, хорошую структурную стабильность, коррозионную стойкость. Тот факт, что ВЭМ'ы могут использоваться при довольно высоких температурах, расширяет область применения данных материалов. Более того, с момента предложения концепции высокоэнтропийных сплавов проведено огромное количество исследований с различными системами металлов. Данный интерес вызван потребностью в материалах, пригодных для применения в авиационной, аэрокосмической, ракетной промышленности, где необходимо иметь дело с высокими температурами.

Целью данной работы является получение и исследование высокоэнтропийных материалов, основанных на эквимолярном сочетании компонентов в сплаве полученных методом высокоэнергетической обработки в мельнице (так же называемой механическим легированием или механо-синтезом) и консолидированием в установке искрового плазменного спекания и горячего прессования.

Эквимолярный состав HfTaTiZrNbMo был изучен в работе [4] и показал высокие свойства прочности при комнатной температуре и до 1200 С. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) получают как правило дуговой плавкой. Однако такой вид производства приводит к образованию дендритной структуры, что приводит к ухудшению механических свойств. Для сохранения квазикристаллической структуры материала наиболее выгодным и оптимальным вариантом является технологии порошковой металлургии, обеспечивающие сохранение гомогенной структуры материала в макромасштабе. Так же в качестве нового класса высокоэнтропийных материалов Jian Luo и др. в работе [5] был представлен диборид на основе

исследуемой системы Hf-Ta-Ti-Nb-Mo-Zr, обладающий свойствами сверх высокотемпературного материала. В данной работе материал был получен комбинацией высокоэнергетической обработки в шаровой мельнице и консолидацией в установке искрового плазменного спекания. Поэтому было решено проводить исследование данной системы, получив высокоэнтروпийный сплав и керамику на основе этого сплава.

Большинство высокоэнтропийных материалов получают вакуумной электродуговой переплавкой, что требует больших энергозатрат. В данной работе ВЭК синтезируются несколькими путями. Все они предполагают смешение порошков металлов и углерода, последующий синтез, и спекание.

Для проведения исследований использовались металлические порошки Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo высокой чистоты (> 99%) и углерод в виде графита с высокой чистотой (более 99 %).

Для получения высокоэнтропийной керамики (ВЭК), смеси порошков обрабатывались на шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице (Активатор 2S, Новосибирск), проводился СВС и предварительное спекание в установке горячего прессования (Dr. Fritsch DSP 515). Обработка в мельнице проводилась двумя способами: 1) одновременно порошки металлов и графита в течение 120 мин; 2) порошки металлов в течение 90 мин (+ 5 мин в гексане для снятия порошка со стенок барабана и поверхности размольных шаров), а затем в течении 5 минут с добавлением углерода.

Длительная обработка в мельнице – в течение 120 мин, позволила максимально равномерно распределить углерод по всему объёму смеси и разбить структурные связи и получить однородную структуру порошка. РЭМ снимки поперечного разреза порошков представлены на рис. 1. На них видна однородная структура и отсутствие каких либо признаков наличия разности фаз. Исходя из этого можно сделать предположение что синтез прошёл непосредственно во время ВЭМО и таким образом данный процесс можно назвать механосинтезом.

Далее порошки спекались методом горячего прессования в установке Dr.Fritsch DSP 515SA в графитовой матрице при температурах 1500 и 1800°C. Давление прессования составляло

30 МПа, время выдержки 5 мин, атмосфера – вакуум. Скорость нагрева $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, охлаждения до температуры 1000°C порядка $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, далее свободная. Полученные образцы спеченного материала были очищены от графитовой бумаги и из них были подготовлены шлифы образцов ВЭК, представленные на рис. 2.

Как видно из снимка материал состава $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{C}$ (рис. 2а) довольно пористый. Это объясняется недостаточным давлением прессования и временем выдержки. При большем увеличении явно заметны светлые включения размером менее 1 мкм. Как показал ЭДС анализ (рис. 2b и 2c) эти включения состоят из оксида гафния. При анализе ВЭК состава $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{C}$ на РЭМ изображениях шлифа, представленного на рис. 2d–2f, даже при больших увеличениях не обнаружены включения оксидов подобные составу $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{C}$ либо другие разнородности в структуре. Материал так же пористый, но обладает однородной структурой, что вероятней всего отразится на его свойствах, таких как твердость и прочность при повышенных температурах.

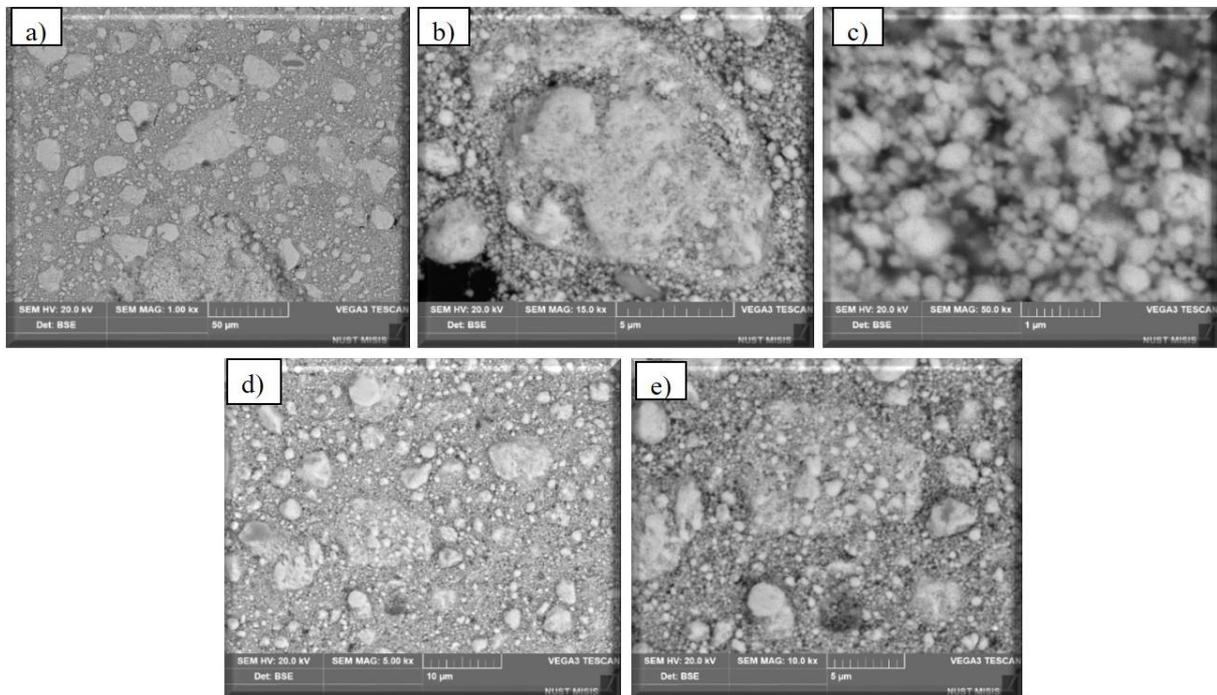


Рис. 1. Микроструктура поперечного разреза порошков ВЭК состава $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{C}$ (а, b, c) и $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{C}$ (d, e) после 120 мин обработки в шаровой планетарной мельнице.

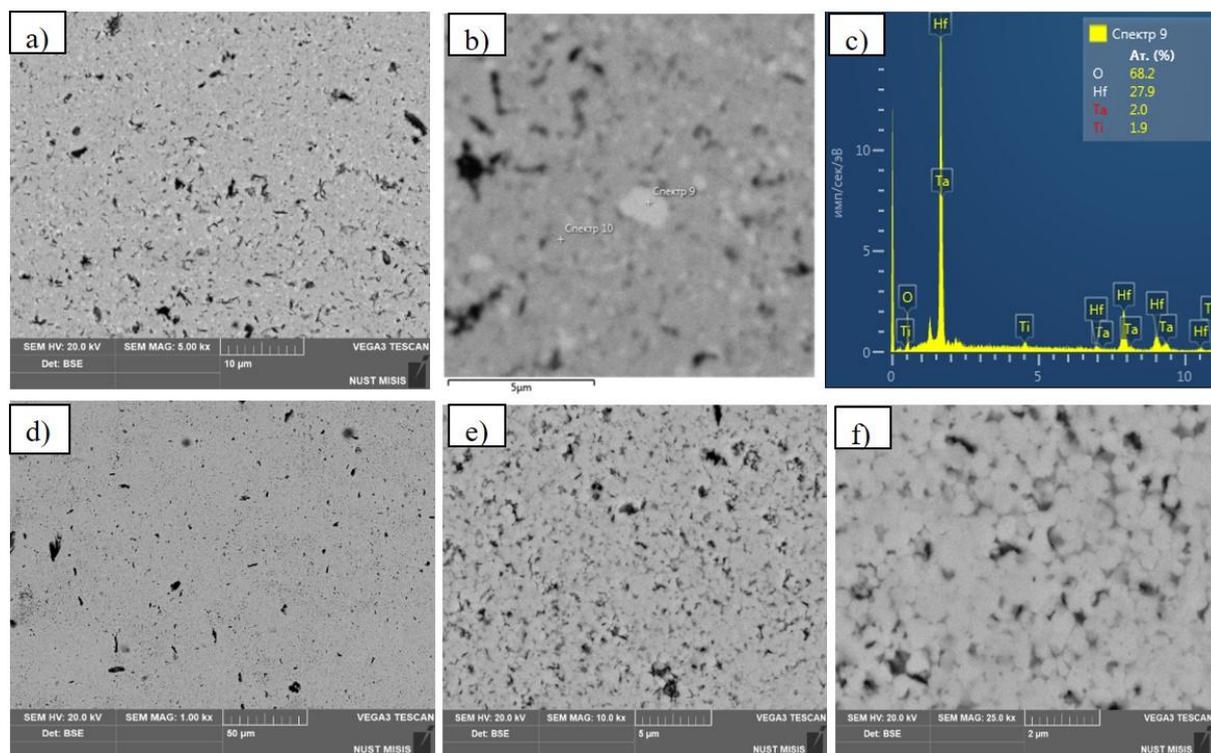


Рис. 2. Микроструктура спеченных порошков составов $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{C}$ (a), $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{C}$ (d, e, f), и результат ЭДС (b, c).

Результаты рентгенофазового анализа, представленного на рис. 3, показывает, что в результате спекания формируется монофаза с ГЦК решёткой. Так же из результата РФА видно, что ГЦК-решетка сформировалась еще на стадии обработки в мельнице, подтверждая предположения о прохождении механосинтеза. При более высокой температуре спекания образуются побочные фазы, вероятней всего из-за наличия оксидов, образовавшихся при разгрузке порошка из барабанов мельницы.

Еще один метод предполагает подготовку высокоэнтропийного сплава на основе только металлов, дальнейшее смешение с углеродом и проведение СВС. Обработка порошков вторым способом позволила получить аморфную структуру, и даже после совместной обработки с углеродом не произошло образование монокарбидов. Затем был проведен синтез в атмосфере аргона. Как видно из результата РФА (рис. 4), после проведения СВС образовалась монофаза с ГЦК – решеткой без нежелательных примесей в виде оксидов либо карбидов отдельных элементов.

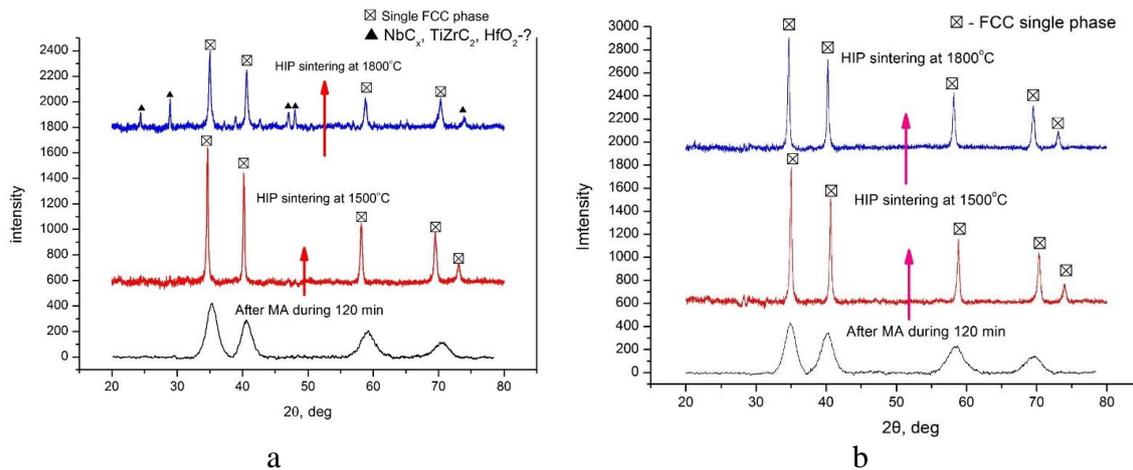


Рис. 3. Результаты РФА материала после ВЭМО в течение 120 мин и горячего прессования составов $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{C}$ (a), $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{C}$ (b).

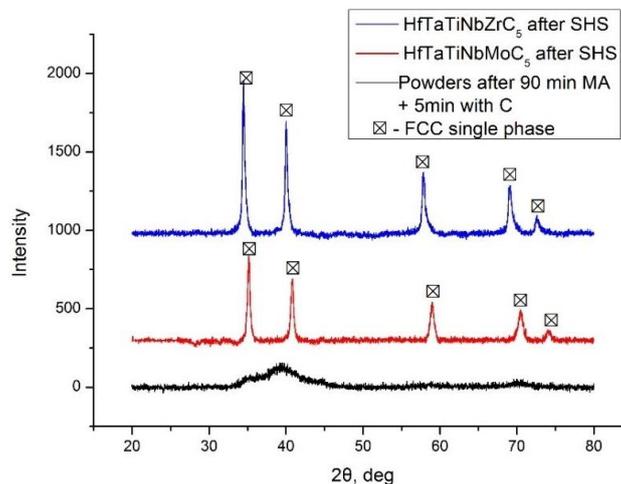


Рис. 4. результаты РФА порошков после ВЭМО и СВС.

Таким образом можно сделать выводы о том, что выбранные методы позволяют получить высокоэнтропийную керамику методами механосинтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Данные методы ранее не применялись для получения ВЭК, и нами опробированы впервые.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского Научного Фонда (грант № 18-79-10215).

Литература

[1] К. Н. Huang, J. W. Yeh, A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements M.S. thesis. Hsinchu: National Tsing Hua University; 1996.

- [2] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, *Adv Eng Mater.*, 6, (2004) 299–303.
- [3] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al., *Prog. Mater. Sci.*, 61, (2014) 1–93.
- [4] C.-C. Juan, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai, C.-M. Lin, *Intermetallics*, 62, (2015) 76–83.
- [5] A. Fourmont, S. Le Gallet, O. Politano, F. Baras, 4th International Workshop on spark plasma sintering, 23 – 25 May, Cagliari, Italy, (2018).

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{SnV}_x$ И $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ МЕТОДОМ СВС И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**А. С. Седегов, А. И. Таранова, А. П. Новицкий,
А. И. Воронин и Д. О. Московских**

НИЦ «Конструкционные Керамическое Наноматериалы»,
НИТУ «МИСиС»
e-mail: mos@misis.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018122

Термоэлектрические материалы преобразуют тепло в электричество непосредственно с помощью эффекта Зеебека или работают как холодильные устройства используя эффект Пельтье. Такие материалы применяются в таких областях, как солнечная тепловая конверсия [1], рекуперация промышленных отходов [2], точечное охлаждение электронных устройств [3] и кондиционирование воздуха [4]. Общим недостатком, ограничивающим масштабное применение термоэлектрических материалов, является их сравнительно невысокая эффективность (низкая термоэлектрическая добротность). В настоящее время проблема повышения термоэлектрической добротности материалов и расширение рабочего интервала температур решается по нескольким направлениям: оптимизация состава и свойств традиционных термоэлектрических материалов, поиск принципиально новых высокоэффективных термоэлектриков и способов их получения, разработка различных термоэлектрических наноструктур. Эффективность термоэлектрических материалов оценивается с помощью безразмерного показателя ZT , определяемого как $ZT = \sigma S^2 T / \lambda$, где σ – электропроводность, S – термо-ЭДС, λ – теплопроводность материала и T – средняя (рабочая) температура. Для достижения высокой эффективности преобразования требуется большой ZT . Однако вышеуказанные параметры являются сильно

взаимозависимыми, и поэтому оптимизация показателя качества термоэлектрических материалов является сложной задачей.

До настоящего времени термоэлектрические материалы были синтезированы главным образом одним из следующих способов: плавление с последующим медленным охлаждением [5]; плавление с последующим отжигом [6], многоступенчатые твердофазные реакции [7] и механическое легирование [8]. Каждая такая обработка требует времени и энергии и не всегда легко масштабируется. Кроме того, часто очень сложно контролировать желаемую стехиометрию и микроструктуру. Высокоэффективным методом синтеза соединений является синтез горением (СГ) или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В данной работе исследованы системы $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{SnV}_x$ и $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$. Проведены предварительные термодинамические расчеты и экспериментальные синтезы, которые показали успешное осуществление СВС процесса. $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ это так называемые полные сплавы Гейслера определяются как тройные интерметаллические соединения (в стандартном виде: Fe_2TiSn и Fe_2TiSi) с химической формулой X_2YZ , где X и Y как правило 3d- и 4d-переходные элементы, а Z - металлоид. Они имеют объемноцентрированную кубическую кристаллическую структуру (структурный тип L21), где атомы элемента X занимают позиции в центре куба, а атомы элементов Y и Z, поочередно, занимают угловые позиции [1, 2]. В недавней работе [9] были проведены теоретические исследования сплавов Гейслера Fe_2TiSn и Fe_2TiSi . Была рассчитана зонная структура этих сплавов методами из первых принципов и показана возможность достижения значения термоэдс до -300 мкВ/К при концентрации носителей заряда от 10^{20} до 10^{21} см⁻³ при комнатной температуре. В результате авторами работы [9] был предложен способ реализации высокого значения термоэлектрической эффективности путем замещения олова на кремний и получения материалов состава $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$. Второй подход - это замещение титана ванадием ($\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{SnV}_x$), где также прогнозируется значительный эффект роста ZT. Проведена кратковременная высокоэнергичная механическая обработка следующих составов Fe_2TiSn , $\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.95}\text{SnV}_{0.05}$, $\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.9}\text{SnV}_{0.1}$,

$\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.85}\text{SnV}_{0.15}$) и $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$, $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$). Как видно, во всех сплавах базовой системой является Fe_2TiSn . На рис. 1 показан XRD системы Fe_2TiSn при $X = 0$ после высокоэнергетической механической обработки (10 минут) и после СВС. По данным РФА СВС реакция приводит к синтезу желаемой фазы, в дальнейшем будут осуществлены синтеза при $X = 0.05, 0.1, 0.15$.

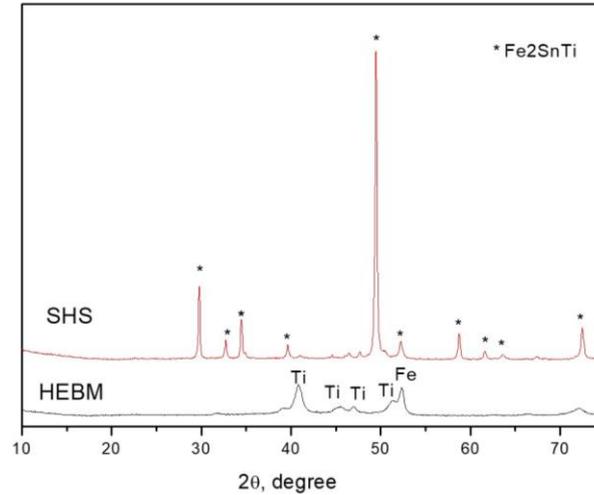


Рис. 1. XRD состава Fe–Fe–Sn после ВЭМО (10 мин) и после СВС.

В дальнейшем будет осуществлено искровое плазменное спекание, исследование структуры и фазового состава полученных таблеток. Определение и расчет главного свойства термоэлектрической эффективности ZT.

Литература

- [1] T. M. Tritt, H. Bttner, L. D. Chen, MRS Bull., 33, (2008) 366–368.
- [2] L. E. Bell, Science, 321, (2008) 1457–1461.
- [3] T. M. Tritt, Science, 283, (1999) 804–805.
- [4] V. C. Mei, et al., J. Solar Energy Eng., 115, (1993) 200–205.
- [5] K. F. Hsu, et al., Science, 303, (2004) 818–821.
- [6] D. T. Morelli, et al., Phys. Rev. B, 51, (1995) 9622–9628.
- [7] W. Liu, et al., Phys. Rev. Lett., 108, (2012) 166601–166605.
- [8] B. Poudel, et al., Science, 320, (2008) 634–638.
- [9] K. Biswas, et al., Nat. Chem., 3, (2011) 160–166.

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОНВЕКТИВНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $Ti + xC$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков и Т. Г. Лисина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: seplb1@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018123

В работах [1, 2] был установлен факт существования конвективного режима горения гранулированных смесей смесей $Ti + xC$ ($0.5 \leq x \leq 1$) в спутном потоке азота при перепадах давления ниже 1–2 атм. Конвективным мы называем режим горения, в котором поток активного газа поджигает с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем в потоке инертного газа, причем наблюдаемые значения скорости фронта значительно превышает теоретические оценки по теории фильтрационного горения [3]. Следуя [2], опишем методику расчета зависимости скорости горения в конвективном режиме от величины расхода газа на примере смеси $Ti + C$.

Скорость волны воспламенения определяется по формуле:

$$u_c = d/t_{ign} \quad (1)$$

где d – характерный размер гранулы, t_{ign} – время воспламенения гранулы.

Расчетное время воспламенения гранулы фильтрующимся газом t_{ign} можно определить из выражений для нагрева полубесконечного тела при граничных условиях третьего рода. Тогда t_{ign} и, соответственно, скорость волны воспламенения u_c зависят не только от температуры горения смеси T_g , но и от начальной температуры гранулированной смеси T_0 и температуры поверхности гранулы в момент воспламенения

$T(0, t_{\text{ign}})$ через значение аргумента дополнительной функции ошибки $\omega(T_g, T_0, T(0, t_{\text{ign}}))$:

$$u_c(Q) = d[\alpha_h^*(Q)/\omega(T_g, T_0, T(0, t_{\text{ign}})) \lambda]^2/a \quad (2)$$

здесь $\alpha_h^*(Q)$ - коэффициент межфазового теплообмена, λ - коэффициент теплопроводности ($\lambda = 1$ Вт/(м·К)), a - коэффициент температуропроводности гранулы ($a = 10^{-2}$ см²/с), $d = 1$ мм, $\omega(T_g, T_0, T(0, t_{\text{ign}}))$ - аргумент дополнительной функции ошибки, $T(0, t_{\text{ign}})$ - температура воспламенения гранул, T_0 - начальная температура смеси и T_g - температура газа, обеспечивающая зажигание. $T(0, t_{\text{ign}})$ равна 1155 К при горении в потоке азота (температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане). Таким образом, для вычисления скорости горения при различных значениях объемного расхода газа необходимо установить зависимость коэффициента теплообмена гранул с газом α_h^* от величины потока газа Q .

Для расчета коэффициента теплообмена пористого вещества с газовым потоком α_h будем использовать формулу, полученную из выражений работы [4]:

$$\alpha_h = \rho_g \cdot Q \cdot c_g \cdot Pr^{-2/3} \cdot (1 - \varepsilon)^{-1} \cdot \Psi(\varepsilon) / 4s \quad (3)$$

где $\Psi(\varepsilon) = 0.508 - 0.56 \cdot (1 - \varepsilon)$, $\varepsilon < 0.4$; $\Psi(\varepsilon) = 1 - 1.164 \cdot (1 - \varepsilon)^{2/3}$, $\varepsilon > 0.4$. Здесь Pr - число Прандтля, $0 < \varepsilon < 1$ - открытая пористость конденсированной среды, ρ_g - плотность, c_g - теплоемкость газа (Ar - аргона, N - азота), Q - объемный поток газа, s - площадь сечения образца, $d = 1$ мм.

Отметим прямо пропорциональную зависимость α_h от объемного потока газа, его плотности и теплоемкости. Для вычисления значений α_h величина ε принималась равной 0.5, что соответствует данным [2], число Прандтля для азота принималось равным 0.8. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Сравним рассчитанное значение коэффициента теплообмена в конвективном режиме $\alpha_h = 262$ Вт/(м²·К) при $Q = 800$ л/ч, $\Delta p = 1$ (таблица 1) и значение, вычисленное в [2] на основании экспериментальных данных: $\alpha_h^* = 2711$ Вт/(м²·К). Коэффициент теплообмена α_h^* в 10,4 раза больше теоретического значения α_h , вычисленного по формулам (3). Такое сильное отличие коэффициента теплообмена газа с гранулами может быть связано с шероховатостью поверхности и случайным характером укладки

гранул смеси, что обеспечивает быстрый прогрев поверхностного слоя потоком горячего газа и зажигание гранулы. Считая, что формулы (3) правильно отражают зависимость коэффициента теплообмена от расхода газа с точностью до множителя $\alpha_h^*/\alpha_h = 10.4$, учитывающего особенности реальной гранулированной среды, значения эффективных коэффициентов теплообмена для других расходов газа α_h^* были вычислены путем умножения α_h из таблицы 1 на 10.4. Результаты вычислений α_h^* также приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты теплообмена гранулированной смеси Ti + C для разных расходов газа.

Q, л/ч	α_h , Вт/(м ² ·К) (азот)	α_h^* , Вт/(м ² ·К) (азот)	α_{hAr}^* , Вт/(м ² ·К) (аргон)
50	16	169	125
195	64	661	489
420	138	1423	1053
600	196	2033	1504
800	262	2711	2006
942	308	3192	2362
1100	360	3728	2758

В работе [2] было показано, что конвективный режим реализуется при горении смесей Ti + xC ($0.5 \leq x \leq 1$) в азоте. Для горения в потоке аргона при оценке скорости горения необходимо использовать коэффициенты теплообмена для аргона α_{hAr}^* . Для этого α_h^* , рассчитанные для азота, нужно умножить, в соответствии с выражением (3), на отношение $\rho_{Ar}c_{Ar}/(\rho_{NCN})$ и использовать в расчете значение коэффициента Прандтля для аргона (принимая равным 0.6).

Результаты расчета эффективных коэффициентов теплообмена, полученные для смеси Ti + C в азоте и аргоне, применимы для смесей Ti + 0.5C и Ti + 0.75C при тех же расходах газа, т.к. выражение (3) не содержит теплофизических характеристик смесей. Значения температур T_g , T_0 , $T(0, t_{ign})$, использованные при расчете ω (T_g , T_0 , $T(0, t_{ign})$) для смесей Ti + xC в потоке азота и аргона, и полученные значения ω (T_g , T_0 , $T(0, t_{ign})$) приведены в таблице 2. Для каждого значения объемного расхода Q по формуле (2) рассчитаны значения скорости горения смесей в конвективном режиме u_c , u_{cAr} в азоте и

в аргоне. Результаты расчета скоростей аппроксимируется квадратичной зависимостью, которая является следствием квадратичной зависимости скорости горения от коэффициента теплообмена α_n^* (выражение 2), в свою очередь линейно зависящего от Q (формулы (3)). В таблице 2 показаны аппроксимирующие выражения u_a зависимости скорости горения смесей от объемного расхода в конвективном режиме для смесей $Ti + xC$ в потоке азота и аргона.

Таблица 2. Результаты расчета ω ($T_g, T_0, T(0, t_{ign})$) и u_a для смесей $Ti + xC$.

Поток газа	T_0	$T(0, t_{ign})$	$Ti + C$ ($T_g = 3300$ К)		$Ti + 0.75C$ ($T_g = 3100$ К)		$Ti + 0.5C$ ($T_g = 2600$ К)	
			ω	$u_a, \text{мм/с}$	ω	$u_a, \text{мм/с}$	ω	$u_a, \text{мм/с}$
Азот	300 К	1155 К	0.35	$9 \cdot 10^{-5} Q^2$	0.38	$8 \cdot 10^{-5} Q^2$	0.51	$4 \cdot 10^{-5} Q^2$
Аргон	300 К	1933 К	0.90	$8 \cdot 10^{-6} Q^2$	1.03	$6 \cdot 10^{-6} Q^2$	1.71	$2 \cdot 10^{-6} Q^2$

На рис. 1 приведены расчетные зависимости скоростей горения u_c от величины потока азота в конвективном режиме при постоянной температуре воспламенения $T(0, t_{ign})$ для разных значений температуры воспламеняющего газа T_g , соответствующие смесям из таблицы 2 (кривые 1, 3, 5). Отметим еще раз, что кривые 1, 3, 5 построены с учетом экспериментальной скорости горения смеси $Ti + C$ при $Q = 800$ л/ч [2]. Для этих же смесей на рисунке показаны зависимости скоростей горения u_f от величины потока азота (прямые 2, 4, 6), рассчитанные по теории фильтрационного горения [3], в которых точки при $Q = 0$ соответствуют экспериментальным значениям скоростей горения в отсутствии потока газа из работы [2].

Для этих смесей рассчитанные скорости конвективного фронта в потоке аргона в том же диапазоне расходов газа (меньше 1100 л/ч) оказались ниже скоростей горения без потока, что свидетельствует о невозможности реализации конвективного режима.

Качественная экспериментальная проверка предложенного метода была проведена для горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в азоте. Экспериментальная зависимость скорости горения представляла собой кривую, которая для низких потоков была близка к кондуктивной, рассчитанной по теории

фильтрационного горения, а для высоких – к конвективной (расчет по методике настоящей работы). Таким образом, для смеси $Ti + 0.5C$ предложенный метод расчета приводит к качественному совпадению теоретической и экспериментальной зависимостей скорости горения от расхода азота.

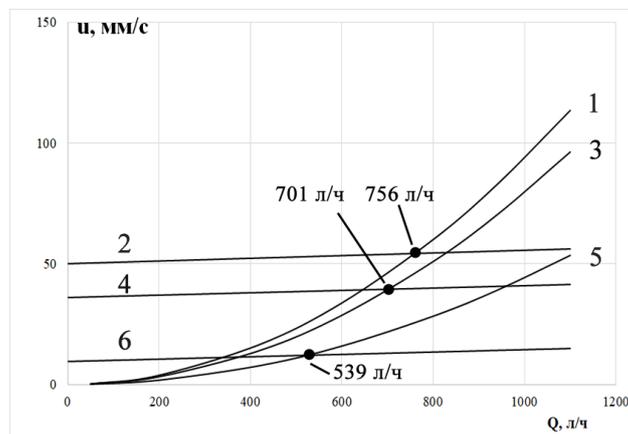


Рис. 1. Зависимости скорости горения u_c от величины потока азота в конвективном режиме при $T_0 = 300\text{K}$, $T(0, t_{ig}) = 1155\text{K}$ для значений T_g : 1 3300 К, 3 3100 К, 5 2600 К. Рассчитанные по теории фильтрационного горения скорости u_f для смесей $Ti + C$, $Ti + 0.75C$, $Ti + 0.5C$ - прямые 2, 4, 6, соответственно.

Литература

- [1] B. S. Seplyarskii, A. G. Tarasov, R. A. Kochetkov, *Explosion and Shock Waves*, 49(5), (2013) 555–562.
- [2] B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 11(5), (2017) 798–807.
- [3] А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах*. Новосибирск: Наука, 1988.
- [4] М. А. Гольдштик, *Процессы переноса в зернистом слое*. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.

ВЛИЯНИЕ СПУТНОГО ПОТОКА ГАЗА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В РАЗБАВЛЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЯХ Ti+C

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков и Т. Г. Лисина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской Академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: seplb1@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018124

Исследование влияния таких параметров, как структура пористой среды и спутный поток газа, на пределы распространения пламени имеет большое значение для решения вопросов пожаровзрывобезопасности при обращении с горючими гранулированными смесями. Ранее в экспериментах по горению порошковых и гранулированных смесей Ti + C, разбавленных корундом [1], показано, что вблизи концентрационного предела поведение гранулированных смесей, разбавленных инертными гранулами, соответствовало предсказаниям теории перколяции [2]. В настоящей работе проведены экспериментальные исследования закономерностей горения смесей, состоящих из активных (Ti + C) и инертных (Al₂O₃) гранул одинакового размера, в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газа. Сопоставление скоростей горения в потоке азота и аргона газов позволяет разделить влияние конвективного теплопереноса фильтрующимся газом и химического взаимодействия азота с титаном на процесс горения вблизи пределов распространения.

Используемые в работе исходные вещества и методика приготовления гранул и разбавленных смесей описаны в [1]. Скорость горения определялась на основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения. Подача газа осуществлялась с верхнего торца образца под давлением 2 атм,

на нижнем торце давление было равно 1 атм. Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения перед каждым опытом выполнялась продувка засыпки потоком аргона. В потоке газа, как активного, так и инертного, во всем диапазоне разбавлений исходной гранулированной смеси получен прирост скоростей горения, в несколько раз превышающий значения, рассчитанные по теории фильтрационного горения (см. рис. 1 и 2). Разброс экспериментальных данных не превышал 10%. За предел распространения принималась такая концентрация разбавителя, при которой фронт горения проходил до нижнего торца образца не менее, чем в половине опытов. Авторы предположили, что такое большое влияние потока газа на скорость горения связано с намного более высоким значением коэффициента теплообмена газа с активными гранулами, чем с инертными частицами, из-за шероховатости поверхности гранул $Ti + C$ по сравнению с частицами корунда. Но и в предположении полного отсутствия потерь тепла на нагрев инертного материала, оценка прибавки скорости в потоке газа по теории фильтрационного горения давала значения, которые были намного меньше экспериментальных. Сказанное иллюстрируют рис. 1 и 2, где по оси абсцисс – массовая доля разбавителя от общей массы смеси, а по оси ординат – прибавки скорости горения в потоке газа (мм/с).

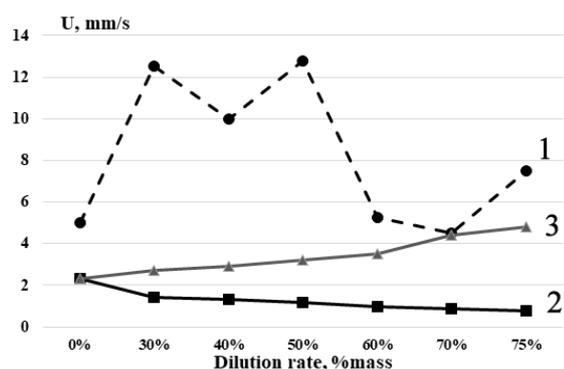


Рис. 1. Сравнение зависимости прибавки скорости горения гранулированной смеси $Ti + C$ в потоке аргона от степени разбавления частицами Al_2O_3 с расчетными по теории фильтрационного горения: 1 эксперимент, 2 расчет, 3 расчет без учета нагрева корунда.

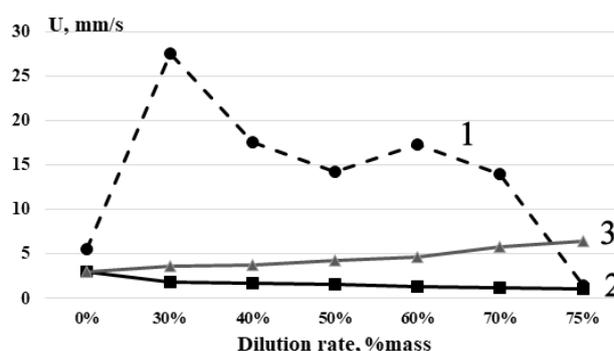


Рис. 2. Сравнение зависимости прибавки скорости горения гранулированной смеси $Ti + C$ в потоке азота от степени разбавления частицами Al_2O_3 с расчетными по теории фильтрационного горения: 1 эксперимент, 2 расчет, 3 расчет без учета нагрева корунда.

Для степеней разбавления вблизи предела распространения расчет без учета нагрева корунда больше соответствовал экспериментальным данным. Расчетное значение прибавки скорости горения в потоке азота на пределе распространения (степень разбавления смеси 75%) оказалось больше, чем экспериментальное значение, что может быть связано с неустойчивым характером горения, наблюдаемым в эксперименте.

Для выяснения возможного механизма увеличения скорости горения в потоке газа проведены эксперименты по горению активной смеси $Ti + C$, разделенной сплошным слоем инертных гранул Al_2O_3 толщиной в 1–2 частицы (рис. 3).



Рис. 3. Фотография кварцевой трубки с гранулированной шихтой $Ti + C$, разделенной слоем инертного материала.

При горении в отсутствии потока газа нижняя часть засыпки не воспламенялась. В потоке газа засыпка сгорала полностью, но наблюдалась задержка воспламенения нижней части на 1,5 с в азоте и на 12 с в аргоне. Время задержки было сравнимо или превышало время сгорания полной засыпки в отсутствие инертной перемычки. Таким образом, большие прибавки скорости горения не могут быть объяснены спрямлением пути волны горения в разбавленной смеси из-за переноса тепла потоком газа. Однако проведенные эксперименты демонстрируют возможность дополнительного превращения части активных гранул после прохождения фронта горения, что повышает конечную степень превращения.

Количественный анализ продуктов горения, который проводился по методу «корундовых чисел», показал появление свободного титана в продуктах горения при увеличении концентрации разбавителя более 50%, что является характерным признаком распространения фронта по перколяционному кластеру. Вероятной причиной неполного сгорания активной смеси является понижение температуры горения (расчеты проводились по программе THERMO <http://www.ism.ac.ru/thermo/>) ниже температуры плавления титана при содержании оксида алюминия более 47%.

Наблюдаемые в экспериментах значения концентрационных пределов горения 75% (масс.) Al_2O_3 , измеренные отношения скоростей горения неразбавленных смесей и смесей на пределе распространения $2,3 \div 2,8$ соответствуют предсказаниям теории перколяции. Одинаковый концентрационный предел горения в потоке инертного и активного газа и без потока свидетельствует о единой причине прекращения горения – перколяционном фазовом переходе.

Полученные результаты следует учитывать при решении проблемы пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями. Поскольку перколяционная модель используется для исследования распространения лесных пожаров [3], горение гранулированной смеси в спутном потоке активного газа может оказаться полезной моделью для исследования этого явления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект №16-03-00694).

Литература

- [1] Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, И. Д. Ковалев, Т. Г. Лисина, *Химическая физика*, 37, (2018) 55–62.
- [2] P. S. Grinchuk, *JEPTEP*, 86, (2013) 875–887.
- [3] J. Nahmias, H. Téphanu, J. Duarte et al., *Canadian Journal of Forest Research*, 30, (2000) 1318–1328.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ И СПУТНОГО ПОТОКА АЗОТА НА МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ СМЕСИ Ti–C–Ni

**Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина и
Н. И. Абзалов**

Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: seplb1@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018125

В представленном исследовании изучались закономерности синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты в спутном потоке инертного и активного газа. Ранее для горения гранулированных смесей Ti–C было показано, что после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом [1]. Данная работа отвечает на вопрос, позволит ли грануляция порошковой смеси Ti–C–Ni получить в результате синтеза не спеченные гранулы карбида титана с металлической связкой, размол которых до порошкообразного состояния окажется менее энергозатратным.

Экспериментальная установка и методика подготовки гранулированных смесей описаны в [2]. Ниже представлены результаты, полученные в отсутствие продува газом и в спутном потоке газа (аргона, азота) при перепаде давления между верхним и нижним торцом засыпки в 1 атм. Никель составлял 25% от массы смеси, что обеспечивает прочное соединение карбида титана с изделиями при газоплазменном напылении.

Эксперименты показали, что и для порошковой смеси насыпной плотности, и для гранулированной смеси на основе титана марки ПТМ процесс идет с длительным послесвечением вслед за прохождением фронта горения, ранее наблюдавшимся для прессованных образцов Ti + C + 20% Ni [3]. Такой характер горения объясняется тем, что никель, имея более низкую

температуру плавления (1726 К), чем титан (1933 К), плавится во фронте горения и растекается по частицам титана, препятствуя взаимодействию титана с сажей. Однако из-за малого объемного содержания никеля в смеси ($\leq 8\%$ об.), только часть частиц титана покрывается расплавом никеля, а остальные плавятся в волне горения и растекаются по саже, образуя при взаимодействии карбид титана. За фронтом горения происходит вытеснение углеродом никеля из его расплава с титаном с образованием карбида титана, сопровождающееся выделением тепла, что и дает эффект послесвечения. Фазовый состав продукта (TiC, Ni) соответствует термодинамическим расчетам по программе THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>), что подтверждается данными РФА. Стоит отметить, что при горении смеси на основе титана марки ПТМ-1 и смеси (50% ПТМ-1 + 50% ПТМ) послесвечение отсутствует, а фазовый состав продукта включает интерметаллиды. Химический состав титанов двух марок практически не отличается, но частицы титана марки ПТМ-1 были примерно в полтора раза больше, имели плоскую форму, с менее развитой поверхностью (удельная поверхность порошка составляла $0,35 \text{ м}^2/\text{г}$ в отличие от порошка титана марки ПТМ – $0,59 \text{ м}^2/\text{г}$). Такое отличие характеристик титана отразилось и на скорости горения гранулированной смеси: 27 мм/с (титан марки ПТМ), 20 мм/с (смесь титанов ПТМ/ПТМ-1) и 11 мм/с (титан марки ПТМ-1). Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие интерметаллидов Ti_xNi_y в продуктах горения смесей на основе титана марки ПТМ-1 и в меньшем количестве – на основе смеси титанов указанных марок.

Для порошковой смеси $\text{Ti} + \text{C} + 25\% \text{ Ni}$ проведенные исследования показали, что продукты горения независимо от условий проведения экспериментов (в потоке или без потока газа) представляют собой спек, который обладает пластичностью и практически не поддается дроблению в лабораторных условиях.

При горении гранулированных смесей $\text{Ti} + \text{C} + 25\% \text{ Ni}$ в отсутствии потока газа гранулы сохраняли свои размеры и не спекались друг с другом. Микроструктура гранул исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss (рис. 1). Средний размер зерен карбида титана составлял $2\div 4 \text{ мкм}$, что на порядок меньше

исходных размеров частиц титана (70 мкм), т.е. в процессе горения происходило диспергирование частиц титана, а никелевая связка препятствовала росту зерен карбида титана после синтеза. Несмотря на малую объемную долю в шихте, Ni равномерно распределен по грануле после синтеза.

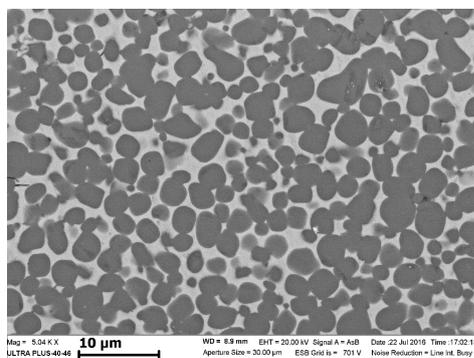


Рис. 1. Микроструктура гранулы Ti + C + 25% Ni после синтеза (светлые области - никель, темные – карбид титана).

Для гранулированной смеси Ti + C + 25% Ni (титан марки ПТМ) в спутном потоке инертного (аргон) и активного (азот) газа видеосъемка процесса горения показала, что эффект послесвечения, связанный с присутствием Ni, сохранился. Скорость фронта горения в потоке газа повысилась по сравнению с горением без потока с 27 мм/с до 36 мм/с для аргона и до 47 мм/с для азота. При горении шихты в потоке аргона происходила усадка засыпки на 30%. Продукт горения представлял собой прочный спек, который не разделялся на отдельные гранулы и не поддавался измельчению в лабораторных условиях.

При сжигании гранулированной смеси в потоке азота усадка образца была меньше и составляла 15–20%, а скорость горения была выше, чем в аргоне. Отметим, что проведение синтеза в потоке азота позволяет изменить фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей: по данным РФА, из продуктов горения смесей на основе титана марки ПТМ-1 и смеси титанов ПТМ/ПТМ-1 исчезли интерметаллиды и состав стал идентичен продуктам, полученным из титана марки ПТМ. Сводные данные по скоростям горения и фазовому составу продуктов приведены в Таблице. Продукт синтеза в потоке азота представлял собой пористый непрочный образец из слабо спеченных гранул,

которые легче поддавались измельчению, нежели продукты горения без продува газом или в потоке аргона, что имеет важное практическое значение для получения порошков карбида титана с никелевой связкой.

Таблица. Скорость фронта горения и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей Ti + C + 25% Ni.

Поток газа	Марка титана в гранулированной смеси Ti + C + 25% Ni					
	ПТМ		ПТМ-1		50%ПТМ/50%ПТМ-1	
	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав
Без потока	27	TiC, Ni	11	TiC, Ni, Ti _x Ni _y	20	TiC, Ni, Ti _x Ni _y
Аргон	36	-	23	-	30	-
Азот	47	TiC, Ni	30	TiC, Ni	42	TiC, Ni

Литература

- [1] B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, S. G. Vadchenko, Comb., Explos. Shock Waves, 52(6), (2016) 665–672.
- [2] Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Химическая физика, 36(9), (2017) 21.
- [3] A. S. Rogachev, V. M. Shkiro, I. D. Chausskaya, M. V. Shvetsov, Comb., Explos. Shock Waves, 24(6), (1988) 720–726.

УПРОЧНЕНИЕ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА Ni–Al

С. А. Серопян, И. В. Сайков, С. Г. Вадченко и М. И. Алымов

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432Россия
e-mail: revan.84@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018126

Целью работы является изучение влияния на конструкционную прочность и реакционную способность системы Ni–Al способа армирования, а также термической обработки. Реакционная способность смеси порошков определяется химическим составом, весовым соотношением компонентов, площадью контакта между частицами, соотношением различных составляющих деформации, наличием оксидных пленок на поверхности частиц и многими другими факторами. Отсюда следует, что актуальной задачей является разработка способов консолидации, не снижающих реакционную способность порошковых систем, для достижения необходимой прочности связи между частицами порошков, которая определяет конструкционную прочность материала.

Была исследована порошковая смесь на основе порошков Ni–Al с размером частиц до 50 мкм при эквИАтомном соотношении [1]. Смешивание проводилось в смесителе типа «Turbula» со скорости вращения барабана 20 об/мин в течение 3 часов [2]. В качестве исследуемого объекта приняты образцы в форме параллелепипеда и цилиндра с относительной плотностью 70% и 80% от теоретически возможной. Образцы изготавливались не только двухкомпонентные (Ni + Al), но и армированные борными и вольфрамовыми волокнами. Волокна в матрице пресс-формы укладывались вдоль оси образца как показано на рис. 1. На рис. 2 представлен компакт с армирующим волокном, размеры образца 20 × 5 × 3 мм. Армирование образцов осуществлялось по определенной схеме [3].

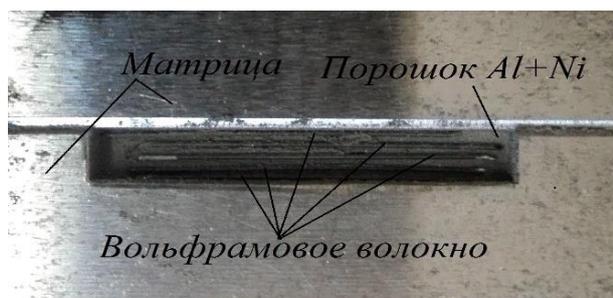


Рис. 1. Укладка волокон



Рис. 2. Компакт Ni-Al армированный вольфрамовым волокном

Проводилась термическая обработка образцов с целью повышения конструкционной прочности, а также рассмотрения влияния термической обработки на реакционную способность этих систем. Выбор режима основывался на работе [4], в которой показано, что температура порядка 350°C и время выдержки 5 часов не снижает скорость горения в системе Ni-Al. Термообработка проводилась в разряженной атмосфере и на воздухе, при температурах 300°C и 400°C в течение 1, 2, и 3 часов. Для определения прочности образцы испытывались на трехточечный изгиб по ГОСТ 25282-93. Были изготовлены образцы следующих типов. Первый тип – это прессовки смеси Ni + Al с 70% плотностью от теоретически возможной. Второй тип – прессовки смеси Ni + Al, армированные волокнами бора диаметром 140 мкм, также с 70% плотностью от теоретической. Третий тип образцов – прессовки Ni + Al, армированные волокнами вольфрама диаметром 310 мкм [3].

В результате получены следующие характеристики образцов: прочность образцов первого типа составила для 70% плотности 15 МПа, образцы второго типа имели прочность 35 МПа. Третий тип – 80 МПа. После термообработки образцов первого типа при 300°C и 3-х часах выдержки прочность составила 20 МПа, а при 400°C и 3-х часах выдержки – 45 МПа [3]. Для образцов второго типа и третьего типа термообработка при 300°C и 1 часе выдержки прочность достигла 57 МПа и 105 МПа соответственно. На рисунке представлена гистограмма зависимости прочности от режима термообработки для образцов с 70% плотностью от теоретически возможной. Стоит отметить, что до термообработки поверхность образцов имела серебристый

цвет, а после термообработки на воздухе при 400 °С поверхность образцов потемнела, чего не наблюдалось при 300 °С. Термообработка на воздухе при 300 °С и при времени выдержки от 1 до 3 часов не изменила массу образцов. Термообработка на воздухе при 400 °С и 1 часе выдержки повысила массу образцов на 0,01 г, при 2 часах выдержки – на 0,015 г, а при 3 часах выдержки увеличили массу – на 0,02 г. Масса образцов около 2 г, а это значит, что максимальное увеличение массы менее 1 %.

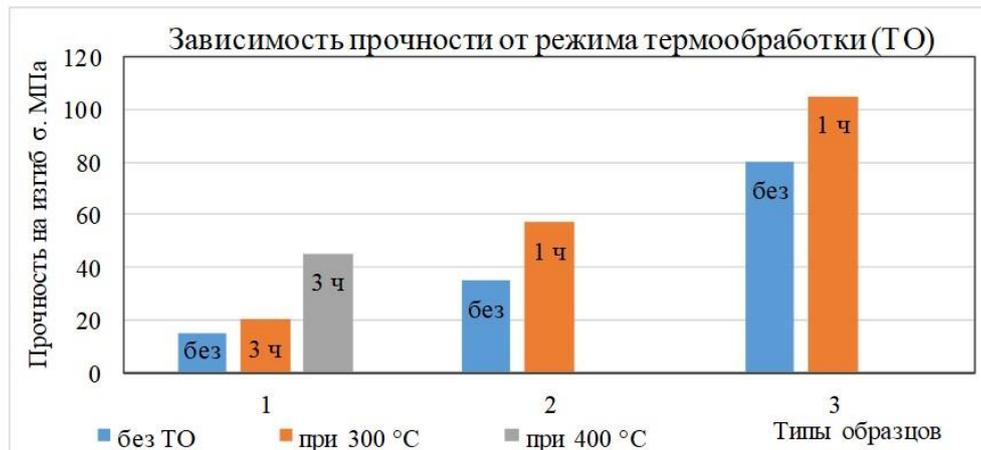


Рис. 3. Зависимость прочности при трехточечном изгибе от режима термообработки

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума Российской академии наук «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности» (проект № I.56).

Литература

- [1] И. В. Сайков, М. И. Алымов, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалёв, Письма о материалах, 7(4), (2017) 465–468.
- [2] С. Г. Вадченко, М. И. Алымов, И. В. Сайков, Физика и химия обработки материалов, 5, (2017) 55–62.
- [3] С. А. Серопян, И. В. Сайков, С. Г. Вадченко, М. И. Алымов, Вестник Тамбовского университета, 23 (122), (2018) 253–255.
- [4] В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко, Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений, Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.

СВС НАПЛАВКА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

С. Л. Силяков¹, В. Ф. Аулов², Ю. А. Рожков² и В. И. Юхвид¹

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова, Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

²ФГБУ Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 109428 Россия
e-mail: gosniti@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018127

Интенсивный износ рабочих органов является общей проблемой всех почвообрабатывающих комплексов и сельскохозяйственных машин [1–6]. Во время работы почвообрабатывающей техники поверхность рабочих органов при их взаимодействии с почвой подвергается интенсивному износу. В следствие чего, для увеличения ресурса рабочих органов требуется нанесение износостойких покрытий. Одним из технологических приемов такого нанесения может служить совместное использование классического ТВЧ нагрева и СВС наплавки при использовании СВС-смесей термитного типа.

В машиностроении применение скоростного индукционного нагрева до температуры порядка 1180°C при борировании позволяет сократить процесс формирования покрытия Fe_2B толщиной 0,4–0,6 мм до нескольких минут. Однако, проблема промышленного использования этого метода затруднена необходимостью замены существующих индукторов, используемых для закалки материалов ($T = 800\text{--}900^{\circ}\text{C}$) на индукторы, обеспечивающие нагрев поверхности с шихтой до $T = 1200^{\circ}\text{C}$. Для использования имеющегося закалочного оборудования без его переналадки требуется разработать процесс, обеспечивающий протекание химической реакции и диффузии при температуре, соответствующей закалке материалов. Это возможно осуществить при использовании СВС

смесей термитного типа с температурой инициирования процесса горения 800–900°C с одной стороны, а также надежного приплавления синтезированного твердого износостойкого слоя за счет экзотермического эффекта реакции восстановления с другой.

В качестве исходных компонентов экзотермических СВС смесей для нанесения защитных покрытий или упрочнения поверхностных слоев стальных изделий использовали широкий круг оксидов металлов, неметаллов, восстановителей. Конечными продуктами их взаимодействия являются литые карбиды, бориды, силициды и сплавы на их основе.

Эксперименты по наплавке защитных покрытий на металлических подложках из стали 65Г осуществляли с использованием индукционной установки ВЧ40АВ с мощностью до 40 кВт и рабочей частотой генератора от 30 до 80 кГц. Для индукционной наплавки использовали плавный флюс П-0,66. Высушенные исходные компоненты экзотермических смесей тщательно смешивали. Подготовленные смеси помещали на стальные образцы из пружинно-рессорной стали 65Г размером 48 × 30 × 4 мм поверх флюса. Вес исходных используемых составов составлял 4 г при насыпной плотности, как флюса, так и экзотермической смеси. Химический состав синтезированных покрытий определяли рентгено-флюоресцентным методом химического анализа. Фазовый состав - методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3 с применением FeK_{α} излучения. Для идентификации фазового состава продуктов синтеза был использован банк данных Powder Diffraction File (PDF2). Комплексное металлографическое исследование микроструктуры и свойств защитных покрытий выполнено на микротвердомере КМТ-1. Испытания с воспроизведением на них условий близких к условиям почвенного изнашивания проведены на установке ИМ-01. Как показали эксперименты по горению СВС систем термитного типа в индукционном поле, процесс наплавки возможно осуществить в режиме высокотемпературного и низкотемпературного очагового восстановления оксидов (рис. 1а, 1б). В первом случае, после воспламенения экзотермической смеси формируется фронт горения, который распространяется по образцу.

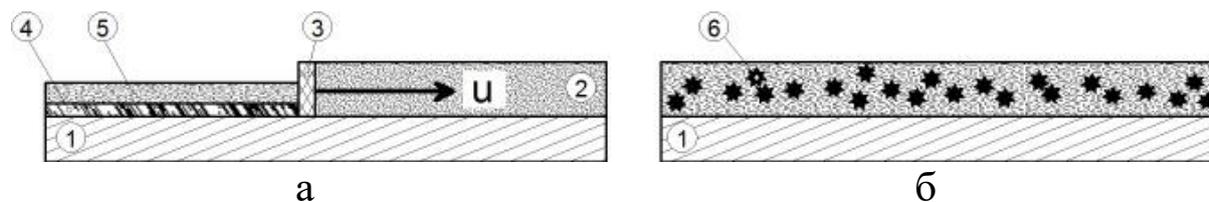


Рис. 1. Схемы синтеза твердого износостойкого защитного покрытия из СВС экзотермической смеси в индукционном поле: (а) режим высокотемпературного восстановления оксидов; (б) режим низкотемпературного восстановления оксидов. 1 подложка из стали 65Г; 2 исходная экзотермическая СВС смесь термитного типа; 3 фронт горения; 4 синтезированный защитный твердый износостойкий слой; 5 шлак; 6 очаговое тление; u скорость горения экзотермической СВС смеси термитного типа.

В этом случае, необходимым и достаточным условием синтеза защитного твердого износостойкого покрытия является воспламенение экзотермической СВС-шихты термитного типа в режиме теплового взрыва при температуре металлической подложки выше 850°C . При более низких температурах формирование покрытия не происходит. В условиях ТВЧ нагрева рабочие значения скорости горения экзотермических СВС составов термитного типа находятся в интервале $1,0\text{--}0,4$ см/с. После прохождения фронта горения по исходной экзотермической смеси, расположенной на поверхности металлической подложки, под действием силы тяжести синтезированный жидкий сплав в виде капель выходит из шлаковой фазы на поверхность подложки, растекается и формирует совместно с приповерхностным слоем частично расплавленной стальной подложки твердое износостойкое покрытие. Особенностью низкотемпературного режима синтеза (рис. 1б) твердого износостойкого покрытия является отсутствие процесса распространения горения в режиме волнового синтеза. В ходе синтеза на поверхности раскаленной экзотермической СВС смеси термитного типа и фиксируются кратковременные локальные очаговые области горения, где интенсивность свечения значительно выше общего фона разогретой поверхности шихты. По мере прогрева шихты наблюдается преимущественное послойное распространение очагов горения

от нагретой стальной подложки к верхнему слою шихты. Как при высокотемпературном, так и при низкотемпературном режиме отслоение оксидного слоя от синтезированного твердого износостойкого покрытия наступает во время закалки наплавленного образца в воду.

Примерами экзотермических СВС смесей термитного типа для нанесения покрытий могут служить следующие составы: $\text{FeO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Al}$ и т.д. (см. таблицу). Синтез покрытий из этих составов осуществлен с применением методов кремнетермического низкотемпературного восстановления и алюмотермического высокотемпературного восстановления оксидов металлов. В ходе синтеза получены покрытия с толщиной наплавленного слоя 100–1500 мкм. Покрытие характеризуется наличием выраженной границы раздела с основным металлом. Сама же граница раздела имеет сглаженный вид, вызванный частичным подплавлением стальной подложки посредством интенсивного нагрева токами высокой частоты и непосредственно теплом от горения экзотермической СВС смеси термитного типа.

Таблица. Значения износостойкости полученных образцов.

№	СВС смеси	Относительный износ	Относительная износостойкость Сталь 45	Относительная износостойкость Сталь 65Г	Средне-квадратичное отклонение, S
	Эталон: сталь 45	1	1	0,7543	0,0070
	Сталь 65Г			1	
1	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$	0,4256	2,3497	1,7723	0,0024
2	$\text{FeO}/\text{WO}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$	0,3257	3,0700	2,3157	0,0031
3	$\text{FeO}/\text{WO}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{MnO}/\text{Si}$	0,4337	2,3056	1,7390	0,0032
4	$\text{FeO}/\text{MnO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}/\text{C}$	0,2897	3,4516	2,6034	0,0010
5	$\text{FeO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$	0,2799	3,5731	2,6951	0,0053
6	$\text{FeO}/\text{Si}/\text{C}$	0,4607	2,1705	1,6371	0,0046

Рентгенофазовым анализом установлено, что фазовый состав покрытия при использовании СВС смеси термитного типа №5 таблицы $\text{FeO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$ формируется на базе фазы Fe_2B и железной связки. Фазовый состав твердого сплава покрытия, наплавленного с применением смеси №1 таблицы $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Si}$, состоит из двух основных фаз Fe_2B , CrB_2 и связки на основе

CrFe_4 . Наиболее сложным в фазовом отношении является материал покрытия из СВС смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Al}$. Углеродосодержащие фазовые составляющие представлены фазами FeC , $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, Cr_{23}C . Связка образована раствором хрома и титана в железе (CrFe_4 , $\text{Fe}_9\text{Ti}_{0,3}$).

Измерение микротвердости в поперечном сечении наплавов для трех СВС смесей термитного типа показали, что у наплавленных слоев она превосходит микротвердость материала подложки из стали 65Г и максимальна по мере приближения к наплавленному краю образцов (рис. 2). Для смеси № 2 таблицы максимальная микротвердость наплавленного слоя составляет 1400 кгс/мм^2 при толщине наплавленного слоя 1,5 мм.

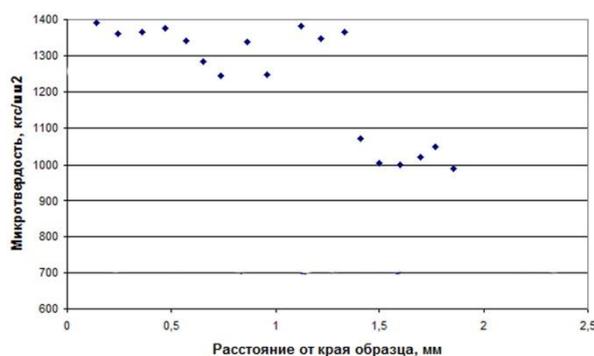


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине наплавленного образца №2 таблицы.

Для оценки работоспособности в условиях, близких к условиям эксплуатации изделий, были проведены исследования по определению износостойкости полученных образцов наплавов из СВС смесей термитного типа. Результаты этих испытаний на абразивный износ представлены в таблице. Как видно из таблицы, наиболее высокой относительной износостойкостью обладает образец №5: в 3,5 раза больше по отношению к стали 45 и в 2,7 раза больше, чем у стали 65Г.

Совместное применение ТВЧ нагрева и экзотермической смеси $\text{FeO}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Si}$ в качестве основной составляющей наплавочной композиции обеспечивает синтез покрытия, аналогичное диффузионному насыщению, используемому в классическом методе индукционной наплавки.

Существенным преимуществом в осуществлении наплавки при совместном использовании ТВЧ нагрева и экзотермической

СВС смеси термитного типа имеет подход с применением высокотемпературного восстановления оксидов. В этом случае процесс наплавки осуществляется в режиме горения. Совмещение ТВЧ нагрева и режима высокотемпературного восстановления оксидов обеспечивает синтез твердых износостойких материалов на основе боридов, карбидов или карбоборидов переходных металлов с различным химическим и фазовым составами. Температура плавления этих материалов в значительной мере превышает температуру плавления подложки из стали 65Г. Таким образом, совместное использование ТВЧ нагрева и экзотермических СВС смесей термитного типа обеспечивает в значительной мере расширение сырьевой базы материалов, применяемых при синтезе твердых износостойких материалов при индукционной наплавке на штатном оборудовании.

Литература

- [1] Г. В. Борисенок, Л. А. Васильев, Л. Г. Ворошнин и др., Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник, М: Металлургия, 1981.
- [2] Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справочник: под ред. Л.С. Ляховича, М: Металлургия, 1981.
- [3] Л. Г. Ворошнин, Борирование промышленных сталей и чугунов, Минск, 1981.
- [4] А. В. Ишков, Научно-технический вестник Поволжья, 2, (2010) 92–97.
- [5] А. В. Ишков, Вестник АГАУ, 71(9), (2010) 71–75.
- [6] В. Ф. Аулов, В. В. Иванайский, А. В. Ишков, В. П. Лялякин, Д. В. Коваль, Н. Т. Кривочуров, А. В. Соколов, Труды ГОСНИТИ, 115, (2014) 139–145.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСИ $WO_3/Al/Ca/C$

**С. Л. Силяков, В. И. Юхвид, Т. И. Игнатьева, Н. В. Сачкова и
Н. Ю. Хоменко**

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: ssl@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018128

Карбиды вольфрама широко используются в промышленности для получения защитных покрытий на деталях машин и механизмов, которые в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному износу и ударным воздействиям. Основными методами получения этих материалов являются порошковая металлургия и высокотемпературное плавление в печах [1, 2]. В настоящем докладе изложены первые результаты исследований по синтезу этих материалов методами СВС-металлургии.

В качестве компонентов исходных высокоэкзотермических смесей термитного типа использовали порошки оксида вольфрама (VI) марки «Ч», порошок алюминия АСД-1, гранулы кальция CAS 7440-70-2 (активность 99,1%) и графит марки «ГМЗ» с размером зерна $d_c = 315-63$ мкм. Перед смешением компоненты исходной смеси высушивали. Синтез осуществляли в бомбе постоянного давления (БПД). Во всех экспериментах сжигание экзотермической смеси осуществляли в графитовых и кварцевых стаканах с внутренним диаметром 40 мм и 20 мм соответственно и высотой 60 мм. Экзотермические смеси весом 25, 50 г засыпали в стаканы при плотности засыпки $2,00$ г/см³. Воспламенение осуществлялось с использованием вольфрамовой спирали. Сжигание смесей осуществляли в атмосфере технического азота при начальном давлении газа 0,1–6,0 МПа.

В экспериментах фиксировали среднюю линейную скорость горения (u), относительную потерю массы (η_p) и относительный

выход металлокерамической фазы в слиток ($\eta_{сл}$). Регистрирование скорости горения и расчет фиксируемых технологических параметров синтеза η_p , $\eta_{сл}$ выполнен согласно методики [3].

Продукты синтеза исследовали методами классического химического анализа, металлографии и рентгеновского анализа. Микроструктура литых материалов исследовалась с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Расчет адиабатических температур горения выполнен с использованием программы «Thermo».

Предварительный термодинамический анализ составов $[\alpha(WO_3/Ca/C) + (100 - \alpha)(WO_3/Al/C)]$ показал, что расчетные адиабатические температуры горения для всех значений α лежат в диапазоне 2900–3500°C (рис. 1). При этом суммарное количество газообразных продуктов реакции (a_g) не превышает 2% вес. Низкие расчетные значения суммарного количества газообразных продуктов реакции (a_g) позволяют ожидать относительно низкие значения величин разброса в эксперименте. Расчетные адиабатические температуры горения для всех значений α превышают температуру плавления конечных продуктов синтеза ($T(W_2C) = 3053$ К, $T(CaO) = 2853$ К, $T(Al_2O_3) = 2318$ К, и т.д.), что обеспечивает синтез продуктов горения в литом виде. Однако незначительная разница между реализуемыми расчетными температурами горения и температурами плавления конечных продуктов синтеза значительно усложняет процесс получения литых карбидов вольфрама. В реальном эксперименте эта разница может быть значительно сокращена. Экстремальные условия синтеза возможно смягчить за счет улучшения условий фазоразделения металлокерамического сплава от шлака ($CaO-Al_2O_3$). Из диаграммы состояния системы $CaO-Al_2O_3$ известно, что в случае образования фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ при содержании Al_2O_3 от 44 до 56% масс. образуется стеклообразная эвтектика с температурой плавления 1300–1500°C. В этом случае, создаются благоприятные условия улучшения фазоразделения (гравитационной сепарации) при синтезе литых карбидовольфрамовых материалов.

Горение экзотермической смеси $[\alpha(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C}) + (100 - \alpha)(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C})]$ протекает при любом соотношении (α), а синтез литых карбидовольфрамовых материалов возможен лишь в диапазоне $0 \leq \alpha \leq 0,75$ (рис. 2). Средняя линейная скорость горения для этой серии экспериментов меняется от 0,8 до 2,8 см/с. По данным химического анализа содержание общего углерода в литых слитках меняется от 0,5 до 2,1% вес., а содержание примесного алюминия снижается с 2,7 до 0,7% вес. (рис. 3).

Рентгенофазовый анализ синтезированных литых материалов из смеси $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$ для $0 \leq \alpha \leq 0,75$ показал, что они сформированы на базе двух основных фаз $\text{W}_2\text{C}_{0,84}$ и W . По данным металлографических исследований и локального рентгеновского микроанализа микроструктура синтезированных литых материалов состоит из зерен $\text{W}_2\text{C}_{0,48}$ различного размера и формы и эвтектики $\text{W} + \text{W}_2\text{C}_{0,48}$. Зерна фазы $\text{W}_2\text{C}_{0,48}$ имеют твердость 156–176 МПа, эвтектика 70–93 МПа, а смесь мелких зерен фазы $\text{W}_2\text{C}_{0,48}$ и эвтектики – 82–138 МПа.

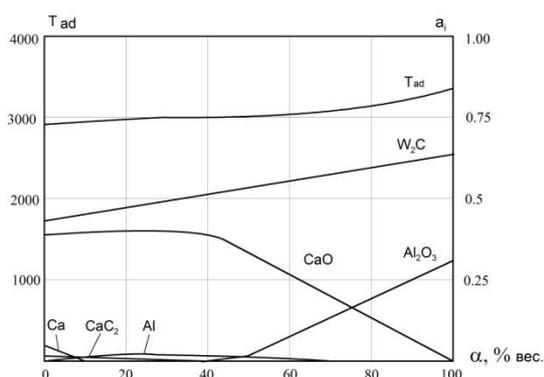


Рис. 1. Влияние соотношения массовых долей (α) смесей $\text{WO}_3:\text{Ca}:\text{C} = 0,647:0,336:0,017$ и $\text{WO}_3:\text{Al}:\text{C} = 0,790:0,180:0,030$ на расчетные адиабатическую температуру горения (T_{ad}), суммарное количество газообразных продуктов реакции (a_g) и состав конденсированных продуктов реакции. $P_0 = 5$ МПа. Исходный состав: $[\alpha(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}) + (100 - \alpha)(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C})]$.

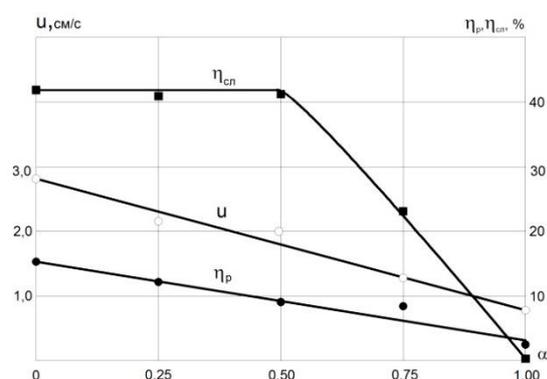


Рис. 2. Влияние соотношения массовых долей (α) смеси $[\alpha(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}) + (1 - \alpha)(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C})]$ на относительный выход карбидовольфрамового материала в слиток ($\eta_{\text{сл}}$), глубину разброса при горении (η_p) и линейную скорость горения (u). Исходная смесь: $[\alpha(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}) + (1 - \alpha)(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C})]$. $P_0 = 5,0$ МПа, $d_c = 90/63$ мкм, $M_0 = 25$ г.

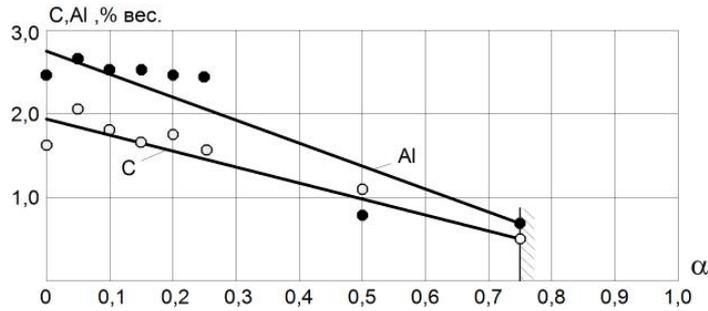


Рис. 3. Влияние соотношения весовых долей (α) смесей $\text{WO}_3:\text{Al}:\text{C} = 0,794:0,185:0,021$ и $\text{WO}_3:\text{Ca}:\text{C} = 0,647:0,336:0,017$ на содержание примесного алюминия и углерода в литом карбидовольфрамовом слитке. Исходная смесь: $[\alpha(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C})+(1-\alpha)(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C})]$. $P_0 = 5,0$ МПа, $d_c = 90/63$ мкм, $M_0 = 25$ г.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 17-08-00903).

Литература

- [1] Р. Киффер, П. Шварцкопф, Твердые сплавы, М.: Металлургиздат, 1957.
- [2] A. S. Kurlov, A. I. Gusev, Tungsten carbides structure. Springer Series in Materials Science. Volume 184. 242 p.
- [3] S. L. Silyakov, V. I. Yuxhvid, Comb. Explos. Shock Waves, 51(6), (2015) 656–658.

ДИНАМИКА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ПО СЕЧЕНИЮ ПРОВОДНИКА ПРИ ПРОПУСКЕНИИ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

О. Б. Скворцов^{1,2}, О. А. Троицкий¹ и В. И. Стащенко¹

¹ФГБУН Институт машиноведения им. А. А. Благонравова
Российской академии наук, Москва, 101990 Россия.

²Научно-Технический Центр «Завод Балансировочных Машин»,
Москва, 115230 Россия.
e-mail: skv@balansmash.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018129

Исследование взаимодействия импульсных токов с материалом проводников имеет является актуальной задачей при разработке электромеханического оборудования [1–3], а также представляет интерес с точки зрения изучения пондеромоторных процессов в проводниках [4]. Такие процессы связаны эффекта Холла, пинч-эффекта, а также динамического скин-эффекта. В [4] приведены оценки индуктивностей и сопротивлений исследуемых образцов из различных металлов. Анализ механического отклика на пропускание импульсного тока показывает, что наиболее значительное действие тока проявляется в моменты начала переднего и заднего фронта импульсного тока [5–9]. С этой точки зрения представляет интерес рассмотреть динамические процессы перераспределения тока в металлическом образце в виде цилиндрического стержня во время переходного процесса. Такие процессы в соответствии с классической теорией с проявлением скин-эффекта [10]. В соответствии с теорией ток проводнике из-за действия скин-эффекта постепенно увеличивается по мере распространения магнитного поля вглубь проводника. В начальный момент времени ток распространяется только в поверхностном слое проводника, который имеет сравнительно высокое сопротивление.

Исследование протекания тока через проводник, выполняемое с использованием кусочно-элементного моделирования [1], при котором действие скин-эффекта представлено последовательным соединением эквивалентных схем элемента проводника, как показано на рис. 1, показывает, что индуктивность проводника слабо зависит от частоты (для типичного образца от 420 до 390 нГн при изменении частоты от 0 до 10 МГц). Изменение сопротивления более значительны (от 0,005 до 0,065 Ом). Результаты моделирования при такой эквивалентной схеме также представлены на рис. 1. Существенно, что сколько-нибудь заметных значений тока в моменты, соответствующие началу переднего и заднего фронтов, не наблюдается. Сталь имеет глубину скин-слоя приблизительно в десять раз меньше чем медь. При этом механический отклик для образцов из меди и стали не показывают заметного количественного различия [2, 4–9].

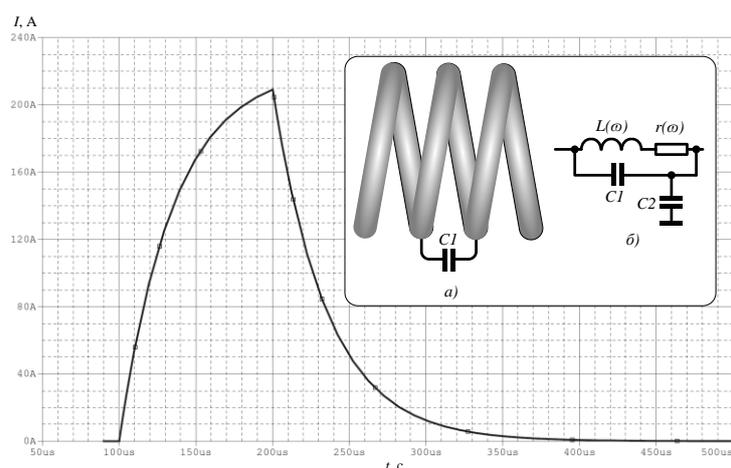


Рис. 1. Проводник в виде катушки (а) и эквивалентная схема витка (б) и результаты расчета формы импульса тока для схемы образца из восьми ячеек эквивалентной схемы с учетом модели скин-эффекта.

Экспериментальные оценки зависимостей магнитной индукции, измеренные датчиком Холла для контроля тока через медные образцы, приведены на рис. 2. Характерным является наличие скачкообразных изменений в моменты начала переднего и задних фронтов приложенного импульса напряжения. В эти моменты происходит возбуждение механических колебаний образца.

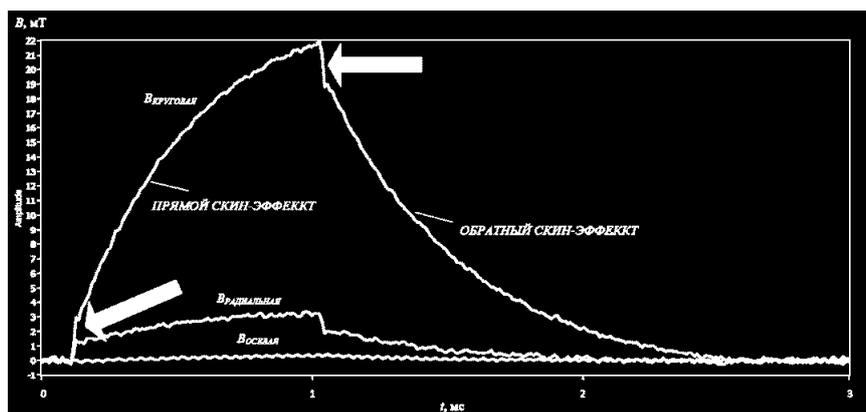


Рис. 2. Результаты измерения магнитной индукции для импульса тока.

Данные результаты удовлетворительно описывают процесс проникновения магнитного поля в проводник. Такое проникновение можно оценить по скин-времени [3]. Это время характеризует заполнения током сечения проводника диаметром d :

$$T_s = \frac{\mu\sigma d^2}{2} \quad (1)$$

где μ – магнитная проницаемость и σ – удельная проводимость.

В [3] отмечено, что погонное комплексное сопротивление проводника в виде стальной полосы при больших токах зависит от величины тока и увеличивается как с ростом величины тока, так и с увеличением частоты, причем эта зависимость имеет нелинейный характер. Поскольку ячейка эквивалентной схемы типична для любого отрезка цепи тока через образец, для снижения влияния измерительной цепи на результаты измерения, при выполнении измерений вместо измерения тока по напряжению на шунте использовались бесконтактные измерения тока с помощью датчика Холла.

Если ток распространяется по направлению оси проводника x , для электрического поля в этом направлении из уравнений Максвелла может быть получено выражение [11]:

$$E_x = A e^{-\frac{z}{\delta}} \cdot e^{-i\left(\frac{z}{\delta} - \omega t\right)} \quad (2)$$

где A – нормирующий множитель, а δ – глубина скин-слоя:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\mu\sigma\omega}} \quad (3)$$

где c – скорость света.

При этом сопротивление на низкой частоте (постоянном токе) R_{LF} и сопротивление R_{HF} на высокой частоте f :

$$R_{LF} = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\sigma \pi a^2} \text{ и } R_{HF} = \frac{l}{\sigma 2\pi a \delta} = \frac{R_s l}{2\pi a} \quad (4)$$

где a – радиус, l – длина проводника, или определив как поверхностное сопротивление проводника R_s :

$$R_s = \frac{1}{\sigma \delta} \text{ или } R_s = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\mu}{\sigma}} \cdot \sqrt{f} \quad (5)$$

Оценки распределения плотности тока на низкой частоте или при постоянном токе обычно предполагают равномерное распределение плотности тока по поперечному сечению проводника. В [12] предложено соотношение, учитывающее эффект неравномерного распределения свободных электронов в материале (пинч-эффект). Для проводника с круглым сечением получено распределение плотности тока в зависимости от расстояния r от центра проводника:

$$J(r) = \frac{8 \cdot I}{\pi^2 \cdot a^2} \exp\left(-\frac{8 \cdot r^2}{\pi \cdot a^2}\right) \quad (6)$$

В этом случае сопротивление проводника по постоянному току описывается соотношением:

$$R_p = \frac{2l}{\sigma(T) \cdot 3\pi^2 a^2} \quad (7)$$

На рис. 3 приведена форма такого распределения для образцов из меди и железа диаметром 4 мм и длиной 150 мм при приложении к ним постоянного напряжения в 1 Вольт.

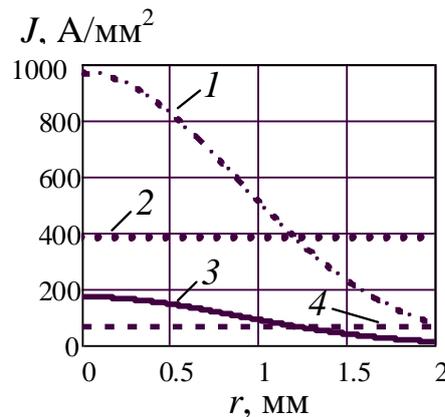


Рис. 3. Величина плотности тока в зависимости от расстояния от центра проводника круглого сечения. 1 и 2 – медный образец; 3 и 4 – образец из железа; 1 и 3 – распределение с учетом пинч-эффекта; 2 и 4 – равномерное распределение.

Результаты сравнения различных оценок сопротивлений образцов из меди и железа представлены в таблице 1.

Таблица 1.

материал	T_s , мс	δ , мкм	$R_{ВЧ}/R_{НЧ}$	$R_{ВЧ}/R_P$	$R_{НЧ}/R_P$	$Avr(J_{НЧ})/Avr(J_P)$
медь	0,57	210	4,75	22,38	4,71	1,38
железо	103	15,8	63,5	299,1	4,71	1,38

Примечание: оценка толщины скин слоя для частоты 100 КГц.

Эквивалентная схема, включающая формирование скачкообразных изменений тока в начальные моменты фронтов импульсов, может быть реализована подключением дополнительного дифференцирующего элемента к цепь моделирующей поверхностный слой проводника, связанный со скин-эффектом.

Выводы. В момент начала импульса внешнего напряжения высокочастотное сопротивление проводника существенно (в десятки раз) может превосходить сопротивление этого проводника для постоянного тока с учетом неравномерности распределения плотности тока, вызванной пинч-эффектом. Для ферромагнитных материалов это отношение может достигать нескольких сотен.

В условиях, когда пинч-эффект не проявляется (например, при малых плотностях тока) распределение плотности тока может быть близким к равномерному, причем в этом случае общее сопротивление может быть более высоким.

Наблюдаемые при экспериментах для повышенных плотностей тока увеличение сопротивления с ростом тока может быть связано с повышением температуры образцов.

Описанные в литературе эквивалентные схемы, учитывающие действие скин-эффекта, показывают удовлетворительное согласование с результатами контроля процессов нарастания тока в проводниках, особенно для материалов с сильным проявлением скин-эффекта (медь, серебро). Такие схемы не позволяют выявить сколько-нибудь заметного преобразования электромагнитной энергии в механические колебания в моменты начала и окончания действия импульсов внешнего приложенного напряжения, что объяснило бы наиболее стильное механическое действие электрического тока, связанное с этими моментами.

Литература

- [1] Ю. Н. Исаев, Е. В. Старцева, Известия ТПУ, 326(9), (2015) 47–55
- [2] O. A. Troickij, O. B. Skvorcov, V. I. Stashenko, KnE Materials Science, (2017) 621–628.
- [3] Д. Е. Терентьев, Электросвязь, 11, (2004) 24–25.
- [4] O. A. Troickij, O. B. Skvorcov, E. A. Pravotorova, V. I. Stashenko, KnE Materials Science, (2017) 611–620.
- [5] O. B. Скворцов, В. И. Сташенко, O. A. Троицкий, Машиностроение и инженерное образование, 1, (2018) 33–42.
- [6] O. A. Троицкий, В. И. Сташенко, O. B. Скворцов, Методика оценки распределения тока в электропроводящих элементах. Инженерно-физические проблемы новой техники. Сб. материалов XIII Всероссийского семинара-совещания, М.: НИИ ИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018.
- [7] O. A. Троицкий, O. B. Скворцов, В. И. Сташенко, Возбуждение виброакустических колебаний в проводниках импульсными токами. Колебания и волны в механических системах, Материалы международной научной конференции, М.: ИМАШ, 2017.
- [8] В. И. Сташенко, O. B. Скворцов, Методы контроля тока в экспериментах генерации механических колебаний импульсными токами. Состояние и проблемы измерений, Сб. материалов XIV Всероссийской научно-технической конференции, М.: НУК ИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.
- [9] O. A. Троицкий, В. И. Сташенко, E. A. Правоторова, O. B. Скворцов, Магнито-механическое действие импульсного тока в проводнике, Международная конференция «Живучесть и конструкционное материаловедение»: Труды конференции, М.: Изд-во ИМАШ, 2016.
- [10] В. А. Бережной, В. Н. Курдюмов, Лекции по высокочастотной электродинамике, М.: Институт ядерных исследований РАН, 2013.
- [11] А. В. Максимычев, Физические методы исследования. Конспект лекций. 2. Сигналы в длинных линиях, М.: МФТИ, 2006.
- [12] А. А. Харисов, Научно-технический сборник «Коммунальное хозяйство городов», 51, (2003) 154–161.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ

А. А. Сметкин, С. А. Оглезнева и М. Н. Каченюк

ФГБУО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия
e-mail: osa@pm.pstu.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018130

Структура карбосилицида титана, как одного из представителей МАХ-фаз достаточно хорошо изучена и представлена исследователями в самых различных материаловедческих публикациях. Однако в большинстве работ демонстрируются структуры конечных, синтезированных различными методами (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, реакционное, плазменно-искровое спекание, горячее прессование) продуктов.

Цель исследований заключалась в изучении эволюции промежуточных и конечных фаз при плазменно-искровом спекании (ПИС) порошковой композиции Ti–SiC–C, традиционно используемой для получения композиционных материалов (КМ) на основе карбосилицида титана.

Для изготовления материала использован порошок титана ТПП-7 фракции менее 375 мкм; технический порошок карбида кремния фракции менее 10 мкм; порошок графита С-1. Смесь порошков Ti/SiC/C в молярном соотношении 3:1,25:0,75 обрабатывали в планетарной мельнице САНД в титановых юветах, в вакууме, соотношение масс мелющих тел и порошков составляло 7,5:1. Консолидацию механоактивированных (МА) смесей проводили методом ПИС на установке Dr. Sinter SPS-1050b (SPS Syntex Inc., Япония) температурах 1200, 1300 и 1400°C, время выдержки 1, 5 и 25 мин, давление 30 МПа.

Фазовый состав анализировали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в λ -Cu излучении,

используя полнопрофильный анализ Ритвельда. Структуру порошков и консолидированных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Ultra-55 (Carl Zeiss, Германия), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром Inca 350 (Oxford Instruments, Великобритания).

Энергодисперсионный анализ показал, что в процессе МА формировались композиционные частицы, содержащие углерод, кремний и титан в соотношении примерно 19:6:75. Фрагментация композиционных частиц происходила преимущественно по карбидным включениям SiC.

Известно, предварительная МА смесей обеспечивает формирование не только композиционных частиц, но и их неравновесного дефектного состояния, поэтому при ПИС процессы консолидации и фазовых превращений в активированных смесях протекают за очень короткое время. Кроме того, применение тока усиливает массоперенос за счет увеличения концентрации точечных дефектов или повышения их подвижности.

Приращение плотности исследованных смесей в процессе ПИС происходило в течение первых 5 мин, далее изменялось незначительно. Это связано с тем, что при ПИС механизм уплотнения материала и уменьшение размеров зерен происходит за счет зернограничной и объемной диффузии, активных на низкотемпературных стадиях [1, 2]. Так, при $T = 1200^\circ\text{C}$ приращение плотности в интервале 1–5 мин выдержки составляет 4,3%, а при 5–25 мин – 2,2%. Во всем временном интервале содержание карбосилицида титана увеличивалось с 25 до 57%, а карбида титана уменьшалось с 75 до 21%. Необходимо отметить, что при $T = 1200^\circ\text{C}/25$ мин помимо карбосилицида титана и карбида титана формируется силицид Ti_5Si_3 в количестве 22%. Эта фаза является промежуточной, поскольку в дальнейшем, при более высоких температурах рентгенографически она не обнаруживается, хотя на изломах образцов ее можно наблюдать с помощью СЭМ. При спекании ПИС при температуре $T = 1200^\circ\text{C}/25$ мин в КМ формируются фазы кубического карбида титана с размером зерен $d < 1,0$ мкм ламеллярного карбосилицида титана ($d \sim 3,0$ мкм) и силицида титана ($d \sim 1,5$ мкм).

Более подробно промежуточные фазы изучены в [3], где отмечено, что при 1200°C на поверхностях титановых частиц образуются оболочечные структуры из Ti_5Si_3 и TiC , а затем с ростом температуры за счет взаимодействия Ti_5Si_3 с TiC формируется карбосилицид титана Ti_3SiC_2 .

При $T = 1300^\circ C$ и $T = 1400^\circ C$ приращение плотности в течение 1–5 мин составляет 2,4%, а в интервале 5–25 мин - 1,1%. Остаточная пористость при обеих температурах составила 2%. Фазовый состав соответствовал Ti_3SiC_2 , TiC и в незначительном количестве Ti_5Si_3 . Отмечен значительный рост размера зерна карбосилицида титана до 7 и 13 мкм, соответственно.

Наибольшее количество фазы карбосилицида титана (86%) получено при режиме спекания при $T = 1300^\circ C/25$ мин и 84% при режиме спекания при $T = 1400^\circ C/1$ мин. Оба режима имеют разные температурно-временные параметры. Объяснением данного факта является то, что процесс формирования Ti_3SiC_2 происходит при температуре $T = 1300^\circ C$ за счет взаимодействия Ti_5Si_3 с TiC [3]. При более высокой температуре ($T = 1400^\circ C/1$ мин) начинается процесс образования другой силицидной фазы $Ti_5Si_3C_x$, однако при изотермической выдержке в 1 мин диффузионные процессы ограничены во времени и содержание Ti_3SiC_2 остается примерно на том же уровне, что и при режиме 1300°C/25 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки при $T = 1400^\circ C$ снижает долю карбосилицида титана до 78% за счет образования из него $Ti_5Si_3C_x$ [4].

Таким образом, установлены температурно-временные параметры формирования и составы основных и промежуточных фаз в системе на основе карбосилицида титана при плазменно-искровом спекании. При плазменно-искровом спекании механоактивированной смеси порошковой смеси $3Ti-1,25SiC-0,7C$ основной фазой является карбосилицид титана - 86% Ti_3SiC_2 при режиме $T = 1300^\circ C/25$ мин и 84% при режиме $T = 1400^\circ C/1$ мин. Кроме карбосилицида титана композиционный материал содержит карбиды и силициды титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-58-00031 Бел_а.

Литература

- [1] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*. Wiley, New York, 1996.
- [2] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, 3(41), (2006) 763–777.
- [3] H. Hashimoto, Z. M. Sun, S. Tada, *J. Alloys Comp.*, 1–2(441), (2007) 174–180.
- [4] В. В. Попов, И. И. Горбачев, А. Ю. Пасынков, М. Н. Каченюк, О. В. Сомов, *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 4, (2016) 51–59.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ АМg₂+TiC/МУНТ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

А. В. Соболюков и А. В. Аборкин

ФГБОУ ВО Владимирский государственный университет
им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, 600000 Россия
e-mail: aborkin@vlsu.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018131

Введение. В настоящее время, как в РФ, так и за рубежом, проводятся интенсивные исследования структурно-фазового состава и функциональных свойств покрытий, полученных методом газодинамического напыления.

В работах [1–8] были изучены структура и микротвердость покрытий, полученных газодинамическим напылением нанокomпозиционных порошков на основе Al и Cu. В качестве упрочняющих наночастиц авторы работ использовали углеродные наноструктуры. Показано, что полученным покрытиям соответствует нанокристаллическая структура даже при повышении температуры напыления, что обусловлено влиянием наноразмерных частиц на протекание восстановительных процессов. Установлено значительное повышение микротвердости нанокomпозиционных покрытий по сравнению с матричным материалом.

В работах [9, 10] показано значительное повышение (более чем в 2 раза) трибологических свойств покрытий, полученных наплавкой баббитовых порошков, модифицированных добавками углеродных наноструктур.

При этом к перспективным углеродным наноструктурам, которые возможно использовать в качестве упрочняющих наночастиц, следует отнести многосменные углеродные нанотрубки (МУНТ), декорированные покрытием TiC. Подтверждением перспективности использования TiC, является положительный опыт создания объемных алюмоматричных

композиционных материалов, упрочненных нано- и микроразмерными добавками TiC, что позволило значительно повысить их трибологические свойства [11].

Цель данной работы состоит в получении и изучении композиционного порошка AMg₂+TiC/МУНТ, пригодного для газодинамического напыления покрытий.

Методы исследований и оборудование. В качестве матричного материала были использованы гранулы алюминиевого сплава AMg₂, полученные распылением расплава. В качестве упрочняющих частиц - гибридные углеродные наноструктуры TiC/МУНТ. Весовая доля TiC/МУНТ составила 1 вес. %. Механический синтез исходных материалов был проведен в планетарной шаровой мельнице FRITSCHE PULVERISETTE 6 с применением поверхностно активных веществ [12].

Изучение морфологии частиц композиционного порошка проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200-3D.

Исследования структурно-фазового состава исходных наполнителя и матричного материала, а также синтезированного композиционного порошка, проводили с помощью рентгеновской дифрактометрии на D8 ADVANCE. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера. Усредненные по объему размеры областей когерентного рассеяния были рассчитаны исходя из предположения о сферической форме кристаллитов.

Результаты исследований. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения композиционных порошков на основе сплава AMg₂, полученных в ходе механического синтеза. Из рис. 1 видно, что частицы полученных порошков имеют размеры, изменяющиеся в широком диапазоне ~ 5–100 мкм. Для частиц характерна неправильная форма с развитой поверхностью.

На поверхности частиц порошка также фиксировали наполнитель (см. рис. 1, указан стрелкой). Длина частиц наполнителя после механической обработки составляла ~ 600 нм.

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии исходных наполнителя и матричного материала, а также синтезированного композиционного порошка.

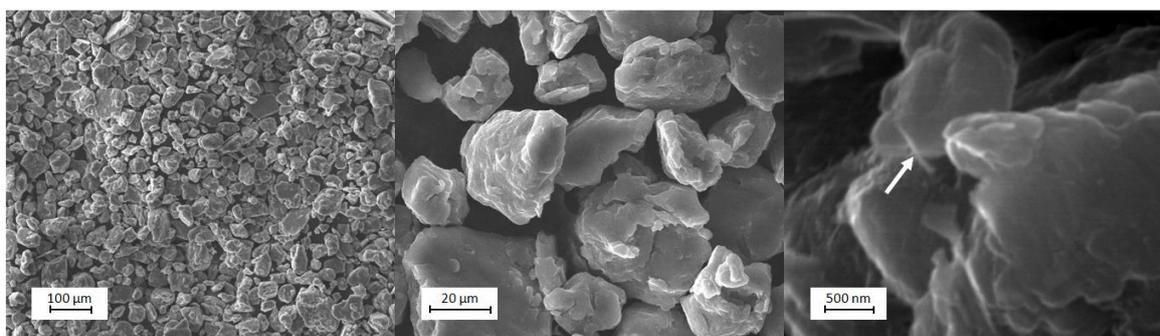


Рис. 1. СЭМ-изображения, характеризующие морфологию частиц порошка.

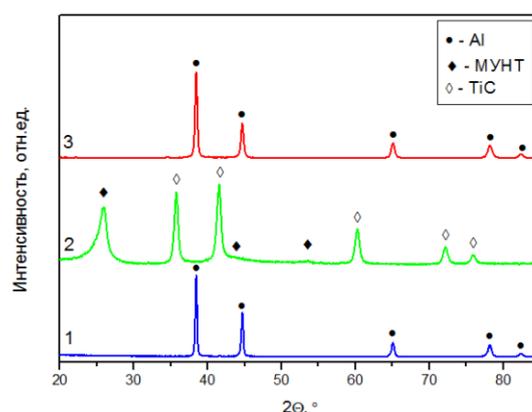


Рис. 2. Результаты рентгеновской дифрактометрии. Цифрами обозначены: 1 исходный АМг2; 2 исходный TiC/МУНТ; 3 композиционный порошок.

Результаты рентгенофазового анализа исходного матричного материала (см. рис. 1, кривая 1) показывают наличие только пиков алюминия. На дифрактограммах наполнителя (см. рис. 2, кривая 2) фиксировали пики брэгговской дифракции, соответствующие МУНТ и TiC.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, фазовый состав композиционного порошка аналогичен исходному матричному сплаву АМг2 (см. рис. 1, кривая 3). Также отмечено отсутствие пиков, соответствующих наполнителю. Уширение пиков алюминия связано с уменьшением размера структуры материала из-за интенсивной пластической деформации частиц при воздействии мелющих тел.

При расчете размеров области когерентного рассеяния (ОКР) установлено, что для полученного композиционного порошка данный параметр составляет ~ 60 нм.

Полученный композиционный порошок будет использован для создания покрытий методом холодного газодинамического напыления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00590 мол_а.

Литература

- [1] S. R. Bakshi, V. Singh, K. Balani, D. G. McCartney, S. Seal, A. Agarwal, *Surface & Coatings Technology*, 202, (2008) 5162–5169.
- [2] S. Cho, K. Takagi, H. Kwon, D. Seo, K. Ogawa, K. Kikuchi, A. Kawasaki, *Surf. Coat. Technol.*, 206, (2012) 3488–3494.
- [3] А. В. Аборкин, М. И. Алымов, В. Е. Архипов, Д. С. Хренов, Доклады академии наук, 478(6), (2018) 637–641.
- [4] A. Tonitzki, A. N. Skvortsova, T. S. Koltsova, S. V. Ganin, M. A. Danilova, A. I. Shamshurin, *J. Eng. Sci. Tech.*, 3(249), (2016) 81–88.
- [5] A. V. Aborkin, A. V. Sobol'kov, A. I. Elkin, V. E. Arkhipov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 951, (2018) 012010.
- [6] E. J. T. Pialago, O. K. Kwon, C. W. Park, *Appl. Therm. Eng.*, 56, (2013) 112–119.
- [7] А. В. Аборкин, М. И. Алымов, А. В. Киреев, А. В. Соболюков, В. Е. Архипов, *Металлург*, 8, (2018) 73–77.
- [8] E.J.T. Pialago, C.W. Park, *Appl. Surf. Sci.*, 308, (2014) 63-74.
- [9] Н. П. Алешин, Н. В. Коберник, Р. С. Михеев, В. Е. Ваганов, В. В. Решетняк, А. В. Аборкин, *Вестник машиностроения*, 10, (2015) 67–72.
- [10] Н. В. Коберник, Р. С. Михеев, В. Е. Ваганов, А. В. Аборкин, *Вопросы материаловедения*, 1(85), (2016) 60–66.
- [11] Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники, Р. С. Михеев, Т. А. Чернышова, Маска, Москва, 2013, 356 с.
- [12] А. В. Аборкин, М. И. Алымов, А. В. Киреев, А. И. Елкин, А. В. Соболюков, *Российские нанотехнологии*, 7–8, (2017) 66–70.

АРКТИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА

И. А. Сологубова, М. К. Котванова и С. С. Павлова

ФГБОУ ВО Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, 628012 Россия
e-mail: i.a_sologubova@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018132

Коррозия металлов наносит значительный экономический и экологический ущерб народному хозяйству. Проблема усугубляется при эксплуатации металлических конструкций и изделий в регионах арктической зоны. В связи с этим повышаются требования к эксплуатационно-технической надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и металлоконструкций, а также к методам их защиты.

Существует множество способов защиты сталей от коррозии, однако, как правило, каждый из них направлен на защиту от какого-либо определенного воздействия, при этом не обеспечивается комплексная защита. Также зачастую многие способы являются дорогостоящими или труднореализуемыми. Так, применение композиционного алюминий-оксидного покрытия осложняется необходимостью контроля его пористости [1]; термодиффузионное цинкование как метод защиты поверхности металла требует использования большого количества дорогостоящего цинка [2].

В настоящей работе реализована попытка получить защитные покрытия, соответствующие требованиям арктических материалов, устойчивых к низким температурам, интенсивным ветроволновым и ледовым динамическим нагрузкам, коррозионному и эрозионному воздействию.

Известно, что сложные оксиды d-элементов обладают высокой химической устойчивостью к агрессивным средам. В настоящей работе в качестве основы защитного покрытия использовали

сложные оксиды титана (оксидные бронзы) состава K_xTiO_2 , где $x = 0,06-0,12$.

Механохимический синтез проводили в планетарной мельнице АГО-3 с числом оборотов барабана 1200 в мин. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение реакционная смесь:мелющие тела = 10:220 по массе. Состав шихты рассчитывали по уравнению $TiO_2 + xKI = K_xTiO_2 + x/2I_2$. Продолжительность синтеза 400 с. Продукт синтеза очищали концентрированной азотной кислотой от примеси железа, которое попадает в реакционную смесь с поверхности мелющих тел.

Для получения покрытия стальную основу зачищали с помощью шлифовальной бумаги М40 и обезжировали ацетоном. Суспензию готовили в весовом соотношении $H_2O:Na_2SiO_3$ (в $NaOH_{\text{водн}}):K_xTiO_2 = 1:0,05:0,05$. Полученную суспензию наливали ровным слоем на стальную основу и высушивали в течение суток. Термическую обработку проводили с помощью газовой горелки (интервал температур 1100–1200°C).

В работе установлено, что одним из важных факторов, определяющих свойства покрытия, является степень дисперсности порошков исходных веществ.

Покрытие, полученное из порошков со средним размером частиц 60 нм, обладает меньшей толщиной и пористостью, а также большей сплошностью. Малая толщина покрытия способствует его сцеплению со стальной основой, при этом уменьшается расход материала покрытия.

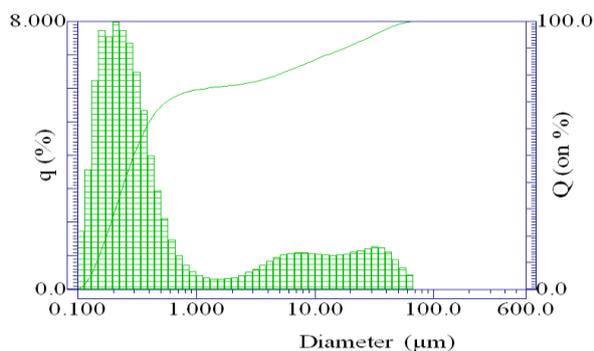


Рис. 1. Диаграмма распределения частиц K_xTiO_2 по размерам (LA-300 Horiba).

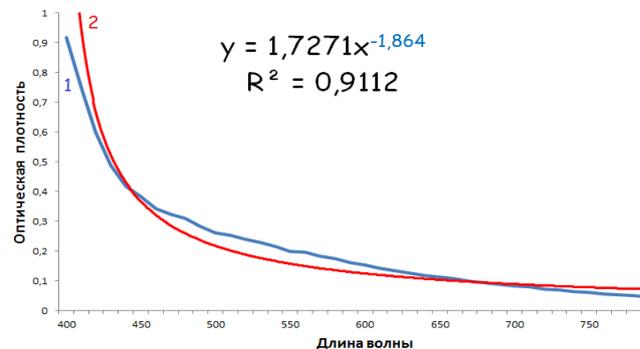


Рис. 2. Спектр поглощения водной суспензии K_xTiO_2 (Промэколаб ПЭ5100).

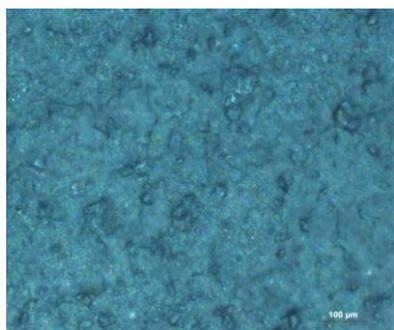


Рис. 3. Микрофотография поверхности защитного покрытия со средним размером частиц 60 нм.

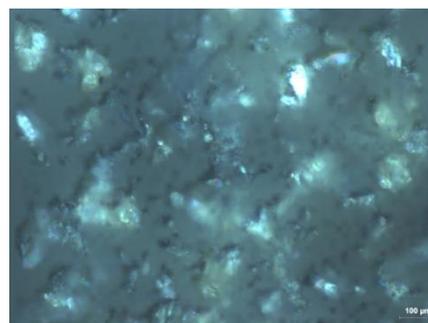


Рис. 4. Микрофотография поверхности защитного покрытия со средним размером частиц 400 нм.

Полученные защитные покрытия подвергали испытаниям на адгезию методом отрыва $\sigma = 120 \text{ Н/м}^2$; отслаивание покрытия происходило при изгибе металлической подложки на 20° . Определены следующие показатели покрытий: сила трения покоя $F_{\text{тр}} = 0,70 \text{ Н}$; сила трения скольжения $F_{\text{тр}} = 0,59 \text{ Н}$.

Кроме того, покрытия проверялись на устойчивость к высоким и низким температурам. Воздействие высокими температурами проводилось с помощью газовой горелки (интервал температур $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$) – покрытие разрушилось вследствие деформации стальной пластины. Растрескивание покрытия при низких температурах (-70°C) не происходило при длительном воздействии (3 месяца).

Химическую стойкость полученных покрытий оценивали по скорости коррозии образцов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химические свойства образцов полученных покрытий.

Реакционная среда	Скорость коррозии образца, г/мин	
	Без покрытия	С покрытием
HNO_3 , $\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$	0,037	0,015
H_2SO_4 , $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$	0,044	0,018
HCl , $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$	0,236	0,113

Таким образом, нам удалось получить защитное покрытие, обладающее химической и термической устойчивостью в широком интервале температур, а также имеющее высокие

показатели механических характеристик. На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что представленный способ защиты стали от коррозии можно применять в жестких условиях окружающей среды, в том числе в регионах арктической зоны.

Литература

- [1] Пат. 90440 РФ. Композиционное алюминий-оксидное покрытие для защиты сталей от коррозии и износа / Суминов И.В.; заявитель и патентообладатель ООО "Инновационно-технологический центр "НАНОМЕР". - № RU2009135311U; заявл. 23.09.09; опубл. 01.10.10.
- [2] Пат. 2147046 РФ. Способ термодиффузионного цинкования / заявитель и патентообладатель Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. - № 98115707/02; заявл. 17.08.98; опубл. 27.03.00.

УСИЛЕНИЕ СИЛОВОГО ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ИМПУЛЬСА ТОКА НА ПРОВОДНИК СКИН-ЭФФЕКТОМ

В. И. Сташенко¹, О. А. Троицкий¹ и О. Б. Скворцов^{1,2}

¹ФГБУН Институт машиноведения им. А. А. Благонравова
Российской академии наук, Москва, 101990 Россия.

²Научно-Технический Центр «Завод Балансировочных Машин»,
Москва, 115230 Россия.
e-mail: vis20-11@rambler.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018133

При прохождении импульсов тока по проводнику в нем возникают механические напряжения, вызванные электродинамическим давлением магнитного поля тока на металл, приводя к скин- и пинч-эффектам. Эти эффекты согласно теории имеют единую природу и рассматриваются в рамках одной расчетной схемы [1, 2]. Влияние быстрых изменений тока на фронтах импульсов электрического тока (скин-эффект) в силовом электродинамическом действии магнитного поля тока теорией не учитывается [1].

Скин-эффект проявляется в виде неоднородного распределения плотности тока в поперечном сечении проводника. Он объясняется возникновением вихревого электрического поля электромагнитной индукции E (самоиндукции), которое компенсирует приложенное внешнее электрическое поле на оси проводника. Это поле усиливает ток у поверхности (ускоряя электроны проводимости) и ослабляет его на оси проводника. Ток сначала появляется на поверхности проводника, а затем постепенно нарастает в более глубоких слоях и в последнюю очередь на оси проводника. Процесс заканчивается, когда ток равномерно распределится по всему сечению проводника.

На переднем фронте импульса тока t_f ток I возрастает. Вместе с ним возрастает и создаваемое им магнитное поле с

индукцией B . Появляющееся вихревое электрическое поле E у поверхности проводника направлено так же, как и ток I , а на оси проводника - противоположно току [3]. Если же ток I уменьшается, на заднем фронте $t_{3ф}$, то ослабевающее вместе с ним магнитное поле B вызовет электрическое поле E , которое будет направлено противоположно по сравнению с первым рассмотренным случаем, т.е. у поверхности проводника будет противоположно току (замедляя электроны проводимости), а на оси - совпадать с током (увеличивая скорость электронов проводимости, проявляясь как обратный скин-эффект [4]). Скин-эффект не ограничивается только вытеснением тока на поверхность проводника. Он проявляется также в ослабление магнитного поля по мере проникновения его вглубь проводника. При наличии скин-эффекта ток существует практически только в поверхностном слое. Как только рост тока замедляется, происходит дальнейшее проникновение магнитного поля импульса тока в образец. Начинается квазистатическое действие тока на материал проводника в виде сил сжатия - пинч-эффект.

Пинч-эффект обусловлен возникновением в проводнике магнитного поля, которое действует с силой Лоренца на вызвавший это поле ток дрейфующего электронного газа. В результате электронный газ сжимается к центру проводника, приводя к появлению поля Холла. Поперечное к току поле Холла силой Кулона действует на ионную решетку, вызывая ее упругое сжатие с образованием механических напряжений.

В работе исследовалось действие одиночных импульсов тока амплитудой I_M порядка 1000 А и длительностью $t_{и}$ менее 1 мс на металлические образцы. Измерения вибраций с помощью акселерометров и датчика магнитного поля проводилось по методике [5].

При воздействии импульсов тока длительностью $t_{и}$ более нескольких сотен микросекунд, фронт $t_{ф}$ и спад импульса тока $t_{3ф}$ происходят независимые колебательные процессы в стержне длиной 150 мм из меди марки М1 диаметром 3 мм (рис. 1). Здесь: 1 - производная магнитного потока; 2 - ускорение радиальной вибрации, амплитуда импульса тока I_M 1000 А, длительность $t_{и}$ 1006 мкс. Из рис. 1 видно, что изменения в колебательном процессе, возникающие после воздействия переднего фронта

импульса успевают практически затухнуть до момента прихода заднего фронта. Уменьшение длительности импульса тока (рис. 2) вызывает существенное увеличение амплитуды и размаха радиальной вибрации, а затем быстрое их уменьшение. Здесь: 1 - производная магнитного потока; 2 - ускорение радиальной вибрации том же образце при длительности 185 мкс. Как видно из рис. 1 и 2 амплитуда и размах радиальной составляющей вибрации длительностях слабо зависят от длительности импульса, следовательно, вклад квазистатического пинч-эффекта в формирование этих колебаний незначителен. На рис. 3 приведены временные зависимости сигналов от датчиков магнитной индукции (1) и вибрации (2) и для образца из стали марки ст. 70 диаметром 3 мм, и длиной 150 мм. На рис. 4 представлен импульс индукции магнитного поля тока длительностью 1006 мкс на медном образце, измеренный датчиком Холла.

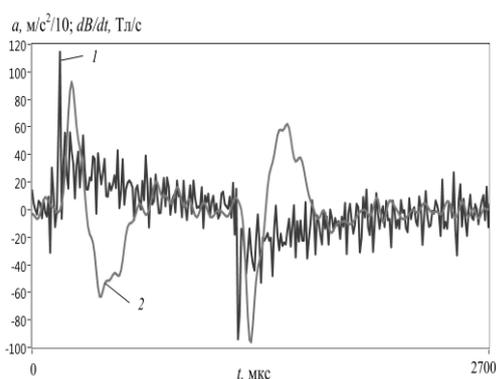


Рис. 1.

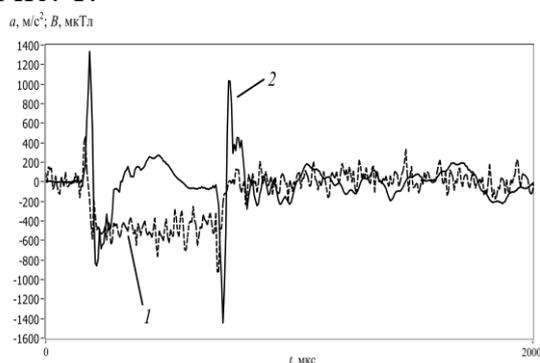


Рис. 3.

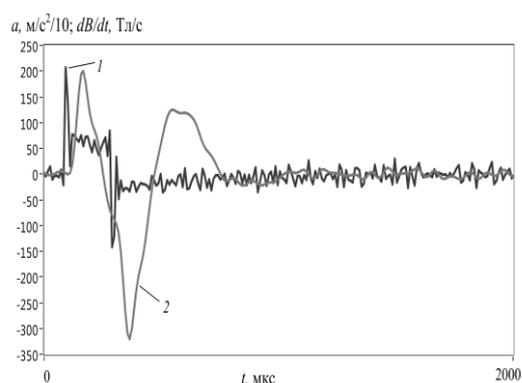


Рис. 2.

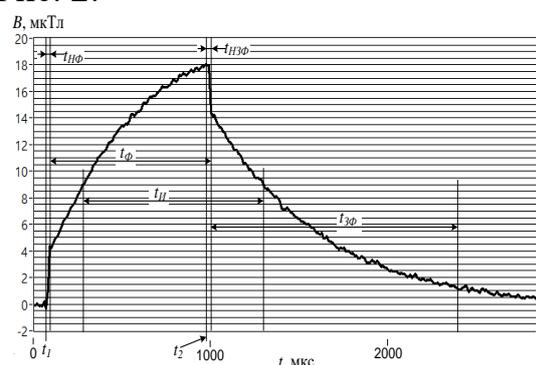


Рис. 4.

По результатам измерения длительностей импульсов тока на образцах следует, что вначале прихода импульса имеется его быстрый рост – бросок (от 9 до 29 мкс). Аналогичный бросок наблюдается и в момент начала спада импульса. Затем

наблюдаются экспоненциальные изменения магнитного поля (следовательно, и тока через образец). Из многочисленных измерений можно сделать вывод, что существенное вибраторное действие силового электродинамического давления магнитного поля импульса тока проводника оказывает скин-эффект (рис. 1–4), когда ток существует практически только в его поверхностном слое. Таким образом, вибраторный отклик силового электродинамического давления магнитного поля импульса тока можно значительно усилить скин-эффектом. Вклад же квазистатического действия импульса тока от его вершины t_i (рис. 4) в величину механических колебаний (в пинч-эффект) незначителен, менее 10%. Эти экспериментальные выводы следует учитывать теории.

Согласно основному закону индукции, ЭДС самоиндукции, следовательно, и электрическое поле электромагнитной индукции E , пропорциональны скорости изменения тока. Броски вибраций, по-видимому, являются следствиями динамических эффектов на начальных участках фронтов импульса из-за самоиндукции. Они вносят основной вклад в силовое электродинамическое действие магнитного поля тока на проводник, приводя к упругим напряжениям в нем. При нарастании тока за время t_f (рис. 4), первом случае, за счет электрического поля E происходит ускорение электронов проводимости в поверхностном слое проводника и возникают силы, направленные от оси проводника, и всплеск вибрации. При спаде тока за время t_{3f} , во втором случае, поле электромагнитной индукции E увеличивает скорость электронов проводимости, создавая силовое действие, направленное к оси проводника и всплеск вибрации в противоположную сторону.

Установлено, что амплитуда упругих деформации проводящих элементов достигает существенных значений, а вызванные ими пластические деформации в нагруженных элементах могут быть использованы в технологиях применения электропластического эффекта [6].

Литература

[1] И. Л. Батаронов, Механизмы электропластической деформации металлов, Сборник материалов II Международного

российско-китайского семинара «Влияние электромагнитных полей на структуру и характеристики материалов», М.: ИМАШ РАН, 2009.

[2] И. Л. Батаронов, А. М. Рощупкин, Изв. ВУЗов, Черная металлургия, 8, (1993) 61–64.

[3] В. М. Буханов, Т. М. Глушкова, В. И. Козлов, А. В. Матюнин, А. М. Салецкий, Д. Э. Харабадзе, Скин-эффект, М., Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова. 2011.

[4] Н. И. Кускова, Письма в ЖЭТ, 21, (2004) 59–65.

[5] О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, В. И. Сташенко, Электротехника, 3, (2018) 8–12.

[6] О. А. Троицкий, и др., Физические основы и технологии обработки современных материалов (теория, технологии, структура и свойства), М.: Изд-во АНО ИКИ, 2004.

РЕОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. С. Стельмах и А. М. Столин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: stelm@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018134

В докладе рассмотрены реодинамические модели процессов деформирования порошковых материалов в условиях СВС-компактирования. Основные параметры этих моделей: макроскопическая плотность, скорость и напряжения в материале. Задачей теоретического рассмотрения в рамках реодинамических моделей является нахождение плотности пористого материала в зависимости от приложенного давления и изучение особенностей кинетики уплотнения. Важным моментом при разработке реодинамических моделей является выбор реологических уравнений. В теории спекания и горячего прессования наибольшее распространение получили представления о таких материалах, как о сильновязких жидкостях в области предплавильных температур.

При проведении теоретического анализа процессов прессования обычно используется предположение об однородности деформирования (непосредственно связанной с однородностью распределения пористости в образце), отсутствии внешнего трения на контактах с пресс-оснасткой, изотермичности процесса. В реальности эти допущения могут не соблюдаться, поэтому необходимо проанализировать влияние всех перечисленных факторов, что представляет несомненный методический интерес.

Развитие теории СВС-прессования потребовало рассмотрение влияния таких факторов, как инерционность среды,

неоднородность распределения плотности, неизотермичности процесса. Учет этих факторов, проведенный в [1–4], позволил выявить качественно различные режимы уплотнения порошковых пористых материалов и определить критериальные условия их реализации.

Различные режимы уплотнения. В работах [3, 4] показано, что в зависимости от соотношения характерных времен процесса СВС-компактирования, возможны различные режимы уплотнения: регулярный режим – уплотнение происходит одновременно во всем объеме, волновой режим- послойное уплотнение в виде волны и переходной режим- обладающий свойствами первого и второго режимов уплотнения (рис. 1.) Найдены критериальные условия их реализации.

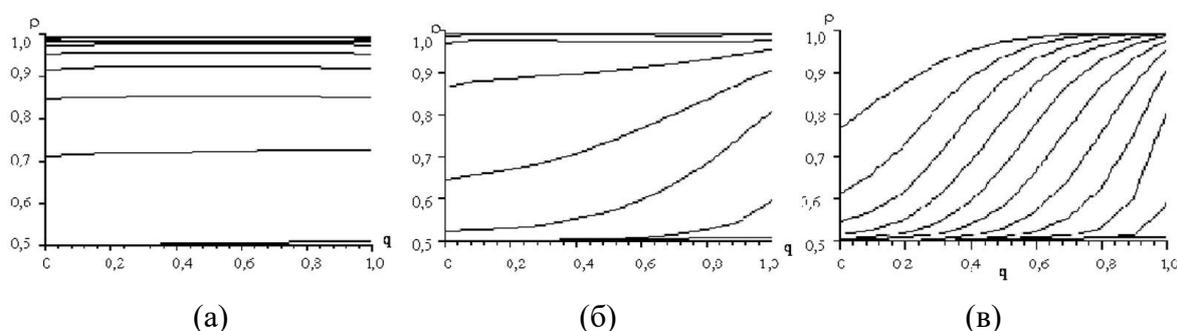


Рис. 1. Распределение плотности (ρ) по массовой координате (q) для различных режимов уплотнения: а) регулярный режим уплотнения ($q_0 = 1$), б) переходной ($q_0 = 2$), в) волновой ($q_0 = 16$).

Важное значение для технологии СВС имеют результаты теоретического анализа влияния на процесс уплотнения различных факторов: неоднородность начального распределения плотности, неизотермичность процесса, внешнее трение.

Внешнее трение. Различным аспектам влияния внешнего трения на закономерности уплотнения пористых материалов при горячем прессовании посвящена работа [5]. Трение материала о рабочий инструмент при высоких температурах само по себе явление сложное и многофакторное. Для оценки его влияния на кинетику уплотнения достаточно ограничиться областью умеренного и слабого трения. Как показали расчеты, из-за внешнего трения даже при самых благоприятных условиях одностороннее прессование практически непригодно для получения прессовок с отношением высоты к диаметру

свыше 2.5. На рис. 2 дана зависимость разноплотности ($\Delta\rho = (\rho(H) - \rho(0))$) от отношения высоты к диаметру (H/D) для двух значений коэффициента трения (τ_{fr}): верхняя кривая – $\tau_{fr} = 0.075P$; нижняя кривая – $\tau_{fr} = 0.05P$, где P – давление на плунжере прессы. На рисунке указана зона высоких значений разноплотности (больше 10%). Для получения образца со значением разноплотности менее 10% рекомендуются отношения $H/D < 2.1$ (для значений трения $\tau_{fr} = 0.075P$) и $H/D < 2.45$ (для значений трения $\tau_{fr} = 0.05P$).

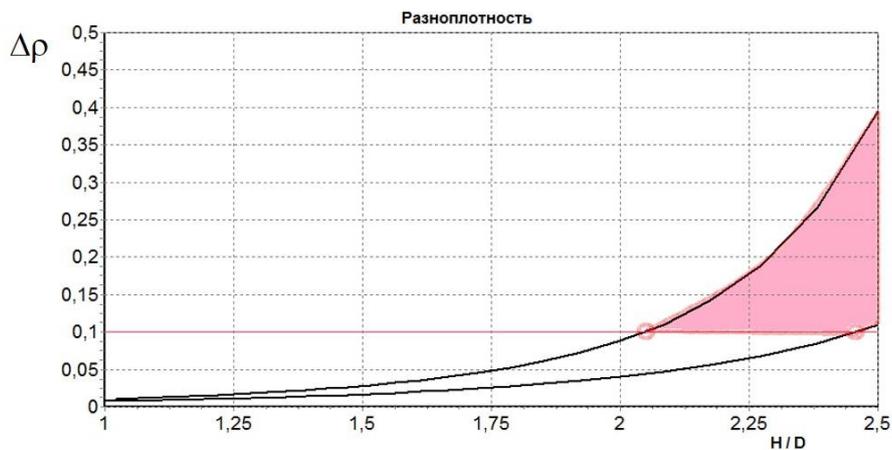


Рис.2. Зависимость разноплотности ($\Delta\rho$) от отношения высоты к диаметру (H/D): верхняя кривая – $\tau_{fr} = 0.075P$; нижняя кривая – $\tau_{fr} = 0.05P$.

Неизотермические условия. Сама организация СВС-прессования порошковых материалов подразумевает их синтез в режиме горения, что приводит к неизбежности учета фактора неизотермичности процесса прессования. В условиях, когда синтез закончился, неизотермичность может быть обусловлена остыванием образца, экзо- или эндотермичностью процессов формирования окончательной структуры, диссипативным тепловыделением. Тепловой режим деформирования пористой массы в этих условиях будет определяться соотношениями между характерными временами процессов остывания, уплотнения, диссипативного тепловыделения и теплового эффекта процесса структурных превращений.

Нарушение этого режима приводит к самоускоренному остыванию материала, возрастанием сопротивления сжатию,

замедлением процесса сжатия и еще большему снижению температуры за это время. Отметим, что в [6] обнаружено, что неизотермическое уплотнение характеризуется: наличием индукционного периода и возможностью «взрывного» характера уплотнения.

Литература

- [1] A. M. Stolin, L. S. Stel'makh, *Int. J. SHS*, 13(1), (2008) 53–70.
- [2] Л. С. Стельмах, А. М. Столин, *Доклады Российской Академии Наук*, 373(2), (2000) 206–209.
- [3] A. M. Stolin; L. S. Stel'makh, *Powder Metal. Metal Ceram.*, 40(11), (2001), 556–561.
- [4] A. M. Stolin; L. S. Stel'makh, *Powder Metal. Metal Ceram.*, 41(1), (2002) 13–16.
- [5] Л. С. Стельмах, А. М. Столин, Э. В. Стельмах, *Композиты и наноструктуры*, 3–4(35–36), (2017) 40–45.
- [6] А. М. Столин, Л. С. Стельмах, *Цветная металлургия*, 1, (2007) 74–79.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Е. Л. Стрижаков, С. В. Нескоромный, С. О. Агеев и
В. Г. Виноградов**

ФГБОУ ВО Донской государственный технический Университет,
Ростов-на-Дону, 344000 Россия
e-mail: strizhakov@inbox.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018135

При производстве изделий в радиоэлектронике, приборостроении возникает необходимость соединить разнородные материалы, такие как металл – керамика, металл – стекло, либо разнородные сплавы между собой. Магнитно-импульсной опрессовкой получают соединения наконечников с проводами, различные составные изоляционные металлокерамические узлы СВЧ приборов, металlostеклянные предохранители, резисторы и другие изделия электронной техники [1].

Наибольший интерес вызывает консолидация материалов в твердой фазе магнитно-импульсной сваркой. Схема магнитно-импульсной сварки с косым соударением (МИС) приведена на рис. 1 [1].

Детали 1 и 2 устанавливаются под острым углом α внахлестку друг к другу и с зазором δ между ними. На поверхности противоположной свариваемой устанавливают индуктор 3. Деталь 1 для предотвращения перемещения при сварке жёстко закрепляют. Закрепление детали 2 должно обеспечить перемещение свариваемого конца в направлении детали 1. Индуктор 3 присоединяется своими выводами к генератору импульсных токов. В зазоре между индуктором и заготовкой при разрядке батареи конденсаторов возникает сильное магнитное поле, индуктирующее в этой заготовке ток. Силы отталкивания между индуктором и деталью 2, возникают в результате взаимодействия тока индуктора с индуцированным

током в заготовке, в результате этого деталь 2 мгновенно с большой скоростью перемещается от индуктора в направлении неподвижной детали 1; в зоне контакта при соударении развиваются высокие давления, и происходит образование сварного соединения. По сути реализуется схема используемая при сварке взрывом [2, 3]. Осуществлена лишь замена энергоносителя.

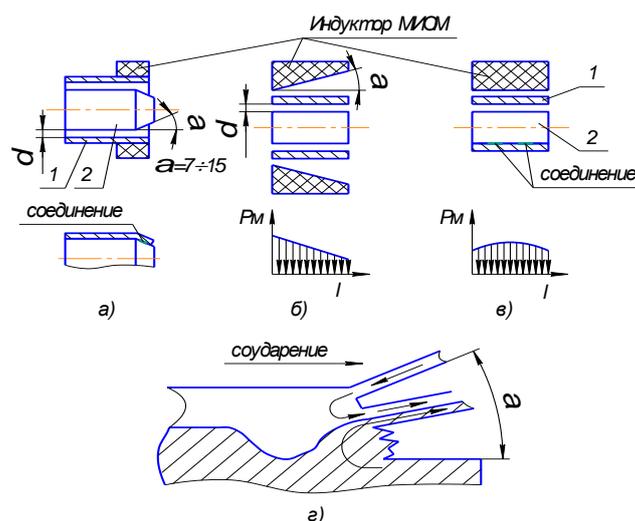


Рис. 1. Технологические схемы магнитно-импульсной сварки. а) с расположением деталей под углом; б, в) с изменяющимся вдоль зоны обработки магнитным давлением; г) образованием кумулятивной струи; α , δ – исходный угол и зазор; P_m – магнитное давление.

Магнитно-импульсной сваркой можно получать нахлесточные соединения равно - и разнотолщинных тонкостенных труб из разнородных материалов. Например: меди и алюминия.

Устройства магнитно-импульсной обработки в вакууме можно успешно использовать для комбинированного процесса прессования и приварки эмиссионных порошковых композиций к кернам катодов [4, 5]. Схема магнитно-импульсного прессования в вакууме приведена на рис. 2.

Процесс осуществляется следующим образом. Основание с облицовкой и спутником закрепляется на штоке электромеханического привода вакуумной камеры и вводится в зону индуктора высокочастотного разогрева. С помощью вакуумной системы в рабочем объеме создается необходимое разрежение. После этого включается генератор ВЧ. При

достижении необходимой температуры узел переводится электромеханическим приводом в зону МИО. Осуществляется радиальный обжим.

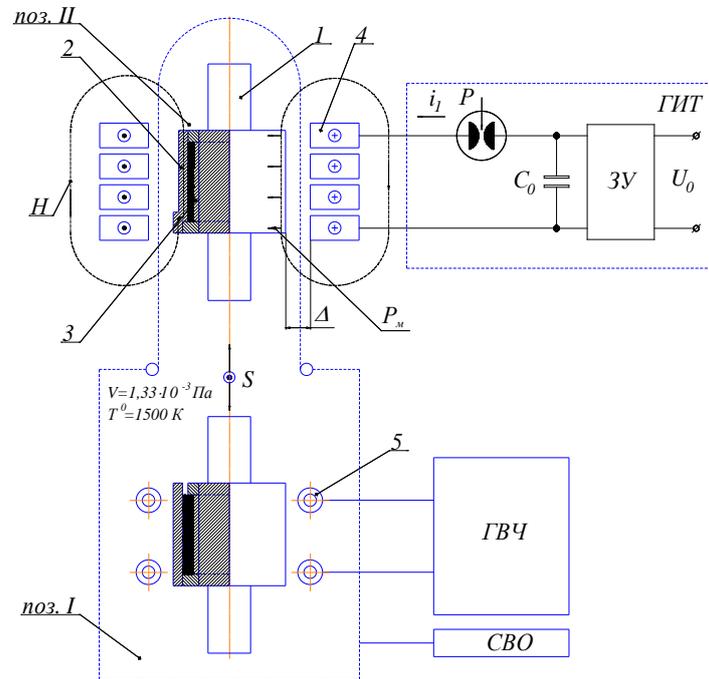


Рис. 2. Схема магнитно-импульсного прессования в вакууме 1 – основание (керн); 2 – оболочка (спутник); 3 – порошковое покрытие; 4 – индуктор МИОМ; 5 – индуктор ТВЧ; U_0 - напряжение сети; ЗУ - зарядное устройство; C_0 – ёмкость накопителя МИУ; P – коммутирующее устройство; i_1 – разрядный ток; P_M - магнитное давление; H - магнитный поток; ГИТ – генератор импульсных токов; СВО – средства вакуумной откачки; V – вакуум; T – температура разогрева детали; Δ – зазор между индуктором и оболочкой; поз. I – предварительный разогрев в вакууме; поз. II – магнитно-импульсная сварка (прессование) в вакууме; S – перемещение заготовки.

Технология магнитно-импульсного прессования (МИП) позволяет объединить операции обезгаживания, уплотнения порошковых материалов, спекания частиц порошка и сварки с керном катода в одну технологическую операцию, протекающей в вакуумной камере без промежуточных технологических переходов, и исключить операцию последующего спекания. Это значительно (в 2–3 раза) снижает трудоёмкость изготовления катодных узлов СВЧ ЭВП [1].

Осуществлять консолидацию разнородных материалов с использованием порошков можно используя электроимпульсное прессование-спекание (ЭИПСП). Принципиальная схема процесса ЭИПСП представлена на рисунке 3.

Устройство собирается таким образом, чтобы воздействие теплового (электрического тока) и механического (динамического нагружения) происходило синхронно [6,7].

При разряде конденсаторных батарей, высокочастотный ток последовательно проходит через электрод осуществляется тепловое воздействие на порошок, что приводит к интенсивному локальному нагреву в зоне контактов и через витки индуктора, которые образуют силовое магнитное поле.

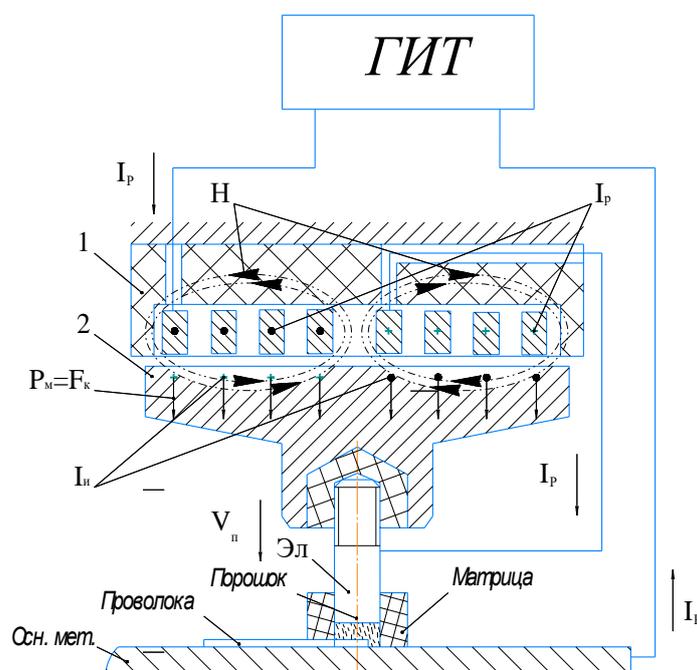


Рис. 3 Принципиальная схема процесса ЭИПСП

1 – индуктор; 2 – толкатель; I_p – ток разряда; I_u – ток индуцированный; v_n – скорость перемещения толкателя; H – магнитный поток; P_m – магнитное давление; F_k – ковочное усилие; ГИТ – генератор импульсных токов; Эл – электрод.

Магнитное давление преобразуется в механическое усилие и придает дополнительное уплотнение, а также является способом активации межчастичных контактов. Таким образом осуществляется соединение медной проволоки со стальной основой.

Литература:

- [1] Е. Л. Стрижаков, С. В. Нескоромный, Д. В. Минько, Разрядно-импульсная обработка материалов: монограф., Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2016.
- [2] В. А. Глущенко, В. Ф. Карпухин, Технология магнитно-импульсной обработки материалов: монограф., Самара: Издательский дом «Федоров», 2014.
- [3] Г. В. Конюшков, Р. А. Мусин, Специальные методы сварки давлением, Саратов: Изд. Ай Пи Эр Медиа, 2009.
- [4] Е. Г. Григорьев, Закономерности высоковольтной электроимпульсной консолидации композиционных материалов: Учебное пособие, М.: МИФИ, 2013.
- [5] Е. Л. Стрижаков, С. В. Нескоромный, С. О. Агеев, Сварочное производство, 5, (2018).
- [6] С. В. Нескоромный, Е. Л. Стрижаков, С. О. Агеев, С. В. Лемешев и др., Пат. 2551329 Российская Федерация, МПК51 В23К 11/02, В22F 7/08. Способ получения соединений разнородных электропроводных материалов и устройство для его осуществления, 2013158412/02; Заявл. 27.12.2013: опубл. 20.05.2015 Бюл. №14-4 с.
- [7] С. В. Лемешев, С. В. Нескоромный, С. О. Агеев, Е. Л. Стрижаков, Вестник донского государственного технического университета, 15(4), (2015) 76–82.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ TiCNiCr–Eu₂O₃ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ГИБРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ИМПУЛЬСНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ

А. Д. Сытченко и Ф. В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, 119049 Россия
e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018136

Острой проблемой современного производства является долговечность и износостойкость промышленного оборудования, решением которой может являться упрочнение поверхности путем нанесения функциональных покрытий.

Одним из эффективных методов упрочнения рабочих поверхностей является технология электроискрового легирования (ЭИЛ), которая позволяет формировать поверхностные слои с высокой прочностью адгезии к подложке, обладает возможностью локальной обработки поверхности, в том числе крупногабаритных изделий, низким термическим воздействием на подложку, относительной простотой реализации [1, 2]. Однако основным недостатком процесса ЭИЛ является высокая шероховатость поверхности и присутствие микротрещин в покрытии, которые могут служить каналами для проникновения агрессивных сред [3]. Устранить эти недостатки можно путем создания многослойных покрытий. Например, известно применение комбинированной ультразвуковой ударной обработки и ЭИЛ, в результате которого увеличивается микротвердость покрытий, их износостойкость коррозионная стойкость [4]. Авторами [6] было проведено сравнительное исследование покрытий, полученных магнетронным распылением, ЭИЛ и комбинированным двухступенчатым процессом с использованием электродов TiCNiAl. Покрытие,

полученное комбинированным методом, показало наименьшую шероховатость поверхности и низкий коэффициент трения. В [7] показано, что комбинация плазменного электролитического осаждения из жидкой среды с ЭИЛ обладает следующими преимуществами: низким разрядным напряжением и антиокислительной консервацией покрытий. Перспективным в качестве вторичной обработки поверхности является метод импульсно-дугового испарения (ИДИ). Сочетание положительных сторон этих методов позволит получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками, толщиной более 50 мкм.

В качестве защитных покрытий наиболее часто используются твердые сплавы на основе WC–Co. Переход к безвольфрамовым твердым сплавам, например, на основе карбида титана [5, 7], позволяет значительно снизить себестоимость процессов восстановления и упрочнения. При обработке стали электродами TiC–Ni в покрытии образуются карбиды титана и твердый раствор никеля в железе, что ведёт к формированию сплошного покрытия без микро- и макротрещин [8]. При замене электродов с никелевой связкой на TiC–NiCr происходит повышение механических и трибологических свойств, а также жаростойкости получаемых ЭИЛ покрытий [7].

Данная работа посвящена получению электродов TiCNiCr–Eu₂O₃ и покрытий с помощью ЭИЛ, ИДИ и по гибридной технологии ЭИЛ-ИДИ, изучению их структуры и свойств.

Электроды изготавливались двумя способами: методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по технологии, указанной в [9], и методом порошковой металлургии (ПМ). В работе использовались следующие электроды: а) TiCNi (СВС; СТИМ-2); б) TiCNiCr (СВС; СТИМ-3б); в) TiCNiCr (ПМ); г) TiCNiCr–Eu₂O₃ (ПМ).

Исходными компонентами для их изготовления являлись порошки карбида титана, никеля, хрома, карбида хрома и оксида европия. Для получения электродов в работе использовалась технология силового СВС-компактирования, которая успешно применяется для получения различного рода уникальных изделий, в том числе металлокерамических. ПМ электроды изготавливались путем смешивания порошков в планетарной

центробежной мельнице (ПЦМ) «Активатор-2S» в атмосфере аргона в течение 5 мин. Прессование велось на гидравлическом прессе, спекание полученных брикетов осуществлялось в вакуумной печи ВЭ-3-16 при температуре 1450°C в течение 60 мин. В качестве подложек использовались полированные стальные диски 40х размером $\text{Ø}30 \times 5$ мм. Во время обработки стали электродом (а) Ni будет растворяться в Fe, что улучшит коррозионную стойкость подложки. При формировании электрода (б) хром будет образовываться в виде карбида, который будет препятствовать участию Cr в формировании твердого раствора в Fe. Поэтому был апробирован метод ПМ, чтобы ввести хром в металлическом виде для улучшения коррозионных свойств материала.

Электроды были исследованы с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой Noran 7 Thermo, рентгенофазового анализа (РФА) на приборе AXS D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. При изготовлении электродов (а) и (б) можно наблюдать следующие фазы: TiC, Cr_3C_2 и Ni. Рентгенограмма и состав электродов (в) и (г) показаны на рис. 1. Видно, что электроды содержат фазы TiC, твердый раствор никеля и хрома NiCr и Eu_2O_3 .

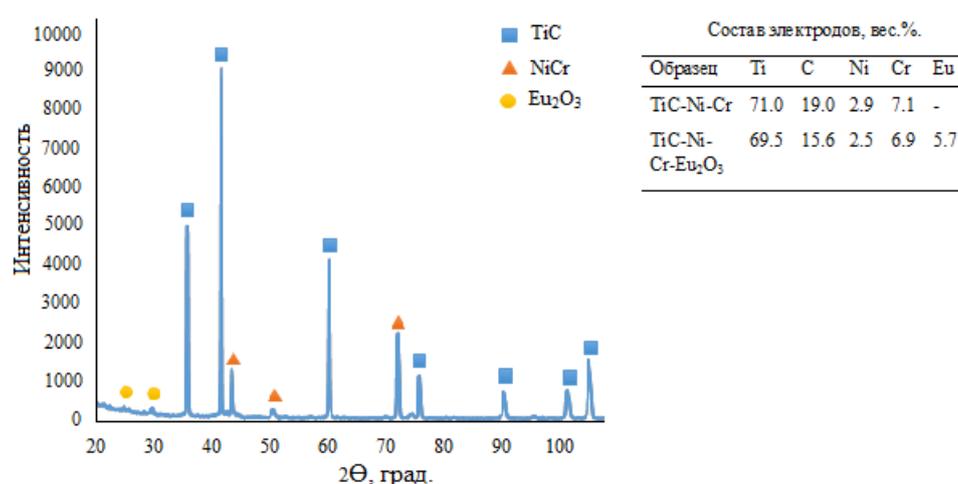


Рис. 1. Элементный состав электродов (в), (г) и рентгенограмма электрода (г).

Осаждение ЭИЛ-ИДИ покрытий проводили на вакуумной установке, оснащенной катодно-дуговым распылителем и трёхкоординатным модулем ЭИЛ. Наличие вакуумной камеры позволяет формировать покрытия в различных средах: вакуум, аргон, этилен и т.д. Внешний вид блоков ЭИЛ и ИДИ, расположенных в вакуумной камере, представлен на рис. 2(а). Модуль ЭИЛ состоит из трёхкоординатного узла перемещения, столика для размещения подложки и с вращающегося электрода. Узел ИДИ состоит из электрода (катода), креплений для подложки, подложки (анода).

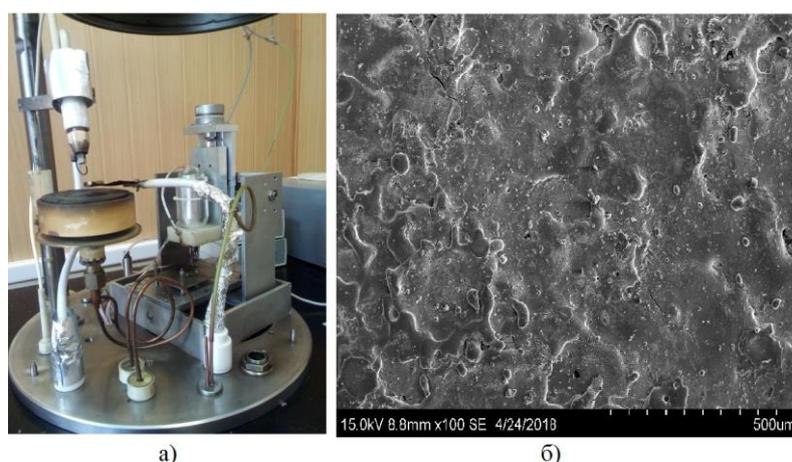


Рис. 2. Схема рабочей установки и снимок СЭМ покрытия ЭИЛ-ИДИ.

Покрытия были получены с помощью ЭИЛ с применением электродов (а), (б), (в) и (г). Была оценена коррозионная стойкость полученных ЭИЛ-покрытий. Результаты показали, что плотность тока коррозии убывает в ряду $\text{TiCNi}-\text{TiCNiCr}-\text{TiCNiCrEu}_2\text{O}_3$, причём способ введения хрома оказывает влияние на коррозионную стойкость, лучшие результаты показали электроды (в) и (г). Далее работа велась только с ПМ электродами.

Электроды применялись для формирования ЭИЛ покрытий в вакууме на разных режимах осаждения (частота, длительность импульсов, мощность, количество проходов, скорость вращения электродов и т.д.), обеспечивающих минимальную концентрацию прижогов. Было обнаружено, что добавка 1 ат. % Eu_2O_3 в состав электрода TiCNiCr способна повысить скорость формирования покрытия и увеличить длительность рабочего импульса на 19%.

Полученные покрытия обладали высокой твердостью до 23 ГПа и низким коэффициентом трения (0,33–0,36), высокими коррозионной стойкостью, износо- и жаростойкостью.

ПМ-электроды были удачно испытаны на установке ИДИ, они испарялись на разных режимах (частота импульсов, мощность) в среде Ar, N₂, C₂H₄.

Технология ЭИЛ-ИДИ перспективна, в данной работе для нее были разработаны и апробированы электроды TiCNiCr и TiCNiCr–Eu₂O₃, полученные методом ПМ. На данный момент электроды успешно были использованы в ЭИЛ, ИДИ, ЭИЛ-ИДИ технологиях и обеспечивали получение покрытий с равномерной структурой (рис. 2(б)). Планируется посвятить дальнейшую работу получению покрытий с помощью гибридной технологии ЭИЛ-ИДИ и их детальному исследованию.

Литература

- [1] А. Е. Гитлевич, В. В. Михайлов, Н. Я. Парканский, В. М. Ревуцкий, Электроискровое легирование металлических поверхностей, Кишинев: Издательство «Штиинца», 1985.
- [2] Е. А. Левашов, А. Е. Кудряшов, А. Н. Шевейко и др., Цветные металлы, 6, (2003) 73–77.
- [3] E. I. Zamulaeva, E. A. Levashov, E. A. Skryleva, T. A. Sviridova, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, Surface and Coatings Technology, 298, (2016) 15–23.
- [4] Y. Liu, D. Wang, C. Deng, L. Huo, L. Wang, R. Fang, J. Alloys Comp., 628, (2015) 208–212.
- [5] Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, N. V. Shvindina, E. A. Levashov, D. V. Shtansky, Ceram. Int., 44, (2018) 7637–7646.
- [6] D. Shena, M. Lia, W. Gua, Y. Wanga, G. Xinga, B. Yub, G. Caob, P. Nashc, J. Mater. Process. Tech., 209, (2009) 2676–2680.
- [7] E. A. Levashov, Yu. S. Pogochev, A. E. Kudryashov, S. I. Rupasov, V. V. Levina, Russ. J. Non-Ferr. Met., 49, (2008) 397–403.
- [8] F. I. Panteleenko, V. V. Sarantsev, A. M. Stolin, P. M. Bazhin, E. L. Azarenko, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 47, (2011) 336–348.
- [9] А. Г. Мержанов, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: Препр. ИСМ АН СССР, 1989.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ Ni–Al–C СИНТЕЗИРОВАННОМ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А. Е. Сычев¹, Н. А. Кочетов¹, А. В. Аборкин², Д. Ю. Ковалев¹ и К. С. Хорьков²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

²Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, 600000 Россия

DOI: 10.30826/SCPM2018137

Углеродсодержащие материалы перспективны для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах нового поколения, находят широкое применение в различных областях техники. В данной работе предпринята попытка получить интерметаллид NiAl с различным содержанием углерода, исследовать особенности его структуро- и фазообразования.

Исходные порошки (никель ПНК-1, алюминий АСД-1, сажа П803-Т) перемешивались в механоактиваторе АГО-2 для получения стехиометрической смеси (Ni + Al) с добавлением сажи (2, 4, 6 масс. %). Время проведения МА для всех смесей составляло 1 мин. Реакционные порошковые смеси были консолидированы методом искрового-плазменного спекания (SPS) на установке Labox 650 (SinterLand, Япония) при температуре 1200°C в течение 10 мин при давлении 50 МПа. Диаметр образцов составлял 15 мм. Исследования фазового состава и микроструктуры спеченных материалов проводились методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Ultra+ (Carl Zeiss, Германия) с применением энерго-дисперсионного анализа. Исследования по спектроскопии

комбинационного рассеяния в виде КР-спектров регистрировали в широком спектральном диапазоне $200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra. Длина волны возбуждающего полупроводникового лазера составляла 473 нм. Лазерный луч фокусировался в пучок диаметром порядка 1 мкм. Мощность лазерного излучения не превышала 50 мВт. Сбор рассеянного света осуществлялся по схеме прямого отражения.

Рентгенофазовый анализ синтезированного материала с добавлением 2, 4 и 6 масс. % углерода показал только наличие фазы NiAl, кубической системы, пространственной группы $Pm\bar{3}m$ (PDF-карта № 000-44-1188). Все дифракционные линии NiAl сдвинуты на меньшие углы с увеличением содержания углерода в начальном заряде, что указывает на увеличение параметров ячейки. Регистрация дифрактограмм с длительной экспозицией в узком угловом интервале $2\theta = 25^\circ\div 32^\circ$ позволила выявить слабую дифракционную линию (002) графита. Относительная интенсивность углеродной линии не превышает 1–3% от интенсивности линии (100) NiAl. По мере увеличения содержания углерода интенсивность этой линии возрастает.

Характерная микроструктура образцов на основе Ni-Al-C полученная методом SPS представлена на рис. 1. Округлые зерна NiAl имеют обычную форму размером от 10 до 20 мкм. Углерод в основном располагается по границам зерен NiAl. Микроструктурный анализ показал образование тонкой многослойной пленки графита (толщина одного слоя примерно 2 нм) между зернами интерметаллидной фазы. Спеченный материал обладает остаточной пористостью.

Эксперименты SPS в системе Ni–Al–C показали возможность синтеза материала с двумерной углеродной многослойной пленкой с использованием сажи. На рис. 2 показаны микроструктуры изломов интерметаллидов NiAl с различным содержанием углерода. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволила получить информацию о структуре ближнего порядка углеродных компонентов синтезированного материала на основе NiAl–C. Известно, что Рамановский спектр углеродных наноматериалов обычно содержит три основные полосы: G-полоса, D-полоса и 2D-полоса. Согласно [1], спектр КР упорядоченного графита состоит из узких полос вблизи 1581

(полоса G) и 42 cm^{-1} , соответствующих двум типам решеточных колебаний симметрии E2g в плоскостях графеновых слоев с sp²-гибридизированными валентными связями. На рис. 3 представлены результаты КР-спектроскопии для образцов NiAl-C содержащих (а) 2 и (б) 4 масс. % С.

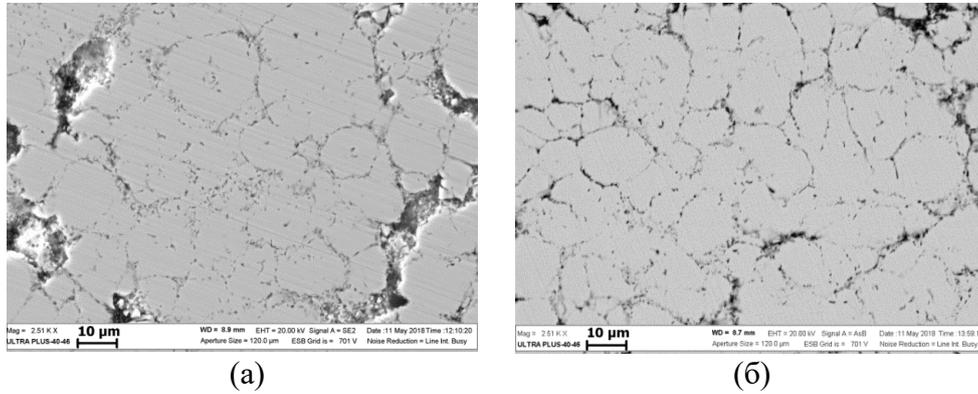


Рис. 1. Микроструктура образцов на основе Ni–Al–C полученная методом SPS: (а) 2 и 4 (б) масс. % С.

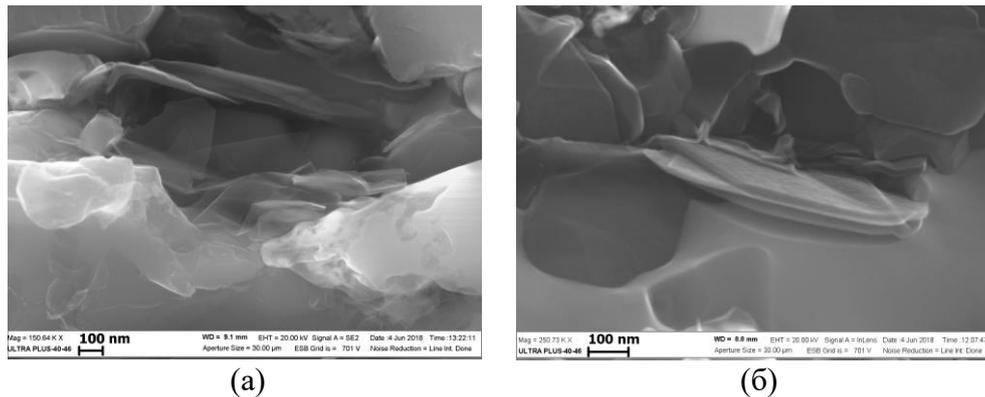


Рис. 2. Поверхность разрушения образцов NiAl–C с различным содержанием углерода, полученного методом SPS: (а) 2 и (б) 4 масс. % углерода.

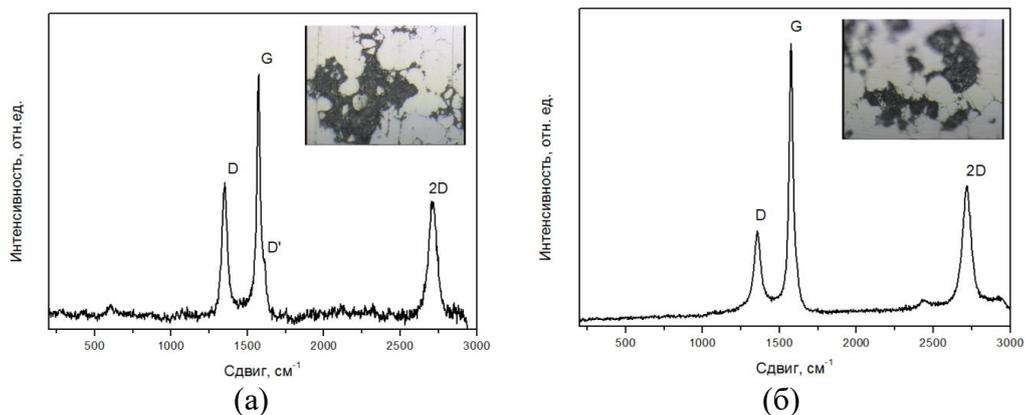


Рис. 3. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света образцов NiAl–C содержащих (а) 2 и (б) 4 масс. % С.

Таблица 1 содержит основные характеристики линий Рамановской спектроскопии исследованных образцов на основе NiAl–C. Полученные значения частот G полосы для исследованного материала имеют значения 1574 см^{-1} при полной ширине на уровне половинной амплитуды (FWHM) 40 см^{-1} .

Таблица 1. Характеристика линий рамановской спектроскопии.

вес.% C	Сдвиг, см^{-1}						I_D/I_G	I_{2D}/I_G
	D	G	2D	FWHM _D	FWHM _G	FWHM _{2G}		
2	1355	1574	2717	54	40	78	0.50	0.7
4	1356	1574	2717	70	40	83	0.47	0.6

Некоторое разупорядочение графитового остова может приводить к небольшому сдвигу полосы G . Для микрокристаллических или разупорядоченных графитов в спектре КР появляется еще один пик (полоса D) вблизи 1355 см^{-1} [1]. D -полоса обычно находится вблизи 1350 см^{-1} и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) вблизи края микрокристаллической структуры, который уменьшает симметричность структуры. Для изучаемых образцов полосу D фиксировали в диапазоне $1352 \div 1356 \text{ см}^{-1}$, при этом полная ширина на уровне половинной амплитуды составила (FWHM) 70 см^{-1} .

Отношение интенсивности D и G пиков, характеризующее степень разупорядоченности составило $0,47\text{--}0,60$. $2D$ -полоса находится вблизи 2700 см^{-1} и отображает число графитовых слоев в исследуемом материале. Однослойный графен обычно характеризуется одним острым и симметричным пиком $2D$ -полосы. Увеличение количества слоев ведет к потере симметрии $2D$ полосы [2], что не наблюдалось в изучаемых образцах. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать о наличии в структуре синтезированного материала многослойных углеродных компонентов в виде многослойного графена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18–08–00181\18).

Литература

- [1] R. J. Nemanich, S. A. Solin, Phys. Rev. B20, 2, (1979) 392.
 [2] A. C. Ferrari, Solid State Communications, 143, (2007) 47–57.

ГИБРИДНОЕ АРМИРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА Al–AlN–TiC В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

Ю. В. Титова, А. П. Амосов, Д. А. Майдан и Е. И. Латухин

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия
e-mail: titova6001@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018138

Алюмоматричные композиты, армированные наночастицами AlN, перспективны для применения в авиакосмической технике, так как при малом весе обладают повышенными физико-механическими свойствами, в том числе при высоких температурах до 400–550°C. Однако до сих пор отсутствует промышленное производство нанокompозитов Al–AlN, что объясняется большим энергопотреблением, дорогим и сложным оборудованием, малой производительностью существующих твердофазных методов порошковой металлургии и жидкофазных металлургических процессов изготовления этих нанокompозитов [1, 2]. В связи с этим несомненный интерес для получения нанокompозитов Al–AlN представляет исследование возможности использования достижений простой энергосберегающей порошковой технологии на основе процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3–5]. Во-первых, стоимость нанопорошков нитридов, полученных по азидной технологии СВС-Аз, для последующего их ввода в матричный расплав (ex-situ), примерно в 2–3 раза ниже стоимости аналогичных нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза. Во-вторых, процесс СВС создает высокую температуру в матричном расплаве и тем самым способствует смачиванию керамических наночастиц при их вводе ex-situ в матрицу. В-третьих, синтез недорогих армирующих керамических наночастиц может проводиться непосредственно в матрице (in-situ) с обеспечением их хорошей адгезии к матрице.

В работах [3, 6, 7] представлены результаты наших предыдущих исследований по *ex-situ* изготовлению нанокompозитов Al–AlN с использованием различных методов ввода в расплав алюминия (или его сплавов) нанопорошка марки СВС-Аз состава AlN–35%Na₃AlF₆, где побочный продукт криолит Na₃AlF₆ играл роль флюса. Прямое замешивание нанопорошка AlN в насыпном виде в расплав алюминия не приводит к успеху из-за плохой смачиваемости нанопорошка жидким алюминием и слипания наночастиц в агломераты. Использование прессованного брикета нанопорошковой лигатуры Cu–4%(AlN–35%Na₃AlF₆) позволило получить литой композит расчетного состава Al–1,2%Cu–0,035%AlN. Композиционная лигатура, полученная сплавлением флюса карналлит KCl·MgCl₂ с нанопорошком AlN–35%Na₃AlF₆, позволила ввести до 1%AlN в матрицу сплава АМг6. Композит с содержанием до 4% AlN удалось получить путем замешивания нанопорошка AlN–35%Na₃AlF₆ в сплав АМ5 в твердо-жидком состоянии. В настоящей работе предпринята попытка увеличить содержание армирующей фазы AlN в алюмоматричном нанокompозите за счет использования вспомогательной реакции СВС карбида титана Ti + C = TiC в режиме горения в расплаве алюминия, то есть за счет комплексного армирования, используя комбинацию подходов *ex-situ* (введение заранее синтезированного нанопорошка AlN в расплав матрицы) и *in-situ* (синтез частиц TiC в расплаве матрицы во время изготовления композита). Отметим, что комплексное армирование алюминиевых сплавов смесями керамических частиц различного вида успешно применяется и позволяет использовать достоинства частиц различных армирующих фаз [5, 8].

В связи с изложенным, целью настоящей работы было исследование возможности применения экзотермической нанопорошковой лигатуры (AlN–35%Na₃AlF₆)–(Ti + C) разного состава для реализации процесса СВС карбида титана в расплаве алюминия и обеспечения усвоения нанопорошка нитрида алюминия расплавом для получения гибридного нанокompозита Al–AlN–TiC.

Для исследования использовались следующие материалы (здесь и далее мас. %): чушковый алюминий технический марки

А7 чистотой 99,7%; порошок титана марки ПТМ (чистота 97,95%, 45 мкм); углерод технический марки П-701 (чистота 99,7%, средний размер частиц 70 нм, средний размер агломератов 1 мкм); галоидная соль Na_2TiF_6 (чистота 99,0 %, 25 мкм). Нитрид алюминия для проведения исследований получался нами методом азидного СВС и представлял собой по фазовому составу порошковую смесь нитрида алюминия AlN (65%) и гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (35%) [5]. Эта смесь состояла из равноосных частиц микронного размера (до нескольких мкм) и большого числа наночастиц с размером от 50 до 100 нм (рис. 1).

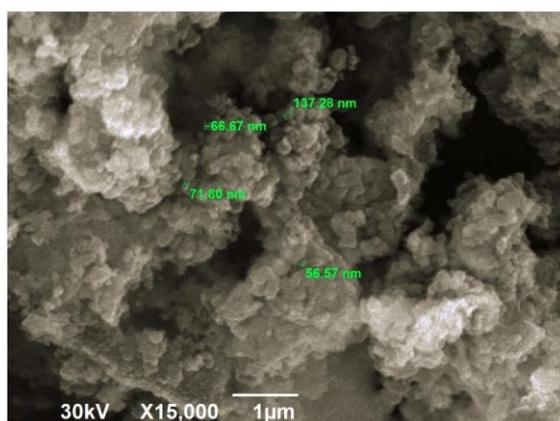


Рис. 1. Морфология частиц порошка AlN , синтезированного по азидной технологии СВС.

Сначала готовилась шихта $\text{Ti} + \text{C}$ для СВС. Порошки Ti и C сушились при 100–110°C в течение 2–3 ч, а затем смешивались в шаровой мельнице в течение 1 ч. В приготовленную шихту СВС добавлялось заданное количество порошка AlN –35% Na_3AlF_6 и смешивалось вручную в фарфоровой ступке в течение 5–10 минут до равномерного распределения компонентов. В большинстве случаев в эту смесь добавлялась также соль Na_2TiF_6 , облегчающая инициирование процесса СВС. Полученная смесь порошков ($\text{Ti} + \text{C}$)–(AlN –35% Na_3AlF_6)– Na_2TiF_6 представляла собой экзотермическую нанопорошковую лигатуру для последующего ввода в расплав алюминия. Этот ввод осуществлялся в виде капсул в алюминиевой фольге или прессованных до относительной плотности 0,4 цилиндрических брикетов массой около 6–10 г и диаметром 23 мм.

Для получения образцов композитов Al–AlN–TiC массой 200 г соответствующее количество алюминия А7 расплавлялось в графито-шамотном тигле ТГ 3, который был установлен в плавильной печи электросопротивления ПП 20/12. Расплав нагревался до температуры 900°C, при которой осуществлялся поочередный ввод порций экзотермических нанопорошковых лигатур в виде капсул или брикетов. Под зеркало расплава порции лигатуры погружали с помощью стальной ложки. Каждая порция выдерживалась под зеркалом расплава до начала активной СВС-реакции в режиме горения, сопровождающейся искро- и газовой выделением. Во время реакции расплав тщательно перемешивался. После ввода всех порций лигатуры и окончания процесса СВС расплав выдерживался 5 мин, перемешивался и заливался в стальной кокиль с диаметром отверстия 20 мм для получения литого образца композита в виде прутка диаметром 20 мм и длиной 110 мм. После остывания литые образцы надпиливались сбоку и разрушались поперечным ударом для определения фрактограммы излома.

Металлографический анализ осуществлялся на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390A. Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA. Исследование твёрдости полученных образцов проводилось по методу Бринелля на твердомере ТШ-2М.

Известно, что смесь порошков титана и углерода при получении наноразмерного карбида титана методом СВС по реакции $Ti + C = TiC$ допустимо разбавлять до 40% инертным материалом [9]. При большем разбавлении смесь $Ti + C$ не способна гореть. При проведении настоящих исследований, с учётом высокой дисперсности порошка AlN марки СВС-Аз (рис. 1), количество армирующих частиц варьировалось в различных составах экзотермических нанопорошковых лигатур, но не превышало 40%.

Положительные результаты были получены при синтезе литого нанокompозита расчетного состава Al–7,7% AlN–19% TiC с дифференцированным содержанием смеси ($Ti + C$) в порциях прессованной лигатуры в зависимости от очерёдности ввода

брикетов лигатуры в расплав (таблица 1) при следующем содержании исходных компонентов:



Как видно из таблицы, в первых брикетах содержится наибольшее количество (70%) шихты СВС (Ti + C) и наименьшее количество (30%) инертной добавки AlN-35%Na₃AlF₆, так как процесс СВС труднее инициировать при низкой температуре расплава. Снижение массы шихты (Ti + C) по мере разогрева расплава позволило увеличить относительное количество наночастиц нитридов в дисперсной фазе композита. Использование разработанной методики ввода брикетов переменного состава обеспечило сгорание всех брикетов и ввод в расплав алюминия всех исследуемых видов армирующих частиц. В итоге удалось получить гибридный нанокompозит расчетного состава Al-7,7% AlN-19% TiC.

Таблица 1. Состав брикетов для получения композита Al-7,7% AlN-19% TiC.

Очередность ввода в расплав	Содержание AlN-35%Na ₃ AlF ₆ в брикете, %	Количество брикетов	Содержание компонентов в брикете, г		
			AlN	(Ti+C)	Na ₂ TiF ₆
1	30	2	3,0	7,0	0,7
2	40	2	3,0	4,5	0,7
3	45	3	3,0	3,6	0,7

Литой образец композита Al-AlN-TiC имел ровную чистую поверхность и излом без шлаковых включений (рис. 2). Его твёрдость составила 41 НВ. Согласно результатам исследования на электронном микроскопе, у нанокompозита мелкозернистая равномерная плотная микроструктура (рис. 3). Результаты РФА материала образца, показывают наличие алюминия (основа композита), карбида титана и нитрида алюминия, что свидетельствует об успешном протекании реакции СВС карбида титана и об усвоении расплавом алюминия нанопорошка AlN марки СВС-Аз. Согласно результатам количественного РФА, полученный литой гибридный нанокompозит имеет фактический состав Al-3,5% AlN-10,1% TiC.

Таким образом, показана возможность использования вспомогательной экзотермической реакции образования карбида титана в расплаве для ввода наночастиц AlN, полученных

предварительно методом азидного СВС. Методика снижения доли шихты (Ti + C) в экзотермической нанопорошковой лигатуре (Ti + C)–(AlN–35%Na₃AlF₆)–Na₂TiF₆ по мере разогрева расплава позволила увеличить относительное количество наночастиц нитрида алюминия AlN в дисперсной фазе композита.

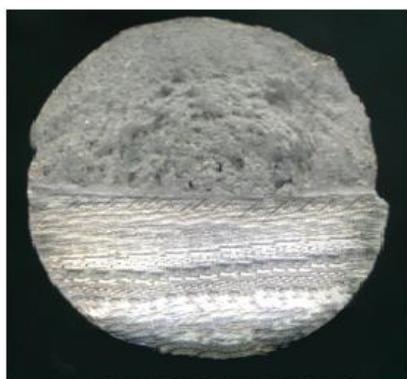


Рис. 2. Внешний вид излома литого гибридного нанокompозита Al–AlN–TiC.

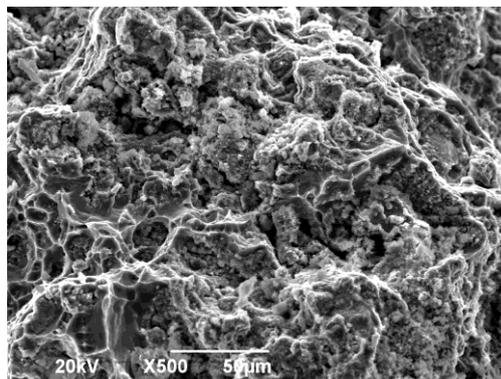


Рис. 3. Микроструктура литого гибридного нанокompозита Al–AlN–TiC.

Так удалось получить литой гибридный алюмоматричный нанокompозит расчетного состава Al–7,7% AlN–19% TiC. Несоответствие фактического состава композитов расчетному можно объяснить неполным завершением реакции СВС и неполным усвоением армирующих фаз AlN и TiC расплавом алюминия, переходом части этих фаз и исходных реагентов в шлак. Следует продолжить исследование в данном направлении для увеличения полноты прохождения реакции СВС карбида титана в расплаве алюминия, степени усвоения армирующих фаз AlN и TiC расплавом алюминия, равномерности распределения армирующих фаз в расплаве.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-08-00826.

Литература

[1] Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications, ed. by A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina L.N., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015, p. 358.

- [2] C. Borgonovo, D. Apelian, M. M. Makhlouf, JOM, 63 (2), (2011) 57–64.
- [3] А. П. Амосов, Ю. В. Титова, Д. А. Майдан, А. А. Ермошкин, И. Ю. Тимошкин, Изв. вузов. Цвет. металлургия, 1, (2015) 68–74.
- [4] А. П. Амосов, А. Р. Луц, Е. И. Латухин, А. А. Ермошкин, Изв. вузов. Цвет. металлургия, 1, (2016) 39–49.
- [5] Е. С. Прусов, А. А. Панфилов, В. А. Кечин, Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия, 2, (2016) 47–58.
- [6] Yu. V. Titova, A. V. Sholomova, A. A. Kuzina, D. A. Maidan, A. P. Amosov, IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., 156, (2016) 012037.
- [7] A. P. Amosov, A. R. Luts, Yu. V. Titova, Proc. Int. Conf. Dedicated to the 50th Anniversary of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-50), (Chernogolovka, ISMAN), (Electronic Materials), (2017) 18–19.
- [8] N. M. Kumar, S. S. Kumaran, L. A. Kumaraswamidhas, J. Alloys Comp., 650, (2015) 318–327.
- [9] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, C. W. Won, J. Mater. Res., 17 (11), (2002) 2859–2864.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ Al_2O_3-SiC .

**К. С. Торосян¹, А. С. Седегов¹, Г. В. Трусов¹, К. В. Кусков¹ и
Д. О. Московских¹**

¹ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет»

²НИЦ «Конструкционные Керамическое Наноматериалы»,
НИТУ «МИСиС»

e-mail: mos@misis.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018139

Керамика из оксида алюминия обладает некоторыми превосходными свойствами, такими как твердость, износостойкость, химическая стабильность и термостойкость. Пластическая деформация Al_2O_3 керамики из-за движения дислокаций ограничена, поэтому керамика из оксида алюминия имеет относительно низкую вязкость разрушения, которая и ограничивает спектр применения данной керамики. Последние три десятилетия большое внимание было уделено нанокompозитам Al_2O_3/SiC , в которых оксид алюминия используется в качестве матрицы усиленной различными добавками на основе карбида кремния, это могут быть как волокна, так и порошок SiC.

К. Niihara и др. одними из первых показали, что добавление SiC увеличивает прочность и трещиностойкость [1, 2]. Улучшение прочности в основном связывают с изменением микроструктуры композита, получением более мелкого зерна. При добавлении SiC наблюдалось изменение режима перелома матрицы из оксида алюминия от межкристаллического до трансгранулярного, вызванное дисперсией частиц SiC в матрице. В основном идея работ заключается в изучении влияния кол-ва добавки SiC (1–20%) на различные механические свойства. М. Parchoviansky' и др. [3, 4] показали влияние добавления SiC размером 50 и 200 нм, твердость по Викерсу в целом сопоставима, при 20% SiC ~ 20 ГПа. Дополнительно отмечено,

что спекаемость Al_2O_3 с SiC размером 50 нм приводит к меньшей относительной плотности – 98%, тогда как добавление SiC размером 200 нм - 99%.

В данной работе будет впервые рассмотрен эффект добавления упрочняющей добавки SiC в виде реакционной смеси Si + C. Композиционный материал Al_2O_3 будет получен одновременным синтезом/спеканием - реакционным искровым плазменным спеканием. Полученные компактные керамические материалы характеризуются с точки зрения микроструктуры, плотности, твердости, трещиностойкости и износостойкости. Такой подход позволит получать высококачественные керамические материалы простой формы (цилиндры и пластины), которые будут применимы, например, в качестве режущего инструмента на основе оксида алюминия.

Как отмечалось выше, в работе предложен новый способ введения упрочняющей добавки SiC, и получение компактной керамики с помощью технологии RSPS. SiC вводится в виде реакционной смеси Si + C, которая при росте температуры реагирует в требуемое соединение - SiC. Значения температуры, силы тока и напряжения были записаны во время процесса RSPS при температурах 1600°C, нагрузке 50 МПа, выдержке 10 мин, скорости нагрева 100°C/мин. При проведении RSPS не было зафиксировано резкого скачка температуры спекания, изменения давления газа в рабочей камере или изменения электрических параметров (ток и напряжение). Это связано с малым количеством, как спекаемого порошка, так и самой добавки SiC. Для удобства керамика, полученная с использованием наноразмерных и микронных порошков Al_2O_3 , была помечена как керамика A_nS и A_mS , соответственно, реакционная помечена как A_mS_r

На рис. 1 показан XRD композиционных смесей A_mS_{20} и $A_mS_r_{20}$ (20 масс. % SiC) после НЕВМ и после SPS. Исходная смесь A_mS_{20} содержит две кристаллические фазы, оксид алюминия и карбид кремния. Смесь $A_mS_r_{20}$ не содержит пиков карбида кремния, что логично, и отображает только слабовыраженные пики кремния и графита, это связано с как с малым количеством самой добавки - 20%, так и с тем что предварительно подготовленная смесь имеет широкие пики,

близкие к аморфным. Данные XRD подтверждают полное протекание реакции, на дифрактограмме после RSPS (рис. 1) присутствуют только пики карбида кремния и оксида алюминия. С помощью уравнения Шеррера посчитан размер кристаллитов SiC в смеси A_mS , керамике A_mS и керамике A_mSr , который составляет 36,8, 49 и 45 нм, соответственно.

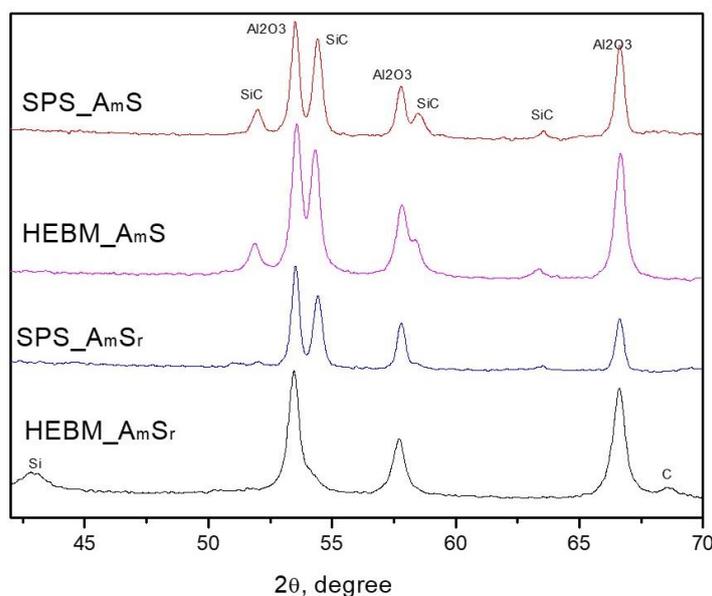


Рис. 1. XRD композиционных смесей A_mS_{20} и A_mSr_{20} .

Зависимость механических свойств от размера частиц матрицы и способа введения SiC показана на рис. 2. Все образцы получены в одинаковых SPS условиях 1600°C, 50 МПа, 10 мин, 100°C/мин при добавлении 20% масс. SiC. Применение нанопорошка Al₂O₃ не привело к значительному повышению свойств, это объясняется высокой агломерированностью нанопорошков, которое затрудняет спекание. Керамика AmSr полученная с помощью добавления реакционной смеси Si+C имеет самую высокую трещиностойкость 7,2 МПа м^{1/2} и сопоставимую твердость по Виккерсу 20,3 ГПа. Повышение механических свойств обусловлено созданием особой микроструктуры, другим расположением частиц SiC относительно зерен матрицы Al₂O₃.

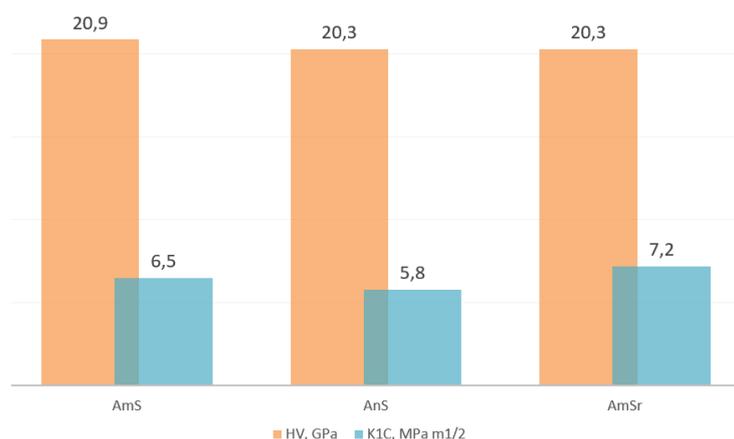


Рис. 2. Зависимость механических свойств от размера частиц матрицы и способа введения SiC.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 17-33-50054.

Литература

- [1] K. Niihara, A. Nakahira, T. Uchiyama, T. Hirai, *Fracture Mechanics of Ceramics*, Springer, 1986, pp. 103–116.
- [2] K. Niihara, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 99, (1991) 974–982.
- [3] M. Parchoviansky, D. Galusek, J. Sedláček, P. Svancárek, M. Kasiarová, J. Dusza, P. Sajgalík, *J. Europ. Ceram. Society*, 33(12), (2013) 2291–2298.
- [4] M. Parchoviansky, J. Balko, P. Svancárek, J. Sedláček, J. Dusza, F. Lofaj, D. Galuseka, *J. Europ. Ceram. Society*, 37(14), (2017) 4297–4306.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ ПОНДЕРОМОТОРНЫХ СИЛ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА (ПИНЧ-ЭФФЕКТА)

О. А. Троицкий

ФГБУН Институт машиноведения им. А. А. Благонравова
Российской академии наук, Москва, 101990 Россия.
e-mail: oatroitsky@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018140

Разработан способ определения поверхностного натяжения жидкого металла с помощью зонной плавки и пондеромоторных сил импульсного тока. Способ может быть легко реализован в лабораторных условиях на небольшой установке зонной плавки с применением проволочных образцов длиной порядка 20–30 см и диаметром примерно 1 мм. Образец укладывается в кварцевую трубку, длина которой меньше, чем протяженность образца на 1–2 см, а внутренний диаметр несколько превышает его диаметр. К концам образца, выходящим из трубки, подсоединяют генератор импульсного тока, а в средней части кварцевой трубки с образцом устанавливают миниатюрная печь кольцевого нагрева. Печь осуществляет локальный нагрев образца в трубке, достаточный для получения расплавленной зоны протяженностью примерно 1 см.

После получения локального расплавления образца через него начинают пропускать импульсный ток нарастающей величины, добавляя через каждую минуту по 5 А средней величины импульсного тока. Указанную операцию проводят до тех пор, пока расплавленная зона внутри печи кольцевого нагрева в средней части трубки не разрушится. Разрушение зоны происходит с разбрызгиванием жидкого металла на внутренние стороны трубки за счет действия пондеромоторных сил импульсного тока или пинч-эффекта за счет

электродинамического сжатия всего образца кольцевым линиями собственного магнитного поля импульсного тока.

Поверхностное натяжение жидкого металла определяется по приведенному далее расчету путем приравнивания энергии собственного магнитного поля тока в объеме расплавленной к энергии (работе) сил поверхностного натяжения металла в объеме той же зоны. Расчет величины поверхностного натяжения расплавленного проводящего материала на основании описанного способа сводится к следующему. Расплавленная зона внутри кварцевой трубки, создаваемая печкой кольцевого нагрева, имеет протяженность $l = 10^{-2}$ м при диаметре проволоки $d = 10^{-3}$ м. По проволоке пропускают импульсный ток со средней силой тока I_m , который вызывает магнитное поле с индукцией на поверхности проволоки, определяемой по известной формуле. Как видно из представленной ниже схемы лабораторной установки, силовые линии поля охватывают всю проволоку, но разрушение происходит лишь расплавленной зоны при достижении током I_m критических значений. Предложенный нами метод определения поверхностного натяжения металла базируется на представлениях, развиваемых в работах [1–7]. Энергия магнитного поля в объеме расплавленной зоны W_m должна быть равна или превышать энергию (работу) A сил поверхностного натяжения жидкого металла, т.е.

$$(1) \quad W_m = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0 \mu} V = \frac{1}{2} \mu_0 \mu H^2 V, \quad A = \sigma S, \quad W_m \geq A,$$

где V и S объем и поверхность расплавленной зоны; σ - коэффициент поверхностного натяжения металла; H - напряженность собственного магнитного поля тока.

Например, при $H = 28600$ А/м и натяжении $0,56$ Дж/м³ (характерные значения для Cd, In и Sn) и параметрах зоны $V = 7,86 \cdot 10^{-9}$ м³, $S = 3,8 \cdot 10^{-5}$ м² получается $W_m = 4,06 \cdot 10^{-6}$ Дж и $A = 2,1 \cdot 10^{-6}$ Дж, т.е. действительно W_m больше A . Из (1) следует, что

$$(2) \quad \sigma = \frac{1}{8\pi^2} \mu \mu_0 \frac{I_m^2}{d}$$

Проверочные эксперименты проводились на проволоках из кадмия длиной 300 см и диаметром 1 мм, уложенных в кварцевые трубки с внутренним диаметром 1,2 мм. Длина расплавленной зоны под влиянием печки кольцевого нагрева составляла 12 мм.

Использовался импульсный ток со следующими параметрами: амплитудные значения тока I_m от 40 до 120 А, длительность импульсов 10^{-4} сек, частота следования импульсов $F = 0,1-0,5$ Гц. Установлено, что при величине тока $I_m = 80$ А расплавленная зона разрушается с разбрызгиванием металла на стенки трубки. Величина разрушающей силы определяется по формуле пинч-эффекта

$$(3) \quad F_m = \mu \frac{H^2}{8\pi} S = 8,85 \cdot 10^{-3} \text{ Н.}$$

Расплавленная зона кадмия внутри кварцевой трубки поддерживалась силами поверхностного натяжения. При температуре примерн 600°C по условиям эксперимента имело место поверхностное натяжение примерно $0,56$ Дж/м³ или $5,6 \cdot 10^{-1}$ Н/м. При указанной выше протяженности зоны расплавления l критическая сила F_m была равна примерно $6,68 \cdot 10^{-3}$ Н, что соответствует расчетным значениям.

Способ не имеет ограничений на тип проводящего материала, поэтому его можно применять также к полупроводникам и другим проводящим материалам.

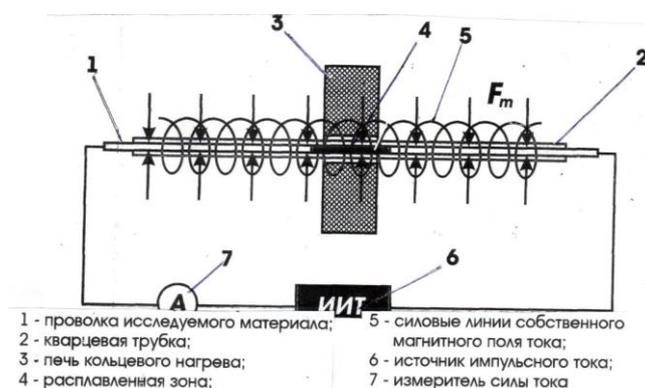


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения поверхностного натяжения металла с помощью пинч-эффекта действия импульсного тока на протяженный, локально расплавленный проводник внутри кварцевой трубки.

Литература

- [1] О. А. Троцкий, О. В. Skvorcov, V. I. Stashenko, KnE Materials Science, (2017) 621–628.
[2] О. А. Троцкий, О. В. Skvorcov, E. A. Pravotorova, V. I. Stashenko, KnE Materials Science, (2017) 611–620.

- [3] О. Б. Скворцов, В. И. Стащенко, О. А. Троицкий, *Машиностроение и инженерное образование*, 1, (2018) 33–42.
- [4] О. А. Троицкий, В. И. Стащенко, О. Б. Скворцов, *Методика оценки распределения тока в электропроводящих элементах. Инженерно-физические проблемы новой техники*, Сб. материалов XIII Всероссийского семинара-совещания, М.: НИИ ИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018.
- [5] О. А. Троицкий, О. Б. Скворцов, В. И. Стащенко, *Возбуждение виброакустических колебаний в проводниках импульсными токами. Колебания и волны в механических системах*, Материалы международной научной конференции, М.: ИМАШ, 2017.
- [6] В. И. Стащенко, О. Б. Скворцов, *Методы контроля тока в экспериментах генерации механических колебаний импульсными токами. Состояние и проблемы измерений*, Сб. материалов XIV Всероссийской научно-технической конференции. НУК ИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, М.: 2017.
- [7] О. А. Троицкий, В. И. Стащенко, Е. А. Правоторова, О. Б. Скворцов, *Магнито-механическое действие импульсного тока в проводнике*, Международная конференция «Живучесть и конструкционное материаловедение»: Труды конференции, М.: Изд-во ИМАШ, 2016.

ДЕЙСТВИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ И РЕЛАКСАЦИЮ НАПРЯЖЕНИЙ ЗА ПРЕДЕЛОМ ТЕКУЧЕСТИ

О. А. Троицкий и В. И. Сташенко

ФГБУН Институт машиноведения им. А. А. Благонравова
Российской академии наук, Москва, 101990 Россия.
E-mail: vis20-11@rambler.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018141

М. Молоцким и В. Флеровым теоретики предсказано [1, 2] что спиновое разупрочнение при электропластической деформации металла возможно. М. Молоцкий предложил провести детальное исследование в металлических образцах, содержащих самые различные парамагнитные примеси. Следует отметить, что экспериментальное доказательство наличие резонансного изменения пластических свойств кристаллов во взаимно перпендикулярных постоянном и СВЧ - магнитных полях в условиях ЭПР впервые было получено Головиным и Маргуновым в работе [3].

Для реализации спинового разупрочнением металла (СРМ) за счет влияния на механические свойства электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) требуется выполнение следующих условий:

- магнитные поля (МП): собственное магнитное поле импульсного тока при прохождении его по металлическому образцу и электромагнитного СВЧ-излучения, охватывающего образец, должны быть скрещены;

- должно быть обеспечено наличие в образцах термодинамически неравновесных процессов, в частности, генерации свежих дислокаций, что обеспечивается активной деформацией образцов при их растяжения с постоянной скоростью или в прерывистом режиме с чередованием

растяжения с паузами релаксации напряжений без снятия нагрузки.

Целью исследований явилось изучение влияния СВЧ-излучения на электропластическую деформацию металла (ЭПДМ).

Методика эксперимента и материалы. Для изучения влияния СВЧ-излучения на механические свойства металлов была выбрана нержавеющей стали 12Х18Н10Т как благоприятный объект для исследований ЭПЭ. В своей основе сталь имеет ферро-магнитные железо и никель, а также парамагнитные примеси, обладающие собственным магнитным моментом и под воздействием внешних полей (под влиянием магнитного поля тока) ориентируются по полю, создавая результирующее поле превышающее внешние. Сталь 12Х18Н10Т содержит титан, который является парамагнитным металлом, причем его парамагнитные свойства возрастают с ростом температуры, что частично реализуется при ЭПДМ. Эти факты позволяют считать сталь 12Х18Н10Т благоприятным объектом.

Была выбрана частота 2,45 ГГц, применяемая в микроволновых СВЧ печах [4]. Передача электромагнитного (ЭМ) излучения от источника СВЧ - излучения - магнетрона к деформируемому образцу осуществлялась с помощью волновода прямоугольного сечения. ЭМ энергия излучалась магнетроном с помощью антенны в виде электрического штыря. Штырь входил в волновод и располагался на расстоянии примерно в четверть длины волны λ . Прямоугольный волновод с одной стороны был закорочен металлической стенкой. Штырь магнетрона излучал электромагнитные волны (ЭМВ) во всех направлениях - прямые в направлении нагрузки (деформируемого образца) и обратные в противоположном направлении к глухой стенке волновода, которые после отражения складывались. Для стандартных волноводов выполняется соотношение $b/a < 0,5$. При $\lambda/a < 2$ в волноводе распространяется единственный вид волн типа H_{10} , которые рекомендованы к использованию. По длине волны можно подобрать размеры сторон a и b [4]. Расстояние от штыря до оси деформируемого образца было кратным длине волны λ . В этом случае значение напряженности электрического поля на образце максимально. За образцом на расстояние $\lambda/4$ волновод

ограничивался глухой стенкой. Длина волновода от одной глухой стенки до другой составила $\lambda + \lambda/2$. Короб волновода был изготовлен из нержавеющей стали с окнами во взаимно перпендикулярных плоскостях для размещения испытуемого образца (рис. 1). В опытах применялось дистанционное управление магнетроном. Ориентацию вектора напряженности E электрического поля СВЧ-излучения меняли поворотом короба волновода относительно деформируемого образца на 90° . Температуру образцов измеряли термопарой во время действия СВЧ-излучения и одиночных импульсов тока. Она не превышала $60\text{--}80^\circ\text{C}$.

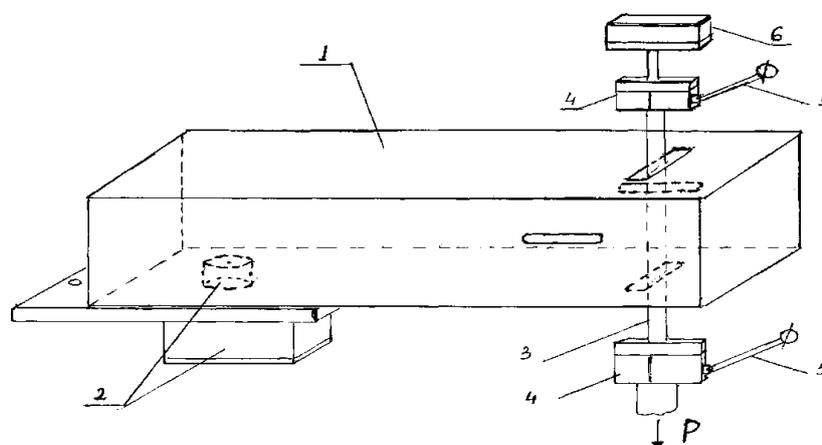


Рис.1. Схема короба волновода (1) с магнетроном (2) для подведения СВЧ-излучения к деформируемому образцу (3), находящегося в захватах (4) с токоподводом (5) и датчиком измерения усилий (6).



Рис. 2. Установка для деформации образцов при действии СВЧ-излучения и импульсов тока. Образец находится внутри волновода, магнетрон в низу. Электромагнитное поле направлено поперек оси образца.

Испытуемый образец из нержавеющей стали 12Х18Н10Т толщиной 0,2 мм, шириной 3 мм длиной рабочей части 28 мм в изолированных зажимах с ток подводами, находится внутри волновода, магнетрон в низу. ЭМ поле E направлено поперек оси образца. Испытания проводятся в горизонтальной разрывной машине ИР 5047-50-10

Результаты эксперимента. Влияние СВЧ-излучения на пластическую деформацию металла изучалось в двух постановках опыта: 1) при активной деформации с разной постоянной скоростью; 2) при релаксации напряжений.

Во время активной деформации образца сначала подавались одиночные импульсы тока плотностью порядка 1000 А/мм^2 , длительностью 250 мкс. Затем, после увеличения нагрузки на 50 Н, подавался импульс тока такой же величины и СВЧ-излучение. На рис. 2 приведен фрагмент машинной диаграммы деформирования образца σ – u , где σ - условные напряжения, u - перемещение захватов машины. На диаграмме резкое снижение деформирующего напряжения (скачки напряжений, вызванные импульсами тока в сторону разупрочнения металла) чередовалось со скачками тока и СВЧ-излучения. Ориентация поля E СВЧ-излучения была поперечная. Электропластическое действие импульсного тока на пластическую деформацию нержавеющей стали усиливалось в присутствии СВЧ-излучения, особенно при продольной ориентации поля E . Увеличение скачков снижения напряжения указывает на дополнительное воздействие СВЧ-излучения на активную деформацию металла. Небольшое тепловое действие тока и СВЧ не вызывало скачков напряжений.

Во второй постановке опыта при релаксации механических напряжений во время кратковременных остановках растяжения образцов с паузами по 3 мин без разгрузок оценивалась величина релаксации напряжений при разных вариантах внешнего и внутреннего энергетического воздействия. Растяжения перед каждой новой серией измерений начиналось с более высокой нагрузки и так вплоть до разрушения образца. Каждая новая серия измерений начиналась при достижении уровня нагрузки на 50–100 Н больше прежнего.

Каждая серия измерений состояли из четырех пауз: а) без какого-либо воздействия; б) с воздействием СВЧ-излучением при

разной ориентации вектора E ; в) с воздействием импульсами тока; г) с совместным действием СВЧ-излучения и импульсов тока. Результаты исследований совместного воздействия импульсов электрического тока, пропускаемых через металлический образец, и микроволнового облучения приведены на рис. 3.

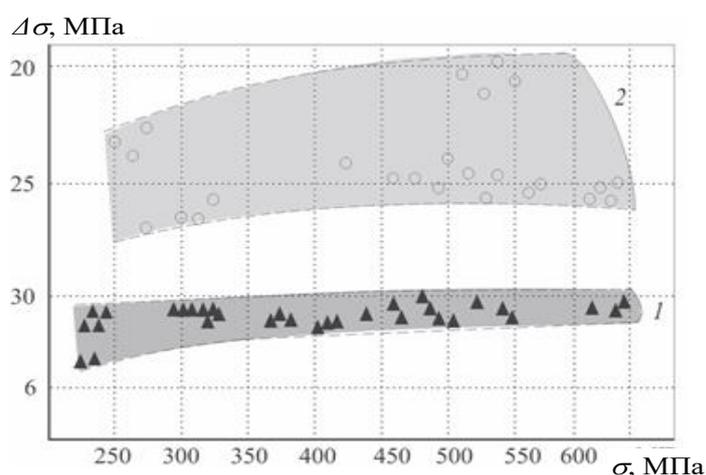


Рис. 3. Зависимость снижений механических напряжений $\Delta\sigma$ от приложенного механического напряжения σ под действием импульсов электрического тока (область 1 в границах пунктирных линий), а также импульсного электрического тока и микроволнового облучения (область 2 в границах пунктирных линий).

На одном образце удавалось проводить по 12–16 измерений. По достижению нагрузки в 1400–1500 Н образец, как правило, разрушался в шейке. Падения нагрузки за первые 2–3 с происходил с увеличением уровня приложенных напряжений. При этом совместное действие тока и СВЧ-излучения дает релаксацию в пределах 14,6–22,5%, если поле E поперечно. При действии поля вектора E продольно относительно оси испытуемого образца эффект совместного действия достигает 30%.

Как следует из приведенных данных (таблица 1), электропластическое действие импульсного тока [1, 5] на пластическую деформацию нержавеющей стали усиливалось в присутствии СВЧ-излучения. Снижение нагрузки за счет нагрева образца вычиталась из эффекта воздействия.

Таблица 1. Величина снижения нагрузки при остановках привода машины за полную паузу релаксации напряжении в течение 3 мин при различных видах испытаний.

Виды действий	Диапазоны измерений усилий F и скачки нагрузки $\Delta F/F$	
	F , кН	$\Delta F/F$, %
Без какого-либо действия	1–1,45	8,6–8,8
Импульсы тока	1–1,45	16,8–17,5
Поле E поперечно:		
- СВЧ-излучение	1–1,45	11,2–11,4
- действие тока и СВЧ-излучения	1–1,45	21,9–22,5
Поле E продольно:		
- СВЧ-излучение	1–1,45	11,9–12,3
- действие тока и СВЧ-излучения	1–1,45	29,8–30,0

Выводы: 1. Получены свидетельства наличия влияния электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в структурных дефектах, участвующих в пластической деформации, на изменение пластичности проводящего материала. 2. Обнаружено значительное влияние СВЧ-излучения на ЭПЭ в опытах с релаксацией приложенных напряжений в деформируемом металле. 3. Указанный результат подтверждается данными по активной деформации образцов в поле СВЧ-излучения.

Литература

- [1] М. Molotskii, *Philosophical Magazine*, 83(12), (2003) 1421.
 [2] М. Молоцкий, *ФТТ*, 22(10), (1991) 3112.
 [3] Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, *ЖЭТФ*, 115(2), (1999) 605–624.
 [4] Г. Уотсон, СВЧ-полупроводниковые приборы и их применение: пер. с англ. М.: Мир, 1972.
 [5] Л. Б. Зуев, В. Е. Громов, И. Ф. Курилова и др., *Докл. АН СССР*, 239(1), (1978) 84–87.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ YSZ И Al_2MgO_4 , ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СПАРК- ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, Е. Ф. Полисадова, В. Д. Пайгин,
Д. Т. Валиев и С. А. Степанов**

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, Томск, 634050 Россия.
e-mail: khasanov@tpu.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018142

Спеканием в искровых разрядах плазмы (ИПС) при различных значениях давления подпрессовки и температуры изготовлены оптически прозрачные керамики на основе $MgAl_2O_4$. (чистая алюмо-магниева шпинель и с добавками люминофоров Eu_2O_3 , CeO_2 , $ZrO_2-10\%Y_2O_3$ (YSZ)). Образцы спекались в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 2,5 мм с применением установки SPS 515S (SPS SYNTEX INC.).

Представлены результаты экспериментальных исследований кинетики усадки YSZ при ИПС (рис. 1). В оптимальном режиме ИПС ($15^\circ C/мин$, 100 МПа, $1300^\circ C$, 10 мин) получена плотность керамики 99,8%, оптическая прозрачность в видимом диапазоне 50,7%, в ИК-диапазоне 70% (рис. 2).

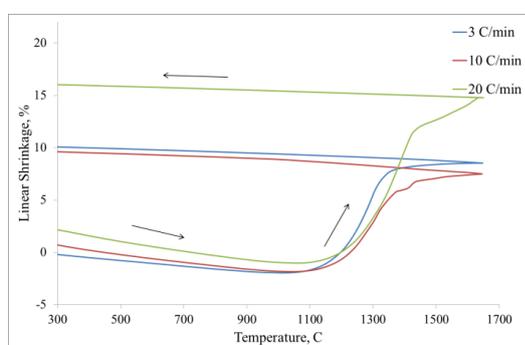


Рис. 1. Усадка YSZ при различных скоростях нагрева в процессе ИПС. Давление прессования 100 МПа.

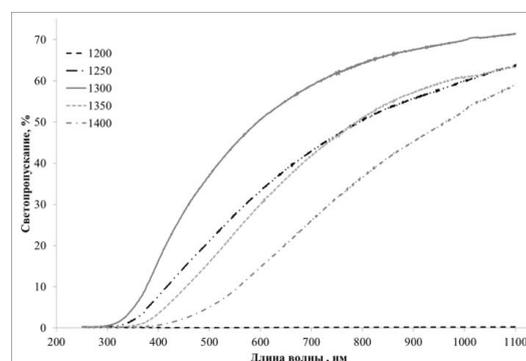


Рис. 2. Спектры светопропускания YSZ-керамики, спеченной при разных температурах ИПС.

Сопоставление упруго-пластических свойств образцов прозрачной YSZ-керамики (микротвердость, трещиностойкость, модуль Юнга, ползучесть при индентировании) представлено в Таблице 1.

Таблица 1.

Источник данных	T , °C	H_v , ГПа	K_{IC} , МПа*М ^{1/2}	E , ГПа	C_{it} , %
Настоящая работа	1200	15,32±1,21	3,35±0,06	160,5±1,4	1,61±0,1
	1250	15,39±0,53	2,28±0,04	168,1±1,5	1,54±0,16
	1300	16,87±0,65	2,98±0,06	169,4±2,9	1,43±0,22
	1350	16,7±0,28	2,81±0,06	170,9±1,2	1,69±0,29
	1400	14,52±1,29	1,95±0,04	148,3±4,2	1,89±0,22
Свободное спекание [1]	-	11,8	1,8	200	-
SPS [2]	1000	13,2	-	-	-
SPS [3]	1300	12,6–13,6	1,3–1,5	-	-
Монокристалл [4]	-	15,6	2,01	-	-
ГИП [5]	1300	15,02	1,47	218	-
SPS [6]	1200	-	3	-	-

Керамика алюмо-магниевого шпинели (АМШ) $MgAl_2O_4$ с добавками люминофоров Eu_2O_3 , CeO_2 спекалась методом ИПС при 1400°C, 72 МПа, скорости нагрева 5°C/мин и длительности 10 мин. Получена керамика с плотностью 99,5%. Прозрачность $MgAl_2O_4$ керамики в видимом диапазоне (на длине волны 550 нм) составила 72,6% [7].

Спектры оптической прозрачности образцов керамики на основе АМШ показаны на рис. 3а, спектры возбуждения и фотолюминесценции – на рис. 3б.

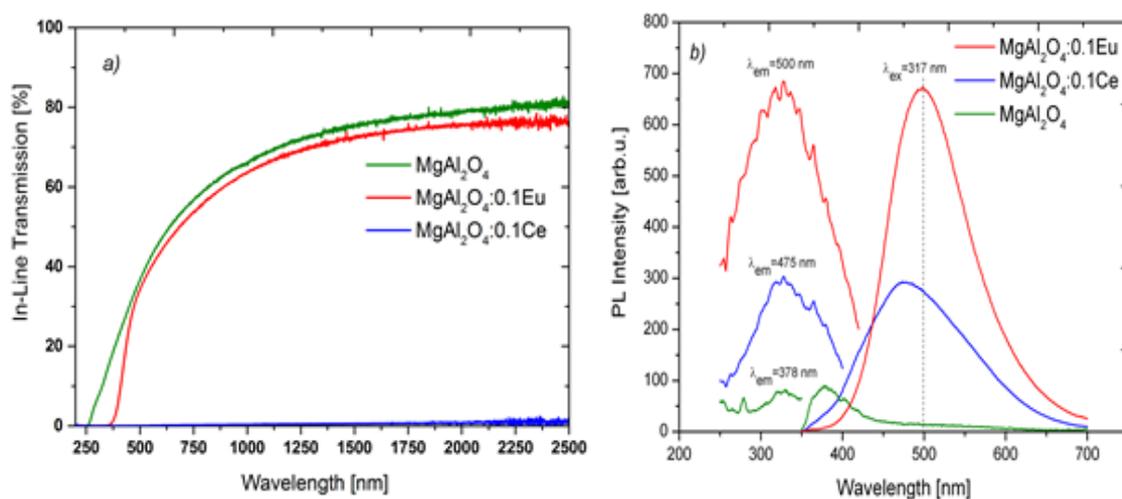


Рис. 3. Спектры оптической прозрачности (а), возбуждения и фотолюминесценции (б) образцов керамики на основе АМШ.

Спектры фотолюминесценции (PL) измерялись при комнатной температуре на спектрометре Agilent Cary Eclipse с применением ксеноновой лампы мощностью 150 Вт в качестве источника возбуждения.

Определены спектры катодолюминесценции образцов керамики АМШ с применением спектрометрии с временным разрешением в наносекундном и миллисекундном диапазонах. Для возбуждения катодолюминесценции использовался малогабаритный сильноточный ускоритель электронов, входящий в состав импульсного оптического спектрометра [8]. Сильноточные электронные пучки позволяют достигать высоких значений плотности мощности на поверхности исследуемого образца, и соответственно, получать интенсивный сигнал вспышки свечения. Исследование образцов люминофоров проводилось при плотности мощности $\sim 10^7$ Вт/см², образцы находились в вакууме при остаточном давлении не хуже 10^{-3} мм. рт. ст. Регистрация спектров свечения осуществлялась высокочувствительным оптоволоконным спектрометром AvaSpec 2048L-USB2. Синхронизация осуществлялась с помощью генератора ГИ-1. Запуск спектрофотометра осуществлялся после запуска ускорителя.

Спектры катодолюминесценции чистой керамики АМШ и образцов АМШ с люминофорами из редкоземельных элементов (РЗЭ) Се, Еu представлены на рис. 4а.

Для оценки оптического качества объемных прозрачных керамик в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра предложен критерий оптимизации SPS процессов (температуры, приложенного давления подпрессовки, скорости нагрева, длительности спекания). Критерий основан на коэффициентах аппроксимации оптической плотности в зависимости от длины волны, с учетом толщины образца и поглощения светового потока [9]. На основе анализа полученных экспериментальных результатов предложен методический подход для оптимизации условий спекания в искровых разрядах плазмы с целью увеличения прозрачности керамик в заданных спектральных диапазонах. В методике не применяются характеристики микроструктуры спеченных образцов, а используется критерий оптимизации на основе уравнения, описывающего зависимость

оптической плотности, нормированной на толщину образца, от длины волны спектра.

Результаты показывают, что кинетика затухания люминесценции керамики алюмомагниевого шпинели при возбуждении электронным пучком в наносекундном диапазоне описывается суммой двух экспонент с характеристическими временами затухания люминесценции $\tau_1 \sim 33 \pm 2$ нс и $\tau_2 \sim 850 \pm 50$ нс, независимо от наличия люминофоров из РЗЭ. Спектры катодолюминесценции керамики АМШ состоят из нескольких диапазонов излучения: 2.72, 3.01, 3.37, 3.63–3.82 эВ, обусловленных F-центрами.

Таким образом, введение в керамику АМШ в качестве люминофоров РЗЭ Ce^{3+} , Eu^{2+} приводит к изменению соотношения интенсивности излучений в этих диапазонах как в «синем», так и в «красном» диапазонах спектра, что указывает на возможность управлять цветом люминесценции в АМШ керамике путем подбора оптимальных составов и концентраций люминофоров из РЗЭ.

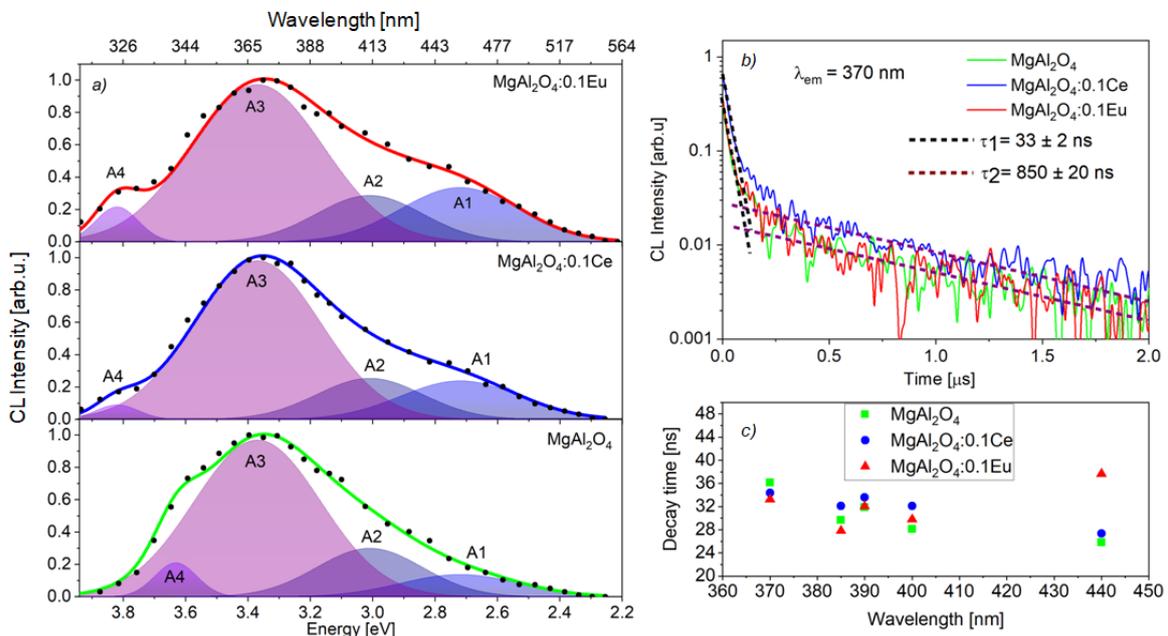


Рис. 4. Спектры катодолюминесценции керамических образцов на основе АМШ (а), кинетика затухания свечения (б), зависимость времени затухания от длины волны (с).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01233.

Литература

- [1] I. Yamashita, et al., TOSOH Research & Technology Review, 53, (2009) 11–16.
- [2] U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, et al., Adv. Funct. Mater., 17, (2007) 3267–3273.
- [3] P. Dahl, I. Kaus, et al., Cer. Int., 33, (2007) 1603–1610.
- [4] G. A. Gogotsi, S. N. Dub, et al., J. Eur. Cer. Soc., 15, (1995) 405–413.
- [5] L. Donzel, S. G. Roberts, J. Eur. Cer. Soc., 20, (2000) 2457–2462.
- [6] S. R. Casolco, J. Xu, et al., Scripta Mater., 58, (2008) 516–519.
- [7] D. Valiev, O. Khasanov, et al., Cer. Int., (2018).
- [8] В. И. Корепанов и др., Известия вузов. Физика, 3, (2004) 22–30.
- [9] O. Khasanov, E. Dvilis, et al., J. Cer. Sci. Tech., 8, (2017) 161–168.

ТОЧНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СВС В СИСТЕМАХ Ti–В И Ti–С НА ОСНОВЕ CALPHAD- ПОДХОДА

Б. Б. Хина

Физико-технический институт НАН Беларуси,
Минск, 220141 Беларусь
e-mail: khina_brs@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018143

Термодинамический расчет адиабатической температуры горения T_{ad} широко применяется в теории и практике СВС для оценки возможности протекания СВС, при конструировании реакторов, и служит предварительным этапом для создания более сложных математических моделей процессов фазообразования. Сравнение результатов расчетов с экспериментом позволяет судить о равновесном или неравновесном характере протекания процесса.

Для простого случая, когда в системе протекает одна экзотермическая реакция с большой по абсолютной величине отрицательной энергией Гиббса, величину T_{ad} можно оценить из условия баланса энтальпии изолированной системы в приближении полного превращения реагентов в продукты [1]. Для многокомпонентных многофазных систем значение T_{ad} и равновесный состав при T_{ad} можно рассчитать с помощью специализированной (ИСМАН-ТЕРМО [2]) или универсальной компьютерной программы, например АСТРА-4 [3] и ее Windows-версия *Terra*. Такие программы оснащены базой термодинамических данных для неорганических веществ, которая основана на классических справочниках [4, 5]. При этом все соединения рассматриваются как стехиометрические.

В таком подходе весьма трудно или невозможно учесть влияние нестехиометричности продуктов (соединений, твердых растворов и расплавов) на их термодинамические параметры (энергию Гиббса G и энтальпию H) и, соответственно, на

величину T_{ad} и равновесный состав системы при этой температуре. Вместе с тем известно, что вклад избыточной энтальпии смешения в общую величину G и H в твердых нестехиометрических соединениях даже при комнатной температуре может быть весьма существенным.

В связи с этим целью работы является создание метода точного расчета величины T_{ad} и равновесного состава продуктов (расплава и твердого тугоплавкого соединения) для бинарных систем Ti–B и Ti–C основе CALPAD-подхода (CALculation of PHase Diagrams) [6].

В рамках CALPAD-подхода параметры G и H бинарного расплава Ti–B, Ti–C в расчете на 1 моль описываются моделью регулярного раствора

$$\begin{aligned} G_l &= x_A G_A^l + x_{Ti} G_{Ti}^l + H_{ex}^l + RT(x_A \ln x_A + x_{Ti} \ln x_{Ti}), \\ H_l &= x_A H_A^l + x_{Ti} H_{Ti}^l + H_{ex}^l. \end{aligned} \quad (1)$$

где G_i^l и H_i^l – энергия Гиббса и энтальпия чистого компонента i в жидком состоянии, H_{ex}^l – избыточная энтальпия смешения, связанная с химическим взаимодействием атомов, x_i – атомная доля i -го компонента, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, A означает неметалл (B или C).

Избыточная энтальпия смешения бинарного расплава Ti–A, $A \equiv B, C$ описывается полиномом Редлиха-Кистера-Муггиану [6–8]:

$$H_{ex}^l = x_A x_{Ti} L_{ATi}^l, \quad L_{ATi}^l = \sum_n^n L_{ATi}^l (x_A - x_{Ti})^n, \quad n \geq 0, \quad (2)$$

Для чистых элементов величины G_i^l и H_i^l , $i \equiv Ti, B, C$, входящие в выражения (1) и (2), определяются на основе базы данных SGTE [9].

Термодинамические свойства фаз TiB_2 , TiB и TiC , которые имеют некоторую область гомогенности и состоят из двух подрешеток, описываются моделью Хиллерта-Стэффансона [10], конкретный вид которой связан со структурой фазы.

Для фазы TiB_2 используется структурная модель $(Ti_{y'_i} B_{y'_i})_1 (B_{y''_i} Ti_{y''_i})_2$, где y'_i и y''_i , $i \equiv B, Ti$, означают доли атомов сорта i в первой (') и второй (") подрешетках [7]. Энергия Гиббса на 1 моль данной формульной единицы записывается как

$$G_{TiB_2} = G_{ref} + H_{ex} + RT[(y'_{Ti} \ln y'_{Ti} + y'_B \ln y'_B) + 2(y''_{Ti} \ln y''_{Ti} + y''_B \ln y''_B)], \quad (3)$$

$$H_{TiB_2} = H_{ref} + H_{ex},$$

$$G_{ref} = y'_{Ti} y''_B G_{Ti:B} + y'_B y''_{Ti} G_{B:Ti} + y'_{Ti} y''_{Ti} G_{Ti:Ti} + y'_B y''_B G_{B:B}, \quad (4)$$

$$H_{ref} = y'_{Ti} y''_B H_{Ti:B} + y'_B y''_{Ti} H_{B:Ti} + y'_{Ti} y''_{Ti} H_{Ti:Ti} + y'_B y''_B H_{B:B}, \quad (5)$$

$$H_{ex} = y'_{Ti} y'_B y''_B L_{Ti:B:B} + y'_{Ti} y'_B y''_{Ti} L_{Ti:B:Ti} + y'_{Ti} y''_B y''_{Ti} L_{Ti:B:Ti} + y'_B y''_B y''_{Ti} L_{B:B:Ti}. \quad (6)$$

Фаза TiB описывается структурной моделью $(Ti)_1(B_{y_B} Ti_{y_{Ti}})_1$, и на формульную единицу имеем [7]

$$G_{TiB} = G_{ref} + H_{ex} + RT(y_B \ln y_B + y_{Ti} \ln y_{Ti}), \quad G_{ref} = y_B G_{Ti:B} + y_{Ti} G_{Ti:Ti}, \quad (7)$$

$$H_{TiB} = H_{ref} + H_{ex}, \quad H_{ex} = y_B y_{Ti} {}^0L_{Ti:B:Ti}.$$

Фаза Ti₃B₄ рассматривается как стехиометрическое соединение.

Фаза TiC описывается структурной формулой $(Ti)_1(C_{y_C} Va_{y_{Va}})_1$, где Va – вакансии в подрешетке углерода [8], и ее параметры имеют вид

$$G_{TiC} = G_{ref} + H_{ex} + RT(y''_C \ln y''_C + y''_{Va} \ln y''_{Va}), \quad H_{TiC} = H_{ref} + H_{ex}, \quad (8)$$

$$G_{ref} = y''_C G_{Ti:C} + y''_{Va} G_{Ti:Va}, \quad H_{ref} = y''_C H_{Ti:C} + y''_{Va} H_{Ti:Va}. \quad (9)$$

Энтальпийные параметры, входящие в формулы (3), (5), (7)–(9), определяются из соответствующих энергий Гиббса, которые приведены в работах по расчету диаграмм состояния Ti–B [7] и Ti–C [8], с помощью соотношения

$$H = G - T(\partial G / \partial T). \quad (10)$$

Значение T_{ad} определяется из условия баланса энтальпии

$$x_A H_A(T_0) + (1 - x_A) H_{Ti}^{hcp}(T_0) = H_{pr}(x_A, T_{ad}), \quad A \equiv B, C, \quad (11)$$

где x_A – исходный состав шихты, $T_0 = 298$ К – начальная температура, $H_{pr}(T_{ad})$ – энтальпия продуктов взаимодействия при T_{ad} .

Конкретный вид выражения (11) зависит от того, в какую область бинарной диаграммы попадает точка с координатами $[x_A, T_{ad}]$. Поэтому для расчета величины $T_{ad}(x_A)$ необходимо одновременно выполнять расчет фрагмента бинарной диаграммы состояния из условия равенства химических потенциалов

компонентов, и на каждом шаге уточнять решения путем итераций.

Результаты расчетов для систем Ti–B и Ti–C приведены на рис. 1. Расчет на основе CALPHAD-подхода является физически строгим и позволяет учесть влияние нестехиометричности продуктов, т.е. избыточной энтальпии смешения, на величину T_{ad} . На основании полученных кривых $T_{ad}(x_A)$ в разных областях диаграммы состояния можно, на основе сравнения с экспериментальными данными, судить о механизме фазообразования в волне СВС.

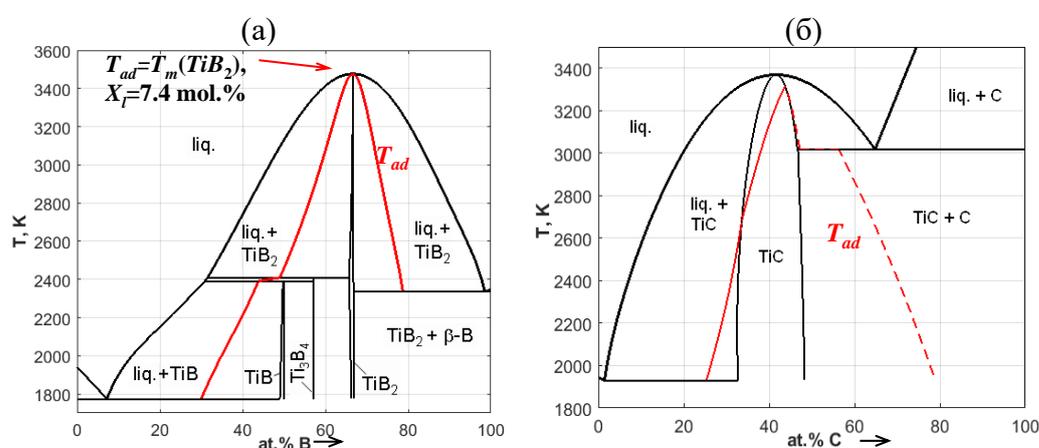


Рис. 1. Рассчитанные фрагменты диаграмм фазового равновесия Ti–B (а) и Ti–C (б) и адиабатическая температура СВС T_{ad} (красные линии).

Литература

- [1] Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Проблемы горения в химической технологии и металлургии. Под. ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, ОИХФ, 1975, с. 174–188.
- [2] A. Shiryayev, Int. J. SHS, 14(4), (1995) 351–362.
- [3] Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусков, Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах, М., Металлургия, 1994.
- [4] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th edition. Oxford, Pergamon Press, 1979.
- [5] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd edition. New York, NY, VCH Publishers, 1995.

- [6] H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, Cambridge University Press, 2007.
- [7] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova, J. Alloys Comp., 448, (2008) 185–194.
- [8] K. Frisk, Calphad, 27(4), (2003) 367–373.
- [9] A. T. Dinsdale, Calphad, 15, (1991) 317–425.
- [10] M. Hillert, L.-I. Staffansson, Acta Chemica Scandinavica, 24, (1970) 3618–3626.
- [11] B. B. Khina, B. Formanek, I. Solpan, Physica B: Condensed Matter, 355, (2005) 14–31.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА РАЗБУХАНИЯ СТРУИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

А. П. Чижиков, П. М. Бажин и А. М. Столин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: chij@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018144

В современной промышленности широко распространены различные виды оксидной керамики в качестве высокотемпературных материалов [1–3]. Благодаря таким своим свойствам, как высокая твердость, химическая инертность, термостойкость и др., они применяются в качестве огнеупоров, для футеровки печей, из них изготавливают различные тигли для плавки металлов и т.д. На сегодняшний день существует множество методов получения изделий из оксидной керамики, различные виды прессования, спекания, шликерного литья. Все они обладают как своими преимуществами, так и недостатками, однако их общей чертой является высокое энергопотребление. В качестве альтернативы для синтеза керамических материалов довольно широкое распространение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. При этом синтезированный продукт обычно получается в виде твердого спека или порошка.

Для получения компактных керамических изделий в ИСМАН был разработан метод СВС-экструзии [5], который за счет сочетания процессов горения в режиме СВС и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования позволяет в одну технологическую стадию получать изделия заданной формы и размера из порошков исходных компонентов. Схема реализации метода приведена на рис. 1: прессованная порошковая заготовка помещается в специальную пресс-форму,

при помощи инициирующего устройства запускается процесс СВС, волна горения проходит по образцу. После определенного времени задержки прикладывается внешнее давление, после чего горячая масса синтезированного материала через формующую матрицу выдавливается в калибр. Такая схема процесса позволяет достичь высокой степени деформации материала, что дает возможность получать изделия, близкие по плотности к теоретической.

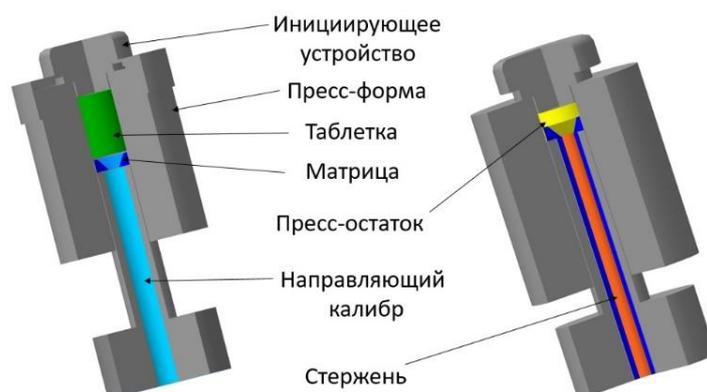


Рис. 1. Схема процесса СВС-экструзии.

Обычно в технологической практике СВС-экструзии формованию подвергаются кристаллические материалы, обладающие способностью к пластическому течению при высоких температурах. Однако если в ходе реакции образуется большое количество жидкой фазы, а процесс выдавливания начинается до ее кристаллизации, то в ходе экструзии в калибре формируется полый стержень (рис. 2).



Рис. 2. Пример внешнего вида полученных полых стержней.

Формирование таких стержней можно объяснить возникновением эффекта разбухания струи в процессе экструзии. Данный эффект хорошо изучен в технологии полимеров и заключается в увеличении диаметра струи материала в 3–4 раза

при выдавливании его через узкий канал небольшой длины [6]. Возникновение данного эффекта в полимерных жидкостях связано с их структурой, а именно наличием длинных полимерных цепочек, а также их полидисперсностью. Благодаря такой структуре полимерные жидкости могут обладать вязкоупругими свойствами. При больших скоростях деформации при выдавливании в узкий канал в материале накапливается упругая деформация, которая при выходе из канала релаксирует, приводя к увеличению диаметра струи.

Структура СВС-материалов не похожа на структуру полимеров. Однако возникновение схожего эффекта можно объяснить проявлением вязкоупругих свойств у продуктов горения при экструзии. Это может быть связано с тем, что в ходе СВС образуется большое количество жидкой фазы за счет легкоплавких исходных компонентов. Одновременно с образованием расплава в зоне горения происходит образование полидисперсных тугоплавких продуктов синтеза. Таким образом за зоной горения образуется расплав с распределенными по нему закристаллизовавшимися частицами продуктов синтеза разного размера, т.е. вязкоупругая жидкость, аналогичная по структуре расплаву полимеров.

В данной работе методом СВС-экструзии были получены керамические стержни на основе оксида алюминия длиной более 100 мм, диаметром 6 мм и внутренним диаметром 3 мм, которые могут найти практическое применение как элементы цилиндрических тиглей в металлургии.

Литература

- [1] Z. G. Wang et al., J. Am. Ceram. Soc., 101, (2018) 3773–3779.
- [2] Y. Q. Chen et al., Ceram. Int., 43, (2017) 14599–14607.
- [3] X. D. Dang et al., Mater. Res. Express., 4, (2017) 9, Art. no. 065015.
- [4] A. S. Konstantinov, P. M. Bazhin, A. M. Stolin, E. V. Kostitsyna, A. S. Ignatov, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 108, (2018) 79–88.
- [5] P. M. Bazhin, A. S. Savel'ev, A. M. Stolin, A. V. Aborkin, Refract. Ind. Ceram., 58, (2017) 35–38.
- [6] E. Mitsoulis, S. G. Hatzikiriakos, Int. Polym. Proc., 27, (2012) 535–546.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ФРОНТАЛЬНОГО СИНТЕЗА В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСПЛАВЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ И В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

К. Г. Шкадинский¹, Н. И. Озерковская² и П. М. Кришеник²

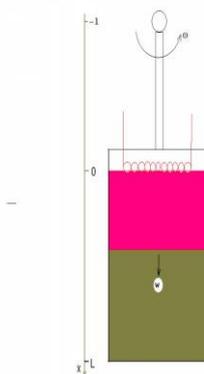
¹ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
e-mail: shkad@ficp.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018145

Горение высококалорийных смесей используется в высокотемпературном синтезе [1] для получения целевых продуктов (см. рис. 1). Оно протекает в экстремальных условиях: высокие температуры и давления, разброс расплава, взрывоопасный динамический фронтальный режим. В предлагаемой математической модели выделяются три основных стадии процесса: горение; гравитационная (или центробежная) сепарация среды (металлическая фаза, керамика, газ-окислитель); остывание и кристаллизация продуктов. Управление процессом достигается за счет изменения температуры химического взаимодействия; изменения давления или центробежных сил; изменения состава и дисперсности исходной смеси. плотности исходной смеси. Желательно предварительно методами математического моделирования исследовать реальную динамику процесса (когда стадии взаимодействуют), что реализуется в эксперименте и понимать причинно – следственные связи экзотермического взаимодействия. Фронт распространяется в квазистационарном режиме. Процесс экзотермического химического взаимодействия смеси конденсированных реагентов

исследуется в рамках механики многокомпонентных химически активных сплошных сред [2]. Процесс экзотермического превращения сложный, соответственно его математическая модель громоздкая для изложения в тезисах. С ней можно ознакомиться по публикации [3], здесь ограничимся кратким описанием. Анализ процесса проводится на примере взаимодействия ($3\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$) с учетом распада твердого окисла NiO на металлический никель и кислород при температуре выше 1503 К. Учитывается, что к этому моменту в пористом составе в зоне прогрева фронта синтеза присутствует расплавленный Al. Предполагается, что в условиях воздействия центробежных сил тугоплавкая окисная пленка частично растворяется и разрушается, и частично восстанавливается при взаимодействии кислорода с алюминием. Учитывается формирование интерметаллида при взаимодействии никеля и алюминия. При увеличении температуры изначально прочный скелет пористой массы превращается в подвижный жидкий расплав, который в условиях центрифуги поджимается к исходной пористой среде.



В условиях экзотермического превращения гетерогенной смесевой системы за фронтом горения формируется суспензия жидкого металла, жидкой керамики и окислителя с некоторыми характерными размерами компонент и индивидуальными скоростями перемещения. Участвующие в химическом взаимодействии реагенты изменяют свою массу, а, следовательно, изменяется и поле центробежных сил. В конденсированном состоянии диффузионный перенос сосредоточен в зоне реакции и частично учитывается макрокинетическим описанием скорости химического

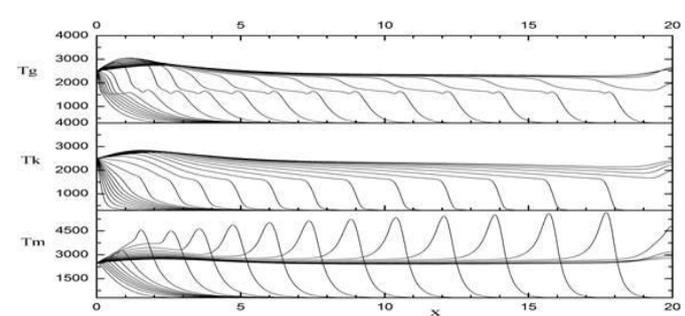
взаимодействия. Для учета влияния конвективного переноса компонентов гетерогенной смеси в процессе горения в математической модели выделены три группы, из которых состоит система: металл, керамика и газ-окислитель. Анализ горения проводится с помощью трехскоростной, трехтемпературной модели, полагая, что в каждой группе характеристики среды зависят от ее местоположения.

Законы сохранения импульса для металла, керамики и газа-окислителя в условиях низкоскоростного по сравнению со скоростью звука движения смесевой среды сводятся к балансу основных сил, воздействующих на среду. Для компоненты металла: градиент давления, умноженный на площадь поперечного сечения уравнивается силами центробежного воздействия на частицы металла, находящиеся в эмульсии, и силами вязкого взаимодействия с другими компонентами эмульсии при их относительном движении. Математическая модель учитывает обмен импульса между компонентами при массообмене в процессе горения. Учитывается, что центробежная сила зависит от расстояния от оси центрифуги до открытой поверхности реактора. Аналогичные уравнения справедливы для керамики и газа.

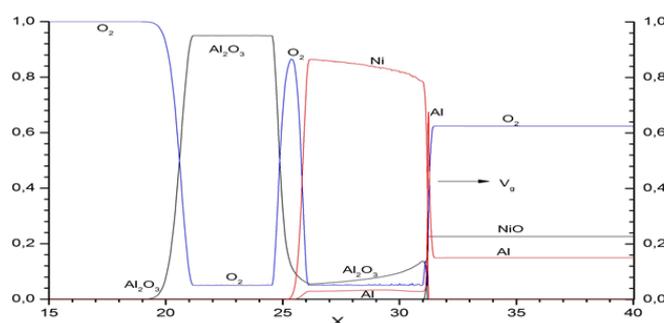
Законы сохранения энергии характеризуются уравнениями теплопроводности для трех групп (металла, керамики и газа) с учетом подвижности компонент эмульсии и теплообмена между группами и внешней средой. В качестве основных источников тепловыделения учитывается экзотермический характер химического взаимодействия в группе, обмен энергией, обусловленный массопереносом между группами в ходе горения.

Для анализа задачи используется квазигидростатическое приближение, так как процесс горения реализуется при скоростях движения компонентов смесевой среды существенно меньших скоростей звука. Как и в [3], в предложенной модели возникает малый параметр, приводящий к ее сингулярности. Жидкие продукты горения переходят в напряженное состояние, меняющееся по мере изменения состава (плотности) и удаленности его от оси центрифуги. В условиях гидростатического равновесия в смесевой системе в процессе горения определяется эволюцию давления в подвижной среде. С помощью

предложенной модели, численного анализа нелинейной системы уравнений с соответствующими краевыми условиями, определены скорости движения газа, металла и керамики. Результаты численного моделирования динамики процесса горения представлены на пространственно-временных графиках температуры, удельной доли химических реагентов и скоростей их конвективного переноса. Инициирование процесса осуществляется высокотемпературным источником (спиралью) с открытого торца реактора ($x = 0$). Формируется фронтальный процесс экзотермического химического взаимодействия смесового состава.



Пример численного расчета эволюции расплава (его усадки и изменения состава) представлен на рисунке 3. Модель позволяет определять мгновенную скорость распространения фронта, периодический (пульсирующий) режим горения и многое другое. Например, на рис.2 видно, что в окрестности зоны реакции температура металлической фазы может принимать сверхадиабатические значения. Это объясняется температурной неоднородностью смесового состава и существенно влияет на скорость распространения фронта.

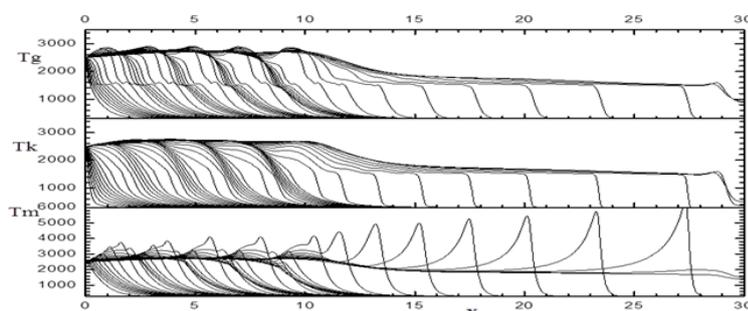


Математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных,

отражающих законы макрокинетики в подвижных сплошных средах (законы сохранения масс компонент с источниками, обусловленными химическим взаимодействием), законы сохранения импульса (с учетом основных действующих сил), законы сохранения энергии (с учетом главных источников экзотермического химического взаимодействия, теплообмена в неоднородной среде и др.). В модели в упрощенной форме учтены изменение фазового состояния среды (твердая среда при увеличении приобретает подвижность) и уравнения состояния взаимодействующих сред (в частности газ предполагается идеальным). Смесевая среда рассматривается как смесь взаимопроникаемых континуумов с указанием удельного объема для каждой компоненты. Известно (см. [2]), что такие модели требуют дополнительного анализа математической корректности. Она относится к так называемому классу “жестких” систем, которые характеризуются наличием шкалы больших и малых характерных пространственно-временных параметров. Это приводит к возникновению подвижных пограничных слоёв сложной структуры (фронтальных режимов). Для таких систем характерны процессы сингулярного вырождения с соответствующим изменением свойств (например, переходы параболической системы к эллиптическому виду, проблема существования гладких решений и появления обобщённых решений и т.п.). Для таких систем возникает необходимость разработки эффективных, индивидуальных, приближенных методов решения [2, 3]. Исследование решения осуществлялось разностными методами. Применялась адаптирующаяся к динамике решения переменная по времени и пространству разностная сетка. Разностная аппроксимация уравнений удовлетворяла характерным для подобных задач требованиям: высокий порядок аппроксимации, линейность результирующей разностной системы, консервативность, использование неявных схем (с целью уменьшения ограничений на выбор шага по времени и обеспечения физической корректности приближенного решения). Разумеется, использовались эффективные методы решения задач химической кинетики, задач тепломассопереноса и газодинамики. Отметим, что стремление упростить модель сопровождается использованием интуитивных гипотез.

Примером может служить использование идеи взаимопроникающих сплошных сред. При движении многокомпонентной эмульсии несжимаемых реагентов надо учитывать возможность отсутствия реального объёма для их размещения. Необходимо вводить механизм межкомпонентного взаимодействия (может быть искусственный). С такого рода проблемой сталкиваются в газодинамических расчётах для описания ударных волн, когда вводят искусственную вязкость для описания разрывных решений.

Математическая модель нацелена на получение новой физической и химической информации в динамике фронтального экзотермического превращения. Мы получаем информацию о стадии зажигания, о процессе догорания в окрестности донной части реактора (особенности, обусловленные наличием избытка энтальпии во фронте). Фронт горения может распространяться в периодическом, пульсирующем режиме. Существуют критические условия перехода с пульсирующего режима горения на стационарный режим.



Модель легко трансформируется на широкий круг высокоэнергетических порошковых составов путём смены макрокинетики взаимодействия.

Литература

- [1] Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид, Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Изд. Дом МИСиС, Москва, 2011.
- [2] Р. И. Нигматулин, Динамика многофазных сред. Ч. 1, Наука. Гл. ред. Физ.-мат. Лит, Москва, 1987.
- [3] К. Г. Шкадинский, Хим. физика, 33(6), (2014) 42–46.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОФАЗНОГО ПРОДУКТА В СИСТЕМЕ НИОБИЙ–КРЕМНИЙ

О. А. Шкода

ФГБУН Томский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, 634021 Россия
e-mail: O.Shkoda@dsm.tsc.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018146

Представлены результаты исследований влияния предварительной механической активации (МА) в низкоэнергетической порошковой смеси ниобий–кремний на последующий послойный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и получение однофазного синтезированного продукта состава $NbSi_2$.

МА широко используется как предварительный этап перед проведением СВС для слабо экзотермических систем, к которым относится Nb–Si система [1–4]. Среди тугоплавких материалов наиболее перспективными являются материалы на основе системы ниобий – кремний с плавлением выше 1700°C . Поэтому, получение продуктов этой системы строго заданного состава (в т.ч. и однофазного) имеет практическое значение. Во время МА происходят структурные изменения в порошковой смеси, меняется масштаб гетерогенности, очищаются поверхности порошков от оксидов и адсорбированных пленок, образуется высокодефектная структуры, улучшаются контакты между частицами. Благодаря таким многочисленным изменениям, становится возможным осуществление СВС в послойном режиме [2, 4]. Установлено, что совместная МА позволяет провести послойный режим СВС в порошковой смеси Nb–Si в интервале от 30 с до 2 мин. МА.

Получение однофазного синтезированного продукта при использовании предварительной МА осложняется тем, что при

обработке порошковой смеси в механоактиваторе происходит постоянное изменение состава активируемой смеси из-за налипания порошковой смеси на мелющие тела и стенки барабанов [5]. Результаты, представленные в этой работе, показывают, как эти особенности МА могут влиять на состав получаемого при СВС продукта.

Для МА порошковой смеси ниобия и кремния использовали планетарную мельницу высокой энергонапряженности (60g) с водяным охлаждением, стальные барабаны и стальные шары диаметром 5 мм. Размеры исходного порошка ниобия составляли не более 80 мкм и кремния не более 100 мкм. Для предотвращения загрязнения порошковой смеси, проводили предварительную футеровку стенок и шаров измельчаемым материалом. Отношение массы порошка к массе шаров составляло 1:20. Продолжительность МА варьировалась от 1 до 5 мин. В качестве среды для МА использовали аргон. Затем образцы прессовали и проводили СВС в бомбе постоянного давления в среде аргона. Механически активированные порошки и продукты синтеза исследовали с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2, микрорентгоспектрального анализа на установке САМЕВАХ. Морфологию исходных порошков и механоактивированных смесей исследовали с помощью сканирующего микроскопа JEOL SM-84.

Исходный состав порошковой смеси был приготовлен на стехиометрический состав NbSi_2 , т.е. состоял из Nb – 62,3 масс. %, Si – 37,7 масс. %. После проведения МА приготовленного на стехиометрию состава и последующего послойного режима СВС полученный продукт оказался не однофазным, а содержал набор силицидов, таких как NbSi_2 , Nb_5Si_3 , Nb_5Si_2 с преобладанием фазы NbSi_2 . Из исходного состава порошковой смеси приготовленного на стехиометрический состав NbSi_2 (Nb – 62,3 масс. %, Si – 37,7 масс. %) получить однофазный NbSi_2 продукт не удалось ни при одном времени МА.

Рентгенофазовый анализ показал, что до СВС механоактивированная смесь этого состава содержала небольшое количество механосинтезированных силицидов и исходные компоненты. Несмотря на использование футеровочного слоя такого же состава, что и механоактивируемая смесь, на стенках

барабанов и шаров происходит налипание порошковой механически активируемой смеси. Проведенный анализ смесей показал, что уже после 30 с МА разница между составом порошковой смеси, вытрясаемой из барабанов и счищаемой со стенок и шаров, составляет от 5 до 15%. После этого времени МА на стенках барабанов преобладает ниобий. После 1 мин МА ещё больше ниобия налипает на стенки, и в объеме активатора остается смесь богатая кремнием (относительно исходного стехиометрического состава). Между 1 и 2 мин МА происходит смена налипшего компонента: Ниобий возвращается в смесь, отваливаясь от стенок, и его место начинает занимать кремний. После 2 мин МА в высыпаемой из барабанов смеси происходит снижение кремния на 5–10%. Фрагменты рентгенограмм порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс. %, Si – 37,7 масс. % с меняющимися по интенсивности пиками Nb и Si после различного времени МА были зафиксированы. Так как активируемый состав отклоняется во время МА от исходного, заданного стехиометрического состава, при последующем горении и не получается синтезировать однофазный продукт. Были проведены эксперименты по МА с последующем СВС состава с увеличенным количеством кремния на 5–6 масс. % относительно стехиометрического состава NbSi₂. И после послыйного режима СВС был зафиксировано получение однофазного (NbSi₂) продукта.

Таким образом, обнаружена смена самофутерующегося компонента и постоянное изменение фазового состава смеси внутри механоактиватора, что влияет на характеристики горения и получение однофазного продукта при последующем СВС.

Установлены условия получения однофазного NbSi₂ продукта для порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс. %, Si – 37,7 масс. %

Литература

- [1] Е. Г. Авакумов, Механические методы активации химических процессов, Новосибирск: Наука, 1986.
- [2] O. G. Terekhova, O. A. Shkoda, Yu. M. Maksimov, L. D. Chalykh, Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth., 8, (1999), 299–306.

- [3] F. Bernard, E. Gaffet, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 10, (2001), 109–131.
- [4] O. A. Shkoda, O. G. Terekhova, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 25, (2016), 14–16.
- [5] Н. Г. Касацкий, О. А. Шкода, *Физика и химия обработки материалов*, 5, (2012), 71–75.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗДЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КРЕМНИЯ И НИОБИЯ НА ПОСЛОЙНЫЙ РЕЖИМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

О. А. Шкода¹ и В. Г. Саламатов²

¹ФГБУН Томский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, 634021 Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: O.Shkoda@dsm.tsc.ru; salamvit@yandex.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018147

В работе представлены результаты по установлению факторов, влияющих на осуществление процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в слабоэкзотермической порошковой системе ниобий–кремний после механической активации (МА). Для этого проведены эксперименты по исследованию влияния отдельной МА кремния и ниобия на последующий послойный режим СВС. Во время МА происходит множество разнообразных явлений: измельчение исходных порошков, образование и разрушение слоистых механокомпозигов, образование механосинтезированных соединений и т.д. [1, 2]. Весь этот набор и приводит порошковую смесь в состояние, в котором возможно осуществление СВС. При совместной МА ниобия и кремния установлено, что стабильное СВС горение происходит после 30 с – 2 мин предварительной МА, что обусловлено изменением морфологии и фазового состава смеси порошков во время обработки в мельнице. За это время МА образовались фазы $NbSi_2$, Nb_5Si_2 , Nb_5Si_3 в достаточном количестве и исходные компоненты хорошо контактируют друг с другом, образуя слоистые агломераты. Все эти факторы способствуют устойчивому протеканию послойного режима СВС

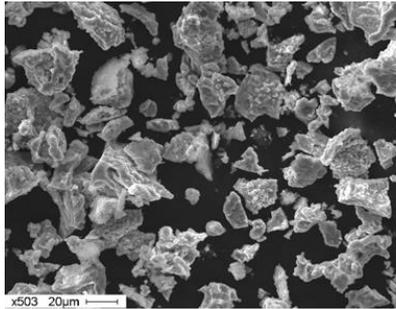
[3, 4]. Представляло интерес выяснить, какой именно фактор МА оказывает основную, роль на возникновение СВС, а именно: является ли образование во время МА механосинтезированных силицидов или их зародышей таким фактором.

Методика эксперимента. Была использована планетарная высоконапряженная (60 g) центробежная мельница с водяным охлаждением барабанов. Стенки стальных барабанов и шары диаметром 5 мм футеровали измельчаемым материалом для исключения натирания железа. Отношение массы порошка к массе шаров составляло 1:20. Масса загрузки порошков - 30 г. Смесь исходных компонентов помещали в барабаны планетарной мельницы, и проводили МА в атмосфере аргона. Ниобий является пластичным материалом, и проводить его активацию в воздушной или аргоновой среде трудно, т.к. он намазывается на мелющие тела. Поэтому при отдельной МА исходных компонентов, в качестве среды МА для ниобия использовали бензин. Затем ниобий высушивали в токе аргона. Смешивание отдельно активированных порошков проводили ручным перемешиванием в течение 5 минут в ступке, на воздухе, до визуального однородного состояния и перемешиванием в специально сконструированном гравитационном смесителе в течение 1 часа. Смесь готовили на состав Nb – 62,3 масс. %, Si – 37,7 масс. % (стехиометрия фазы NbSi₂). Для подтверждения того, что в процессе смешивания отдельно активированных компонентов не происходит образования силицидов ниобия, был проведен рентгенофазовый анализ, который установил отсутствие фаз силицидов после используемых способов перемешивания отдельно активированных порошков. Далее проводили послыйный режим СВС в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Механически активированные порошки исследовали с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.

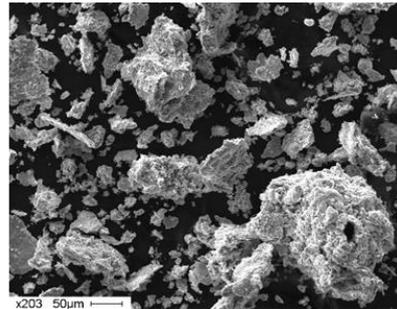
Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлена структура исходной порошковой смеси кремния и ниобия и на рис. 2 показан внешний вид смеси после 15 с отдельной МА и двух видов перемешивания. Перемешивание в гравитационном смесителе способствует формированию более плотных агломератов.



Рис. 1. Структура исходной порошковой смеси кремния и ниобия.



(а)



(б)

Рис. 2. Порошковая смесь ниобия и кремния после 15 с раздельной МА и последующего ручного смешивания (а) и смешивания в гравитационном смесителе (б).

В ходе исследования установлено, что послойный режим СВС можно реализовать только после раздельной МА кремния и ниобия от 15 с до 2 мин. При использовании меньшего или большего времени МА СВС не происходит. Характер горения для раздельно активированных порошков отличается от горения совместно активированных [3, 4]. Характеристики горения раздельно активированных порошков представлены в табл. 1. Горение смеси из раздельно активированных порошков происходит по стационарному и нестационарному режиму в зависимости от времени МА. Максимальная температура горения была зафиксирована после 15 с МА и гравитационного смесителя – 1490°C. Температура легкоплавкой эвтектики составляет 1290°C и это значит, что здесь реакция происходит в присутствии жидкой фазы. Во всех остальных случаях происходит твердофазное реагирование. Наблюдается снижение максимальной температуры горения при увеличении времени МА вне зависимости от типа перемешивания. При горении образцов были замечены различные неоднородности движения фронта горения, и в некоторых случаях, в образцах после 1 мин МА,

фронт начинал двигаться в обратную сторону после достижения им нижнего торца. В образцах после 1 мин с МА и наблюдается максимальная скорость горения. При более длительной МА частицы кремния и ниобия (по отдельности) успели не только диспергироваться до более мелких размеров, чем за 15 с, но образовать некоторое количество однородных агломератов, которые не разбились при ручном смешивании, что вероятно, и привело к снижению скорости горения и появлению неоднородностей фронта.

Таблица 1. Характеристики послойного СВ горения отдельно активированных порошков кремния и ниобия.

Время МА	Тип перемешивания	Максимальная температура горения, °С	Скорость горения, мм/с	Особенности горения
5 с	ручной	Не горит		
5 с	смеситель	Не горит		
15 с	ручной	1050	1,08	Стационарное
15 с	смеситель	1490	0,68	Стационарное
30 с	ручной	1020	1,39	Стационарное
30 с	смеситель	1070	1,55	Стационарное
1 мин	ручной	980	1,6	Нестационарное
1 мин	смеситель	980	2,7	Нестационарное
2 мин	ручной	850	1,1	Нестационарное
2 мин	смеситель	800	Неполное горение	

Если сравнить максимальные температуры горения отдельно активированных образцов с подобными образцами, но после совместной МА [4], то существенные отличия в максимальной температуре наблюдаются для образцов после 30 с и 1 мин МА. Для этих времен, для отдельно активированных образцов максимальная температура горения существенно ниже, чем для образцов после совместной МА (1720°С). Это можно объяснить различиями в составе и плотностью контактов частиц. РФА синтезированных образцов из отдельно активированных порошков показал наличие сильных линий NbSi₂, и слабых линий остальных силицидов в различных количествах.

Исследование по влиянию отдельной МА ниобия и кремния показало, что:

возможно осуществление послойного режима СВС в низкоэнергетической порошковой системе ниобий–кремний при использовании отдельной МА компонентов;

найдено время МА, после которого возможен послойный режим СВС, оно находится в пределах от 15 с до 2 мин;

в результате послойного режима СВС с применением отдельной МА компонентов образуется силицид ниобия с преобладанием фазы NbSi₂;

наличие в порошковой смеси механосинтезированных силицидов ниобия не является основным фактором, влияющим на осуществления СВС. Но наличие механосинтезированных силицидов ниобия оказывает влияние на характер и параметры горения.

Литература

- [1] Е. Г. Авакумов, Механические методы активации химических процессов, Новосибирск: Наука, 1986.
- [2] F. Bernard, E. Gaffet, Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth., 10, (2001) 109–131.
- [3] O. G. Terekhova, O. A. Shkoda, Yu. M. Maksimov, L. D. Chalykh, Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth., 8, (1999) 299–306.
- [4] O. A. Shkoda, O. G. Terekhova, Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth., 25, (2016) 14–16.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CuCrFeTiNi, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Н. Ф. Шкодич¹, С. Г. Вадченко¹, А. С. Рогачев¹,
И. Д. Ковалев¹, А. А. Непапушев² и Ю. С. Серегина¹**

¹Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,
Черноголовка, 142432Россия

²Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, Россия
e-mail: n.f.shkodich@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018148

Особый интерес к многокомпонентным сплавам (МС) был вызван после того, как в период с 1998 по 2004 гг., ученые из Тайваньского университета разрабатывая новые сплавы (смешивая 5 и более компонентов в одинаковых атомных соотношениях), обнаружили, что в МС эквимолярного состава могут образовываться структуры из простых твердых растворов. К тому же выяснилось, что подобные многокомпонентные сплавы обладают привлекательными свойствами, такими как высокая твердость, износостойкость, высокотемпературная прочность, коррозионная стойкость, хорошая низкотемпературная пластичность, сверхпластичные свойства и др. [1–5]. Особенностью таких сплавов является то, что они имеют выигрыш в энтропии смешения, которая как предполагается, подавляет образование интерметаллических фаз, и тем самым способствует формированию простых твердых растворов с ГЦК или ОЦК структурой. Новый класс металлических соединений не менее чем с пятью основными элементами, концентрация которых варьируется от 5 до 35 ат. %, было предложено назвать высокоэнтропийными сплавами (ВЭС).

Существует множество способов получения ВЭС: метод литья, механическое легирование, лазерное плакирование и др. Одним из перспективных методов получения ВЭС с более однородной и стабильной нанокристаллической структурой является высокоэнергетическая механическая обработка в шаровых планетарных мельницах.

В данной работе с целью получения наноструктурированного ВЭС в системе CuCrFeTiNi был использован метод высокоэнергетической механической обработки в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» до 240 минут в режиме вращения водила и барабанов 694 об/мин / 1388 об/мин соответственно. Для получения объемных ВЭС проводили консолидацию наноструктурированных порошковых смесей методом искрового плазменного спекания (ИПС).

Комплексное исследование структурных составляющих ВЭС проводилось методами РСА, СЭМ, ЭДС; их термическая стабильность — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

По данным РСА начиная с 30 мин ВЭМО (рис. 1) в системе CuCrFeTiNi происходит образование однофазного продукта с ГЦК (ВСС) структурой. Увеличение продолжительности механической обработки приводит к полному исчезновению дифракционных пиков исходных компонентов и образованию твердого раствора с более совершенной ГЦК структурой (наблюдается симметрия дифракционных пиков). Размер областей когерентного рассеяния (при механическом размоле продолжительностью 180 мин), рассчитанный по Шерреру, без учета влияния микронапряжений, составил 10 нм.

Результаты сканирующей электронной микроскопии порошковой активированной смеси CuCrFeTiNi (180 мин ВЭМО) показали, что после высокоэнергетического размола материал выглядит однородным, с размером зерен меньше 100 нм. По данным ЭДС исходные элементы Ti, Fe, Cr, Cu, Ni равномерно распределены по объему материала.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при нагреве исходной и активированной (ВЭМО 180 мин) порошковых смесей CuCrFeTiNi в среде аргона со скоростью 25°С/мин до 500°С показали, что на кривых ДСК

присутствуют только один эндотермический пик в области температур 333–343°C, соответствующий низкотемпературной декомпозиции гидроксида титана, который отмечен и в работах [6, 7]. Присутствие TiH_2 в исходной и активированной порошковых смесях обусловлено его наличием в исходном порошке Ti марки ПТС, что подтверждается результатами РФА и ДСК чистого титата. Каких-либо других эффектов при нагреве до 500°C не наблюдается. Таким образом, полученный в результате высокоэнергетического размола сплав $CuCrFeTiNi$ с ГЦК структурой до 500°C остается термически стабilen.

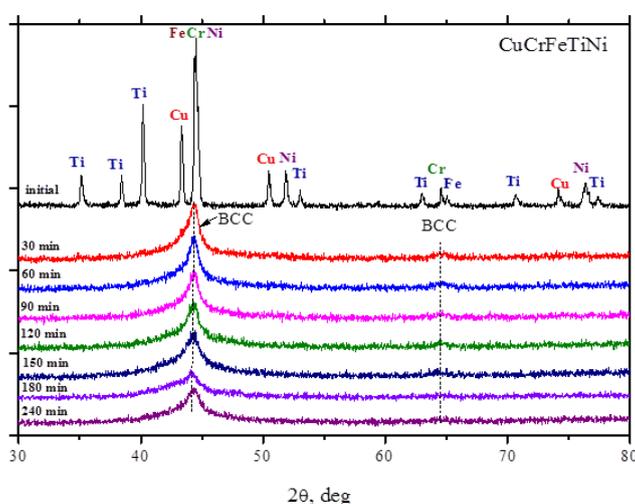


Рис. 1. Рентгенограммы исходной и механически активированных порошковых смесей $CuCrFeTiNi$.

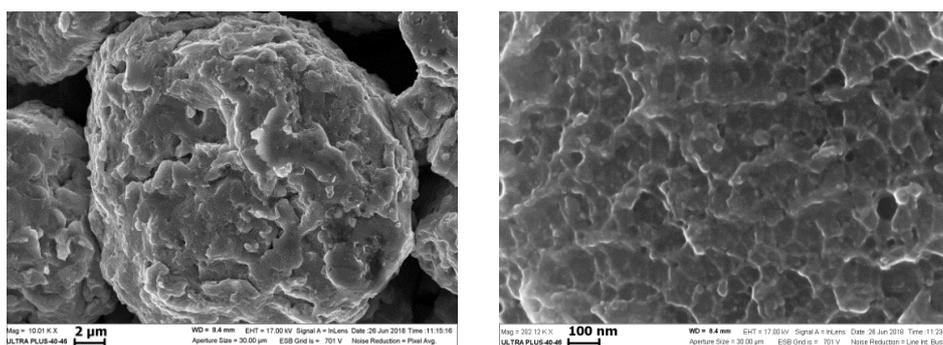


Рис. 2. СЭМ изображения порошковой смеси $CuCrFeTiNi$ (180 мин ВЭМО) при разных увеличениях.

Последующая консолидация порошковой активированной смеси $CuCrFeTiNi$ с ГЦК структурой методом ИПС до 700°C показала, что происходит частичный распад ГЦК структуры. В результате консолидированный образец $CuCrFeTiNi$ состоит из 2

фаз с ГЦК и ОЦК (FCC) структурами. Результаты РСА хорошо коррелируют с результатами СЭМ (рис. 3).

Измерения твердости по Виккерсу показали, что твердость материала CuCrFeTiNi, полученного из наноструктурированных порошков в несколько раз выше (7,7 ГПа) аналогичных материалов, спеченных из смеси микрокристаллических порошков 2,1 (ГПа). Удельное электрическое сопротивление консолидированных активированных многокомпонентных сплавов TiFeCrCuNi составило $1,0 \cdot 10^{-6} \Omega \text{m}$.

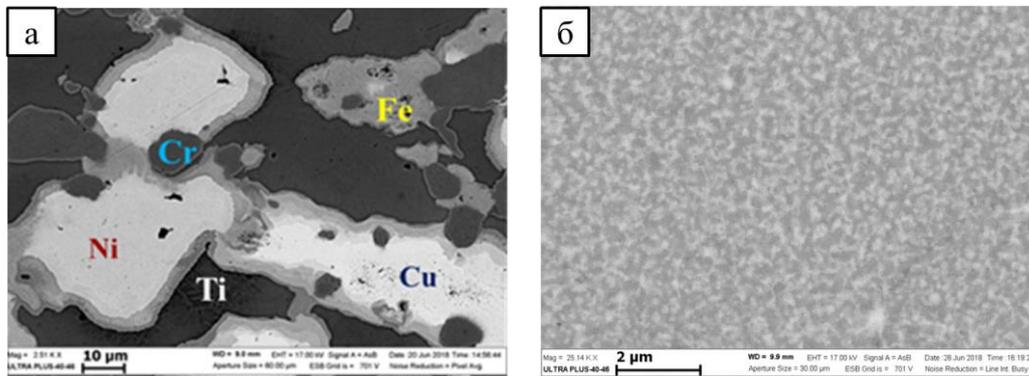


Рис. 3. СЭМ изображения исходной (а) и после ВЭМО 180 мин (б) порошковых смесей CuCrFeTiNi консолидированных методом ИПС при 700°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, Соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431.

Литература

- [1] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, Mater. Sci. Eng. A, 375–377, (2004) 213–218.
- [2] P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen. Adv. Eng. Mater., 6, (2004) 74–78.
- [3] G. A. Baglyuk, M. V. Marich, A. A. Mamonova, A. N. Gripatchevskii, Powder Metal. Metal Ceram., 54, 9–10,
- [4] J. Lua, B. Wang, X. Qiu, Z. Peng, M. Ma, Surface & Coatings Technology, 328 (2017) 313–318.
- [5] D. B. Miracle, O. N. Senkov, Acta Mater., 122, (2017) 448–511.
- [6] Y. Hirooka, J. Vacuum Sci. Tech. A, 2, (1984) 16–21.
- [7] D. Lehmhus, G. Rauch, Adv. Eng. Mater., 6(5), (2004) 313–330.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Cu–Cr–W НА ОСНОВЕ ПСЕВДОПЛАВОВ МЕТОДАМИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Н. Ф. Шкодич¹, А. С. Рогачев¹, И. Д. Ковалев¹, К. В. Кусков² и
А. А. Непалушев²**

¹Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,
Черноголовка, 14243, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, Россия
e-mail: n.f.shkodich@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018149

В последние годы большое внимание исследователей привлекают металлические композиты, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов с разными температурами плавления, называемые псевдосплавами, благодаря уникальному сочетанию их механических, электрических и теплофизических свойств [1–3]. Комбинация особо тугоплавкого металла с относительно легкоплавким металлом, обладающим высокой электро- и теплопроводностью, позволяет получить материалы для широкого круга применений. Псевдосплавы на основе меди широко применяются в качестве материалов для электроконтактов и дугостойких электродов, теплоотводящих элементов в микроэлектронных устройствах и др. [4]. Среди тугоплавких металлов вольфрам благодаря исключительной тугоплавкости и высоким прочностным свойствам является наиболее перспективной основой для изделий и материалов, работающих в условиях высоких температур и высоких нагрузок. Кроме того, вольфрам имеет самый большой удельный вес (19,3 г/см) и высокий коэффициент поглощения γ -излучения, что в свою очередь наделяет его отличными радиационно-защитными свойствами. Несмотря на то, что хром обладает меньшей

температурой плавления (2180 К) по сравнению с вольфрамом (3695 К), он обладает хорошей жаростойкостью, коррозионной стойкостью, химической стабильностью, твердостью, что делает данный материал весьма перспективным для электротехнических приложений при нормальной и повышенной температуре. Несмотря на имеющийся в настоящее время большой выбор электроконтактных материалов различного назначения, проблема создания высоконадежных электрических контактов остается актуальной, ввиду непрерывно меняющихся и возрастающих требований к таким материалам [5–7].

Определяющим с точки зрения физико-механических свойств псевдосплавов является взаимное расположение фаз друг относительно друга и их дисперсность.

В идеальном случае следует стремиться к максимально возможной дисперсности фаз и однородному их распределению в объеме материала.

Методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) удастся получать пересыщенные твердые растворы и нанокompозиты с размером зерен в несколько десятков нанометров. Композиционные наноструктурированные порошки, полученные механическим сплавлением несмешивающихся реагентов, должны быть подвергнуты консолидации для получения беспористых или малопористых объемных материалов

В традиционных процессах порошковой металлургии (спекание, горячее прессование) для лучшей консолидации материала приходится повышать температуру и увеличивать время процесса, что неизбежно приводит к разрушению нанокристаллической структуры.

Перспективным методом получения объемных материалов с мелким, в том числе наноразмерным зерном, является искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering). Этот метод позволяет проводить компактирование порошковых материалов при относительно низких температурах, внося минимальные изменения в наноструктуру исходных порошков. В частности, с применением этого метода был получен наноструктурированный объемный псевдосплав Cu–Cr с высоким содержанием хрома [8].

В данной работе с целью создания наноструктурированных композитов Cu–Cr–W на основе псевдосплавов и повышения их

физико-механических свойств использовалось сочетание методов высокоэнергетического механического сплавления и искрового плазменного спекания.

Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей $\text{Cu} + \text{Cr} + \text{W}$ проводилась в планетарной шаровой мельнице "Активатор-2S" при скорости вращения планетарного диска 694 об/мин, скорости вращения барабанов 1388 об/мин. Предварительно смешанная шихта $\text{Cu} + \text{Cr} + \text{W}$ загружалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами (диаметр 7–9 мм) в весовом соотношении 20:1 (360 грамм шаров на 18 грамм смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками, снабженные клапанами для откачки и напуска газа. Сначала производилось вакуумирование до остаточного давления 0,01 Па, затем барабаны заполнялись аргоном до 4 атм. Продолжительность высокоэнергетического шарового размола составила от 30 до 150 мин. Полученные механокомпози́ты $\text{Cu} + \text{Cr} + \text{W}$ спекали на установке искрового плазменного спекания Labox 650 (SinterLand, Япония).

Комплексное исследование структуры композитов $\text{Cu} + \text{Cr} + \text{W}$ на основе псевдосплавов проводилось методами РСА, СЭМ, ЭДС.

Результаты рентгенофазового анализа исходной и механически обработанных порошковых смесей $\text{Cu} + \text{Cr} + \text{W}$ с разной продолжительностью ВЭМО представлены на рис. 1. По мере увеличения времени высокоэнергетического механического смешения (до 30 мин) наблюдается уширение дифракционных пиков W (110), (200), Cu (200), Cr (200) и снижение их интенсивностей, в то время как основные пики Cu (111) и Cr (110), а также пики $\text{W}(221)$ и $\text{Cu}(220)$ становятся очень широкими и частично перекрываются, образуя один общий ассиметричный пик. Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки (60–150 мин) приводит к уменьшению интенсивности дифракционных рефлексов (уменьшению размеров ОКР). Полученные наноструктурированные механокомпози́ты $\text{Cu} + \text{Cr} + \text{W}$ в процессе ВЭМО, консолидировались методом ИПС в интервале температур 700–900°C.

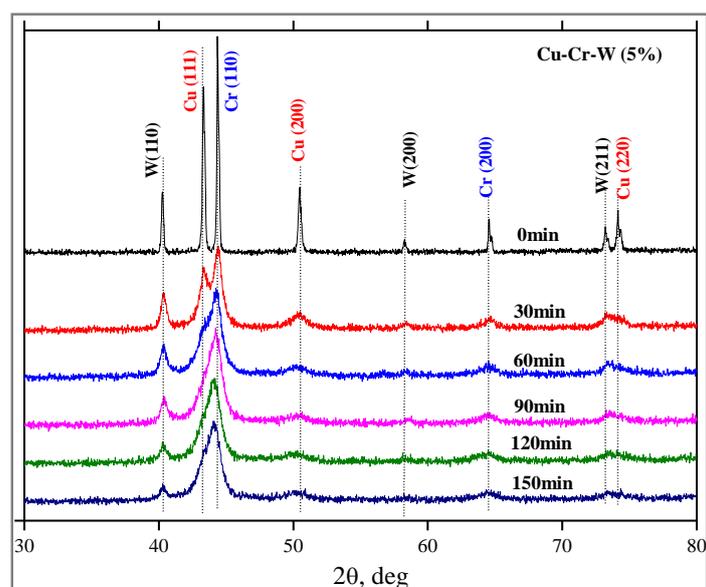


Рис. 1. Рентгенограммы исходной и механически активированных порошковых смесей Cu–Cr–W с разной продолжительностью ВЭМО.

Результаты сканирующей электронной микроскопии консолидированных образцов без предварительной механической обработки и после ВЭМО (150 мин), полученных методом ИПС при температуре 800°C представлены на рис. 2. Микроструктура образца Cu–Cr–W, спеченного без предварительной механической обработки (рис. 2а), состоит из частиц хрома (темно серая фаза), вольфрама (белая фаза) округлой формы, пространство между которыми заполняют частицы меди (серая фаза). Наблюдается незначительное спекание медных частиц между собой, частицы хрома и вольфрама не изменяются, также не видны их следы спекания с медью.

Иная микроструктура наблюдается в образцах Cu–Cr–W, спеченных из нанокompозитных порошков, полученных в результате шарового размол в течение 150 мин (рис. 2б, 2в). Материал состоит медной матрицы в которой равномерно распределены наноразмерные зерна вольфрама (размер зерна $\sim 20\text{--}100$ нм) и хрома (размер зерна $\sim 20\text{--}50$ нм). Таким образом, следует отметить, что структура композита Cu–Cr–W сформированная на стадии ВЭМО, сохраняется после консолидации методом ИПС.

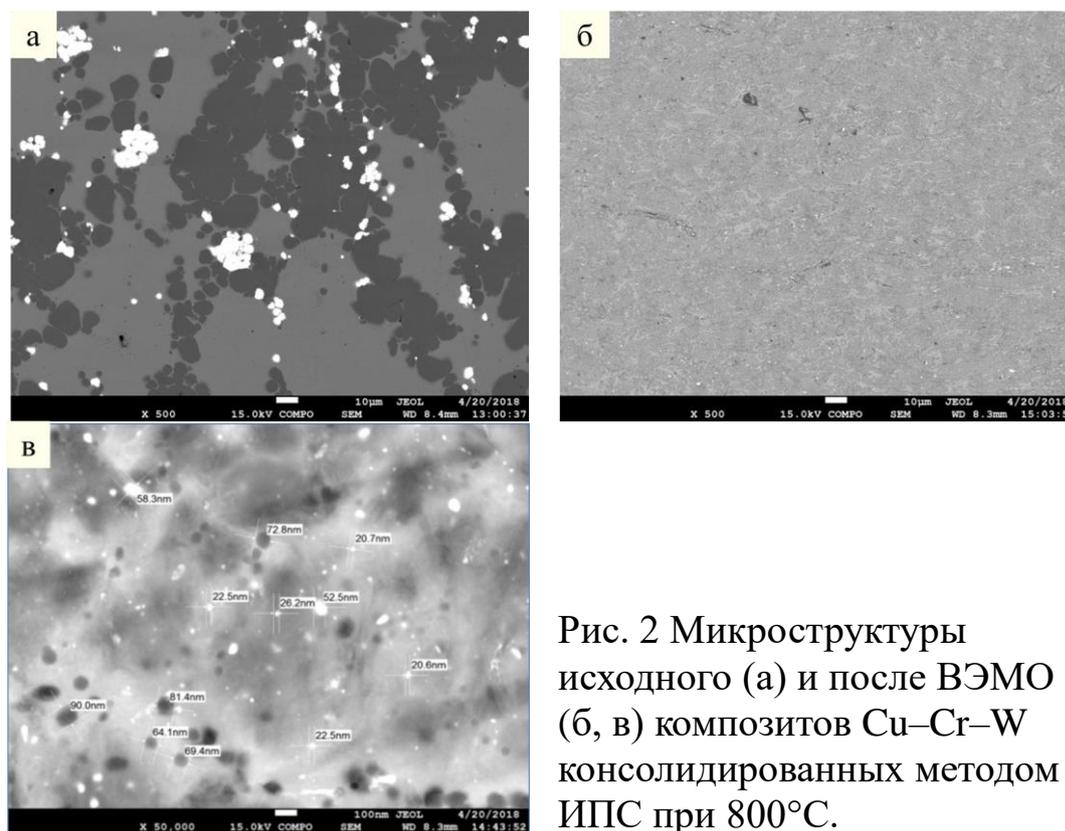


Рис. 2 Микроструктуры исходного (а) и после ВЭМО (б, в) композитов Cu–Cr–W консолидированных методом ИПС при 800°С.

Твердость по Виккерсу консолидированных материалов Cu–Cr–W, полученных из наноструктурированных порошков (ИПС: 800°С; Cu–Cr–W (150 мин/694об/мин $H_v = 5,5$ ГПа), в 5 раз выше, чем твердость образцов Cu–Cr–W, полученных из порошков без предварительной механической обработки (ИПС: 800°С; Cu–Cr–W без ВЭМО $H_v = 1,02$ ГПа).

Значение удельной электропроводности для наноструктурированного композита Cu–Cr–W выше, чем 25% IACS (International Annealed Copper Standard = $1,72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), что является приемлемым показателем для электроконтактных материалов.

Полученные результаты в данной работе, показывают перспективность использования сочетания методов ВЭМО и ИПС для создания консолидированных нанокристаллических композитов Cu–Cr–W на основе псевдосплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-38-00843 мол_а).

Литература

- [1] Н. К. Мышкин, В. В. Кончиц, М. Браунович, Электрические контакты, Интеллект, 2008.
- [2] P. Slade, IEEE Transactions, 7(1), (1984) 25–32.
- [3]. Binary Alloy Phase Diagrams, Eds. Massalski T.V., Okamoto H., Subramanian P.R. et al. Ohio: ASM International materials Park, 1990.
- [4] Ю. С. Аврамов, А. Д. Шляпин, Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства, Москва: МГИУ, 1999.
- [5] Z. K. Fan, S. H. Liang, Xiao, China Machine Press, 2004.
- [6] J. F. Garay, S. C. Glade, et al., Appl. Phys. Lett., 85, (2004) 573.
- [7] Ю. И. Гордеев, Г. М. Зеер, А. К. Зеленкова и др., Изв. вузов Порош. метал. и функц. покрытия, 4, (2010) 47.
- [8] N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, et al., J. Alloys Comp., 617, (2014) 39.

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ГРАДИЕНТНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

В. С. Шустов

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: _Nemo_73@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018150

Аннотация

Рассмотрен метод получения пористого материала со слоистой структурой, при котором производится создание тонкопористого слоя на высокопористом основании. Полученный таким методом материал на основе порошков карбида титана обладает градиентной пористостью, заключающейся в присутствии в объеме образца областей с различающимися характеристиками пористой структуры, такими как объем и размер пор. Создание такой структуры позволяет повысить эффективность мембранных фильтров на основе такого материала. Определены характеристики пористой структуры

Ключевые слова: пористый материал, градиентная структура, порошковая металлургия, карбид титана.

Пористые материалы занимают одно из значимых мест в современной жизни, что обусловлено их широким применением в самых различных областях деятельности человека. Получение пористых материалов в виде конечной продукции с необходимыми характеристиками и физико-механическими, химическими свойствами является залогом развития экономики, техники и науки, а также способствовало бы решению проблем экологии.

Мембраны - одно из главных направлений исследования и применения пористых материалов. Современное состояние технологии керамики и металлов позволяет изготавливать

пористые образцы из любого неорганического сырья. Состав исходного материала, пористость и структура материала определяют свойства пористого изделия. Характеристиками структуры являются общая, открытая и закрытая пористость, проницаемость, форма и величина пор, их распределение по размерам, удельная поверхность. Из указанных показателей структуры важнейшие – это пористость и размер пор [1]. В зависимости от поставленных задач, для решения которых будут применяться мембраны, возникает необходимость получения пористого материала с различным значением пористости и размера пор, который будет являться основой мембраны. Основная же задача мембранных фильтров заключается в том, что необходимо произвести разделение компонентов жидкой или газообразной среды с меньшими энергетическими затратами [2].

Следует отметить, что производимые в настоящее время органические полимерные фильтры имеют существенные недостатки: низкую прочность, коррозионную стойкость, термостойкость, отсутствие сорбционных свойств и т.д. Большинство этих недостатков отсутствует у фильтров из керамических материалов, которые используются, например, когда процессы фильтрации, разделения газов, различные электрохимические процессы и т.п. проводятся при высоких перепадах давлений или высоких температурах, в агрессивных средах.

Мембрана, состоящая из несколько слоев различных материалов, каждый из которых имеет свою структурную организацию на микро-и наноуровне, является современным и конкурентоспособным продуктом, обладающим целым комплексом технологических характеристик, такими как высокие транспортные и разделительные свойства, способность к регенерации в процессе загрязнения [2]. В случае изготовления пористых материалов, характеризующихся однородным и изотропным по объёму распределением пористости и величины пор, наблюдается быстрое снижение проницаемости из-за закупорки пор коллоидными и взвешенными частицами, содержащимися в фильтруемых средах [3]. Создание тонкопористой структуры на высокопористом основании позволяет повысить эффективность очистки технологических

сред от субмикронных дисперсных загрязнений при незначительном увеличении сопротивления потоку технологической среды по сравнению с однослойным высокопористым материалом. При этом преимуществом таких мембранных фильтров помимо возможности регенерации путем термообработки, промывки кислотами или другими растворителями, служит возможность регенерации с помощью обратного тока жидкости или газа.

Известно, что производительность мембранного фильтра увеличивается с уменьшением толщины мембранного слоя [4]. Однако при изготовлении мембран малой толщины возникают трудности получения бездефектного мембранного слоя.

В работе проведено исследование по получению на основе порошков карбида титана металлокерамического материала с градиентной пористой структурой консолидацией порошков прессованием и последующей их термообработкой. При этом использовался метод производства материала, включающий изготовление пористой несущей подложки, обеспечивающей механическую прочность, и формирование на ней тонкого мембранного слоя, определяющего тонкость фильтрации. При изготовлении такого фильтра с градиентной (слоистой) структурой в качестве подложки использовался пористый материал с порами, размером порядка 1–10 мкм, полученный методом прессования в цилиндрической матрице при давлении 75 МПа смеси порошков дробленого карбида титана фракцией менее 56 мкм (рис. 1), никеля марки ПНК-УТ1 и молибдена марки ПМ99,5 с добавлением связующего вещества и спекания прессовки при температуре 1250°С в вакууме. Порошок дробленого карбида титана перемешивался с 7,5 масс. % никеля и 2,5 масс. % молибдена. Хорошая смачиваемость карбида титана сплавом Ni–Mo обеспечивает образование мелкозернистой структуры сплавов, возможность снижения температуры спекания, тем самым уменьшив степень зарастания пор [5, 6].

Селективный фильтрующий слой с более мелкими порами получался путем последовательного нанесения тонкопористых слоев и термообработки. Это позволяет создать структуру с высокой эффективностью улавливания высокодисперсных загрязнений. Фронтальная поверхность образца покрывалась

тонким равномерным слоем суспензии из ультрадисперсного порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, и раствора связующего вещества с добавлением 50 масс. % никеля и 25 масс. % молибдена. В зависимости от необходимой эффективности и сопротивления материала потоку фильтруемого вещества можно наносить различное количество таких слоев. Температура спекания была выбрана равной 1000°C. После спекания образца на селективном слое отсутствовали макротрещины и отслаивания.

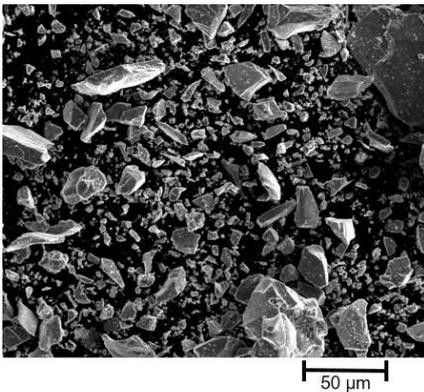


Рис. 1. РЭМ-фотография порошка дробленого карбида титана.

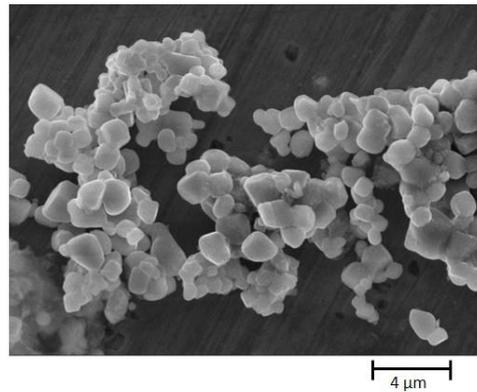


Рис. 2. РЭМ-фотография порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом.

На рис. 3 можно отметить наличие в объеме образца области с грубопористой (размер пор ~ 10 мкм) структурой и поверхностный слой с более мелкими порами. На рис. 4 представлено РЭМ изображение микроструктуры крупнопористой подложки после спекания.

Результаты исследования проницаемости полученных пористых образцов представлены в таблице 1. Обработка экспериментальных данных позволила определить такие характеристики спеченного образца, как пористость, проницаемость и тонкость фильтрации. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Как можно заметить, нанесение селективного слоя и его спекание при температуре 1000°C сократило пропускную способность фильтра почти в полтора раза по сравнению с образцом без такого слоя. Тонкость фильтрации также уменьшилась приблизительно в полтора раза. Снижение потока воздуха или жидкости говорит о том, что крупные поры

подложки после нанесения селективного слоя оказались перекрыты тонкопористой структурой. Нанесение дополнительных слоев позволит повысить и регулировать степень очистки такого материала.

Таким образом получен пористый материал на основе карбида титана, изотропная пористая структура которого обладает следующими характеристиками: тонкость фильтрации около 460 нм при общей пористости 39%, газовая проницаемость 5,7 нПм при перепаде давления 0,05 МПа. Также синтезированы фильтры с градиентной структурой с тонкостью фильтрации 320 нм и газовой проницаемостью 4,1 нПм при перепаде давления 0,05 МПа.



Рис. 3. Микрофотография приповерхностной области образца.

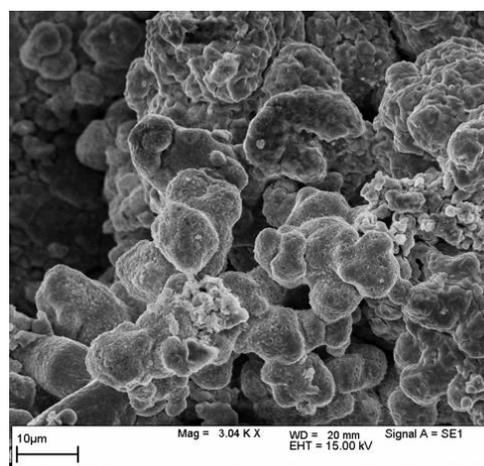


Рис. 4. Микрофотография спеченного образца.

Таблица 1. Результаты исследования пористых образцов на проницаемость.

Образец	Поток воздуха через образец при перепаде давления 0,5 атм, л/(мин×см ²)	Поток воздуха через образец при перепаде давления 1 атм, л/(мин×см ²)	Поток воды через образец при перепаде давления 0,5 атм, л/(мин×см ²)	Поток воды через образец при перепаде давления 1 атм, л/(мин×см ²)
до нанесения селективного слоя	26,2	32,0	0,09	0,18
с селективным слоем	18,9	26,0	0,05	0,1

Таблица 2. Характеристики полученного пористого материала.

Образец	Общая пористость, %	Тонкость фильтрации, мкм	Проницаемость при перепаде давления 0,5 атм, нПм
до нанесения селективного слоя	39	0,46	5,7
с селективным слоем	~ 39	0,32	4,1

Литература

- [1] М. И. Алымов, В. И. Уваров, В. С. Шустов, Неорганические материалы, 51(9), (2015) 1–7.
- [2] В. В. Волков, Б. В. Мchedlishvili, В. И. Ролдугин и др., Российские нанотехнологии, 3(11–12), (2008) 67–99.
- [3] Пат. РФ № 2175904. 2011. Уваров В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Способ получения пористого материала и материал, полученный этим способом. Бюл. № 32.
- [4] М. Мулдер, Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. М.: Мир, 1999.
- [5] А. С. Янюшкин, С. А. Якимов, Н. П. Петров, П. В. Архипов, Системы. Методы. Технологии, 2, (2009) 70–77.
- [6] R. Rotagha, R. Langer, A. M. El-Sherik, et al., Scr. Metall. Mater., 25, (1991) 2867–2872.

ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Zr + Cr + В В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

А. В. Щербаков, В. А. Щербаков и В. Ю. Баринов

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии
наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: ismandrew@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018151

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей электротеплового взрыва (ЭТВ) образца, спрессованного из смеси порошков циркония, хрома и бора, в условиях квазиизостатического сжатия. Данная информация необходима для определения оптимальных условий получения высокоплотных керамических композитов ZrB_2 –CrB методом ЭТВ под давлением [1]. Метод основан на джоулевом нагреве гетерогенной смеси до температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений ZrB_2 и CrB и прессование горячего целевого продукта.

Возможность получения СВС-композитов оценивали на основе результатов, полученных с помощью программы "THERMO" [2]. На рис. 1 представлены зависимости адиабатической температуры горения от состава реакционной смеси и начальной температуры (T_0). Видно, что увеличение содержания в конечном продукте CrB приводит к уменьшению адиабатической температуры горения от 3300 К до 1700 К. Температура плавления CrB (2400 К) разделяет зависимость на две области, в которых конечный продукт отличается агрегатным состоянием. В первой области при $T > 2400$ К конечный продукт содержит твердый ZrB_2 и расплавленный CrB, а во второй – при $T < 2400$ К твердые ZrB_2 и CrB. Образование жидкой фазы является важным условием получения СВС-композитов с минимальной

остаточной пористостью. Она значительно увеличивает пластичность горячего продукта СВС и обеспечивает его интенсивную пластическую деформацию.

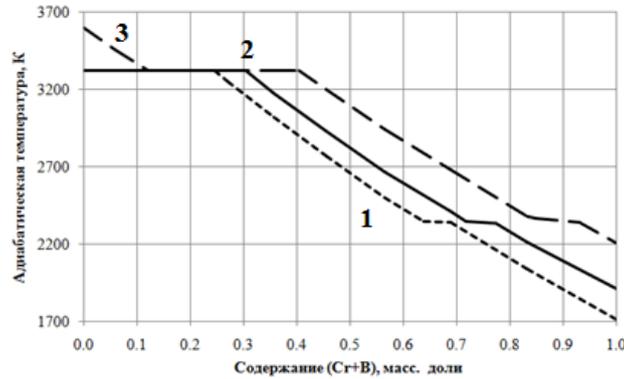


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения от доли содержания (Cr + V) в реакционной смеси и начальной температуры: 1) 300 К; 2) 600 К; 3) 1000 К.

На рис. 2а и 2б представлены расчетные зависимости состава конечного продукта от содержания CrV и начальной температуры. Видно, что при содержании CrV менее 70 % масс. и начальной температуре 300 К конечный продукт состоит из твердого ZrB_2 и жидкого CrV, а при содержании CrV от 70 до 100% масс. продукты реакции находятся в твердофазном состоянии. При $T_0 = 300$ К максимальное содержание расплавленной связки (CrV) составляет 64 % масс. Повышение начальной температуры до 600 К и 1000 К увеличивает максимальную долю расплавленной связки до 71–85 % масс.

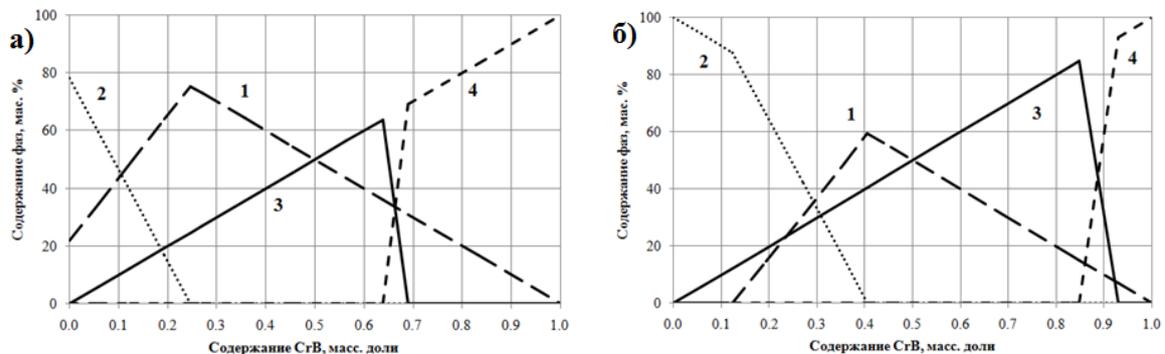


Рис. 2. Зависимость фазового состава конечного продукта от массовой доли CrV: 1) ZrB_2 (тв); 2) ZrB_2 (ж); 3) CrV (ж); 4) CrV (тв) и начальной температуры реагентов: а) 300 К; б) 1000 К.

Расчеты показали, что при выбранных начальных условиях равновесный конечный продукт содержит только фазы ZrB_2 и CrB . Это подтверждает высокую стабильность фазового состава СВС-композитов в широком температурном и интервале. На основании выполненных расчетов для синтеза СВС-композитов с максимальным содержанием жидкой связки выбраны составы реакционных смесей, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Состав реакционных смесей и СВС-композитов.

Содержание реагентов в смеси, % мас.			СВС-композиты, % мас.	
Zr (ПЦрК-1)	Cr (ПХ-1)	B (аморфный)	ZrB_2	CrB
24,25	57,95	17,80	30	70
16,17	66,23	17,60	20	80
8,08	74,51	17,41	10	90

Закономерности ЭТВ выбранных составов изучали по методике, описанной в [3]. Образцы представляли собой шихтовые заготовки цилиндрической формы массой $m = 10$ г и диаметром $d = 20$ мм, спрессованные из смеси порошков циркония, хрома и бора давлением 110 МПа до относительной плотности 0,5. Исследуемый образец нагревали джоулевым теплом до воспламенения. Температуру в центре образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой диаметром 200 мкм. В ходе ЭТВ регистрировали мгновенные значения электрического тока и напряжения с частотой 10 кГц. Полученные значения преобразовывали в действующие значения и представляли в виде временных зависимостей.

На рис. 3 представлены термограммы ЭТВ исследуемых составов, полученные при давлении 96 МПа и электрическом напряжении 11 В. ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Тепловой взрыв происходит при температуре, воспламенения, когда скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода, что приводит к срыву теплового равновесия. При увеличении содержания в смеси доли ($Cr + B$) от 70 до 90% мас. время воспламенения уменьшается от 27 до 3 с, температура воспламенения составляет 700 К (T_1), а максимальная температура ЭТВ – 2500 К. Максимальная температура ЭТВ превышает температуру плавления CrB (T_2), что указывает на полное плавление керамической связки.

Максимальное количество жидкой связки – 90 % масс. Полученные экспериментальные данные находят в хорошем соответствии с результатами термодинамических расчетов.

На рис. 4а и 4б представлены зависимости изменения электрических параметров ЭТВ во времени. На стадии теплового взрыва происходит резкое изменение электрических параметров: электрическое напряжение уменьшается, а электрический ток увеличивается.

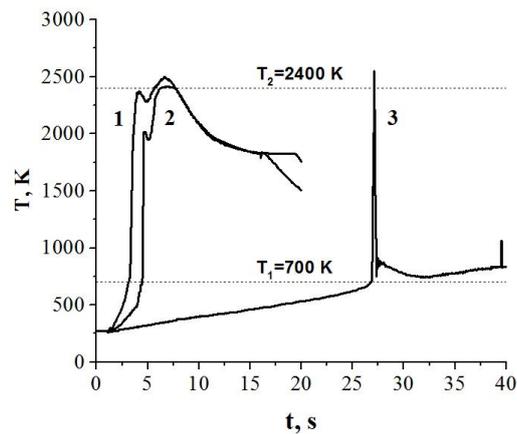


Рис. 3. Термограммы ЭТВ смесей с содержанием (Cr + V): 1 90; 2 80; 3 70 % масс. при $P = 96$ МПа и $U = 11$ В.

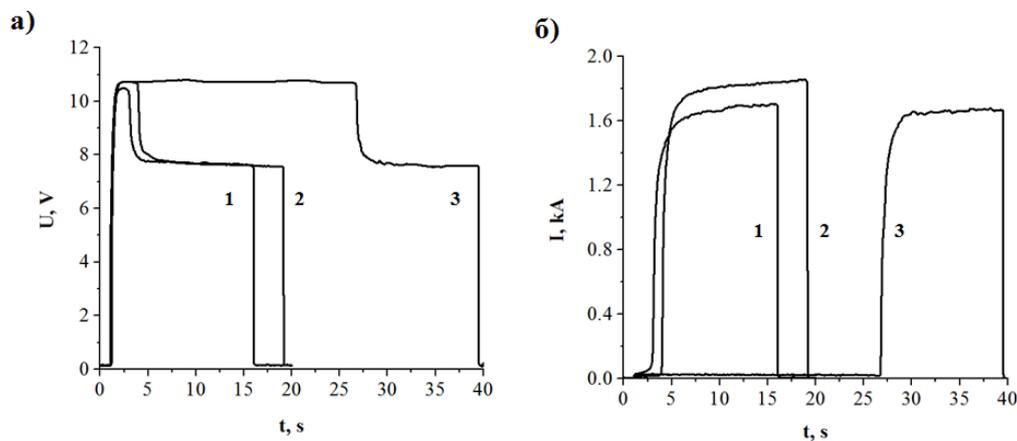


Рис. 4. Временные зависимости электрических параметров ЭТВ: а) напряжения $U(t)$ и б) тока $I(t)$ для смесей с содержанием (Cr + V): 1 90; 2 80; 3 70 % масс.

Важно отметить, что с увеличением концентрации циркония в шихте возрастает время воспламенения. Более длительный нагрев исследуемого образца до температуры воспламенения обусловлен увеличением электрического сопротивления образца из-за наличия на поверхности частиц циркония тугоплавкой и

диэлектрической пленки из оксида циркония. Оксид титана отличается от оксида циркония более низкой температурой плавления. Поэтому с увеличением концентрации титана в шихте не приводит к изменению время воспламенения [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-58-04081 Бел_мол_а). Работа выполнена с привлечением оборудования распределительного центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература

- [1] В. А. Щербаков, А. Н. Грядун, Н. В. Сачкова, А. В. Самохин, Письма о материалах, 5(1), (2015) 20–23.
- [2] А. А. Shiryaev, Int. J. SHS, 4(4), (1995) 351–362.
- [3] А. В. Щербаков, В. Ю. Барин, А. С. Щукин, И. Д. Ковалев, В. А. Щербаков, Т. Д. Маликина, А. И. Альхименок, Фундаментальные исследования, 11–12, (2017) 344–349.
- [4] В. А. Щербаков, А. В. Щербаков, М. И. Алымов, В. Ю. Барин, И. Д. Ковалев, Т. Д. Маликина, А. И. Альхименок, Фундаментальные исследования, 2, (2018) 39–45.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ni–Al–Ta С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ta

А. С. Щукин¹, С. В. Коновалихин¹, С. А. Гуда² и А. Е. Сычёв¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, Черноголовка, 142432 Россия

²Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006 Россия
e-mail: shchukin@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018152

В тройной системе Ni–Al–Ta известны тройные соединения [1]: TaNiAl (гексагональная τ_1 -фаза Лавеса), TaNi₂Al (τ_2 -фаза Геслера), TaNi₆Al (гексагональная τ_3 -фаза (или π по [2])). Кроме того, в работах [3–5] сообщается о теоретической возможности существования ещё трёх тройных фаз: Ta₅Ni₂Al₃ (τ_4), TaNiAl₂, Ta_{~55}Ni_{~10}Al_{~35}, что, однако, пока не находит экспериментального подтверждения [6]. В наших работах [7, 8] было показано, что в системе Ni–Al–Ta в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в промежуточном слое между фазой NiAl и Ta происходит формирование интерметаллида TaNiAl. Так же был обнаружен тонкий промежуточный слой близкий по составу к фазе Ta₅Ni₂Al₃, который формируется между Ta и тройной фазой TaNiAl. Толщина слоя, содержащего фазу Ta₅Ni₂Al₃, составляет несколько микрон.

Микроструктурные исследования показали, что синтезированные образцы имеют высокую пористость, содержат значительное количество недореагировавшего Ta и две интерметаллидные фазы нестехиометрического состава: TaNiAl (Ta_{33,6}Ni_{26,7}Al_{39,7}) и NiAl (Ni_{52,7}Al_{47,3}) с содержанием около 0,4 ат. % Ta (рис. 1а). На границе между недореагировавшими частицами Ta и фазой TaNiAl обнаружен промежуточный слой близкий по составу к фазе Ta₅Ni₂Al₃ (рис. 1б).

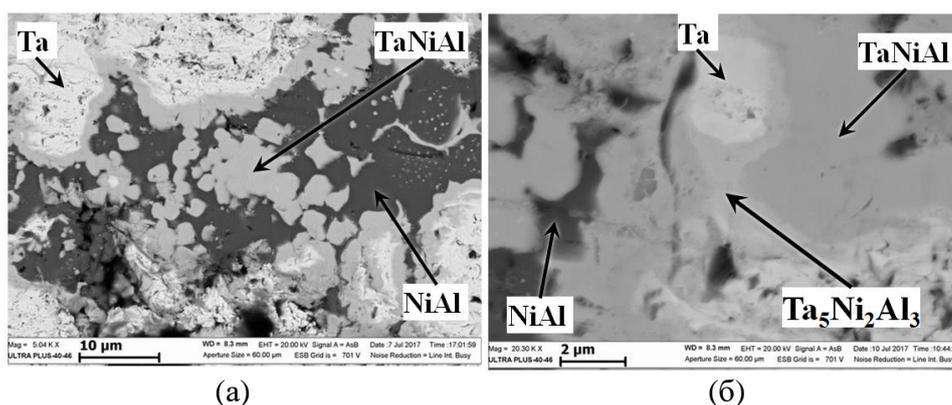


Рис.1. Микроструктура синтезированного образца.

Вследствие высокого содержания Ta в исходной реакционной смеси температура процесса была недостаточно велика для плавления и растворения всего Ta. Поскольку предполагаемая фаза $Ta_5Ni_2Al_3$ обнаружена на границе между Ta и TaNiAl, то вероятно лимитирующим процессом является растворение (диффузия) Ta в фазе Лавеса TaNiAl. Для ускорения процесса диффузии Ta в TaNiAl наиболее эффективным способом является плавление одного или обоих компонентов. Температура плавления Ta составляет $3017^\circ C$ и фазы Лавеса TaNiAl около $1720^\circ C$ [9].

Синтезированные образцы переплавляли в тигле из нитрида бора в вакууме. Исследование микроструктуры поверхности излома образцов (рис. 2а) выявило наличие слоистой структуры с толщиной слоёв около $2 \div 5$ мкм и присутствие частиц оксида алюминия. Анализ шлифа синтезированного материала показал наличие трёх основных фаз (рис. 2б):

1. фаза с усредненным составом $Ta_{84,5}Ni_{7,5}Al_8$, присутствующая в материале в виде зёрен, дендритов и «прослоек».
2. фаза с усредненным составом $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$, присутствующая в материале в виде дендритов.
3. фаза с усредненным составом $Ta_{52,6}Ni_{25}Al_{22,4}$, присутствующая в образце в виде слоевых структурных составляющих.

Таким образом, в синтезированном материале после переплавки обнаружены две различные фазы, которые можно довольно грубо идентифицировать как фазу $Ta_5Ni_2Al_3$. Однако, различие в структуре этих фаз (первая кристаллизуется в виде крестообразных дендритов, а вторая в виде пластинчатой структуры) подразумевает так же и различную температуру их

кристаллизации. Поэтому, можно предположить, что температура кристаллизации дендритной фазы выше, чем пластинчатой. Результаты электронной микроскопии и энерго-дисперсионного анализа позволяют предположить, что продукты реакции содержат ранее неизвестную фазу $Ta_5Ni_2Al_3$. Для доказательства сделанного предположения были проведены количественный рентгенофазовый анализ (РФА) и кванто-химические расчеты (КХР) полученных образцов. РФА показал, что продуктами реакции являются Al_3Ta , $TaAl_{1,82}$ и $Ni_{6,5}Ta_{6,5}$. Количественное соотношение фаз определялось методом Ритвельда по программе «Буревестник». В расчётах уточнялись параметры ячеек кристаллов, содержание фаз и профили отражений с помощью дублетной линии псевдо-Фойгта. Результаты количественного рентгенофазового анализа приведены в Таблице 1.

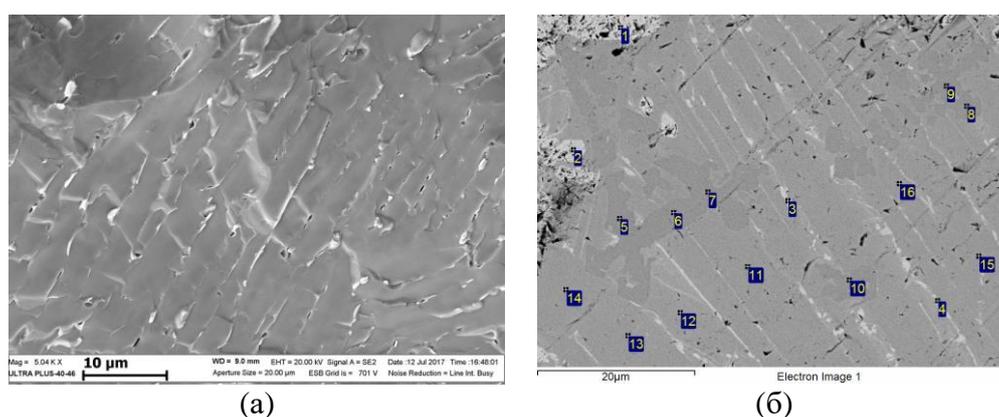


Рис. 2. Микроструктура излома (а) и шлифа (б) полученного образца.

Таблица 1. Результаты РСИ и КХР (*) продуктов реакции и структуры $La_5Ni_2Al_3$.

Параметр	Al_3Ta	$Ni_{6,63}Ta_{6,37}$	$TaAl_{1,82}$	$Ta_5Ni_2Al_3^*$	$La_5Ni_2Al_3$ [10]
Содержание, ат. %	3,3	66,4	30,3	?	-
a , Å	3,853(3)	4,9900(1)	9,691(11)	13,4694	14,2311
b , Å	3,853(3)	4,9900(1)	9,691(11)	5,6391	6,914
c , Å	8,618(9)	27,468(1)	5,546(1)	8,54890	10,4598
γ , °	90,0	120,0	90,0	90,0	90,0
V , Å ³	127,9(3)	592,34(1)	521(2)	649,33	1029,17
Пр. гр.	I4/mmm	$R \bar{3}m$	$P4_2/mnm$	CmCm (?)	CmCm

По данным РСИ кристаллы, соответствующие фазе $Ta_5Ni_2Al_3$, в синтезированных продуктах реакции отсутствуют.

Для определения причин расхождения данных РСИ и электронной микроскопии был проведен КХР предполагаемой структуры состава $Ta_5Ni_2Al_3$. В качестве исходной были использованы структурные данные кристаллов $La_5Ni_2Al_3$ [10]. КХР проводили методом DFT по программе VASP на суперкомпьютере «Блохин» ЮФУ. Проведённый расчёт показал, что фаза состава $Ta_5Ni_2Al_3$ может существовать: общая энергия кристалла (ϵ_t) отрицательна, $\epsilon_t = -328,6680$ эВ/моль, силовые константы менее 10^{-3} эВ/Å. Стабильность кристаллов даже выше, чем у $La_5Ni_2Al_3$ с $\epsilon_t = -203,1776$ эВ/моль.

Анализ показал, что совпадения отражений предполагаемой кристаллической структуры и экспериментальных отражений фактически не обнаружено.

Можно предположить, что причиной отсутствия совпадения отражений предполагаемой кристаллической структуры и экспериментальных отражений может быть то, что, во-первых, фиксируемая при помощи электронной микроскопии фаза локализована в отдельных зёрнах структуры и её содержание ниже 5%. Во-вторых, к этому расхождению можно отнести несовпадение пространственных групп. По данным КХР также обнаружено изменение координат атомов. Например, атом Ta1 смещается из общей позиции в точку с координатой $y = 0,5$. Атом Al1 смещается в точку с $y = 0,0$. Это частные позиции, характерные и для других пространственных групп. Возможно, соединение $Ta_5Ni_2Al_3$ кристаллизуется в другой пространственной группе. Различие систем погасаний отражений и распределения интенсивностей отражений разных групп может являться причиной несовпадения теоретической (подгоночной) и экспериментальной рентгенограмм. Поэтому фаза $Ta_5Ni_2Al_3$ не идентифицируется при РФА.

Выводы

Получен материал, содержащий интерметаллидные фазы состава $Ta_{84,5}Ni_{7,5}Al_8$, $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$ и $Ta_{52,6}Ni_{25}Al_{22,4}$. Согласно РФА в полученном материале содержатся фазы Al_3Ta , $TaAl_{1,82}$ и $Ni_{6,5}Ta_{6,5}$.

Сопоставление результатов КХР и электронной микроскопии подтвердили возможность существования кристаллов $Ta_5Ni_2Al_3$.

Литература

- [1] V. Raghavan, *J. Phase Equilib. Diff.*, 27(4), (2006) 405–407.
- [2] S. Zhou, L. Q. Chen, R. A. MacKay, Z. K. Liu, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 755, (2003) 443–450.
- [3] A. Zakharov, Ternary alloys. Effenberg G. (Ed.), 7, (1993) 483–497.
- [4] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *ASM International*, 4, (1995) 4186–4192.
- [5] V. Kuznetsov, Al–Ni–Ta (Aluminium–Nickel–Tantalum), *Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein, Group IV Physical Chemistry 11A3*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [6] M. Palm, W. Sanders, G. Sauthoff, *Zeitschrift für Metallkunde*, 87(5), (1996) 390–398.
- [7] A. S. Shchukin, D. Vrel, A. E. Sytshev, *Adv. Eng. Mater.*, (2018) 170–177.
- [8] А. С. Щукин, А. Е. Сычѳв, D. Vrel, Особенности структурообразования в тройных системах Ni–Al–Me (Me = W, Ta, Mo) в процессе СВС, Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-лѳтнему юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», 2017, Черноголовка, Россия.
- [9] B. Zeumert, G. Sauthoff, *Intermetallics*, 5(7), (1997) 563–577.
- [10] A. Leineweber, H. Nitsche, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(4), (2006) 553–558.

КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ti–Nb–Ta, Ti–Nb–Zr, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ

**Е. Э. Юдина¹, С. Н. Юдин^{1,2}, С. С. Володько^{1,2},
А. В. Касимцев^{1,2} и Е. В. Евстратов³**

¹ФГБОУ ВО Тульский государственный университет,
Тула, 300012 Россия

²ООО «Метсинтез», Тула, 300041 Россия

³ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия
e-mail: Sergey-USN@mail.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018153

Главная цель компактирования (консолидации) получение цельных изделий путём объединения входящих в их состав структурных элементов [1]. Посредством компактирования осуществляется переход сыпучего порошкового тела в плотный материал.

В настоящей работе показано влияние режима консолидации (прессование, спекание, горячее изостатическое прессование) на остаточную пористость порошковых сплавов Ti–22Nb–6Ta, Ti–22Nb–6Zr (% ат.) (далее TiNbTa, TiNbZr). Порошки Ti–22Nb–6Ta, Ti–22Nb–6Zr были получены гидридно-кальциевым методом [2].

На рис. 1 представлена морфология частиц синтезированных порошков и их гранулометрический состав по данным ситового анализа (ГОСТ 18318). Видно (рис. 1а и 1б), что частицы, образующие порошок, имеют сложную разветвлённую поверхность. Как правило, частички формируют довольно большой агломерат. По данным ситового анализа (рис. 1в), порошок сплава TiNbZr несколько крупнее сплава TiNbTa. Это выражается в большем количестве крупной фракции в порошке TiNbZr относительно TiNbTa.

Для получения компактных материалов из порошковых сплавов TiNbTa и TiNbZr использовали следующую схему консолидации: холодное гидростатическое прессование (ХГП) под давлением 200 МПа → вакуумное спекание при 1600°C → горячее изостатическое прессование (ГИП) при 920°C под давлением 150 МПа. ГИП образцов осуществляли в стальной капсуле после их герметичной запайки.

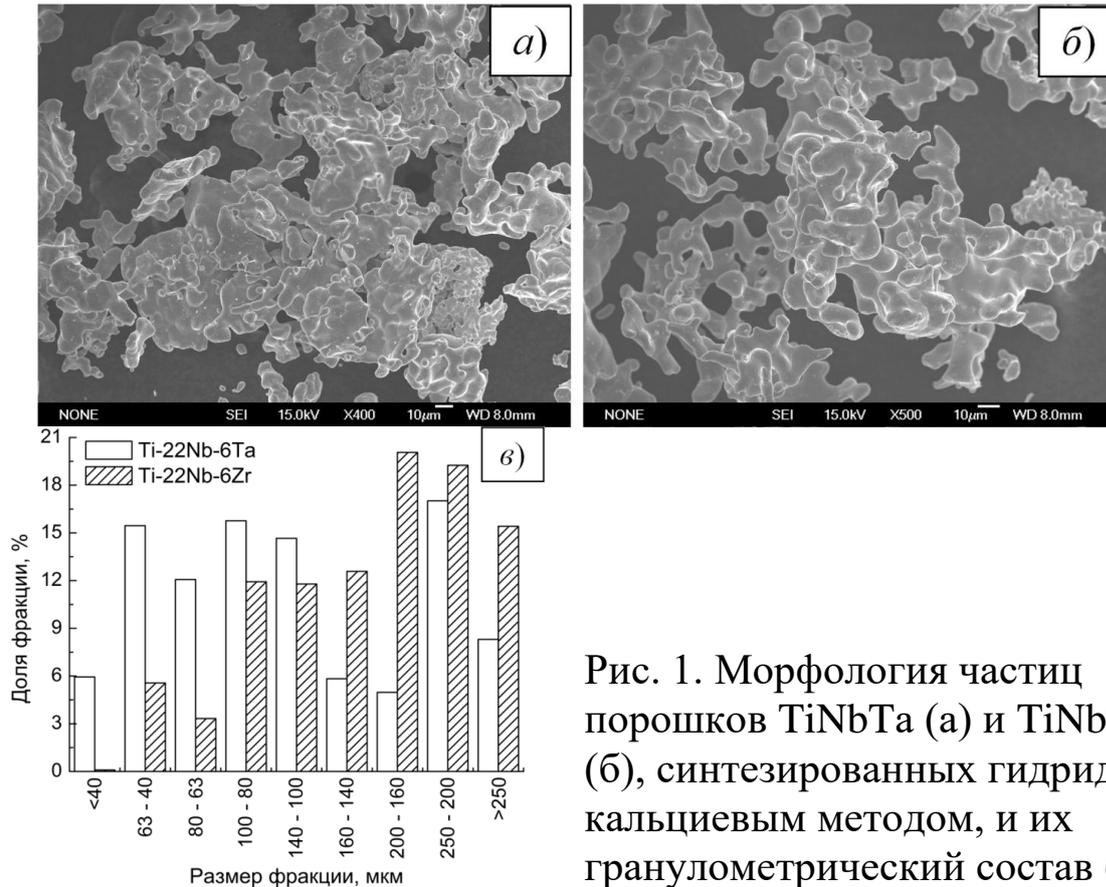


Рис. 1. Морфология частиц порошков TiNbTa (а) и TiNbZr (б), синтезированных гидридно-кальциевым методом, и их гранулометрический состав (в).

Предварительно на дилатометре DIL 402C (Netzsch, Германия) определили величину усадки прессовок (давление прессования 200 МПа) из исследуемых порошков в условиях непрерывного нагрева с постоянной скоростью 10°C/мин. Результаты демонстрируются на рис. 2. Показано (рис. 2), что активная усадка начинается с температуры ~ 1535 и ~ 1465°C для сплава TiNbTa и TiNbZr, соответственно. До этого момента наблюдается физическое расширение образцов. Достигнутая величина неизотермической усадки $((l_0 - l_k)/l_0)$ для TiNbTa и TiNbZr составила -9,17 и -13,7 %, соответственно.

На рис. 3 изображено влияние каждого технологического этапа консолидации на пористость получаемого продукта. Пористость оценивали методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898. Из рис. 3 видно, что на каждом технологическом этапе консолидации плотность растёт. После спекания прессовок из порошков TiNbTa и TiNbZr относительная плотность составляет 83 и 92%. Это обусловлено не одинаковой близостью температуры спекания (1600°C) к температуре плавления сплава.

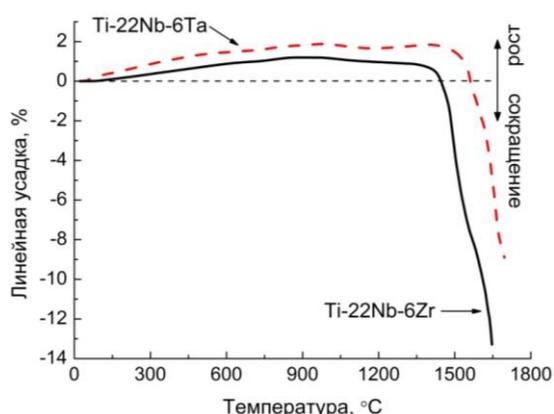


Рис. 2. Дилатометрическая кривая спекания сплавов TiNbTa и TiNbZr.

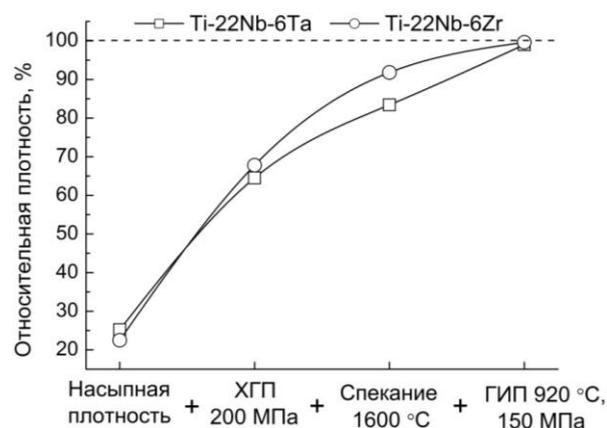


Рис. 3. Плотность сплавов TiNbTa и TiNbZr на разных этапах консолидации.

Горячее изостатическое прессование спечённых заготовок позволяет получать материал в фактически беспористом состоянии (1% пор). На рис. 4 показана микроструктура сплавов после ГИП.

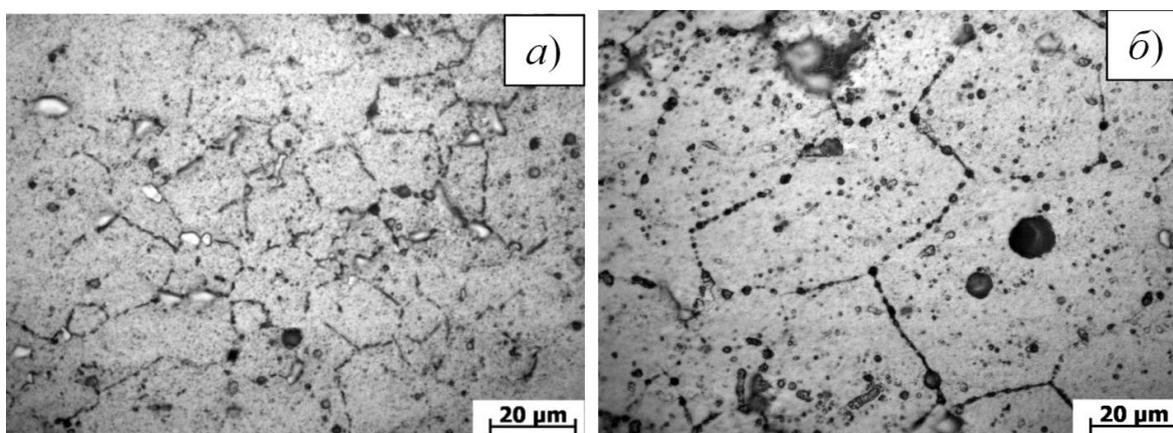


Рис. 4. Микроструктура сплава TiNbTa (а) и TiNbZr (б) после ГИП.

Таким образом, экспериментально установлено влияние технологических этапов консолидации (холодное гидростатическое прессование, вакуумное спекание, горячее изостатическое прессование) на плотность гидридно-кальциевых сплавов TiNbTa и TiNbZr. Гидростатическое прессование при 200 МПа обеспечивает получение прочных прессовок из порошков с относительной плотностью 65–68%. Вакуумным спеканием и горячим изостатическим прессованием можно получать материал в беспористом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-43-710688 р_а) и по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Литература:

- [1] Е. Л. Шведков, Э. Т. Денисенко, И. И. Ковенский, Словарь-справочник по порошковой металлургии, ответственный ред. Францевич И.Н., Киев: Наукова думка, 1982.
- [2] A. V. Kasimtsev, A. V. Shuitsev, S. N. Yudin, Yu. V. Levinskii, T. A. Sviridova, A. V. Alpatov, E. E. Novosvetlova, Russian Metallurgy (Metally), 2017(9), (2017) 724–734.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СВС-ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. И. Юхвид, В. А. Горшков, В. Н. Санин и В. Н. Борщ

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: yukh@ism.ac.ru

DOI: 10.30826/SCPM2018154

Одной из важных задач материаловедения является получение крупнозернистых порошков (гранул) из тугоплавкой керамики, твердых сплавов и композиционных материалов [1–4]. Диапазон размеров гранул составляет от нескольких десятков микрон до нескольких миллиметров. Основными методами их получения являются дезинтеграция компактных материалов, распыление расплавов различными методами и высокотемпературная агломерация мелких порошков [5–7]. Области использования гранул: нефтяное бурение, изготовление высокопрочной прозрачной керамики, получение защитных покрытий, изготовление катализаторов, изготовление абразивного и режущего инструмента, литейных форм и формообразующих стержней, 3-Д технологии и др. [1–7].

Большие возможности для получения гранул из тугоплавкой керамики, твердых сплавов и композиционных материалов имеют интегральные технологии, включающие получения литых материалов методами СВС-металлургии и последующую их переработку. В докладе проведен обзор результатов по этой проблеме, полученных авторами доклада с коллегами и партнерами в течение ряда лет.

Методы проведения экспериментов. Интегральная технология гранул, в общем случае, включает несколько этапов: СВС-металлургию литых материалов, получение из них гранул различными методами, классификацию гранул на узкие фракции,

а также их магнитную и химическую очистку, а также химическую активацию.

Для синтеза литой керамики и композиционных материалов методами СВС-металлургии в качестве исходного сырья используют способные к горению высокоэкзотермические смеси оксидов металлов с восстановителями (Al, Ca, Mg и др.) и неметаллами (C, B, S) и др. Высокая температура горения приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействием позволяют подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в реакторах под давлением газа или в центробежных установках [8, 9].

Получение гранул из слитков и их классификацию по размерам осуществляли различными методами используя оборудование ИСМАН или партнеров (МИСИС, СамГТУ, НПО “Технология”, ММПП “Салют”, ВИРИАЛ и др.).

Для исследования микроструктуры, химического и фазового состава структурных составляющих литых композиционных материалов и гранул использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 и рентгеновскую установку TermoFisher Scientist ARL X'TRA, а также методы аналитической химии.

Результаты экспериментов и примеры использования СВС-гранул.

1. *Получение полиметаллических каталитических гранул.* Были изучены возможности центробежной СВС-металлургии для получения литых полиметаллических сплавов Ni–Co–Fe–Mn–Al с различным соотношением металлов и высоким содержанием Al, из смеси NiO/CoO/Fe₂O₃/MnO₂/Al и определены оптимальные условия их получения. Последующее дезинтеграция сплавов и выщелачивание Al позволило получить полиметаллические гранулы с высокоразвитой и дефектной поверхностной структурой “Ренея”. Проведенные исследования показали высокую каталитическую активность гранул в процессах нейтрализации продуктов горения углеводородных топлив, очистке нефтепродуктов от серы, получении искусственных углеводородных топлив [10].

В практике для катализа используют благородные металлы – платину, рутений и палладий. Благородные металлы имеют высокую каталитическую активность, но очень дороги, поэтому их замена на полиметаллические сплавы при сопоставимой каталитической эффективности является перспективной задачей.

2. *Получение гранул оксинитрида алюминия (Al–O–N).* Технологическая цепочка получения гранул оксинитридов алюминия включает синтез литого Al–O–N методом СВС-металлургии, последующую его дезинтеграцию и классификацию, магнитную и химическую очистку гранул от примесей. Для получения Al–O–N использовали горение под давлением азота высокоэкзотермических смесей термитного типа с избытком алюминия и добавкой нитрида алюминия. Как показали экспериментальные исследования, в процессе алюминотермического восстановления исходных оксидов, происходило образование оксидного (Al_2O_3) и металлического продуктов и последующее растворение AlN в оксидном расплаве. После гравитационной сепарации расплавов, охлаждении и формировании конечных продуктов содержание азота в восстановленном металле было минимальным и, как правило, не превышало 1%. Увеличение содержания AlN в исходной смеси позволяет достигать до 10% азота в Al–O–N. В оптимальных условиях из смеси $MoO_3/Al/AlN$ был синтезирован, практически однофазный оксинитрида алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$ (Al_5O_6N , AlON) с минимальным содержанием примесей.

Разработана методика дезинтеграции литого Алона, позволяющие получать порошки с размером частиц менее 100 мкм. После размола частицы имеют осколочную Магнитная и химическая очистка практически полностью удаляет примеси (Mo, Al, Fe, AlN), обусловленные неполнотой химического превращения, загрязнения побочным продуктом и намолотом стали при измельчении.

Методом плазменного спекания на установке LABOX™ 625 (Sinter Land, Japan) из них получены опытные образцы, имеющие высокую плотность, твердость и светопрозрачность. Показана перспективность этого метода для получения компактной прозрачной керамики из порошков литых оксинитридов алюминия, полученных методом СВС-металлургии [11].

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}_5$ является одним из лидирующих материалов для изготовления высокопрочной поликристаллической прозрачной керамики. Известны примеры получения прозрачной керамики из алюмо-магниевого шпинели и лейкосапфира. Однако по прочности алюмо-магниевого шпинели существенно уступает лейкосапфиру, а стоимость лейкосапфира очень высока из-за сложности и малой производительности технологии

3. *Получение гранул из жаропрочных сплавов.* Технологическая цепочка получения гранул включает синтез жаропрочных материалов (ЖС) методом центробежной СВС-металлургии, вакуумный переплав и получение массивного электрода из ЖС, получение гранул ЖС сферической формы методом центробежного распыления вращающегося электрода. Для получения литого ЖС из Ti/Al/Nb/Cr, в базовый состав из $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$ вводили высокоэнергетическую добавку CaO_2/Al и флюс (CaF_2). В экспериментальных исследованиях были определены оптимальные соотношения реагентов и интервал перегрузки, позволяющие получать образцы ЖМ по составу близкие к сплаву 4822, который используют в авиационном двигателестроении. [12].

Переплав партии лабораторных образцов ЖМ на основе алюминидов титана, получение слитков в форме цилиндра весом 15 кг и последующее получение гранул осуществляли партнеры в МИСИС и НПП “Технология”, используя вакуумную индукционную печь и плазменную центробежную установку [13]. Сравнительный анализ состава и структуры исходного слитка, электрода и гранул показал их полную идентичность.

4. *Получение гранул из оксидных материалов.* Технологическая цепочка получения включает синтез литых тугоплавких оксидных соединений и растворов на основе Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 и др. методом СВС-металлургии, последующую его дезинтеграцию и классификацию. В ряде случаев, дополнительно, включают высокотемпературный отжиг в атмосфере воздуха с целью превращения металлических примесей в их оксиды.

В экспериментальных исследованиях было показано, что СВС-металлургия позволяет синтезировать литые твердые растворы на основе корунда и кварца с различным содержанием

оксида хрома в них. Для их синтеза используют смеси оксидов металлов с алюминием или кремнием. Исследования показали, что литой твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$, содержащий 5–10% вес. Cr_2O_3 и получивший название “Рубин”, имеет хорошо сформированную кубическую решетку и рубиновую окраску. Напротив, литой твердый оксидный раствор $\text{SiO}_2 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$, с содержанием Cr_2O_3 xx–xx%, получивший название “Пластикаст”, имеет аморфную структуру и зеленую окраску

Разработана методика дезинтеграции и последующей классификации по размерам литых оксидов. Получен широкий спектр гранул с размером частиц менее 40 мкм до 2–3 мм. После размола частицы имеют осколочную форму.

В совместных исследованиях ИСМАН и ФГУП ММПШ «Салют» было показано, что оба материала имеют высокую стойкость к высокотемпературным металлическим расплавам на основе никеля и кобальта [9]. Детальные исследования выявили, что $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$, является перспективным для изготовления литейных форм, позволяющим значительно повысить качество лопаток ГТД из сплава ЖС6У:

- чистоту поверхности с 5–6 до 6–7 класса;
- размер зерен в стенке лопатки в 4–6 раз;
- прочность материала отливки – на 20%.

Материал, $\text{SiO}_2 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$, является перспективным для изготовления литейных стержней, формирующих полости в лопатках ГТД. Этот материал имеет уникальную аморфную структуру, хорошо спекается и имеет следующие преимущества перед промышленно используемым корундом:

- большую прочность (на 10%);
- меньший к.т.р. (в 10 раз);
- легко удаляется из лопатки щелочью.

Было показано, что оба гранулы Рубина имеют высокую прочность и абразивную способность. В совместных исследованиях ИСМАН и КПТИ (г. Самара) была разработана технология получения абразивного инструмента из гранул Рубина, который прошел успешные испытания при изготовлении буровых долот из легированных твердых сталей на заводе “Бурмаш” [14].

5. *Получение порошков твердых сплавов.* Технологическая цепочка получения включает синтез литых твердых сплавов методом СВС-металлургии, последующую его дезинтеграцию и классификацию. В экспериментальных исследованиях было показано, что СВС-металлургия позволяет синтезировать литые твердые сплавы на основе хромо-титанового карбида с никелевой связкой. Для их синтеза используют смеси оксидов хрома, титана, никеля с алюминием и углеродом.

Разработана методика дезинтеграции и последующей классификации по размерам гранул твердых сплавов с размером частиц от 40 мкм до 500 мкм. В совместных исследованиях с партнерами была показана высокая эффективность их использования для наплавки высокотвердых износостойких покрытий [15].

Литература

- [1] Р. Киффер, Ф. Бенезовский, Твердые материалы, М.: Metallurgia, 1968.
- [2] А. П. Жудра, Автоматическая сварка, 6–7, (2014) 69–74.
- [3] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, Int. Mater. Rev., 57(3), (2012) 133–164.
- [4] Ю. И. Фоломейкин, Е. Н. Каблов, И. М. Демонис, Авиационная промышленность, 2, (2000), 41–44.
- [5] H. Liu, Science and Engineering of Droplets: Fundamentals and Applications, William Andrew Publ., Norwich, 2 000, USA,
- [6] Handbook of Atomization and Sprays. Theory and Applications. Ashgriz, Nasser (Ed.) (2011), Springer. ISBN 978-1-4419-7263-7.
- [7] H. Lohner, C. Czisch, P. Schreckenber, U. Fritsching, K. Bauckhage, Atomization and Sprays, 15(2), (2005) 169–180.
- [8] А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. И. Юхвид, В. И. Ратников, Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении. В сб. Научные основы материаловедения, М., Наука, 1981.
- [9] Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид, Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Москва, 2011, Издательский Дом МИСиС.

- [10] В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук, В. Н. Санин, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид, О. Л. Елисеев, Р. В. Казанцев, С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. Л. Лапидус, Кинетика и катализ, 56(5), (2015) 690–697.
- [11] В. А. Горшков, Е. Г. Григорьев, П. А. Милосердов, В. И. Юхвид, Н. В. Сачкова, Н. А. Рубинковский, А. Г. Жолнин, Стекло и керамика, 6, (2017) 10–15.
- [12] V. I. Yukhvid, D. E. Andreev, V. N. Sanin, Zh. A. Sentyurina, Yu. S. Rogozhev, E. A. Levashov, Int. J. SHS, 24(4), (2015) 176–180.
- [13] А. А. Зайцев, Ж. А. Сентюрин, Ю. С. Погожев, Е. А. Левашов, В. Н. Санин, В. И. Юхвид, Д. Е. Андреев, М. А. Михайлов, Ю. Ю. Капланский, Известия вузов. Цветная металлургия, 4, (2015) 15–24.
- [14] А. Г. Мержанов, В. И. Юхвид. СВС-процессы высокотемпературных расплавов и литых материалов, Москва, ВНИТИ, 1989.
- [15] В. А. Горшков, А. Р. Качин, В. И. Юхвид, Перспективные материалы, 10, (2014) 60–67.

Авторский указатель

A

Alymov M. I., 1, 4, 10, 108,
113, 118
Andreev D. E., 10, 44, 86, 93
Ankudinov A. B., 118
Ariane M., 56
Aslamazashvili Z., 67

B

Babul T., 4
Baras F., 29, 71
Belousova O. V., 15, 38
Belyaeva I. S., 63
Bernard F., 56
Berner A., 67
Bogart L. K., 15
Bolinches A. S., 21
Borovinskaya I. P., 52

C

Chikhradze M., 67
Cui W., 48

D

Derin B., 44
Dudina D. V., 26

E

Epishin A. I., 10

F

Fedotov A. S., 108, 113
Fourmont A., 29, 71

G

Galiulin E. A., 49
Glushenkov V. A., 63
Grigor'ev E. G., 32

H

Hernández P. T., 38

I

Ikornikov D. M., 44, 86, 93
Irisheva K. I., 63

K

Kachin A. R., 52, 108
Khachoyan A. V., 4
Klyatskina E., 21
Kochetov N. A., 99
Kovalev D. Yu., 99
Kuznetsov M. V., 15, 38

L

Le Gallet S., 29, 56, 71
Lisitsyna E. M., 49
Liu G., 48
López E. F. S., 21
Loryan V. E., 49, 52, 74, 80,
108, 113

M

Minier L., 56
Mironov V. A., 63
Morozov Yu. G., 15, 38

N

Naimi F., 56

O

Oniashvili G., 67

P

Politano O., 29, 71

Ponomarev M. A., 74, 80

R

Rubtsov N. M., 118

S

Sachkova N. V., 10, 86

Sanin V. N., 10, 44, 86, 93

Shafirovich E., 97

Shchukin A. S., 99

Shustov V. S., 108, 113

Stankevich P. I., 63

Stolyarov V., 21

Sun S., 48

Sytshev A. E., 99

T

Tavadze G., 67

Tian Z., 48

Tregubova I. V., 118

Tsodikov M. V., 108, 113

Tsuguliev V. V., 49

U

Usherenko Yu. S., 63

Uvarov S. V., 113

Uvarov V. I., 108, 113

V

Vadchenko S. G., 99

Vershinnikov V. I., 104

Y

Yucel O., 44

Yukhvid V. I., 10, 44, 86, 93

Z

Zakharov G., 67

Zelenskii V. A., 118

Zhang J., 48

Zherebtsov S. V., 93

Zholnin A., 21

A

Абзалов Н. И., 614

Аборкин А. В., 122, 641, 668

Агеев С. О., 658

Акопджанян Т.Г., 127

Алдушин А. П., 132

Алимпиев А. А., 272

Алымов М. И., 183, 211, 578, 618

Амосов А. П., 138, 432, 443, 582, 672

Андреев Д. Е., 144, 202

Андреев П. В., 488

Артемов В. В., 405

Архипов Д. И., 227, 400

Аулов В. Ф., 621

Афанасенкова Е. С., 405, 409, 414

Б

Бажин П. М., 366, 703

Балабанов С. С., 149, 172, 517

Барановский А. В., 388
 Баринов В. Ю., 154, 160, 164,
 168, 737
 Баринова Т. В., 168
 Белявин К. Е., 467
 Беляев А. В., 172
 Беляевский А. Т., 554
 Бербенцев В. Д., 122, 177, 183
 Березкина Н. Г., 405, 409
 Берендеев Н. Н., 186
 Береснев А. Г., 193
 Благовещенский Ю. В., 488
 Болдин М. С., 186, 199, 481,
 488
 Боровинская И.П., 127
 Борщ В. Н., 202, 751
 Бугаков В. И., 183
 Буйневич В. С., 208
 Бусурина М. Л., 382
 Быков Ю. В., 277

В

Вадченко С. Г., 154, 211, 218,
 224, 325, 376, 564, 567, 578,
 618, 721
 Валиев Д. Т., 693
 Вдовин Ю. С., 144
 Вершинников В. И., 531
 Виноградов В. Г., 658
 Волков И. Н., 227, 400
 Володько С. С., 231, 747
 Воробьева Г. А., 409
 Воронин А. И., 602
 Воротыло С., 237, 439
 Востоков М. М., 481

Г

Гаврищук Е. М., 517
 Гильберт С. В., 154
 Гнедовец А. Г., 283
 Голосова О. А., 154
 Гольцев В. Ю., 239, 244, 250,
 256
 Горбачев А. Н., 414
 Гордополова И. С., 211
 Горшков В. А., 262, 457, 751
 Грасс В. Э., 316
 Грачев В. В., 361
 Грибов Н. А., 239, 244, 250
 Григорьев Е. Г., 244, 250, 525
 Грядунов А. Н., 371
 Гуда С. А., 742
 Гульбин В. Н., 266
 Гулютин А. В., 183
 Гуляев П. Ю., 269

Д

Двилис Э. С., 693
 Дементьева И. М., 202
 Дмитренко Д. В., 525
 Долматов А. В., 272
 Дятлова Я. Г., 262

Е

Евстратов Е. В., 747
 Егоров С. В., 277
 Еремеев А. Г., 277

Ж

Жигалина О. М., 405
 Жигач А. Н., 405, 409, 414
 Жук С. Я., 202

З

Забелин С. Ф., 283
Закоржевский В. В., 288, 294
Заяц С. В., 320
Зеленов А. Ю., 488
Зеленский В. А., 283
Зелепугин А. С., 300
Зелепугин С. А., 300

И

Иванов В. И., 303, 309
Иванов М. Г., 149
Игнатъева Т. И., 627
Икорников Д. М., 588
Инасаридзе Г. И., 474
Исаева Н. В., 488
Истомин П. В., 316
Истомина Е. И., 316

К

Кайгородов А. С., 320
Калинников Г. В., 336
Камынина О. К., 325
Капустин Р. Д., 328
Касацкий Н. Г., 300
Касимцев А. В., 231, 747
Каченюк М. Н., 358, 637
Кирюханцев-Корнеев Ф. В., 663
Князева А. Г., 331
Ковалев Д. Ю., 154, 224, 336, 342, 668
Ковалев И. Д., 168, 211, 224, 325, 376, 578, 721, 725
Козлова Н. А., 481
Колосов В. Н., 347, 353
Колпаков Н. С., 266
Кондаков А. А., 361

Кондакова Н. А., 361
Коновалихин С. В., 336, 342, 742
Константинов А. С., 366
Копылов В. И., 481
Коржова В. В., 388
Коростелева Е. Н., 331
Костин С. В., 395
Костюков А. Ю., 309
Котванова М. К., 645
Кочетков Р. А., 605, 610, 614
Кочетов Н. А., 371, 376, 382, 567, 668
Криницын М. Г., 388
Кришеник П. М., 395, 706
Крыжанов М. В., 325, 504
Кульметьева В. Б., 358
Курбаткина В. В., 439
Кусков К. В., 227, 400, 571, 679, 725
Кусков М. Л., 405, 409, 414
Куташова Е. М., 419

Л

Ланцев Е. А., 199, 481, 488
Лаптев А. М., 426
Латухин Е. И., 432, 443, 672
Левашов Е. А., 237, 439, 531, 588
Лейпунский И. О., 405, 409, 414
Лемешева М. В., 531
Левакова О. К., 300
Линде А. В., 361
Лисина Т. Г., 605, 610, 614
Лорян В. Э., 549
Лукьяшин К. Е., 509

Луц А. Р., 443
Люшинский А. В., 450

М

Майдан Д. А., 672
Максимов Р. Н., 509
Максимов Ю. М., 452
Марков Ю. М., 138
Милосердов П. А., 262, 457
Милосердова О. М., 462
Минько Д. В., 467
Мирошниченко М. Н., 347, 353
Московских Д. О., 227, 266, 400, 567, 571, 595, 602, 679
Мукасян А. С., 208, 564, 567, 571
Мурашов А. А., 488
Мухина Н. И., 168, 218, 224, 288, 294

Н

Надуткин А. В., 316
Непапушев А. А., 208, 227, 266, 400, 571, 721, 725
Нескоромный С. В., 474, 658
Никонов А. В., 320
Новиков В. А., 432, 443
Новикова А. В., 517
Новицкий А. П., 602
Нохрин А. В., 186, 199, 481, 488

О

Оглезнев Н. Д., 500
Оглезнева С. А., 358, 495, 500, 637
Озерковская Н. И., 395, 706

Орлов В. М., 325, 353, 504, 554
Осинцев А. В., 244, 250, 256
Осипов В. В., 509

П

Павлова С. С., 645
Пайгин В. Д., 693
Первухина О. Л., 514
Пермин Д. А., 149, 517
Петров Е. В., 521
Платонов В. В., 509
Пломодьяло Р. Л., 525
Плотников А. С., 244, 250
Плотников И. В., 277
Погожев Ю. С., 439, 531
Полисадова Е. Ф., 693
Попов А. А., 186, 199
Порталов М. Н., 495
Потанин А. Ю., 531
Правоторова Е. А., 536
Прибытков Г. А., 331, 388
Прокудина В. К., 543, 549
Просьянюк В. В., 154
Прохорова Т. Ю., 347, 554
Пугачева Е. В., 202
Пятаев А. В., 419
Пятерикова В. В., 186

Р

Разумовский И. М., 193
Рогачев А. С., 218, 224, 371, 376, 419, 564, 567, 721, 725
Рогачев С. А., 559
Рожков Ю. А., 621
Росляков С. И., 266, 571
Рувимов С., 564, 567
Румянцев В. И., 262

Рыбаков А. Д., 443
Рыбаков К. И., 277
Рябов А. М., 432

С

Саенков К. Л., 495
Сайков И. В., 183, 211, 578,
618
Саламатов В. Г., 716
Саламатов В. Г., 325
Самборук А. Р., 582
Санин В. В., 588
Санин В. Н., 202, 751
Сафронова О. А., 405, 409,
414
Сачкова Н. В., 627
Свистун Л. И., 525
Седегов А. С., 571, 595, 602,
679
Сентюринна Ж. А., 588
Сеплярский Б. С., 605, 610,
614
Серегина Ю. С., 721
Серопян С. А., 618
Силяков С. Л., 621, 627
Скворцов О. Б., 536, 631, 649
Сметанина К. Е., 488
Сметкин А. А., 637
Собольков А. В., 641
Сологубова И. А., 645
Сорокин А. А., 277
Сташенко В. И., 631, 649, 687
Стельмах Л. С., 654
Степанов С. А., 693
Столин А. М., 366, 654, 703
Стрижаков Е. Л., 474, 658
Студеникин И. А., 361
Суворов И. С., 154

Сытченко А. Д., 663
Сычев А. Е., 382, 668, 742

Т

Талай А. И., 500
Таранова А. И., 602
Титов Д. Д., 457
Титова Ю. В., 672
Торосян К. С., 679
Трегубова И. В., 283
Троицкий О. А., 536, 631, 649,
683, 687
Трусов Г. В., 571, 679

У

Умаров Л. М., 325
Умеров Э. Р., 432

Ф

Филонов М. Р., 588
Филофеев С. В., 149
Фролова М. Г., 457

Х

Хасанов О. Л., 693
Хина Б. Б., 698
Хмеленин Д. Н., 405
Холопцев В. В., 277
Хоменко Н. Ю., 627
Хорьков К. С., 668
Хрустов В. Р., 320

Ч

Чапышева Н. В., 462
Чегуров М. К., 481
Чижииков А. П., 703

Чувильдеев В. Н., 186, 199,
481, 488
Чуларис А. А., 474
Чумаков Ю. А., 331

Ш

Шилкин С. П., 336
Шипилов С. И., 443
Шитов В. А., 509
Шишкина А. С., 514
Шкадинский К. Г., 395, 706
Шкода О. А., 300, 712, 716
Шкодич Н. Ф., 400, 419, 721,
725
Шотин С. В., 488
Шустов В. С., 731

Щ

Щербаков А. В., 737
Щербаков В. А., 160, 164, 737
Щукин А. С., 342, 371, 376,
742

Ю

Юдин С. Н., 231, 747
Юдина Е. Э., 747
Юхвид В. И., 144, 202, 262,
588, 621, 627, 751

Я

Яценко И. В., 582

